

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3800513号
(P3800513)

(45) 発行日 平成18年7月26日(2006.7.26)

(24) 登録日 平成18年5月12日(2006.5.12)

(51) Int. Cl.

F I

G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/11 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/22 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 4
 G O 3 F 7/11 5 O 2
 G O 2 B 5/20 1 O 1
 C O 8 F 220/18
 C O 8 F 220/22

請求項の数 2 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-380291 (P2001-380291)
 (22) 出願日 平成13年12月13日(2001.12.13)
 (65) 公開番号 特開2003-177523 (P2003-177523A)
 (43) 公開日 平成15年6月27日(2003.6.27)
 審査請求日 平成16年3月9日(2004.3.9)

(73) 特許権者 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼2 1 0 番地
 (74) 代理人 100105647
 弁理士 小栗 昌平
 (74) 代理人 100105474
 弁理士 本多 弘徳
 (74) 代理人 100108589
 弁理士 市川 利光
 (74) 代理人 100115107
 弁理士 高松 猛
 (72) 発明者 鈴木 保
 静岡県富士宮市大中里2 0 0 番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

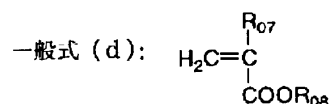
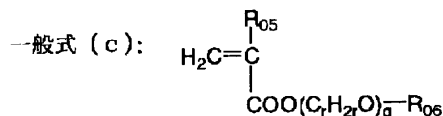
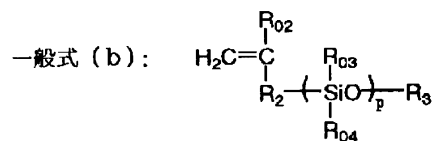
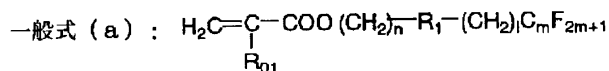
(54) 【発明の名称】 画像形成材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、少なくとも、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層及び感光性樹脂層からなる塗布層をこの順に設けてなる画像形成材料において、該熱可塑性樹脂層及び該感光性樹脂層の少なくとも一方に一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)及び一般式(d)で表されるモノマーを含む共重合体を含有することを特徴とする画像形成材料。

【化 1】



(式中、 $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{08}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示し、 R_1 は単結合または酸素原子、窒素原子及びイオウ原子の少なくとも 1 つを含む連結基を示し、 R_2 は単結合または炭素原子、酸素原子、窒素原子及びイオウ原子の少なくとも 1 つを含む連結基を示し、 R_3 は水素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を示す。 n は 1 ～ 20 の整数、 m は 2 ～ 14 の整数、 l は 0 ～ 10 の整数、 p は 1 ～ 100 の整数、 r は 2 ～ 10 の整数、 q は 1 ～ 30 の整数を示す。)

【請求項 2】

前記塗布層の内、少なくとも感光性樹脂層はスピンコートにより設けられたものであることを特徴とする請求項 1 記載の画像形成材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カラー液晶ディスプレイなどの作製に使用されるカラーフィルター作製等、転写による画像形成に有利に使用することができる画像形成材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

支持体上に設けた感光性樹脂層を転写して、被転写体である基体上に感光性樹脂層を形成するための画像形成材料は、例えば、特公昭 56-40824 号より公知である。この画像形成材料は、プリント配線、凹版凸版印刷版、ネームプレート、多色試し刷り見本、オフセット印刷版またはスクリーン印刷ステンシル等の製造に用いられる。上記画像形成材料は、通常、支持体、中間層（分離層）あるいは中間層とアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層及び感光性樹脂層からなり、被転写体に画像を形成する場合、この画像形成材料の感光性樹脂層面を被転写体である基体と密着させ、支持体のみを剥離した後に、中間層を通して露光し、さらに現像処理することによって基体上に画像を形成することができる。この場合、上記中間層は酸素遮断の役割を果し、空気中での露光に対して有利に働くが、その膜厚は 0.5 ～ 5 μm 程度と非常に薄いため解像力の面では特に支障をきたすものではない。上記アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層により、下地の凹凸（即ち、既に形成されている画像による凹凸）を吸収することができる。

【0003】

例えば、カラー液晶ディスプレイ等に用いられるカラーフィルターは、一般に、R、G、B（赤、緑、青）の各画素と、その間隙に表示コントラスト向上等の目的でブラックマトリックス（K）が形成された基本構成を有する。カラーフィルターにおける、これらの R、G、B、各画素及び K の表面は、高い平滑性が要求される。即ち、上記画像形成材料を用いて、カラーフィルター用基板表面に感光性樹脂層を転写して、画像を形成した際、感

10

20

30

40

50

光性樹脂層の平滑性が良好でないと（即ち膜厚のムラがある場合）、画素の色ムラが発生する。このような色ムラを有するカラーフィルターを用いて、カラー液晶ディスプレイを作製した場合、カラー液晶ディスプレイに得られる画素もまた、色ムラが発生しないためには、塗布時に塗布ムラ、ハジキが発生しないように塗布を行う必要がある。

【0004】

また、下層のアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層においても同様に、感光性樹脂層の塗布性に影響する観点から、さらに熱可塑性樹脂層への均一な露光を確保する平滑性が不可欠であり、塗布時に塗布ムラ、ハジキが発生しないようにする必要がある。

【0005】

このような問題に対し、特公平8-3630号公報には、感光性樹脂層を塗布形成する際、その塗布液に弗素系界面活性剤を添加して使用することが提案されている。弗素系界面活性剤として、炭素原子数3～20を有し且つ40質量%以上の弗素原子を含有し、末端の少なくとも3個の炭素原子に結合した水素原子が弗素置換されているフルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はメタクリレートと；ポリ（オキシアルキレン）アクリレート又はポリ（オキシアルキレン）メタクリレートとの共重合体で、フルオロ脂肪族基を有するアクリレート又はメタクリレート単位を共重合体中に40～70質量%の範囲で含有するポリマーを使用している。多数の実施例で使用されている弗素系界面活性剤としては、ポリ（オキシアルキレン）（メタ）アクリレートのオキシアルキレンが、オキシエチレン、オキシトリエチレン、オキシテトラメチレンのものが使用され、また、質量平均分子量は1.5万程度のものが中心である。

10

20

【0006】

特公平8-3630号公報の実施例で使用されている上記弗素系界面活性剤は、感光性樹脂層表面を平滑にすることができるものもあるが、依然として基板との密着性が十分でなく、特にガラス基板や半導体を備えた基板に転写した際、基板との密着性が十分でない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、塗布ムラがなく塗布面状が平滑で、層厚が均一で色ムラがなく、発泡がなく消泡性に優れ、現像液溶解性に優れかつガラス基板接着性に優れる画像形成材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

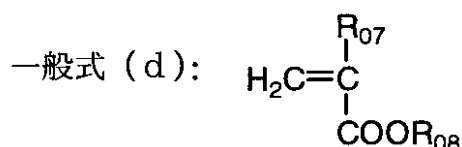
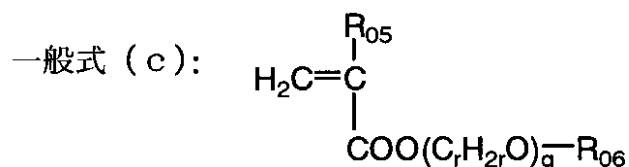
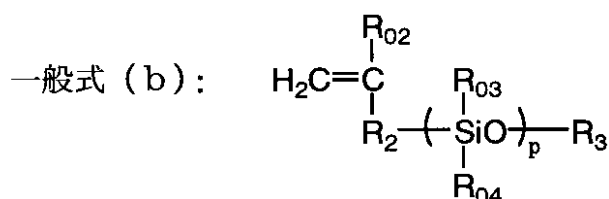
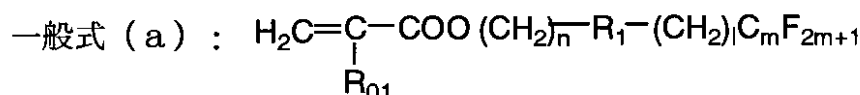
即ち、前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

（1）支持体上に、少なくとも、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層及び感光性樹脂層からなる塗布層をこの順に設けてなる画像形成材料において、該熱可塑性樹脂層及び該感光性樹脂層の少なくとも一方に一般式（a）、一般式（b）、一般式（c）及び一般式（d）で表されるモノマーを含む共重合体を含有することを特徴とする画像形成材料。

【0009】

【化2】

30



【0010】

(式中、 $\text{R}_{01} \sim \text{R}_{08}$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示し、 R_1 は単結合または酸素原子、窒素原子及びイオウ原子の少なくとも1つを含む連結基を示し、 R_2 は単結合または炭素原子、酸素原子、窒素原子及びイオウ原子の少なくとも1つを含む連結基を示し、 R_3 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を示す。 n は1～20の整数、 m は2～14の整数、 l は0～10の整数、 p は1～100の整数、 r は2～10の整数、 q は1～30の整数を示す。)

(2) 前記塗布層の内、少なくとも感光性樹脂層はスピンコートにより設けられたものであることを特徴とする上記(1)記載の画像形成材料。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる画像形成材料は、塗布層を構成する、アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層（以下、単に熱可塑性樹脂層ともいう）及び感光性樹脂層の少なくとも一方に一般式(a)、一般式(b)、一般式(c)及び一般式(d)で表されるモノマーを含む共重合体を含有する。

上記共重合体は、界面活性機能を有することから、本発明用界面活性剤ともいう。

本発明の画像形成材料は、少なくとも感光性樹脂層が任意部材表面に転写されるように構成される。任意部材表面を下地表面ともいう。本発明の画像形成材料は、本発明用界面活性剤を熱可塑性樹脂層及び／又は感光性樹脂層に含むことにより、熱可塑性樹脂層及び／又は感光性樹脂層の各々の塗布液性能が改善され、塗布ムラがなく塗布面状が平滑で、層厚が均一で色ムラがなく、発泡がなく消泡性に優れ、現像液溶解性に優れかつ下地表面接着性に優れる画像形成材料を提供することができる。特に、下地としてガラス基板や半導体を備えた基板に対する接着性に優れる。

本発明において、感光性樹脂層は画像形成に用いられるが、該画像は無色透明画像も包含する。色画像を得る場合には、着色剤が含有される。

【0012】

以下、本発明用界面活性剤について説明する。

本発明用界面活性剤の一般式(a)で表されるモノマーをモノマー(a)、一般式(b)で表されるモノマーをモノマー(b)、一般式(c)で表されるモノマーをモノマー(c)

10

20

30

40

50

)、一般式(d)で表されるモノマーをモノマー(d)と記す。

モノマー(a)について説明する。

$C_m F_{2m+1}$ は、直鎖でも分岐鎖でもよい。 m は2~14の整数を示し、好ましくは4~12の整数である。 $C_m F_{2m+1}$ の含有量は、モノマー(a)に対して20~70質量%が好ましく、特に40~60質量%である。

R_{01} は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1~3のアルキル基である。

R_1 は単結合または酸素原子、窒素原子及びイオウ原子の少なくとも1つを含む連結基を示し、好ましくは単結合である。

連結基としては、例えば、 $-SO_2NR_4-$ (R_4 は R_{01} と同義である)、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 等が挙げられる。 10

n は1~20を示し、好ましくは2~10を示す。

l は0~10を示し、好ましくは0~5を示す。

【0013】

モノマー(b)について説明する。

R_{02} 、 R_{03} 及び R_{04} は、各々独立に水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1~3のアルキル基である。 R_{02} は、水素原子または炭素数1~3のアルキル基が好ましい。 R_{03} 及び R_{04} は、炭素数1~3のアルキル基が好ましい。 R_2 は単結合または炭素原子、酸素原子、窒素原子及びイオウ原子の少なくとも1つを含む連結基を示し、好ましくは単結合である。 20

連結基としては、例えば、 $-(CH_2)_r-$ (r は1~10の整数)、 $-SO_2NR_4-$ (R_4 は R_{01} と同義である)、 $-NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 等、あるいはそれらの組み合わせが挙げられる。

R_3 は水素原子、炭素数1~5のアルキル基を示し、好ましくはメチル基である。 p は1~100の整数を示し、好ましくは1~50である。

モノマー(c)について説明する。

R_{05} 及び R_{06} は、各々独立に水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1~3のアルキル基である。更に好ましくは R_{05} は、メチル基及び R_{06} は、水素原子である。

r は2~10の整数、好ましくは2~3である。 q は1~30の整数、好ましくは1~25である。特に、本発明用界面活性剤としては、モノマー(c)として、 r が2であるものと r が3であるものの共重合体の混合物がもっとも好ましく、前者の該混合物に対する比率が1~20質量%、特に1~10質量%が好ましい。この場合、両者共に q は9~22が好ましい。 30

モノマー(d)について説明する。

R_{07} 及び R_{08} は、各々独立に水素原子または炭素数1~5のアルキル基を示し、好ましくは水素原子、炭素数1~3のアルキル基である。 R_{07} は、水素原子または炭素数1~3のアルキル基が好ましい。 R_{08} は、炭素数1~3のアルキル基が好ましい。

【0014】

本発明用界面活性剤の質量平均分子量 M_w は、1000~40000が好ましく、更には5000~20000が好ましい。 40

本発明用界面活性剤100質量部は、モノマー(a)が5~80質量部、モノマー(b)が0.1~50質量部及びモノマー(c)が1~70質量部、モノマー(d)が1~70質量部、及びその他の任意モノマーがその残りの質量部からなることが好ましく、更には、モノマー(a)が10~60質量部、モノマー(b)が0.5~10質量部及びモノマー(c)が10~40質量部、モノマー(d)が10~40質量部及びその他の任意モノマーがその残りの質量部からなることが好ましい。

モノマー(a)~(d)以外の共重合可能なモノマーとしては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、クロルスチレン、ビニル安息香酸、ビニルベンゼンスルホン酸ソーダ、アミノスチレン等のスチレン及びその誘導体、置換体、ブ 50

タジエン、イソプレン等のジエン類、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、マレイン酸及びマレイン酸エステル類、無水マレイン酸、ケイ皮酸、塩化ビニル、酢酸ビニル等のビニル系単量体等が挙げられる。

本発明用界面活性剤は、モノマー（a）、モノマー（b）、モノマー（c）、モノマー（d）等の共重合体であるが、そのモノマー配列は特に制限はなくランダムでも規則的、例えば、ブロックでもグラフトでもよい。

また、本発明用界面活性剤1分子中に含まれるモノマー（a）としては、互いに同じ構造のものでも、上記定義範囲で異なる構造のものを用いてもよい。このモノマー（a）に関することは、モノマー（b）、モノマー（c）及びモノマー（d）についても同様である。

更に、本発明用界面活性剤は、分子構造及び／又はモノマー組成の異なるものを2以上混合して用いることができる。

【0015】

本発明用界面活性剤の含有量としては、熱可塑性樹脂層または感光性樹脂層の層全固形分に対して0.01～10質量%が好ましく、特に0.1～6質量%が好ましい。本発明用界面活性剤は熱可塑性樹脂層及び感光性樹脂層の両者に用いることがより有効である。

【0016】

以下、本発明の画像形成材料の塗布層構成は、上記熱可塑性樹脂層及び感光性樹脂層を少なくとも有する構成であれば、特に制限されないが、図面を参照しつつ詳しく説明する。尚、本発明の画像形成材料の層構成は、以下の具体例に限定されない。

図1に示す画像形成材料は、支持体1上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層2、酸素遮断層3および感光性樹脂層4が順に形成されている。アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層2及び感光性樹脂層4の少なくとも一方に本発明用界面活性剤を含有している。

支持体としては、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層と良好な剥離性を有し、化学的および熱的に安定であって、また可撓性の物質で構成されることが好ましい。具体的には、テフロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄いシート若しくはこれらの積層物が好ましい。

【0017】

支持体と熱可塑性樹脂層との間に良好な剥離性を確保するためには、グロー放電等の表面処理はせず、また、ゼラチン等の下塗層も設けないのが一般的である。支持体の厚みは、5～300μmが適当であり、20～150μmが好ましい。

【0018】

アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層は、下地表面の凹凸（既に形成されている画像などによる凹凸等も含む）を吸収することができるようクッション材としての役割を担うものであるため、当該凹凸に応じて変形しうる性質を有していることが好ましい。

【0019】

アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層に含まれる樹脂としては、エチレンとアクリル酸エステル共重合体とのケン化物、スチレンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ビニルトルエンと（メタ）アクリル酸エステル共重合体とのケン化物、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、及び（メタ）アクリル酸ブチルと酢酸ビニル等との（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のケン化物、等より選ばれる少なくとも1種であることが好ましいが、さらに「プラスチック性能便覧」（日本プラスチック工業連盟、全日本プラスチック成形工業連合会編著、工業調査会発行、1968年10月25日発行）による有機高分子のうちアルカリ水溶液に可溶性のものを使用することもできる。また、これらの熱可塑性樹脂の内、軟化点が80℃以下のものが好ましい。尚、本願明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸を総称し、その誘導体の場合も同様である。

【0020】

これらの樹脂の中で、質量平均分子量5万～50万（ $T_g = 0 \sim 140^\circ\text{C}$ ）の範囲で、更に好ましくは質量平均分子量6万～20万（ $T_g = 30 \sim 110^\circ\text{C}$ ）の範囲で選択して使用することができる。これらの樹脂の具体例としては、特公昭54-34327号、特公

10

20

30

40

50

昭55-38961号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭61-134756号、特公昭59-44615号、特開昭54-92723号、特開昭54-99418号、特開昭54-137085号、特開昭57-20732号、特開昭58-93046号、特開昭59-97135号、特開昭60-159743号、OLS3504254号、特開昭60-247638号、特開昭60-208748号、特開昭60-214354号、特開昭60-230135号、特開昭60-258539号、特開昭61-169829号、特開昭61-213213号、特開昭63-147159号、特開昭63-213837号、特開昭63-266448号、特開昭64-55551号、特開昭64-55550号、特開平2-191955号、特開平2-199403号、特開平2-199404号、特開平2-208602号、特願平4-39653号の各明細書に記載されているアルカリ水溶液に可溶な樹脂を挙げることができる。特に好ましいのは、特開昭63-147159号明細書に記載されたメタクリル酸／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メチルメタクリレート共重合体である。

10

【0021】

また、上記した種々の樹脂の中から、好ましくは質量平均分子量3千～3万($T_g = 30 \sim 170^\circ\text{C}$)の範囲で、更に好ましくは質量平均分子量4千～2万($T_g = 60 \sim 140^\circ\text{C}$)の範囲で選択して使用することができる。好ましい具体例は、上記の特許明細書に記載されているものの中から選ぶことができるが、特に好ましくは、特公昭55-38961号、特開平5-241340号明細書に記載のスチレン／(メタ)アクリル酸共重合体が挙げられる。

20

【0022】

また、これらの有機高分子物質中に支持体との接着力との接着力を調節するために、各種可塑剤、各種ポリマーや過冷却物質、密着改良剤あるいは界面活性剤、離型剤等を加えることが可能である。好ましい可塑剤の具体例としては、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ジオクチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂とポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの付加反応生成物、有機ジイソシアナートとポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの付加反応生成物、有機ジイソシアナートとポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの付加反応生成物、ビスフェノールAとポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレートとの縮合反応生成物等を挙げることができる。アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層中の可塑剤の量は、該熱可塑性樹脂に対して、200質量%以下が一般的で、好ましくは20～100質量%である。アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層の厚みは6 μm 以上が好ましい。熱可塑性樹脂の厚みが6 μm 未満であると1 μm 以上の下地表面の凹凸を完全に吸収することが困難となる。また、上限については、現像性、製造適性から約100 μm 以下が一般的であり、好ましくは約50 μm 以下である。

30

【0023】

酸素遮断層は、酸素を遮断する機能を有する層で、これにより、感光性樹脂層の露光による重合を、空気中であっても酸素による重合の阻害を受けることなく進めることができる。また、膜厚も薄いので(0.05～5 μm 程度)、解像力に悪影響を与えない。酸素遮断層の形成材料としては、水またはアルカリ水溶液に分散または溶解し、低い酸素透過性を示すものであればよく、公知のものが使用できる。例えば、特開昭46-2121号や特公昭56-40824号に記載のポリビニルエーテル／無水マレイン酸重合体、カルボキシアルキルセルロースの水溶性塩、水溶性セルロースエーテル類、カルボキシアルキル澱粉の水溶性塩、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、各種のポリアクリルアミド類、各種水溶性ポリアミド、ポリアクリル酸の水溶性塩、ゼラチン、エチレンオキサイド重合体、各種澱粉およびその類似物のいずれかの水溶性塩、スチレン／マレイン酸の

40

50

共重合体、マレイネート樹脂、さらにこれらの２種以上の組み合わせを挙げることができる。

【００２４】

特に、ポリビニルアルコールとポリビニルピロリドンの組み合わせが好ましい。ポリビニルアルコールは、鹸化率が８０％以上であるものが好ましく、ポリビニルピロリドンの含有率は、酸素遮断層の固形分当り１～７５質量％が一般的であり、１～６０質量％のものが好ましいが、１０～５０質量％のものが最も好ましい。この含有率が１質量％未満では感光性樹脂層との十分な接着性が得られず、７５質量％を越えると酸素遮断能が低下する。酸素遮断層の厚みは非常に薄く、約０．１～５μm、特に０．５～２μmが好ましい。約０．１μm未満では酸素の透過性が高すぎ、約５μmを越えると、現像時または酸素遮断層除去時に時間がかかりすぎる。

10

【００２５】

感光性樹脂層は、アルカリ水溶液現像可能なものと、有機溶剤で現像可能なものがあるが、安全性と現像液のコストの点で、アルカリ水溶液現像可能なものが好ましい。

感光性樹脂は、光、電子線などの放射線を受容する部分が硬化するネガ型でも放射線未受容部が硬化するポジ型でもよい。

【００２６】

ポジ型感光性樹脂にはノボラック系の樹脂が挙げられる。例えば、特開平７－４３８９９号公報記載のアルカリ可溶性ノボラック樹脂系を使用する事ができる。また、特開平６－１４８８８８号公報記載の、ポジ型感光性樹脂層、即ち、該公報記載のアルカリ可溶性樹脂と感光剤として１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルと該公報記載の熱硬化剤の混合物を含む感光性樹脂層を用いる事ができる。また特開平５－２６２８５０号公報記載の組成物も活用可能である。

20

【００２７】

ネガ型感光性樹脂としては、ネガ型ジアゾ樹脂とバインダーからなる感光性樹脂、光重合性組成物、アジド化合物とバインダーとからなる感光性樹脂組成物、桂皮酸型感光性樹脂組成物等が挙げられる。その中でも特に好ましいのは光重合開始剤、光重合性モノマーおよびバインダーを基本構成要素として含む感光性樹脂である。該感光性樹脂層には、特開平１１－１３３６００号公報記載の「重合性化合物Ｂ」「重合開始剤Ｃ」「界面活性剤」「接着助剤」や、その他の組成物が利用できる。

30

例えば、ネガ型感光性樹脂で、アルカリ水溶液現像可能な感光性樹脂は、主成分としてカルボン酸基含有のバインダー（前述のアルカリ可溶性熱可塑性樹脂等）と光の照射によって付加重合することのえるエチレン性不飽和二重結合含有モノマーと光重合開始剤を含んでいる。

【００２８】

アルカリ可溶性バインダーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するポリマー、例えば、特開昭５９－４４６１５号公報、特公昭５４－３４３２７号公報、特公昭５８－１２５７７号公報、特公昭５４－２５９５７号公報、特開昭５９－５３８３６号公報、及び特開昭５９－７１０４８号公報に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体などを挙げることができる。また側鎖にカルボン酸基を有するセルロース誘導体も挙げることができる。この他にも水酸基を有するポリマーに環状酸無水物を付加したものも好ましく使用することができる。特に、米国特許第４１３９３９１号明細書に記載のベンジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸の共重合体やベンジル（メタ）アクリレートと（メタ）アクリル酸と他のモノマーとの多元共重合体も挙げることができる。

40

【００２９】

感光性樹脂層に用いられるアルカリ可溶性バインダーは、３０～４００mg KOH/gの範囲の酸価と１０００～３００００の範囲の質量平均分子量を有するものを選択して使用される。以上の他に、種々の性能、例えば、硬化膜の強度を改良するために、現像性等

50

に悪影響を与えない範囲で、アルカリ不溶性のポリマーを添加することができる。これらのポリマーとしては、アルコール可溶性ナイロンあるいはエポキシ樹脂を挙げることができる。

アルカリ可溶なバインダーは、感光性樹脂組成物の全固形分に対して通常、10～95質量%、さらに20～90質量%が好ましい。10質量%未満では、感光性樹脂層の粘着性が高すぎ、95質量%を超えると形成される層の強度及び光感度の点で劣る。

【0030】

光重合開始剤としては、米国特許第2367660号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載の α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号及び同第2951758号の各明細書に記載の多核キノン化合物、米国特許第3549367号明細書に記載のトリアリールイミダゾール二量体とp-アミノケトンの組合せ、特公昭51-48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチルス-トリアジン化合物、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチルス-トリアジン化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されているトリハロメチルオキサジアゾール化合物等が挙げられる。特に好ましくはトリハロメチルス-トリアジン、トリハロメチルオキサジアゾール、トリアリールイミダゾール二量体である。

感光性樹脂層において、全固形分に対する光重合開始剤の含有量は、0.5～20質量%が一般的で、1～15質量%が好ましい。0.5質量%未満では光感度や画像の強度が低く、20質量%を超えて添加しても性能向上への効果が認められない。

【0031】

光の照射によって付加重合することのできるエチレン性不飽和二重結合含有モノマーとしては、沸点が常圧で100℃以上の化合物を挙げることができる。例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート及びフェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンもしくはグリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応させた後で(メタ)アクリレート化したもの等の多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。さらに、特公昭48-41708号、同50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に開示されているウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、同52-30490号の各公報に開示されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能アクリレートやメタアクリレートを挙げることができる。これらの中で、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートが好ましい。これらモノマーは、単独でも2種類以上を混合して用いても良く、その感光性樹脂組成物の全固形分に対する含有量は、5～50質量%が一般的で、10～40質量%が好ましい。5質量%未満では光感度や画像の強度が低下し、50質量%を超えると感光性樹脂層の粘着性が過剰になり好ましくない。

【0032】

感光性樹脂層は、被転写体に着色画像を形成するためには顔料や染料を少なくとも含有す

10

20

30

40

50

る。

顔料は一般に有機顔料と無機顔料とに大別され、前者は特に塗膜の透明性に優れ、後者は一般に隠蔽性に優れる等の特性を有しているので、用途に応じて、適宜選択すればよい。またその他にも、金属粉、酸化金属粉、蛍光顔料等も用いる場合がある。好適に使用される顔料の例としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ジオキサジン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ニトロ系顔料を挙げることができる。感光性樹脂層に用いられる顔料を、色相別に分けて、以下に列挙するが、これらに限定されるものではない。これら顔料や染料は単独もしくは複数組み合わせで用いられる。

【0033】

10

1) レッド顔料

C. I. ピグメント・レッド97、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド149、C. I. ピグメント・レッド168、C. I. ピグメント・レッド177、C. I. ピグメント・レッド180、C. I. ピグメント・レッド192、C. I. ピグメント・レッド215、C.I.No.12085、C.I.No.12120、C.I.No.12140、C.I.No.12315等の有機顔料

2) グリーン顔料

C. I. ピグメント・グリーン7、C. I. ピグメント・グリーン36、C.I.No.42053、C.I.No.42085、C.I.No.42095等の有機顔料

3) ブルー顔料

C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー15:4、C. I. ピグメント・ブルー15:6、C. I. ピグメント・ブルー22、C. I. ピグメント・ブルー60、C. I. ピグメント・ブルー64、C.I.No.42052、C.I.No.42090等の有機顔料

20

【0034】

4) イエロー顔料

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 12 (C. I. No. 21090)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) DHG (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1212 B (東洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Yellow (イルガライトイエロー) LCT (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) GTF 219 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

30

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 13 (C. I. No. 21100)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GR (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1313 (東洋インキ製造 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 14 (C. I. No. 21095)

40

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) G (クラリアントジャパン (株) 製)、Lionol Yellow (リオノールイエロー) 1401-G (東洋インキ製造 (株) 製)、Seika Fast Yellow (セイカファーストイエロー) 2270 (大日精化工業 (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 4400 (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 17 (C. I. No. 21105)

例) Permanent Yellow (パーマネントイエロー) GG02 (クラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Fast Yellow (シムラーファーストイエロー) 8GF (大日本インキ化学工業 (株) 製)

50

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 155

例) Graphtol Yellow (グラフトールイエロー) 3GP (クラリアント
ジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 180 (C. I. No. 212
90)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) P-HG (クラリアント
ジャパン (株) 製)、PV Fast Yellow (ファーストイエロー) HG (ク
ラリアントジャパン (株) 製)

Pigment Yellow (ピグメントイエロー) 139 (C. I. No. 562
98)

例) Novoperm Yellow (ノボパームイエロー) M2R 70 (クラリア
ントジャパン (株) 製)

【0035】

5) マゼンタ顔料

Pigment Red (ピグメントレッド) 57:1 (C. I. No. 15850:
1)

例) Graphtol Rubine (グラフトールルビン) L6B (クラリアントジ
ャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) 6B-4290G (東
洋インキ製造 (株) 製)、Irgalite Rubine (イルガライトルビン) 4
BL (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製)、Symuler Brilli
ant Carmine (シムラーブリリアントカーミン) 6B-229 (大日本イン
キ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 122 (C. I. No. 73915)

例) Hosterperm Pink (ホスターパームピンク) E (クラリアントジ
ャパン (株) 製)、Lionogen Magenta (リオノゲンマゼンタ) 5790
(東洋インキ製造 (株) 製)、Fastogen Super Magenta (ファス
トゲンスーパーマゼンタ) RH (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 53:1 (C. I. No. 15585:
1)

例) Permanent Lake Red (パーマネントレイクレッド) LCY (ク
ラリアントジャパン (株) 製)、Symuler Lake Red (シムラーレイクレ
ッド) Conc (大日本インキ化学工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:1 (C. I. No. 15865:
1)

例) Lionol Red (リオノールレッド) 2B 3300 (東洋インキ製造 (株)
) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) NRY (大日本インキ化学工業 (株)
製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:2 (C. I. No. 15865:
2)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) W2T (クラリアントジ
ャパン (株) 製)、Lionol Red (リオノールレッド) LX235 (東洋インキ製
造 (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) 3012 (大日本インキ化学
工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 48:3 (C. I. No. 15865:
3)

例) Permanent Red (パーマネントレッド) 3RL (クラリアントジ
ャパン (株) 製)、Symuler Red (シムラーレッド) 2BS (大日本インキ化学
工業 (株) 製)

Pigment Red (ピグメントレッド) 177 (C. I. No. 65300)

例) Cromophthal Red (クロモフタルレッド) A2B (チバ・スペシャル

10

20

30

40

50

ティー・ケミカルズ（株）製）

【0036】

6) シアン顔料

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15 (C. I. No. 74160)

例) Lionol Blue (リオノールブルー) 7027 (東洋インキ製造(株)製)
)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) BB (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:1 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) A2R (クラリアント 10
ジャパン(株)製)、Fastogen Blue (ファストゲンブルー) 5050 (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:2 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) AFL (クラリアント
ジャパン(株)製)、Irgalite Blue (イルガライトブルー) BSP (チ
バ・スペシャルティー・ケミカルズ(株)製)、Fastogen Blue (ファスト
ゲンブルー) GP (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:3 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) B2G (クラリアント
ジャパン(株)製)、Lionol Blue (リオノールブルー) FG7330 (東洋
インキ製造(株)製)、Cromophthal Blue (クロモフタルブルー) 4G
NP (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ(株)製)、Fastogen Blue (フ
アストゲンブルー) FGF (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:4 (C. I. No. 74160)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) BFL (クラリアント
ジャパン(株)製)、Cyanine Blue (シアニンブルー) 700-10FG (東
洋インキ製造(株)製)、Irgalite Blue (イルガライトブルー) GL 30
NF (チバ・スペシャルティー・ケミカルズ(株)製)、Fastogen Blue (フ
アストゲンブルー) FGS (大日本インキ化学工業(株)製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 15:6 (C. I. No. 74160)

例) Lionol Blue (リオノールブルー) ES (東洋インキ製造(株)製)

Pigment Blue (ピグメントブルー) 60 (C. I. No. 69800)

例) Hosterpem Blue (ホスターパームブルー) RL01 (クラリアン
トジャパン(株)製)、Lionogen Blue (リオノゲンブルー) 6501 (東
洋インキ製造(株)製)

7) ブラック顔料

Pigment Black (ピグメントブラック) 7 (カーボンブラック
C. I. No. 77266)

例) 三菱カーボンブラック MA100 (三菱化学(株)製)、三菱カーボンブラック
#5 (三菱化学(株)製)、Black Pearls (ブラックパールズ) 430 (C
abot Co. (キャボット社)製)

また、本発明で用いることのできる顔料としては、「顔料便覧、日本顔料技術協会編、誠
文堂新光社、1989」、「COLOUR INDEX、THE SOCIETY OF DYES & C
OLOURIST、THIRD EDITION、1987」などを参照して適宜商品を選択できる。

【0037】

前記染料や顔料の平均粒径としては、通常、5 μm以下、好ましくは1 μm以下である。 50

カラーフィルターを作製する場合は、0.5 μm 以下が好ましい。

【0038】

感光性樹脂組成物は、上記成分の他に更に熱重合防止剤を含むことが好ましい。熱重合防止剤の例としては、例えば、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-tert-ブチルカテコール、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、 β -ナフトール、ピロガロール等の芳香族ヒドロキシ化合物、ベンゾキノン、p-トルキノン等のキノン類、ナフチルアミン、ピリジン、p-トルイジン、フェノチアジン等のアミン類、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンのアルミニウム塩またはアンモニウム塩、クロラニール、ニトロベンゼン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンズイミダゾール等が挙げられる。

10

【0039】

感光性樹脂組成物は、更に必要に応じて公知の添加剤、例えば、可塑剤、本発明用界面活性剤以外の界面活性剤、密着促進剤、分散剤、可塑剤、垂れ防止剤、レベリング剤、消泡剤、難燃化剤、光沢剤、溶剤等を添加することができる。

密着促進剤としては、例えばアルキルフェノール/ホルムアルデヒドノボラック樹脂、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテル、ポリビニルブチラール、ポリイソブチレン、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブチルゴム、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、アクリル樹脂系粘着剤、芳香族系、脂肪族系または脂環族系の石油樹脂、シランカップリング剤等が挙げられる。

20

【0040】

感光性樹脂組成物より形成される感光性樹脂層の層厚は、0.5~10 μm の範囲が好ましく、特に1~5 μm の範囲が好ましい。

【0041】

感光性樹脂層は、例えば、着色剤と樹脂の混合物を分散した後、他の材料を混合することにより得ることができる。

【0042】

本発明の画像形成材料は、例えば、上記支持体上に、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層形成用塗布液を塗布し、乾燥して、熱可塑性樹脂層を設け、その熱可塑性樹脂層上に、熱可塑性樹脂層を溶解しない感光性樹脂層形成用塗布液を塗布、乾燥して感光性樹脂層を設けることにより得ることができる。熱可塑性樹脂層と感光性樹脂層の間に酸素遮断層を設けてもよい。例えば、支持体上に熱可塑性樹脂層を設け、その上に熱可塑性樹脂層を溶解しない溶剤を用いた酸素遮断層形成用塗布液を塗布、乾燥して酸素遮断層を設け、さらにその酸素遮断層上に、感光性樹脂層形成用塗布液を酸素遮断層を溶解しない溶剤を用いて塗布、乾燥して感光性樹脂層を設けることにより形成することができる。あるいは、後述する被覆シート上に感光性樹脂層を設け、一方、支持体上に熱可塑性樹脂層と酸素遮断層とを設け、それぞれを酸素遮断層と感光性樹脂層とが接するように貼り合わせることにより、或いは、被覆シート上に感光性樹脂層と酸素遮断層とを設け、一方、支持体上に熱可塑性樹脂層を設け、それぞれを上記同様、酸素遮断層と感光性樹脂層とが接するように貼り合わせることにより、製造することができる。

30

40

【0043】

上記アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、酸素遮断層、感光性樹脂層の各層は、各層形成用塗布液（通常、組成物を有機溶剤に溶解して）を公知の方法で設けることができる。例えば、スピンナー、ホワイラー、ローラーコーター、カーテンコーター、ナイフコーター、ワイヤーバーコーター、エクストルーダー等の塗布機を用いて、各層形成用塗布液を塗布し、乾燥させることにより形成することができる。

本発明においては、少なくとも感光性樹脂層は、スピンナーによりスピンコートされることが好ましく、更には全ての塗布層がスピンコートされることが好ましい。塗布条件は層厚、組成等により適宜設定されるが、通常、1 m^2 当たり10~700 ml の塗布液を中央に滴下しながら、100~1000 rpm にてスピンコートする方法が挙げら

50

れる。

各層形成用塗布液の作製に使用される溶剤としては、メチレエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール、乳酸エチル、乳酸メチル、カプロラクタム等を挙げることができる。

【0044】

感光性樹脂層上には、保管等の際の汚れや損傷から保護するために薄い被覆シートを設けることが好ましい。被覆シートは、支持体と同種または類似の材料からなるものでもよいが、感光性樹脂層から容易に分離できるものである。被覆シートに用いる材料としては、例えば、シリコーン紙、ポリオレフィンシートまたはポリテトラフルオロエチレンシート等が好ましい。被覆シートの厚みは、通常、5～100 μmであり、10～30 μmが好ましい。

10

【0045】

通常、ガラス基板等の永久支持体上に、画像形成材料の感光性樹脂層を貼り合せ、支持体を剥がす場合に、帯電した支持体（フィルム）と人体とが不快な電気ショックを受けることがあり、あるいは帯電した支持体に塵埃が付着する等の問題がある。このために、支持体上に導電層を設けたり、支持体自体に導電性を付与する処理を施すことが好ましい。また、導電層を、支持体の反対側に（感光性樹脂層を持たない側）設けた場合は、耐傷性を向上させるために疎水性重合体層を設けることが好ましい。

【0046】

本発明の画像形成材料を用いてカラーフィルター等の多色画像シートの製造は、例えば、下記のように行うことができる。赤、緑、青の各画素の形成は、赤画素用の赤色感光性樹脂層を有する画像形成材料を用いて、赤色感光性樹脂層を基板表面に転写し、画像様露光、現像して赤の画素を形成し、緑、青についても同様にして各画素を形成することにより行われる。赤、緑、青の三種の画素を配置する場合は、モザイク型、トライアングル型、4画素配置型等のような配置であってもよい。

20

【0047】

画素シートの各画素の上面、そして各画素間の隙間領域を黒色感光性樹脂層を有する画像形成材料を用いて、黒色感光性樹脂層を基板表面に転写し、背面露光（画素を持たない側から）、現像してブラックマトリックスを形成する。画像シートを加熱することにより、未硬化部分を硬化させる（各画素についてそれぞれ行う）。

30

【0048】

本発明の画像形成材料の基板表面への貼り合わせは、一般に、画像形成材料の感光性樹脂層上の被覆シートを除去した後、画像形成材料を基板表面に重ね、加圧、加熱下に行われる。貼り合わせには、ラミネーター、真空ラミネーターおよびより生産性を高めることができるオートカッターラミネーター等の公知のラミネーターを使用することができる。その後、支持体を剥がし取った後、所定のマスク、熱可塑性樹脂層及び酸素遮断層を介して感光性樹脂層を露光し、次いで未露光領域を除去する（現像）。上記露光に使用される光源は、感光性樹脂層の感光性に応じて選択される。例えば、超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザーなど公知のものが使用できる。特開平6-59119号公報に記載のように、400 nm以上の波長の光透過率が2%以下である光学フィルター等を併用しても良い。

40

【0049】

感光性樹脂層の現像液としては、アルカリ性物質の希薄水溶液を使用するが、さらに、水と混和性の有機溶剤を少量添加したものをを用いてもよい。適当なアルカリ性物質としては、アルカリ金属水酸化物類（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム）、アルカリ金属炭酸塩類（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム）、アルカリ金属重炭酸塩類（例えば、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム）、アルカリ金属ケイ酸塩類（例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム）アルカリ金属メタケイ酸塩類（例えば、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム）、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタ

50

ノールアミン、モルホリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類（例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド）または磷酸三ナトリウムを挙げることができる。アルカリ性物質の濃度は、0.01～30質量％であり、pHは8～14が好ましい。

【0050】

水と混和性のある適当な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノn-ブチルエーテル、ベンジルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、乳酸エチル、乳酸メチル、ε-カプロラクタム、N-メチルピロリドンを挙げることができる。水と混和性の有機溶剤の濃度は、0.1～30質量％が一般的である。

10

【0051】

また現像液には公知の界面活性剤を添加することができる。

現像液は、浴液としても、あるいは噴霧液としても用いることができる。感光性樹脂層の未硬化部分を除去するには、現像液中で回転ブラシで擦るか湿潤スポンジで擦るなどの方法、あるいは現像液を噴霧した際の噴霧圧を利用する方法等を適宜利用することができる。現像液の液温度は、通常、室温付近から40℃が好ましい。現像処理の後に水洗工程を入れることも可能である。また、現像はアルカリ可溶性熱可塑性樹脂層、酸素遮断層および感光性樹脂層を一度に処理してもよいが、現像むらや感光性樹脂層の現像時の現像液による層の劣化を少なくするため、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層および酸素遮断層を先に溶解除去した後で感光性樹脂層の現像を行うことが好ましい。後で感光性樹脂層の現像を行う場合、アルカリ可溶性熱可塑性樹脂層および酸素遮断層の除去に使用する現像液は、感光性樹脂層を劣化させないようなものを選択することが好ましい。この方法はアルカリ可溶性熱可塑性樹脂層および酸素遮断層と、感光性樹脂層との間に溶解速度の差を考慮して現像液を選ぶことにより、あるいは液温、スプレー圧、擦る際の圧力等の現像処理条件を適宜組み合わせることにより行うことができる。この方法により、現像むらを抑制することができる。

20

【0052】

現像工程の後、加熱処理が行われる。即ち、露光により光硬化した感光性樹脂層を有する支持体を電気炉、乾燥器の中で加熱するか、または感光性樹脂層に赤外線ランプを照射して加熱する。加熱の温度及び時間は、感光性樹脂層の組成や厚み等に依存するが、一般に、十分な耐溶剤性、耐アルカリ性を獲得するのに、約120～250℃、約10～300分間加熱することが好ましい。

30

【0053】

本発明の画像形成材料は、基本的にはカラーフィルター等の多色画像の作製に有利に使用することができるが、その他、層間絶縁膜、プリント配線基板、凹版凸版印刷版、ネームプレート、カラープルーフ、オフセット印刷版、スクリーン印刷ステンシル等に用いることができる。プリント配線基板の作製には、基板として公知の銅張り積層板が通常用いられる。

40

【0054】

【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。尚、文中で特に断りのない限り「部」は「質量部」を意味する。

本発明用界面活性剤S1～S5の合成

表1に示すモノマー(a)、モノマー(b)、モノマー(c)及びモノマー(d)を用いて同表に示す質量平均分子量を有する本発明用界面活性剤を合成した。

【0055】

【表1】

50

	ε/マ-(a)					ε/マ-(b)					ε/マ-(c)				ε/マ-(d)		共重合比 (a):(b):(c) (質量比)	質量平均分子量	
	R ₀₁	R ₁	n	l	m	R ₀₂	R ₀₃	R ₀₄	R ₂	R ₃	p	R ₀₅	R ₀₆	r	q	R ₀₇			R ₀₈
S1	H	-	2	0	8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -	CH ₃	10	CH ₃	H	2	15	CH ₃	CH ₃	60:5:30:5	10000
S2	H	-	2	0	8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -	CH ₃	10	CH ₃	H	3	15	CH ₃	CH ₃	60:5:30:5	10000
S3	CH ₃	-	2	0	8	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-CH ₂ -	CH ₃	10	CH ₃	H	3	15	CH ₃	CH ₃	60:5:30:5	10000
S4	S1+S2(S1/S2=10/50(質量比))																		
S5	S1+S3(S1/S3=10/30(質量比))																		

10

20

30

40

【0056】

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C11の調製

下記の組成C11からなる熱可塑性樹脂層形成用塗布液を調製した。

【0057】

熱可塑性樹脂層形成用塗布液の組成C11：

・ メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート
／メタクリル酸共重合体

14.0部

50

(共重合組成比(モル比) = 55 / 30 / 10 / 5、質量平均分子量 = 10万、T_g : 約70℃)

・ スチレン／アクリル酸共重合体

6.0部

(共重合組成比(モル比) = 65 / 35、質量平均分子量 = 1万、T_g : 約10℃)

・ ビスフェノールAにオクタエチレングリコールモノメタクリレートを2当量脱水縮合させた化合物

5.0部

(BPE-500 : 新中村化学(株)製)

・ メチルエチルケトン

50.0部

・ メタノール

10.0部

・ 本発明用界面活性剤S1

3.0部

10

(メチルイソブチルケトン20質量%溶液として使用し、その溶質の部数)

【0058】

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C12～17の調製

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C11の調製において、本発明用界面活性剤の種類、添加量を表2に記載のように変更して調製した。

【0059】

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C18の調製

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C11の調製において、本発明用界面活性剤を用いずに調製した。

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C19の調製

20

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C11の調製において、本発明用界面活性剤に代えて弗素系界面活性剤A : C₈F₁₇SO₂N(C₄H₉)CH₂CH₂OCOCH=CH₂60質量%とH(O(CH₃)CHCH₂)₆OCOCH=CH₂40質量%の共重合体(質量平均分子量 : 3万、メチルイソブチルケトン20質量%溶液)を用いて同様に調製した。

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C20の調製

熱可塑性樹脂層形成用塗布液C11の調製において、本発明用界面活性剤の代わりに、メガファックF142-D(大日本インキ化学工業(株)製)を固形分量で等質量部用いて同様に調製した。

【0060】

赤色感光性樹脂層形成用塗布液の組成R11の調製

30

下記の組成R11からなる赤色感光性樹脂層形成用塗布液を調製した。

赤色感光性樹脂層形成用塗布液の組成R11 :

・ ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体

60.0部

(モル比 = 73 / 27、酸価 = 73mg KOH / g、質量平均分子量 = 3万、粘度 = 0.12 Pa · s)

・ ペンタエリスリトールテトラアクリレート

43.2部

・ ミヒラーズケトン

2.4部

・ 2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体

2.5部

・ イルガジンレッドBPT

5.4部

・ メチルセロソルブアセテート

560部

40

・ メチルエチルケトン

280部

・ 弗素系界面活性剤S1

1.0部

(メチルイソブチルケトン20質量%溶液として使用し、その溶質の部数)

【0061】

赤色感光性樹脂層形成用塗布液R12～17の調製

赤色感光性樹脂層形成用塗布液R11の調製において、本発明用界面活性剤の種類、添加量を表2に記載のように変更して調製した。

【0062】

赤色感光性樹脂層形成用塗布液R18の調製

赤色感光性樹脂層形成用塗布液R11の調製において、本発明用界面活性剤を用いずに調

50

製した。

赤色感光性樹脂層形成用塗布液 R 1 9 の調製

赤色感光性樹脂層形成用塗布液 R 1 1 の調製において、本発明用界面活性剤に代えて $C_8F_{17}SO_2N(C_4H_9)CH_2CH_2OCCOCH=CH_2$ 60 質量%と $H(O(CH_3)CHCH_2)_6OCCOCH=CH_2$ 40 質量%の共重合体（質量平均分子量：3 万、メチルイソブチルケトン 20 質量%溶液）を用いて同様に調製した。

赤色感光性樹脂層形成用塗布液 R 2 0 の調製

赤色感光性樹脂層形成用塗布液 R 1 1 の調製において、本発明用界面活性剤の代わりに、メガファック F 1 4 2 - D（大日本インキ化学工業（株）製）を固形分量で等質量部用いて同様に調製した。

10

【0063】

上記調製した熱可塑性樹脂層形成用塗布液及び赤色感光性樹脂層形成用塗布液の性能を以下により評価し、結果を表 2、3 に示した。

（1）塗布面状（塗布ムラ）

塗布液をスピコートで支持体（PET）上に 20 ml/m^2 塗布し、 5 m/分 、 60°C の乾燥風を 30 秒間あてて乾燥する。ムラの無い部分、濃度の高い部分と低い部分を濃度計で測定し、比較する。

- ◎ 濃度の変化が 1 % 以内。
- 濃度の変化が 2 % 以内。
- △ 濃度の変化が 5 % 以内。
- × 濃度の変化が 5 % より大きい。

20

（2）表面の凹凸

支持体上に、乾燥膜厚が所定となるように設けた時の厚みを測定し最大値、最低値、平均値との変化幅を調べる。

- ◎ 3 % 以内
- 5 % 以内
- △ 7 % 以内
- × これ以上

（3）発泡性

塗布液 20 ml を採取し 100 ml の瓶にいれて強く上下に 10 回振動する。直後に発生する泡の高さを調べる。

30

- ◎ 最初の液深さに対して 10 % 未満の高さ
- 最初の液深さに対して 10 ~ 15 % 未満
- △ 最初の液深さに対して 16 ~ 20 % 未満
- × 最初の液深さに対して 21 % 以上

（4）消泡性

塗布液 20 ml を採取し 100 ml の瓶にいれて強く上下に 10 回振動する。直後から泡の消失するまでの時間を測定する。

- ◎ 界面活性剤無添加の場合の 5 倍未満
- 界面活性剤無添加の場合の 5 ~ 10 倍未満
- △ 界面活性剤無添加の場合の 10 ~ 20 倍未満
- × 界面活性剤無添加の場合の 21 倍以上

40

（5）現像液溶解性

富士写真フイルム（株）製トランサー現像液 100 ml に 20 % B I B K 界面活性剤溶液 1 ml を添加し、10 分間スターラーで攪拌し、30 分後に目視で溶解状況を確認する。

- ◎ 完全に溶解し、透明になる
- ほぼ溶解しているが、わずかに濁る
- △ 若干未溶解物が残る
- × 全く溶解しない

【0064】

50

【表 2】

塗布液C1 の種類	組成C1の界面活性剤		塗布液性能				
	種類	添加量(部)	塗布面状	表面の凹凸	発泡性	消泡性	現像液溶解性
C11	S1	3.0	◎	◎	○	○	○
C12	S2	3.0	◎	◎	○	○	○
C13	S3	3.0	◎	◎	○	○	○
C14	S4	3.0	◎	◎	○	○	○
C15	S5	3.0	◎	◎	○	○	○
C16	S1	0.10	△～○	△～○	○	○	○
C17	S1	6.0	◎	◎	○	○	○
C18	無添加		×	×	◎	◎	-
C19	界面活性剤A		×	×	○	○	○
C20	メガファック142-D		△～×	△～×	△	△	△

10

【0065】

【表 3】

塗布液R1 の種類	組成R1の界面活性剤		塗布液性能				
	種類	添加量(部)	塗布面状	表面の凹凸	発泡性	消泡性	現像液溶解性
R11	S1	1.0	◎	◎	○	○	○
R12	S2	1.0	◎	◎	○	○	○
R13	S3	1.0	◎	◎	○	○	○
R14	S4	1.0	◎	◎	○	○	○
R15	S5	1.0	◎	◎	○	○	○
R16	S1	0.03	△～○	△～○	○	○	○
R17	S1	2.0	◎	◎	○	○	○
R18	無添加		×	×	◎	◎	-
R19	界面活性剤A		×	×	○	○	○
R20	メガファック142-D		△～×	△～×	△	△	△

20

【0066】

実施例 1～14、比較例 1～3

厚さ 50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムの支持体上に、表 3 記載の熱可塑性樹脂層形成用塗布液をスピンコートし、乾燥させ、乾燥膜厚が 20 μm のアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層を設けた。次に、上記熱可塑性樹脂層上に下記組成 P1 からなる塗布液を

30

スピンコートし、乾燥させ、乾燥膜厚が 1.6 μm の酸素遮断層を設けた。

酸素遮断層形成用塗布液の組成 P1：

- ・ ポリビニルアルコール 100 部
(クラレ(株)製のPVA205、鹸化度：88%)
- ・ ポリビニルピロリドン 50 部
(CAFコーポレーション社製のPVA、K-90)
- ・ 弗素系界面活性剤 2 部
(旭ガラス(株)社製のサーフロンS-131)
- ・ 蒸留水 3000 部

上記熱可塑性樹脂層及び酸素遮断層を有する支持体の上に、表 3 記載の赤色感光性樹脂層形成用塗布液をスピンコートし、乾燥させ、乾燥膜厚が 2 μm の赤色感光性樹脂層を形成し、更にこの赤色感光性樹脂層の上に、ポリプロピレン(厚さ 12 μm)の被覆シートを圧着して、画像形成材料を作製した。

40

【0067】

得られた画像形成材料の被覆シートを剥がし取り、赤色感光性樹脂層の表面を、ガラス基板(厚さ 1.1 mm)面にラミネーター(大成ラミネータ(株)製VP-II)を用いて加圧(10 kg/cm²) (980 kPa)、加熱(100℃)して速度 10 m/分で貼り合わせ、続いて支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、その後、熱可塑性樹脂層上に市販テープを接着して 180 度で引っ張り転写層の剥離状態を調べ、ガラス基板密着性とした。結果を表 4 に示す。

50

- ◎ 剥離が全く見られない
- 僅かに剥離するが実用上は問題ない
- △ 剥離が生じている。
- × 完全に膜がとれる。

【0068】

カラーフィルターの作製 カラーフィルターの作製

得られた画像形成材料の被覆シートを剥がし取り、赤色感光性樹脂層の表面を、ガラス基板（厚さ1.1mm）面にラミネーター（大成ラミネータ（株）製VP-11）を用いて加圧（10kg/cm²）（980kPa）、加熱（130℃）して貼り合わせ、続いて支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、支持体を除去した。

10

次いで、フォtomask（一辺20～60μmの正方形の画素のネガ画像）を通して超高圧水銀灯を用いて赤色感光性樹脂層を露光した。露光量は20mJ/cm²であった。その後、1%トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層および酸素遮断層を30秒で溶解除去した。この際、感光性樹脂層は、実質現像されていなかった。次いで、1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて感光性樹脂層を現像して未露光部を除去し、赤色画素（R）のパターンを形成した。赤色画素を有するガラス基板を220℃で130分間加熱し、画素部分を十分に硬化させ、赤色画素のみのカラーフィルターを得た。

得られた各々のカラーフィルターの表面を目視または顕微鏡で観察し、下記のように評価した。得られた結果を表4に示す。

- A：色ムラが全く見られない。
- B：色ムラが微かに見られる。
- C：色ムラが少し見られる。
- D：色ムラが多くに見られる。
- E：色ムラが全面に見られる。

20

実用レベルはC以上である。

【0069】

【表4】

	塗布液C1の種類	塗布液R1の種類	基板密着性	表面外観
実施例1	C11	R19	○	A
実施例2	C12	R19	○	A
実施例3	C13	R19	○	A
実施例4	C14	R19	○	A
実施例5	C15	R19	○	A
実施例6	C16	R19	○	C
実施例7	C17	R19	○	A
比較例1	C18	R19	◎	E
比較例2	C19	R19	○	D
比較例3	C20	R20	○	D
実施例8	C11	R11	○	A
実施例9	C12	R12	○	A
実施例10	C13	R13	○	A
実施例11	C14	R14	○	A
実施例12	C15	R15	○	A
実施例13	C16	R16	○	C
実施例14	C17	R17	○	B

30

40

【0070】

実施例15

厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの支持体上に、下記の組成C2からなる熱可塑性樹脂層形成用塗布液をスピンコートし、乾燥させ、乾燥膜厚が20μmのアルカリ可溶な熱可塑性樹脂層を設けた。

【0071】

50

熱可塑性樹脂層形成用塗布液の組成 C 2 :

・ メチルメタクリレート／2-エチルヘキシルアクリレート／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体	1 5 部	
(共重合組成比(モル比) = 5 5 / 2 8 . 8 / 1 1 . 7 / 4 . 5、質量平均分子量 = 9 万)		
・ ポリプロピレングリコールジアクリレート	6 . 5 部	
(質量平均分子量 = 8 2 2)		
・ テトラエチレングリコールジメタクリレート	1 . 5 部	
・ p-トルエンスルホンアミド	0 . 5 部	
・ ベンゾフェノン	1 . 0 部	10
・ メチルエチルケトン	3 0 部	
【0 0 7 2】		

次に、上記熱可塑性樹脂層上に下記組成 P 2 からなる塗布液をスピンコートし、乾燥させ、乾燥膜厚が 1 . 6 μm の酸素遮断層を設けた。

酸素遮断層形成用塗布液の組成 P 2 :

・ ポリビニルアルコール	1 0 0 部	
(クラレ(株)製の P V A 2 0 5、鹸化度 : 8 8 %)		
・ ポリビニルピロリドン	5 0 部	
(C A F コーポレーション社製の P V A、K - 9 0)		
・ 弗素系界面活性剤	2 部	20
(旭ガラス(株)社製のサーフロン S - 1 3 1)		
・ 蒸留水	3 0 0 0 部	
【0 0 7 3】		

上記熱可塑性樹脂層及び酸素遮断層を有する 3 枚の支持体の上に、それぞれ下記の組成下記の組成 R 2 0 からなる赤色感光性樹脂層形成用塗布液、組成 G 1 からなる緑色感光性樹脂層形成用塗布液、組成 B 1 からなる青色感光性樹脂層形成用塗布液、及び組成 K 1 からなる黒色感光性樹脂層形成用塗布液をスピンコートし、乾燥させ、乾燥膜厚が 2 μm の赤色感光性樹脂層を形成し、更にこの感光性樹脂層の上に、ポリプロピレン(厚さ 1 2 μm)の被覆シートを圧着して、画像形成材料を作製した。

赤色感光性樹脂層形成用塗布液の組成 R 2 0 :

・ ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体	6 0 . 0 部	
(モル比 = 7 3 / 2 7、酸価 = 7 3 m g K O H / g、質量平均分子量 = 3 万、粘度 = 0 . 1 2 P a $\cdot$ s)		
・ ペンタエリスリトールテトラアクリレート	4 3 . 2 部	
・ ミヒラーズケトン	2 . 4 部	
・ 2 - (o-クロロフェニル) - 4 , 5 - ジフェニルイミダゾール二量体	2 . 5 部	
・ イルガジンレッド B P T	5 . 4 部	
・ メチルセロソルブアセテート	5 6 0 部	
・ メチルエチルケトン	2 8 0 部	40
・ 本発明用界面活性剤 S 2	0 . 3 部	
(メチルイソブチルケトン 2 0 質量% 溶液として使用し、その溶質の部数)		

緑色感光性樹脂層形成用塗布液の組成 G 1 :

赤色感光性樹脂層形成用塗布液の組成 R 2 0 において、イルガジンレッド B P T 5 . 4 部を銅フタロシアニン 5 . 6 部に代えた。

青色感光性樹脂層形成用塗布液の組成 B 1 :

赤色感光性樹脂層形成用塗布液の組成 R 2 0 において、イルガジンレッド B P T 5 . 4 部をスーダンブルー 5 . 2 部に代えた。

黒色感光性樹脂層形成用塗布液の組成 K 1 :

赤色感光性樹脂層形成用塗布液の組成 R 2 0 において、イルガジンレッド B P T 5 . 4 部 50

をカーボンブラック 10 部に代えた。

尚、上記各感光性樹脂層形成用塗布液は、以下の方法により調製した。先ず、次の方法で各々の色相を有する 3 種の顔料の分散物を作製した。上記顔料各 360 g、分散剤（ソルスパース 24000、ゼネカ社製）36 g、バインダー樹脂溶液（上記ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体のメチルセロソルブアセテート溶液 40 質量％）740 g をニーダー（森山製作所 s1-1）により 30 分間混練して顔料組成物を得た。次に分散溶剤（メチルセロソルブアセテート）を 900 g 添加した後、更にメディアミル（ウィリーエバッコーヘン社製ダイノミル KDL-PILT）にて 360 分間分散を行った。この分散液にペンタエリスリトールテトラアクリレート、ミヒラーズケトン等を添加して、上記組成とした。

10

【0074】

上記組成 R21、G1、B1 または K1 の各塗布液の性能を上記と同様に評価し、結果を表 5 に示した。

上記画像形成材料を用いて、以下の方法でカラーフィルターを作製した。

赤色画像形成材料の被覆シートを剥がし取り、赤色感光性樹脂層の表面を、ガラス基板（厚さ 1.1 mm）面にラミネーター（大成ラミネータ（株）製 VP-11）を用いて加圧（10 kg/cm²）（980 kPa）、加熱（130℃）して貼り合わせ、続いて支持体と熱可塑性樹脂層との界面で剥離し、支持体を除去した。次いで、所定のフォトマスクを通して露光し、1% トリエタノールアミン水溶液を用いて熱可塑性樹脂層および酸素遮断層を除去した。この際、感光性樹脂層は、実質現像されていなかった。次いで、1% 炭酸ナトリウム水溶液を用いて感光性樹脂層を現像して未露光部（不要部）を除去し、ガラス基板上に赤色画素（R）のパターンを形成した。次いで、赤色画素のパターン画像形成材料形成されたガラス基板上に、緑色画像形成材料を上記と同様にして貼り合せ、剥離、露光、現像を行い、緑色画素パターンを形成した。同様な工程を青色画像形成材料及び黒色画像形成材料で繰り返し、透明ガラス基板上にカラーフィルターを形成した。これらの工程において、ガラス基板と感光性樹脂層との密着は良好であった。

20

比較例 4

実施例 12 の組成 R21、G1、B1 及び K1 において、本発明用界面活性剤を添加しなかった塗布液 R22、G2、B2 及び K2 を調製し、実施例 12 と同様にしてカラーフィルターを作製した。その結果、塗布ムラを生じた。また、塗布液 R22、G2、B2 及び K2 の性能を上記と同様に評価し、表 5 に示した。

30

【0075】

【表 5】

塗布液の種類	塗布液性能				
	塗布面状	表面の凹凸	発泡性	消泡性	現像液溶解性
R21	○	○	○	○	○
G1	○	○	○	○	○
B1	○	○	○	○	○
K1	○	○	○	○	○
R22	×	×	◎	◎	—
G2	×	×	◎	◎	—
B2	×	×	◎	◎	—
K2	×	×	◎	◎	—

40

【0076】

【発明の効果】

以上、本発明によれば塗布ムラがなく塗布面状が平滑で、層厚が均一で色ムラがなく、発泡がなく消泡性に優れ、現像液溶解性に優れかつガラス基板接着性に優れる塗布液及びそれを担持する画像形成材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

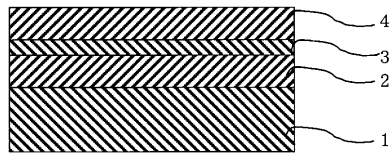
50

【図 1】画像形成材料の層構成の一例を説明する断面図である。

【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 アルカリ可溶な熱可塑性樹脂層
- 3 酸素遮断層
- 4 感光性樹脂層

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 F 220/26 (2006.01) C 0 8 F 220/26
C 0 8 F 230/08 (2006.01) C 0 8 F 230/08

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開平 1 1－3 2 7 1 4 2 (J P, A)
特開平 1 0－1 4 2 7 7 9 (J P, A)
特開昭 6 2－2 2 7 1 4 0 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004

G03F 7/11

G02B 5/20

C08F220/18

C08F220/22

C08F220/26

C08F230/08