

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-123378

(P2023-123378A)

(43)公開日 令和5年9月5日(2023.9.5)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	2 H 1 4 8
G 0 3 F 7/031(2006.01)	G 0 3 F 7/031	2 H 2 2 5
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20 1 0 1	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全25頁)

(21)出願番号 特願2023-19248(P2023-19248)	(71)出願人 503454506 東友ファインケム株式会社 DONGWOO FINE-CHEM C O., LTD. 大韓民國 5 4 6 3 1 全羅北道 益山市 薬村路 1 3 2 1 3 2, YAKCHON-RO, IK SAN-SI, JEOLLABUK- DO 5 4 6 3 1, REPUBLIC OF KOREA
(22)出願日 令和5年2月10日(2023.2.10)	(74)代理人 110001195 弁理士法人深見特許事務所
(31)優先権主張番号 10-2022-0024484	(72)発明者 尹 男 善 大韓民國 5 4 6 3 1 全羅北道益山市薬村 路 1 3 2
(32)優先日 令和4年2月24日(2022.2.24)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 韓国(KR)	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色感光性樹脂組成物、これを用いて製造されたカラーフィルタおよびこれを含む固体撮像素子または表示装置

(57)【要約】

【課題】パターンの直進性と表面粗さを改善しながら経時による粘度安定性も確保できるというメリットを有する着色感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】本発明は、(A)顔料分散液、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)光重合性化合物、(D)光重合開始剤、および(E)溶剤を含み、前記(A)顔料分散液は、体積平均粒径が15nm~60nmである顔料を含む着色感光性樹脂組成物、これを用いて製造されたカラーフィルタおよび前記カラーフィルタを含む固体撮像素子または表示装置に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(A) 顔料分散液、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 光重合性化合物、(D) 光重合開始剤、および(E) 溶剤を含む着色感光性樹脂組成物であって、

前記(A) 顔料分散液は、体積平均粒径が15 nm ~ 60 nmである顔料を含む、着色感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(A) 顔料分散液は、青色顔料またはバイオレット顔料を含むものである、請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記青色顔料は、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:6、およびC.I.ピグメントブルー60からなる群より選択される1種以上を含むことを特徴とする、請求項2に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記バイオレット顔料は、C.I.ピグメントバイオレット1、C.I.ピグメントバイオレット19、C.I.ピグメントバイオレット23、C.I.ピグメントバイオレット29、C.I.ピグメントバイオレット32、C.I.ピグメントバイオレット36、およびC.I.ピグメントバイオレット38からなる群より選択される1種以上を含むことを特徴とする、請求項2に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

着色感光性樹脂組成物の総重量を基準として、
顔料1 ~ 30重量%、
(B) アルカリ可溶性樹脂0.05 ~ 30重量%、
(C) 光重合性化合物1 ~ 30重量%、
(D) 光重合開始剤0.1 ~ 20重量%、および
(E) 溶剤10 ~ 60重量%を含むことを特徴とする、請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記(C) 光重合性化合物は、エチレンオキシド基を1 ~ 3個含むことを特徴とする、請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記(D) 光重合開始剤は、オキシム系およびトリアジン系からなるグループより選択される1種以上を含むことを特徴とする、請求項1に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を用いて製造されたカラーフィルタ。

【請求項 9】

請求項8に記載のカラーフィルタを含む固体撮像素子。

【請求項 10】

請求項8に記載のカラーフィルタを含む表示装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、着色感光性樹脂組成物、これを用いて製造されたカラーフィルタまたは固体撮像素子およびこれを含む装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

カラーフィルタは、固体撮像素子、液晶表示素子などに広く用いられるもので、その応用範囲が急速に広がっている。

10

20

30

40

50

【0003】

特に、固体撮像素子の場合、集積回路技術で作られた要素であって、光学的な画像を電気信号に変換させる作用をするものである。最近、固体撮像素子は、撮像管の代わりに用いられるICの1つで、小型化および軽量化、低消費電力、そして長寿命のメリットがあり、撮像管に比べて暗い所でも撮影可能で使用されている。

【0004】

近年は、CCD、CMOSなどの固体撮像素子に用いられるカラーフィルタが高画素化されて、固体撮像装置の画素も微細化されている。これによって、分光特性は維持しつつ膜厚を薄膜化することが要求されている。このような条件を満足させるために、着色感光性樹脂組成物を用いたカラーフィルタを形成する時、顔料の濃度を増加させなければなら
10
ない。しかし、青色感光性樹脂組成物の場合、青色およびバイオレット顔料分散組成物の平均粒径が60nm以上と大きく、顔料の含有量が高くてパターンの直進性が低下するというデメリットがあり、パターンの表面も粗くなってレンズを通して透過された光がカラーフィルタからフォトダイオードに入射される時、光透過率を減少させるという問題がある。顔料の体積平均粒径を15nm以下に低下させると、パターンの直進性低下問題とパターンの表面粗さが改善できるが、顔料分散液の分散安定性が低くなって粘度安定性が減少し、時間の経過とともに粘度が急激に変化するという問題がある。したがって、本発明では、青色およびバイオレット顔料を用いて体積平均粒径が15~60nmの範囲である顔料分散液を製造し、これを用いて着色感光性樹脂組成物を製造してパターンの直進性を
20
向上し、表面粗さを改善しながら粘度安定性も確保できる組成物を発明しようとする。

【0005】

また、韓国公開特許第10-2021-0063526号公報には、顔料分散液およびこれを含む着色感光性樹脂組成物が記載されており、有機ブラック顔料および有機レッド顔料の共分散液を含み、前記共分散液中の顔料粒子の平均粒径が100nm未満である、顔料分散液が記載されている。しかし、前記文献の顔料粒子の平均粒径は、70nmを超える例のみ記載されており、実際にこれをカラーフィルタを形成するための感光性組成物に適用する場合、大きい体積平均粒径によってパターン形成時にパターンの直進性が減少し、パターンの表面粗さ不良により固体撮像素子において光がカラーフィルタを経る時、光透過率の減少につながる問題が発生した。また、このような問題を克服すべく、顔料の体積平均粒径を15nm未満に大きく低下させると、粘度安定性が低下するという問題が
30
ある。そこで、本発明は、上記の問題を解決するために提示される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】韓国公開特許第10-2021-0063526号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで、従来の着色感光性樹脂組成物で製造されたパターンの直進性問題および表面粗さ不良問題を解決し、経時粘度安定性に優れた着色感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。
40

【0008】

また、本発明は、前記着色感光性樹脂組成物を用いて製造されたカラーフィルタおよび前記カラーフィルタを含む固体撮像素子または表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、(A)顔料分散液、(B)アルカリ可溶性樹脂、(C)光重合性化合物、(D)光重合開始剤、および(E)溶剤を含み、

前記(A)顔料分散液は、体積平均粒径が15nm~60nmである顔料を含む着色感光性樹脂組成物を提供する。

10

20

30

40

50

【0010】

また、本発明は、前記着色感光性樹脂組成物を用いて製造されたカラーフィルタを提供する。

【0011】

さらに、本発明は、前記カラーフィルタを含む固体撮像素子または表示装置を提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明は、体積平均粒径が15nm~60nmである顔料を含む顔料分散液を含むことにより、組成物の架橋された空間の間毎に微細な顔料が浸透してパターンの表面粗さが改善された着色感光性樹脂組成物を提供する。 10

【0013】

また、本発明の着色感光性樹脂組成物でパターンを形成する時、直進性に優れたパターンを形成可能な効果を提供する。

【0014】

さらに、本発明の着色感光性樹脂組成物で製造されたカラーフィルタを含み、高感度化された表示装置への適用が可能な効果を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明は、着色感光性樹脂組成物、これを用いて製造されたカラーフィルタおよび前記カラーフィルタを含む固体撮像素子および表示装置に関する。 20

【0016】

本発明は、着色感光性樹脂組成物の組成で顔料分散液が体積平均粒径15nm~60nmの顔料を含むことにより、パターンの直進性問題および表面粗さ不良問題を解決し、経時粘度安定性に優れた効果を有し、高感度化された装置への適用が可能である。

【0017】

以下、本発明を詳細に説明する。

<着色感光性樹脂組成物>

(A) 顔料分散液

前記(A)顔料分散液は、体積平均粒径が15nm~60nmである顔料を含む。上述した体積平均粒径範囲内の顔料が含まれる場合、光重合性化合物および可溶性アルカリ樹脂の架橋時、顔料が間毎にトラップできる好ましい大きさを有することができる。したがって、露光過程により光重合性化合物および着色感光性樹脂組成物が硬化する時、組成物の架橋された空間の間に微細な顔料が浸透して、パターン形成時、パターンの表面粗さが改善される効果を得ることができる。万一、顔料分散液の体積平均粒径が60nm超過の場合、硬化した光重合性化合物および着色感光性樹脂組成物の間に顔料の浸透が相対的に難しくなって、効果範囲の粒径に比べて表面粗さの改善効果が低下し、パターンの直進性も不良になる問題点が発生しうる。万一、顔料分散液の体積平均粒径が15nm未満の場合、顔料粒子の表面積が広がって顔料粒子同士でかたまるアグリゲーション(aggregation)現象が発生して粘度安定性に問題が生じる。 30 40

【0018】

前記顔料分散液は、青色顔料またはバイオレット顔料を含むことができる。

【0019】

本発明において使用可能な青色顔料は、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:6およびC.I.ピグメントブルー60などの青色顔料からなる群より選択される1種以上であってもよいし、その中でも、C.I.ピグメントブルー15:6が好ましい。

【0020】

本発明のバイオレット顔料は、C.I.ピグメントバイオレット1、C.I.ピグメン 50

トバイオレット19、C.I.ピグメントバイオレット23、C.I.ピグメントバイオレット29、C.I.ピグメントバイオレット32、C.I.ピグメントバイオレット36、およびC.I.ピグメントバイオレット38などのバイオレット色顔料；からなる群より選択される1種以上であってもよいし、その中でも、C.I.ピグメントバイオレット23が好ましい。

【0021】

本発明は、前記顔料のほか、必要に応じて通常使用される顔料を追加的にさらに含むことができる。

【0022】

前記顔料の含有量は、着色感光性樹脂組成物の総重量に対して、1～30重量%、好ましくは1～10重量%の範囲であってもよい。

【0023】

前記顔料は、その粒径が均一に分散した顔料分散液を使用することが好ましい。顔料の粒径を均一に分散させるための方法の一例として、顔料分散剤(a2)を含有させて分散処理する方法などが挙げられ、この方法によれば、顔料が溶液中に均一に分散した状態の顔料分散液を得ることができる。

【0024】

顔料分散剤(a2)

前記顔料分散剤(a2)は、顔料の脱凝集および安定性維持のために添加されるものであって、当該技術分野にて一般的に用いられるものを制限なく使用可能である。好ましくは、BMA(ブチルメタアクリレート)またはDMAEMA(N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート)を含むアクリレート系分散剤(以下、アクリル分散剤という)を含有するのが良い。この時、前記アクリル分散剤は、韓国公開特許第2004-0014311号で提示されたようなリビング制御方法により製造されたものを適用することが好ましいが、前記リビング制御方法により製造されたアクリレート系分散剤の市販品としては、DISPER BYK-2000、DISPER BYK-2001、DISPER BYK-2070、DISPER BYK-2150などが挙げられる。

【0025】

前記例示されたアクリル分散剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用可能である。前記顔料分散剤(a2)は、前記アクリル分散剤のほか、他の樹脂タイプの顔料分散剤を使用することもできる。前記他の樹脂タイプの顔料分散剤としては、公知の樹脂タイプの顔料分散剤、特に、ポリウレタン、ポリアクリレートに代表されるポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸の(部分的)アミン塩、ポリカルボン酸のアモニウム塩、ポリカルボン酸のアルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアミドホスフェート塩、ヒドロキシル基-含ポリカルボン酸のエステルおよびこれらの改質生成物、またはフリー(free)カルボキシル基を有するポリエステルとポリ(低級アルケレンイミン)との反応によって形成されたアミドまたはこれらの塩のような油質の分散剤；(メタ)アクリル酸-スチレンコポリマー、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリレートエステルコポリマー、スチレン-マレイン酸コポリマー、ポリビニルアルコールまたはポリビニルピロリドンのような水溶性樹脂または水溶性ポリマー化合物；ポリエステル；改質ポリアクリレート；エチレンオキシド/プロピレンオキシドの付加生成物およびホスフェートエステルなどが挙げられる。

【0026】

前記樹脂型分散剤の市販品としては、陽イオン系樹脂分散剤としては、例えば、BYK(ピック)ケミー社の商品名：DISPER BYK-160、DISPER BYK-161、DISPER BYK-162、DISPER BYK-163、DISPER BYK-164、DISPER BYK-166、DISPER BYK-171、DISPER BYK-182、DISPER BYK-184；BASF社の商品名：EFKA-44、EFKA-46、EFKA-47、EFKA-48、EFKA-4010、EFKA-4050、EFKA-4055、EFKA-4020、EFKA-4015、

10

20

30

40

50

EFKA - 4060、EFKA - 4300、EFKA - 4330、EFKA - 4400、EFKA - 4406、EFKA - 4510、EFKA - 4800；Lubrizol社の商品名：SOLSPERS - 24000、SOLSPERS - 32550、NBZ - 4204 / 10；川研ファインケミカル社の商品名：ヒノアクト（HINOACT）T - 6000、ヒノアクトT - 7000、ヒノアクトT - 8000；味の素社の商品名：アジスパ（AJISPUR）PB - 821、アジスパPB - 822、アジスパPB - 823；共栄社化学社の商品名：フローレン（FLORENE）DOPA - 17HF、フローレンDOPA - 15BHF、フローレンDOPA - 33、フローレンDOPA - 44などが挙げられる。前記アクリル分散剤のほか、他の樹脂タイプの顔料分散剤は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができ、アクリル分散剤と併用して使用してもよい。

10

【0027】

前記顔料分散剤（a2）の使用量は、使用される顔料（a1）の固形分100重量部に対して、5～60重量部、さらに好ましくは15～50重量部の範囲である。顔料分散剤（a2）の含有量が前記範囲を満足する場合、粘度、顔料の微粒化の面で有利であり得、分散後ゲル化などの問題が発生する可能性が低くなり得る。

【0028】

分散補助剤（a3）

分散補助剤（a3）とは、顔料を微細な粒子に分散させて再凝集を防止する役割をする製剤をいう。前記分散補助剤は、コントラスト比が高く、透過度に優れた着色層を構成するのに有効である。

20

【0029】

本発明において使用可能な分散補助剤としては、例えば、1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、1,5-ビス{[2-(ジエチルアミノ)エチル]アミノ}アントラ-9,10-キノ、1,8-ビス(ベンズアミド)アントラキノン、1,4-ビス{[2-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]アミノ}アントラ-9,10-キノ、1,4-ビス{[2-(ジメチルアミノ)エチル]アミノ}-5,8-ジヒドロキシアントラ-9,10-キノ、1,8-ジヒドロキシ-4-[4-(2-ヒドロキシエチル)アニリノ]-5-ニトロアントラ-9,10-キノ、1,4-ジヒドロキシアントラキノン、1,4-ビス(4-ブチルアニリノ)-5,8-ジヒドロキシアントラキノン、4'-(4-ヒドロキシ-1-アントラキノニルアミノ)-アセトアニリド、1,4-ビス[(2,6-ジエチル-4-メチルフェニル)アミノ]アントラキノン、1,4-ビス(ブチルアミノ)-9,10-アントラセンジオン、1,4-ビス(4-ブチルアニリノ)-5,8-ジヒドロキシアントラキノン、1,5-ビス[(3-メチルフェニル)アミノ]-9,10-アントラセンジオン、1,5-ジシクロヘキシルアミノアントラキノン、1,4-ビス(イソプロピルアミノ)アントラキノン、1,4-ビス(メチルアミノ)アントラキノン、1,4-ビス(2,6-ジエチル-4-メチルアニリノ)アントラキノン、2,2'-(9,10-ジオキソアントラセン-1,4-ジイルジイミノ)ビス(5-メチルスルホネート)、1-アニリノ-4-ヒドロキシアントラキノン、1-ヒドロキシ-4-[(4-メチルフェニル)アミノ]-9,10-アントラセンジオン、1,4-ビス(パラ-トリルアミノ)アントラキノン、1-アミノ-4-フェニルアミノアントラキノン、N-[4-[(4-ヒドロキシ-アントラキノ-1-ニル)アミノ]フェニル]アセトアミド、1-(メチルアミノ)-4-(4-メチルアニリノ)アントラセン-9,10-ジオンおよび1,4,5,8-テトラヒドロキシアントラキノンなどがある。

30

40

【0030】

前記分散補助剤のほか、必要に応じて、市販の分散補助剤を追加的に含むことができる。具体的には、Lubrizol社のSOLSPERSE - 5000、SOLSPERSE - 12000、SOLSPERSE - 22000、BYK社のBYK - SYNERGIST 2100、BYK - SYNERGIST 2105、バspf社のEFKA - 6745またはEFKA - 6750などが挙げられる。

50

【 0 0 3 1 】

前記分散補助剤は、着色剤中の顔料 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 3 0 重量部を含む。分散補助剤の含有量が前記範囲を満足する場合、顔料分散液の固有の色が変質したり、着色層の製造工程時、ハードベークによる変色の可能性が低くなり得る。

【 0 0 3 2 】

分散溶媒 (a 4)

前記分散溶媒 (a 4) は特に限定されず、当該分野にて用いられる各種有機溶媒を使用することができる。

【 0 0 3 3 】

具体的には、例えば、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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどのエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテルなどのジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、メトキシペンチルアセテートなどのアルキレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類、 γ -ブチロラクトンなどの環状エステル類などが挙げられる。好ましくは、アルキレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、3 - エトキシプロピオン酸エチルや、3 - メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類を使用することができ、さらに好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、3 - エトキシプロピオン酸エチルまたは3 - メトキシプロピオン酸メチルなどを使用することができる。

【 0 0 3 4 】

前記分散溶媒は、それぞれ単独または2種以上を混合して使用可能である。

【 0 0 3 5 】

前記分散溶媒は、顔料分散液の総重量に対して、6 0 ~ 9 0 重量%含まれ、好ましくは7 0 ~ 8 5 重量%含まれる。分散溶媒の含有量が前記範囲を満足する場合、顔料分散液の保存安定性が不良になる問題が発生する可能性が低くなり得る。

【 0 0 3 6 】

分散樹脂 (a 5)

前記分散樹脂 (a 5) は、(A) 顔料分散液の分散媒として作用するもので選択的に添加可能であり、分散剤 (a 2) の単独使用より分散樹脂 (a 5) を混合して使用すれば、さらに優れた顔料分散液の製造が可能である。分散樹脂の場合、分散媒として作用可能であれば制限なく使用可能であるが、顔料分散液で製造される着色感光性樹脂組成物の現像性を考慮して、アルカリ現像液に対して溶解性を有するために酸価があるものが好ましい。

【 0 0 3 7 】

ここで、酸価とは、アクリル系重合体 1 g を中和するのに必要な水酸化カリウムの量 (m g) として測定される値であり、通常、水酸化カリウム水溶液を用いて滴定することにより求められる。酸価のある分散樹脂の場合、カルボキシル基と不飽和結合を有する化合物 (b 1) 、前記化合物 (b 1) と共重合可能な不飽和結合を有する化合物 (b 2) を共重合して製造することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

カルボン酸基と不飽和結合を有する化合物 (b 1) の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸類；フマル酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸類；および前記ジカルボン酸の無水物； - カルボキシポリカプロラクトンモノ (メタ) アクリレートなどの両末端にカルボキシル基と水酸基を有するポリマーのモノ (メタ) アクリレート類などが挙げられ、アクリル酸、メタアクリル酸が好ましい。本発明において、(メタ) アクリレートとは、アクリレート、メタアクリレート、またはこれらの両方を指し示す。

【 0 0 3 9 】

前記化合物 (b 1) として例示した化合物は、それぞれ単独または2種以上を組み合わせ使用可能である。前記化合物 (b 1) と共重合可能な不飽和結合を有する化合物 (b 2) は、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 - メチルスチレン、p - クロロスチレン、o - メトキシスチレン、m - メトキシスチレン、p - メトキシスチレン、o - ビニルベンジルメチルエーテル、m - ビニルベンジルメチルエーテル、p - ビニルベンジルメチルエーテル、o - ビニルベンジルグリシジルエーテル、m - ビニルベンジルグリシジルエーテルまたはp - ビニルベンジルグリシジルエーテルなどの芳香族ビニル化合物；メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - プロピル (メタ) アクリレート、i - プロピル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、i - ブチル (メタ) アクリレート、s e c - ブチル (メタ) アクリレートまたはt - ブチル (メタ) アクリレートなどのアルキル (メタ) アクリレート類；シクロペンチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2 - メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2 , 6] デカン - 8 - イル (メタ) アクリレート、2 - ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレートまたはイソボルニル (メタ) アクリレートなどの脂環族 (メタ) アクリレート類；フェニル (メタ) アクリレートまたはベンジル (メタ) アクリレートなどのアリール (メタ) アクリレート類；2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートまたは2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートなどのヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート類；N - シクロヘキシルマレイミド、N - ベンジルマレイミド、N - フェニルマレイミド、N - o - ヒドロキシフェニルマレイミド、N - m - ヒドロキシフェニルマレイミド、N - p - ヒドロキシフェニルマレイミド、N - o - メチルフェニルマレイミド、N - m - メチルフェニルマレイミド、N - p - メチルフェニルマレイミド、N - o - メトキシフェニルマレイミド、N - m - メトキシフェニルマレイミド、N - p - メトキシフェニルマレイミドなどのN - 置換マレイミド系化合物；(メタ) アクリルアミド、N , N - ジメチル (メタ) アクリルアミドなどの不飽和アミド化合物；3 - (メタクリロイルオキシメチル) オキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - トリフルオロメチルオキセタン、3 - (メタクリロイルオキシメチル) - 2 - フェニルオキセタン、2 - (メタクリロイルオキシメチル) オキセタンまたは2 - (メタクリロイルオキシメチル) - 4 - トリフルオロメチルオキセタンなどの不飽和オキセタン化合物などが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 0 】

前記化合物 (b 2) として例示した化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用可能である。

【 0 0 4 1 】

前記分散樹脂は、着色剤中の顔料固形分100重量部に対して、5 ~ 70重量部、好ましくは10 ~ 60重量部含まれる。分散樹脂の含有量が前記範囲を満足する場合、分散樹脂によって粘度が高くなったり、微粒化された顔料分散液になる可能性が低くなり得る。

【 0 0 4 2 】

染料 (a 6)

(A) 顔料分散液に染料が選択的に含まれてもよいし、前記染料は、有機溶媒に対する溶解性を有するものであれば制限なく使用可能である。好ましくは、有機溶媒に対する溶

10

20

30

40

50

解性を有しかつ、アルカリ現像液に対する溶解性、耐熱性および耐溶媒性などの信頼性を確保できる染料を使用することが好ましい。前記染料としては、スルホン酸やカルボン酸などの酸性基を有する酸性染料、酸性染料と窒素含有化合物の塩、酸性染料のスルホンアミド体などこれら誘導体から選択されたものを使用することができ、その他にも、アゾ系、キサンテン系、フタロシアニン系の酸性染料およびこれら誘導体も選択可能である。

【0043】

好ましくは、前記染料は、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists 出板)内に染料に分類されている化合物や、染色ノート(色染社)に記載されている公知の染料が挙げられる。

10

【0044】

前記染料の具体例としては、

C. I. ソルベント染料として、

C. I. ソルベントイエロー4、14、15、21、23、24、38、62、63、68、82、94、98、99、177、162、163、167および189；

C. I. ソルベントレッド8、45、49、111、122、125、130、143、145、146、150、151、155、168、169、172、175、181、207、222、227、230、245および247；

C. I. ソルベントオレンジ2、7、11、15、26、56、77および86；

C. I. ソルベントバイオレット11、13、14、26、31、36、37、38、45、47、48、51、59、および60；

20

C. I. ソルベントブルー35、37、59および67；

C. I. ソルベントグリーン1、3、4、5、7、28、29、32、33、34および35などの染料などが挙げられる。

【0045】

また、C. I. アシッド染料として、

C. I. アシッドイエロー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および251；

30

C. I. アシッドレッド1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、33、34、35、37、40、42、44、50、51、52、57、66、73、76、80、87、88、91、92、94、97、103、106、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、160、172、176、182、183、195、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および426；

40

C. I. アシッドオレンジ6、7、8、10、12、26、50、51、52、56、62、63、64、74、75、94、95、107、108、169および173；

C. I. アシッドブルー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および340；

C. I. アシッドバイオレット6B、7、9、17、19および34；

50

C . I . アシッドグリーン 1、3、5、9、16、25、27、50、58、63、65、80、104、105、106 および 109 などの染料が挙げられる。

【0046】

さらに、C . I . ダイレクト染料として、

C . I . ダイレクトイエロー 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 および 141 ;

C . I . ダイレクトレッド 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 および 250 ;

C . I . ダイレクトオレンジ 26、34、39、41、46、50、52、56、57、61、64、65、68、70、96、97、106 および 107 ;

C . I . ダイレクトブルー 38、44、57、70、77、80、81、84、85、86、90、93、94、95、97、98、99、100、101、106、107、108、109、113、114、115、117、119、137、149、150、153、155、156、158、159、160、161、162、163、164、166、167、170、171、172、173、188、189、190、192、193、194、196、198、199、200、207、209、210、212、213、214、222、228、229、237、238、242、243、244、245、247、248、250、251、252、256、257、259、260、268、274、275 および 293 ;

C . I . ダイレクトバイオレット 47、52、54、59、60、65、66、79、80、81、82、84、89、90、93、95、96、103 および 104 ;

C . I . ダイレクトグリーン 25、27、31、32、34、37、63、65、66、67、68、69、72、77、79 および 82 などの染料が挙げられる。

【0047】

また、C . I . モーダント染料として、

C . I . モーダントイエロー 5、8、10、16、20、26、30、31、33、42、43、45、56、61、62 および 65 ;

C . I . モーダントレッド 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 および 95 ;

C . I . モーダントオレンジ 3、4、5、8、12、13、14、20、21、23、24、28、29、32、34、35、36、37、42、43、47 および 48 ;

C . I . モーダントブルー 1、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 および 84 ;

C . I . モーダントバイオレット 1、2、4、5、7、14、22、24、30、31、32、37、40、41、44、45、47、48、53 および 58 ;

C . I . モーダントグリーン 1、3、4、5、10、15、19、26、29、33、34、35、41、43 および 53 などの染料が挙げられる。

【0048】

C . I . ディスパースイエロー 51、54、76 ;

C . I . ディスパーズバイオレット 26、27 などのディスパーズ染料、

C . I . リアクティブイエロー 2、76、116 ;

C . I . リアクティブオレンジ 16 などの C . I . リアクティブ染料などが挙げられる。

【0049】

(B) アルカリ可溶性樹脂

前記 (B) アルカリ可溶性樹脂は、本発明の溶剤に溶解し、光または熱の作用に反応性を有しなければならない。また、前記着色剤に対する結着樹脂の機能をし、アルカリ性現像液に溶解可能なアクリル系共重合体であれば、その種類を特に制限なく使用可能である。

【 0 0 5 0 】

前記アルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基含有単量体および前記単量体と共重合可能な他の単量体との共重合体であってもよい。前記カルボキシル基含有単量体は、例えば、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸または不飽和トリカルボン酸などの分子中に 1 個以上のカルボキシル基を有する不飽和多価カルボン酸などの不飽和カルボン酸などであってもよい。前記不飽和モノカルボン酸は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロロアクリル酸および桂皮酸などであってもよい。前記不飽和ジカルボン酸は、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびメサコン酸などであってもよい。前記不飽和多価カルボン酸は、酸無水物であってもよいし、具体的には、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物およびシトラコン酸無水物などであってもよい。また、前記不飽和多価カルボン酸は、モノ (2 - メタクリロイルオキシアルキル) エステルであってもよいし、例えば、コハク酸モノ (2 - アクリロイルオキシエチル)、コハク酸モノ (2 - メタクリロイルオキシエチル)、フタル酸モノ (2 - アクリロイルオキシエチル) およびフタル酸モノ (2 - メタクリロイルオキシエチル) などであってもよい。また、前記不飽和多価カルボン酸は、両末端のジカルボキシ重合体のモノ (メタ) アクリレートであってもよいし、例えば、 α -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレートおよび α -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレートなどであってもよい。前記カルボキシル基含有単量体は、それぞれ 1 種または 2 種以上を混合して使用可能である。前記カルボキシル基含有単量体と共重合可能な他の単量体の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*p*-クロロスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-ビニルベンジルメチルエーテル、*m*-ビニルベンジルメチルエーテル、*p*-ビニルベンジルメチルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテルおよびインデンなどの芳香族ビニル化合物；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、*i*-プロピルアクリレート、*i*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*i*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールメタクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンタジエニルアクリレート、ジシクロペンタジエニルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノ

10

20

30

40

50

キシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルメタクリレート、グリセロールモノアクリレートおよびグリセロールモノメタクリレートなどの不飽和カルボン酸エステル類；2 - アミノエチルアクリレート、2 - アミノエチルメタクリレート、2 - ジメチルアミノエチルアクリレート、2 - ジメチルアミノエチルメタクリレート、2 - アミノプロピルアクリレート、2 - アミノプロピルメタクリレート、2 - ジメチルアミノプロピルアクリレート、2 - ジメチルアミノプロピルメタクリレート、3 - アミノプロピルアクリレート、3 - アミノプロピルメタクリレート、3 - ジメチルアミノプロピルアクリレートおよび3 - ジメチルアミノプロピルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類；グリシジルアクリレートおよびグリシジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルおよび安息香酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルおよびアリルグリシジルエーテルなどの不飽和エーテル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリルおよびシアン化ビニリデンなどのシアン化ビニル化合物；アクリルアミド、メタクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N - 2 - ヒドロキシエチルアクリルアミドおよびN - 2 - ヒドロキシエチルメタクリルアミドなどの不飽和アミド類；マレイミド、N - フェニルマレイミドおよびN - シクロヘキシルマレイミドなどの不飽和イミド類；1, 3 - ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレンなどの脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ - n - ブチルアクリレート、ポリ - n - ブチルメタクリレート、ポリシロキサンの重合体分子鎖の末端にモノアクリロイル基またはモノメタクリロイル基を有するマクロ単量体類などが挙げられる。前記単量体は、それぞれ1種または2種以上を混合して使用可能である。

【0051】

したがって、前記アルカリ可溶性樹脂は、例えば、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロ単量体共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ポリメチル(メタ)アクリレートマクロ単量体共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロ単量体共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリメチル(メタ)アクリレートマクロ単量体共重合体、(メタ)アクリル酸/2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリメチル(メタ)アクリレートマクロ単量体共重合体、(メタ)アクリル酸/2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリメチル(メタ)アクリレートマクロ単量体共重合体、(メタ)アクリル酸/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/N - フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸/コハク酸モノ(2 - アクリロイルオキシ)/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/N - フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸/コハク酸モノ(2 - アクリロイルオキシエチル)/スチレン/アリル(メタ)アクリレート/N - フェニルマレイミド共重合体および(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/N - フェニルマレイミド/スチレン/グリセロールモノ(メタ)アクリレート共重合体などであってもよい。前記(メタ)アクリレートは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。

【0052】

前記アルカリ可溶性樹脂のうち、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート共重合体および(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/スチレン共重合体が好ましく使用される。

【0053】

また、前記アルカリ可溶性樹脂は、テトラヒドロフランを溶出溶媒としたゲル透過クロマトグラフィー(GPC)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量は、5,000 ~

50,000でなければならず、好ましくは8,000~40,000であり、さらに好ましくは10,000~30,000である。前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が5,000~50,000の範囲に属すると、塗膜硬度が向上し、優れた残膜率を示し、未露光部の現像液に対する良好な溶解性と向上した解像度を示すことができる。さらに、酸価が50~150(mg KOH/g)であり、好ましくは60~140であり、さらに好ましくは80~130である。前記酸価の範囲内でアルカリ可溶性樹脂は現像液に対する溶解性が向上し、未露光部が容易に溶解および高感度化されて、現像時、露光部のパターンが残って残膜率を向上させることができる。

【0054】

前記アルカリ可溶性樹脂は、着色感光性樹脂組成物中の総重量に対して、0.05~30重量%含み、好ましくは1~10重量%であってもよい。前記範囲を満足した場合、残膜率低下および信頼性低下の問題が発生する可能性が低くなり、パターン形成が容易であり得る。

10

【0055】

(C)光重合性化合物

前記(C)光重合性化合物は、光の照射によって光重合開始剤から発生する活性ラジカル、酸などによって重合できる化合物であって、官能性基の個数によって1官能または2官能以上の重合性化合物であってもよい。

【0056】

前記単官能単量体の具体例としては、ノニルフェニルカルビトールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレートおよびN-ビニルピロリドンなどがあるが、これらに限定されるものではない。

20

【0057】

前記2官能以上の単量体の具体例としては、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのビス(アクリロイルオキシエチル)エーテル、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジメタアクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(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、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシレートネオペンチルグリコールジアクリレートまたはプロポキシレートネオペンチルグリコールジアクリレートなどがあり、3官能以上の単量体として、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トリ(メタ)アクリレート、エトキシレートトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシレートトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリルプロポキシレートトリアクリレートまたはイソシアヌレートトリアクリレートなどがあるが、これらに限定されるものではない。

30

【0058】

特に、本発明の光重合性化合物は、エチレンオキシド基を1~3個含むことが好ましい。これは、万一、エチレンオキシド基が4個以上含まれる場合、現像性が大きくなって膜削れの程度が増加して表面粗さが不良になりかねないからである。万一、エチレンオキシド基が含まれていなければ、現像性が急激に減少してパターン形成時に残渣が発生するという問題がある。これに対し、エチレンオキシド基が1~3個含まれる場合、親水性基として作用できる表面積が最も適切になるので、残渣問題が発生せず、現像液による膜削れの程度が、エチレンオキシド基が4個以上含まれた場合に比べて大きく減少して表面粗さが改善できる。

40

【0059】

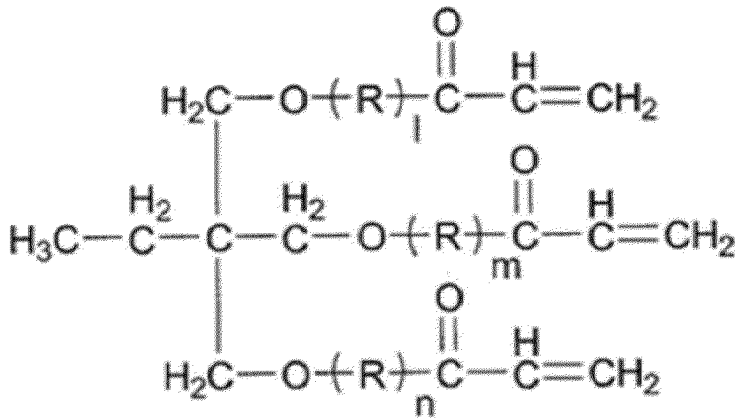
具体的には、下記化学式1のような構造の化合物が好ましく使用可能であり、特に、下

50

記化学式 1 の母核構造にエチレンオキシド基が 1 ~ 3 個含まれた構造が最も好ましい。

[化学式 1]

【 化 1 】



10

【 0 0 6 0 】

また、前記光重合性化合物は、着色感光性樹脂組成物の総重量に対して、1 ~ 30 重量% 含まれ、1 ~ 10 重量% 含まれることがより好ましい。前記光重合性化合物が前記のような範囲に含まれる場合、画素部の強度や平滑性が良好になり得る。

【 0 0 6 1 】

20

(D) 光重合開始剤

本発明における (D) 光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X 線などの放射線の露光によって、前記光重合性化合物の多官能性単量体の重合を開始できるラジカルを発生する化合物である。このような光重合開始剤は、代表的に、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、オキシムエステル系化合物およびチオキサントン系化合物などがある。本発明において、光重合開始剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用可能であり、オキシムエステル系またはトリアジン系化合物を 1 種以上使用することが好ましい。特に、固体撮像用フォトレジストの場合、テーパ角度が 90 度に近い形状のパターンを実現しなければならないので、下部と上部の硬化度が似ていなければならないので、このような効果を有するためには、表面硬化能力に優れたトリアジン系またはオキシムエステル系から選択される 1 種以上の光重合開始剤を含むことが好ましい。

30

【 0 0 6 2 】

前記アセトフェノン系化合物の具体例としては、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ベンジルジメチルケタール、2 - ヒドロキシ - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - メチルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパン - 1 - オン、2 - (4 - メチルベンジル) - 2 - (ジメチルアミノ) - 1 - (4 - モルホリノフェニル) ブタン - 1 - オンなどが挙げられる。

40

【 0 0 6 3 】

前記ベンゾフェノン系化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、O - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4 ' - メチルジフェニルスルフィド、3, 3', 4, 4' - テトラ (tert - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノンなどがある。

【 0 0 6 4 】

前記ピイミダゾール化合物の具体例としては、2, 2' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 3 - ジクロ

50

ロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(アルコキシフェニル)ピイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(トリアルコキシフェニル)ピイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 6 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ピイミダゾールまたは4, 4', 5, 5' 位のフェニル基がカルボアルコキシ基によって置換されているイミダゾール化合物などが挙げられる。

これらのうち、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 3 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルピイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 6 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ピイミダゾールが好ましく使用される。

10

【0065】

前記トリアジン系化合物の具体例としては、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシナフチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - ピペロニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシスチリル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - メチルフラン - 2 - イル)エテニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (フラン - 2 - イル)エテニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル)エテニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 -

20

【0066】

前記オキシムエステル系化合物としては、1, 2 - Octanedione、1 - [4 - (phenylthio)phenyl] - 1, 2 - (octanedione 2 - (O-benzoyloxime)、1 - [9 - Ethyl - 6 - (2-methylbenzoyl) - 9H-carbazol - 3 - yl]ethanone 1 - (O-acetyloxime) などがある。

【0067】

前記チオキサントン系化合物としては、例えば、2 - イソプロピルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントンなどがある。

30

【0068】

また、前記光重合開始剤(D)は、本発明の着色感光性樹脂組成物の感度を向上させるために、光重合開始補助剤(d1)をさらに含むことができる。本発明による着色感光性樹脂組成物は、光重合開始補助剤(d1)を含有することにより、感度がさらに高くなって生産性を向上させることができる。

【0069】

前記光重合開始補助剤(d1)は、例えば、アミン化合物、カルボン酸化合物、チオール基を有する有機硫黄化合物からなる群より選択される1種以上の化合物が好ましく使用できる。

40

【0070】

前記アミン化合物としては、芳香族アミン化合物を使用することが好ましく、具体的には、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどの脂肪族アミン化合物、4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - エチルヘキシル、安息香酸2 - ジメチルアミノエチル、N, N - ジメチルパラトルイジン、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(通称:ミヒラーケトン)、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどを使用することができる。

【0071】

50

前記カルボン酸化合物は、芳香族ヘテロ酢酸類であることが好ましく、具体的には、フェニルチオ酢酸、メチルフェニルチオ酢酸、エチルフェニルチオ酢酸、メチルエチルフェニルチオ酢酸、ジメチルフェニルチオ酢酸、メトキシフェニルチオ酢酸、ジメトキシフェニルチオ酢酸、クロロフェニルチオ酢酸、ジクロロフェニルチオ酢酸、N-フェニルグリシン、フェノキシ酢酸、ナフチルチオ酢酸、N-ナフチルグリシン、ナフトキシ酢酸などが挙げられる。

【0072】

前記チオール基を有する有機硫黄化合物の具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)などが挙げられる。

10

【0073】

前記(D)光重合開始剤は、本発明の着色感光性樹脂組成物の総重量を基準として、0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%含まれる。前記光重合開始剤が上述した範囲内であれば、着色感光性樹脂組成物が高感度化されて露光時間が短縮されるので、生産性が向上し、高い解像度を維持できるため、好ましい。また、上述した条件の組成物を用いて形成した画素部の強度と前記画素部の表面での平滑性が良好になり得る。

20

【0074】

また、前記光重合開始補助剤(d1)の場合、全体光重合開始剤中、10~100重量%、好ましくは20~100重量%を含むことができる。全体光重合開始剤中の光重合開始補助剤(d1)の含有量が前記範囲を満足する場合、染料に対する感度低下、現像工程中のパターンの短絡発生の可能性を低下させることができる。

【0075】

さらに、前記光重合開始補助剤(d1)をさらに使用する場合、前記光重合開始補助剤(d1)は、本発明の着色感光性樹脂組成物の固形分総重量を基準として、アルカリ可溶性樹脂(B)と光重合性化合物(C)の含有量に対して、0.1~40重量%、好ましくは1~30重量%含まれる。前記光重合開始補助剤(d1)の使用量が上述した0.1~40重量%の範囲内であれば、着色感光性樹脂組成物の感度がより高くなり、前記組成物を用いて形成されるカラーフィルタの生産性が向上する効果を提供する。

30

【0076】

(E) 溶剤

前記溶剤は、前記着色感光性樹脂組成物を溶解させるものであれば特に限定せず、特に、エーテル類、芳香族炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エステル類またはアミド類などが好ましい。具体的には、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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジプロピルエーテルおよびジプロピレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレンおよびメシチレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノンなどのケトン類；エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールおよびグリセリンなどのアルコール類；3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸

40

50

メチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、ブチルラクテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシ-1-ブチルアセテート、メトキシペンチルアセテート、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびγ-ブチロラクトンなどのエステル類などが挙げられる。前記溶剤は、例示した溶剤からなる群より選択される1種または2種以上を混合して使用可能である。また、塗布性および乾燥性の面で沸点が100~200でなければならず、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、エチルラクテート、ブチルラクテート、3-エトキシプロピオン酸エチルおよび3-メトキシプロピオン酸メチルが好ましい。

【0077】

前記溶剤は、着色感光性樹脂組成物の総重量に対して、10~60重量%含むことができ、好ましくは20~40重量%含むことができる。前記範囲でロールコーター、スピンコーター、スリットアンドスピンコーター、スリットコーター（またはダイコーター）およびインクジェットなどの塗布装置で塗布した時、良好な塗布性を示すことができる。

【0078】

添加剤（F）

本発明の着色感光性樹脂組成物は、前記成分のほか、本発明の目的を阻害しない範囲で、当業者の必要に応じて、充填剤、他の高分子化合物、硬化剤、密着促進剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤などの添加剤（F）を併用することも可能である。

【0079】

前記充填剤は、具体的には、ガラス、シリカ、アルミナなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0080】

前記他の高分子化合物は、具体的には、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂などの硬化性樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフルオロアルキルアクリレート、ポリエステル、ポリウレタンなどの熱可塑性樹脂などを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0081】

前記硬化剤は、深部硬化および機械的強度を高めるために使用され、具体的には、エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物、メラミン化合物、オキセタン化合物などを使用することができるが、これに限定されるものではない。前記エポキシ化合物は、具体的には、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールF系エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールF系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、その他の芳香族系エポキシ樹脂、脂環族系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系樹脂、グリシジルアミン系樹脂、またはこのようなエポキシ樹脂の臭素化誘導体、エポキシ樹脂およびその臭素化誘導体以外の脂肪族、脂環族または芳香族エポキシ化合物、ブタジエン（共）重合体エポキシ化合物、イソプレン（共）重合体エポキシ化合物、グリシジル（メタ）アクリレート（共）重合体、トリグリシジルイソシアヌレートなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。前記オキセタン化合物は、具体的には、カーボネートビスオキセタン、キシレンビスオキセタン、アジペートビスオキセタン、テレフタレートビスオキセタン、シクロヘキサジカルボン酸ビスオキセタンなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0082】

10

20

30

40

50

前記硬化剤は、硬化剤と共に、エポキシ化合物のエポキシ基、オキセタン化合物のオキセタン骨格を開環重合可能にする硬化補助化合物を併用することができる。前記硬化補助化合物は、具体的には、多価カルボン酸類、多価カルボン酸無水物類、酸発生剤などを使用することができる。前記カルボン酸無水物類は、エポキシ樹脂硬化剤として市販のものをを用いることができる。市販の前記エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、商品名（アデカハードナーEH-700）（アデカ工業（株）製造）、商品名（リカシッドHH）（新日本理化（株）製造）、商品名（MH-700）（新日本理化（株）製造）などが挙げられる。

【0083】

前記例示した硬化剤および硬化補助化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上混合して用いることができる。 10

【0084】

前記密着促進剤は、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（2-アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリメトキシシランおよび3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランからなる群より選択された単独、またはこれらの混合物を使用することができる。 20

【0085】

前記密着促進剤は、組成物の固形分に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~2重量部含まれる。

【0086】

前記紫外線吸収剤は、具体的には、2-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノンなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0087】

前記凝集防止剤は、具体的には、ポリアクリル酸ナトリウムなどを使用することができるが、これに限定されるものではない。 30

【0088】

<カラーフィルタ、固体撮像用素子および表示装置>

本発明は、前記着色感光性樹脂組成物で製造されるカラーフィルタとこれを含む固体撮像用素子および表示装置を提供する。前記着色感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、光硬化および現像してパターンを形成することができる。

【0089】

まず、前記着色感光性樹脂組成物を基板または感光性樹脂組成物の固形分からなる層上に塗布した後、加熱乾燥して溶剤などの揮発成分を除去して平滑な塗膜を得る。 40

【0090】

塗布方法としては、スピンコート、流延塗布法、ロール塗布法、スリットアンドスピンコートまたはスリットコート法などによって実施できる。塗布後、加熱乾燥（プリベーク）、または減圧乾燥後に加熱して溶剤などの揮発成分を揮発させる。加熱温度は、70~200であり、好ましくは80~130である。加熱乾燥後の塗膜厚さは、0.5~8μm程度である。前記塗膜に、目的とするパターンを形成するために、マスクを介して紫外線を照射する。この時、露光部全体に均一に平行光線が照射されなければならない。マスクと基板との正確な位置合わせができるように、マスクアライナまたはステップなどの装置を用いることが好ましい。紫外線を照射すれば、紫外線が照射された部位の硬化が行われる。前記紫外線としては、g線（波長：436nm）、h線、KrF（248nm） 50

およびi線(波長:365nm)などを使用することができる。紫外線の照射量は、必要に応じて適宜選択可能であり、本発明ではこれを限定しない。硬化の終わった塗膜を現像液に接触させて非露光部を溶解させて現像すれば、目的とするパターン形状を有する硬化物を得ることができる。

【0091】

また、本発明は、前記カラーフィルタを含む固体撮像素子または表示装置を提供する。

【実施例】

【0092】

以下、本発明の理解のために好ましい実施例、比較例および実験例を提示するが、このような実施例、比較例および実験例は本発明を例示するものに過ぎず、添付した特許請求の範囲を制限するわけではなく、本発明の範疇および技術思想の範囲内で実施例、比較例および実験例に対する多様な変更および修正が可能であることは当業者にとって明らかであり、このような変形および修正が添付した特許請求の範囲に属することも当然である。

10

【0093】

製造例

製造例1. 顔料分散液1-1

顔料としてC.I.ピグメントブルー15:6(Grade I)10重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK-2001(BYK社製)5.0重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85.0重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1-1を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1~6重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS-Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

20

【0094】

製造例2. 顔料分散液1-2

顔料としてC.I.ピグメントブルー15:6(Grade II)10.0重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK-2001(BYK社製)5.0重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85.0重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1-2を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1~6重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS-Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

30

【0095】

製造例3. 顔料分散液1-3

顔料としてC.I.ピグメントブルー15:6(Grade III)10.0重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK-2001(BYK社製)5.0重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85.0重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1-3を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1~6重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS-Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

40

【0096】

製造例4. 顔料分散液1-4

顔料としてC.I.ピグメントブルー15:6(Grade IV)10.0重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK-2001(BYK社製)5.0重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85.0重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1-4を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1~6重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS-Z2を用いて測定した。

50

これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

【0097】

製造例 5 . 顔料分散液 1 - 5

顔料としてC . I . ピグメントブルー 15 : 6 (Grade V) 10 . 0 重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK - 2001 (BYK社製) 5 . 0 重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85 . 0 重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1 - 5を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1 ~ 6 重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS - Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

10

【0098】

製造例 6 . 顔料分散液 1 - 6

顔料としてC . I . ピグメントブルー 15 : 6 (Grade VI) 12 . 0 重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK - 2001 (BYK社製) 5 . 0 重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85 . 0 重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1 - 6を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1 ~ 6 重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS - Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

20

【0099】

製造例 7 . 顔料分散液 1 - 7

顔料としてC . I . ピグメントブルー 15 : 6 (Grade VII) 12 . 0 重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK - 2001 (BYK社製) 5 . 0 重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85 . 0 重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1 - 7を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1 ~ 6 重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS - Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

30

【0100】

製造例 8 . 顔料分散液 1 - 8

顔料としてC . I . ピグメントブルー 15 : 6 (Grade VIII) 12 . 0 重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK - 2001 (BYK社製) 5 . 0 重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85 . 0 重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1 - 8を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1 ~ 6 重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS - Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

40

【0101】

製造例 9 . 顔料分散液 1 - 9

顔料としてC . I . ピグメントブルー 15 : 6 (Grade IX) 12 . 0 重量部、顔料分散剤としてDISPERBYK - 2001 (BYK社製) 5 . 0 重量部、および溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート85 . 0 重量部を、ビーズミルによって12時間混合および分散して、顔料分散液1 - 9を製造した。また、色材の粒径は、顔料の濃度が1 ~ 6 重量%の範囲となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで希釈させた後、大塚電子(株)社製品ELS - Z2を用いて測定した。これによって得られた体積粒径分布により、体積平均粒度値を測定して下記表に記した。

【0102】

50

【表 1】

顔料分散液	1-1)	1-2)	1-3)	1-4)	1-5)	1-6)	1-7)	1-8)	1-9)
C.I.ピグメント ブルー15:6の 粒度	19nm	30nm	34nm	40nm	53nm	11nm	66nm	89nm	100nm

【0103】

合成例

10

合成例 1 . アルカリ可溶性樹脂 2 - 1

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 120 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル 80 重量部、AIBN 2 重量部、アクリル酸 13.0 重量部、ベンジルメタクリレート 10 重量部、4 - メチルスチレン 57.0 重量部、メチルメタクリレート 20 重量部および n - ドデカンチオール 3 重量部を投入し、窒素置換した。その後、攪拌し、反応液の温度を 110 に上昇させ、6 時間反応した。このように合成されたアルカリ可溶性樹脂の固形分酸価は 95.8 mg KOH / g であり、GPC で測定した重量平均分子量 (Mw) は約 14,200 であった。

【0104】

20

実施例 1 ~ 5 および比較例 1 ~ 6

固体撮像素子用着色感光性樹脂組成物の製造

下記表 2 に記載の組成および含有量 (単位 : 重量部) で着色感光性樹脂組成物を製造した。

【0105】

30

40

50

【表 2】

組成(重量%)		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	参考例	参考例
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	1	2
顔料分散液	1-1	50	-	-	-	-	-	-				
	1-2	-	50	-	-	-	-	-				
	1-3	-	-	50	-	-	-	-			50	50
	1-4	-	-	-	50	-	-	-				
	1-5	-	-	-	-	50	-	-				
	1-6	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-
	1-7	-	-	-	-	-		50				
	1-8	-	-	-	-	-			50			
	1-9	-	-	-	-	-				50		
アルカリ可溶性樹脂	2-1	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
光重合性化合物	3-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.2	-
	3-2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	-	-
	3-3											6.2
光重合開始剤	4-1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
添加剤	5-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶媒	6-1	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34

10

20

【0106】

- 1 - 1 ~ 1 - 9 : 製造例 1 - 1 ~ 1 - 9 による顔料分散液
- 2 - 1 : 合成例 1 によるアルカリ可溶性樹脂
- 3 - 1 : A - T M P T (新中村社製)
- 3 - 2 : A - T M P T - 3 E O (新中村社製)
- 3 - 3 : A - T M P T - 9 E O (新中村社製)
- 4 - 1 : O X E - 0 1 (B A S F 社製)
- 5 - 1 : S H - 8 4 0 0 (韓国ダウコーニング (株))
- 6 - 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (K H N E O C H E M C O . L T D .)

30

【0107】

実験例 1 . パターンの直進性および残渣評価

23 のクリーンルームで、ガラス基板 (製造会社 : コーニング社、商品名 : N o . 1 7 3 7 、厚さ : 0 . 7 m m) の表面上に、実施例、比較例および参考例の着色感光性樹脂組成物をスピンコーティング法によって塗布した。その後、加熱板上に置き、100 の温度で3分間維持して薄膜を形成させた。形成された着色感光性樹脂層を23 に冷却させた後、フォトマスクを用いて選択的に i 線 (波長 3 6 5 n m) で露光した。この時、i 線の光源としては超高圧水銀ランプを用い、照射光量は 1 5 0 m J / c m ² とした。フォトマスクとしては、ライン幅 1 μ m 、 2 μ m 、 3 μ m 、 4 μ m 、 5 μ m 、 6 μ m 、 7 μ m 、 8 μ m 、 9 μ m 、 1 0 μ m 、 2 0 μ m 、 3 0 μ m 、 4 0 μ m 、 5 0 μ m および 1 0 0 μ m を有するラインおよびドット (d o t) の形態で色画素を形成するためのフォトマスクを用いた。次いで、前記選択的に露光した着色感光性樹脂層を、現像液の水酸化テトラメチルアンモニウム 0 . 0 4 重量 % を含む水溶液に 23 で浸漬して現像した。その後、純

40

50

水で洗浄した後、220 で90秒間ポストベークして着色パターンを形成した。得られた着色パターンの厚さは0.8 μm、最小ライン幅（解像度）は1 μmであった。得られた着色パターンの直線性および残渣をそれぞれ観察して下記の基準で評価した。

【0108】

< パターンの直進性および残渣評価基準 >

- 1：激しい不良
- 2：不良
- 3：普通
- 4：良好
- 5：非常に良好

10

【0109】

実験例2．表面粗さ評価

23 のクリーンルームで、ガラス基板（製造会社：コーニング社、商品名：No. 1737、厚さ：0.7 mm）の表面上に、実施例、比較例および参考例の着色感光性樹脂組成物をスピンコーティング法によって塗布した。その後、加熱板上に置き、100 の温度で3分間維持して薄膜を形成させた。形成された着色感光性樹脂層を23 に冷却させた後、フォトマスクを用いて選択的にi線（波長365 nm）で全面露光した。この時、i線の光源としては超高圧水銀ランプを用い、照射光量は150 mJ/cm²とした。次いで、前記選択的に露光した着色感光性樹脂層を、現像液の水酸化テトラメチルアンモニウム0.04重量%を含む水溶液に23 で浸漬して現像した。その後、これを原子力電子顕微鏡（製造会社：Park system、モデル名：NX10）、非接触モードを用いて平均粗さ（Ra - Average Roughness）値を求めた。これによる平均粗さ値を用いて下記の基準で評価した。

20

【0110】

< 表面粗さ評価基準 - Ra 値 >

- 40 pm未満：
- 40 pm以上50 pm未満：
- 50 pm以上：x

【0111】

実験例3．経時粘度評価

実施例、比較例および参考例の着色感光性樹脂組成物の製造直後の25 での粘度と10 の恒温条件で5ヶ月間保存した後の粘度を、E型粘度計（Brookfield社、モデル名：LVDV3T）を用いて回転数50 rpmで測定した。着色組成物の製造当日の粘度を初期粘度（V1：cP）と恒温条件で5ヶ月間保存した後の粘度（V2：cP）として、分散安定性を下記の基準で評価した。

30

【0112】

< 経時粘度評価基準 - 粘度の安定性 >

- (V2 - V1) × 100% < V1 × 0.1 × 100%：
- V1 × 0.1 × 100% < (V2 - V1) × 100% < V1 × 0.13 × 100%：
- (V2 - V1) × 100% > V1 × 0.13 × 100%：x

40

【0113】

50

【表 3】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	参考例 1	参考例 2
表面粗さの 改善	○	○	○	○	○	×	×	×	×	○	△
パターンの 直進性の 改善	5	5	5	5	4	2	2	1	1	4	3
経時 粘度	△	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
残渣	5	5	5	5	5	2	2	2	2	3	5

10

【0114】

本発明では、青色およびバイオレット顔料を用いて体積平均粒径が15～60nmの範囲である顔料分散液を製造し、これを用いて着色感光性樹脂組成物を製造した。本実験例を通して、体積平均粒径が15～60nmの範囲である顔料分散液を含んで製造された着色感光性樹脂組成物の表面粗さの改善効果、パターンの直進性の改善程度および経時粘度安定性を確認した。

20

【0115】

実施例1～5のように、体積平均粒径が15～60nmの範囲である顔料分散液を用いて着色感光性樹脂組成物を製造する場合、表面粗さおよびパターンの直進性の改善効果がすべて優れており、経時粘度安定性も適切に維持されることを確認することができる。これに対し、比較例1のように体積平均粒径が好ましい範囲より小さい場合、顔料粒子同士でかたまるアグリゲーション(aggregation)現象によって経時粘度安定性が不良になることを確認することができる。これに対し、比較例2～4のように体積平均粒径が好ましい範囲より大きい場合、経時粘度安定性は好ましく維持されるが、顔料粒子が組成物の間に浸透できず、表面粗さの改善効果が著しく低下することを確認することができる。

30

【0116】

また、本発明は、エチレンオキシド基が1～3個付加された光重合性化合物を使用する時、残渣問題が発生せず、表面粗さの改善効果を極大化することができるが、参考例1および2のように、本願の範囲を逸脱した範囲のエチレンオキシド基が含まれた光重合性化合物を用いて着色感光性樹脂組成物を製造する場合、表面粗さ問題および残渣問題の改善効果が低下することを確認することができる。

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 林 ヤン 均

大韓民國 5 4 6 3 1 全羅北道益山市藥村路 1 3 2

F ターム(参考) 2H148 BE03 BE13 BE15 BE22 BG01 BG11 BH16 BH17

2H225 AC33 AC63 AD06 AM12P AM22P AM23P AM32P AN39P AN94P BA16P

BA33P BA35P CA17 CB06 CC01 CC13