

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5523655号
(P5523655)

(45) 発行日 平成26年6月18日(2014.6.18)

(24) 登録日 平成26年4月18日(2014.4.18)

(51) Int. Cl.		F I	
C09D	17/00 (2006.01)	C09D	17/00
G03F	7/033 (2006.01)	G03F	7/033
G03F	7/038 (2006.01)	G03F	7/038 501
G03F	7/004 (2006.01)	G03F	7/004 505
G02B	5/20 (2006.01)	G02B	5/20 101

請求項の数 6 (全 109 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-44675 (P2007-44675)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成19年2月23日(2007.2.23)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(65) 公開番号	特開2008-208184 (P2008-208184A)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(43) 公開日	平成20年9月11日(2008.9.11)	(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
審査請求日	平成21年9月7日(2009.9.7)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	相澤 妙子 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

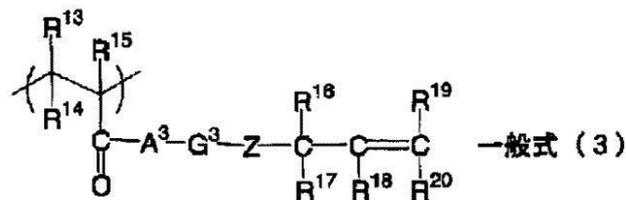
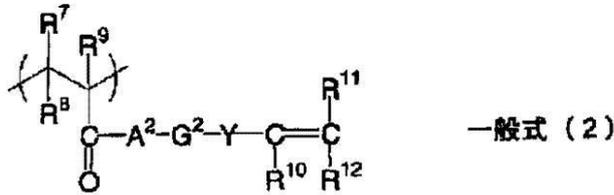
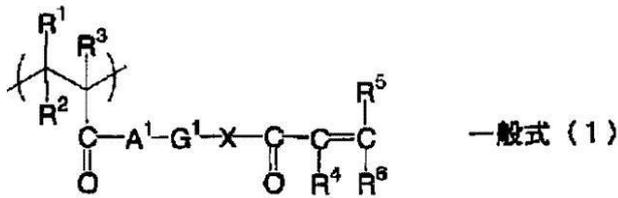
(54) 【発明の名称】 顔料分散組成物、硬化性組成物、並びにカラーフィルタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、(A) 酸価が 140 mg KOH/g 以上 700 mg KOH/g 以下の樹脂、(B) 酸価が 100 mg KOH/g 未満でかつ不飽和当量が 600 未満であって、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する分散樹脂、(C) 組成物全固形分に対する含有量が 40 質量\% 以上 95 質量\% 以下の顔料、および(D) 溶剤を含有する顔料分散組成物。

【化1】



〔式中、 A^1 、 A^2 、及び A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{21})-$ を表し、 R^{21} はアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、及び G^3 は、それぞれ独立にアルキレン基を表す。 X 及び Z は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表し、 R^{22} はアルキル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、フェニレン基、又は $-N(R^{23})-$ を表し、 R^{23} はアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 R^{13} 、及び R^{14} は水素原子を表し、 R^3 、 R^9 、及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、又は1価の有機基を表す。〕

【請求項2】

前記(B)分散樹脂は、前記一般式(1)で表される構造単位を有する請求項1に記載の顔料分散組成物。

【請求項3】

請求項1又は請求項2に記載の顔料分散組成物および(E)光重合開始剤を含有する硬化性組成物。

【請求項4】

(F)光重合性化合物を更に含有することを特徴とする請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

支持体上に請求項3又は請求項4に記載の硬化性組成物により形成された着色パターンを有するカラーフィルタ。

【請求項6】

支持体上に、請求項3又は請求項4に記載の硬化性組成物を塗布して着色層を形成する着色層形成工程と、

前記着色層をマスクを介してパターン様に露光する露光工程と、

露光後の前記着色層を現像して着色パターンを形成する現像工程と、を含むカラーフィルタの製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カラーフィルタ、カラープルーフ等の画像材料や、インクや塗料などの光硬化性材料を構成するのに利用することができる顔料分散組成物、並びに液晶表示素子（LCD）や固体撮像素子（CCD、CMOSなど）等に用いられるカラーフィルタなど着色領域の形成に好適な硬化性組成物、該硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、顔料は、鮮明な色調と高い着色力とを示し、多くの分野で広く使用されている。これらの顔料の中でも、実用上重要なものは一般に微細な粒子のものが多く、該顔料の凝集を防ぎ微細化することによって、鮮明な色調と高い着色力とを得ている。しかし、顔料をより微細化していくと、その表面積が増加するために凝集が促進され、該顔料の分散液は高粘度を示すことが多い。このため、この顔料分散液を工業的規模で調製した場合、顔料分散液の分散機からの取り出しが困難となったり、パイプラインによる輸送ができなくなったり、さらには貯蔵中にゲル化して使用不能となる、等の問題がある。

【0003】

そこで、従来は、流動性、分散性等に優れた顔料分散液あるいは着色感光性組成物を得るため、種々の分散剤を使用することが知られている。この分散剤は、ポリマー系分散剤と低分子化合物分散剤とに大別される。

ポリマー系分散剤としては、ポリアクリル酸塩、マレイン酸ナトリウムオレフィン共重合体、末端カルボキシ基含有ポリエステル（例えば、特許文献1参照）、テトラキス（2-ヒドロキシアルキル）エチレンジアミンを出発物質とする酸性基及び/又は塩基性基を有するポリエステル（例えば、特許文献2参照）、マクロモノマー（末端にエチレン性不飽和基を有するオリゴマー）、水酸基を有するモノマー、カルボキシ基含有モノマー及びこれら以外のモノマーの4種からなる共重合体（例えば、特許文献3参照）等が知られている。

また、低分子化合物分散剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルジアミン、アルカノールアミン誘導体等が知られており（例えば、特許文献4参照）、また、顔料母核を導入した分散剤の例がある（例えば、特許文献5～6参照）。

【0004】

ところで、顔料を含有する着色感光性組成物は、固体撮像素子や液晶ディスプレイ等に用いるカラーフィルタの材料等として有用であり、該着色感光性組成物を用いてカラーフィルタを製造する場合、品質、製造安定性等の点で優れる顔料分散法が広く採用されている。

【0005】

中でも、顔料を用いたカラーフィルタを液晶ディスプレイ用のカラーフィルタとして用いる場合、コントラスト向上のため、使用する着色剤（有機顔料等）の粒子サイズとしてより微小なものが求められている（例えば、特許文献7参照）。これは、顔料による光の散乱、複屈折等で偏光軸が回転してしまうとの要因によるものである。顔料の微細化が充分でない場合には、顔料によって光が散乱し、吸収され、光透過率が低下してしまうため、コントラストが低くなってしまい、更には露光によりパターン化する際の硬化感度が低下する（例えば、非特許文献1参照）。このため、顔料を分散して含有する着色感光性組成物においては、顔料を高度に微細化した状態で分散させることが必要とされる。

【0006】

上記のように顔料を微細化すると、顔料の表面積は増加するため、微細化した顔料の使用は、硬化性組成物における顔料分散のために必要な分散剤の添加量を増加させる傾向にある。また、カラーフィルタ用途の硬化性組成物では、色純度向上のため、固形分中に占

10

20

30

40

50

める着色剤（有機顔料）の含有率としてより高いものが求められている。ところが、硬化性組成物において分散剤や着色剤を高濃度に含有させると、硬化性組成物に占める光重合開始剤及び光重合性モノマーの含有率が相対的に減少してしまうことから、硬化性組成物に露光時間短縮による歩留まり向上のために低エネルギーでの硬化性が望まれる一方で、露光部の硬化性が得られにくいとの問題がある。

【0007】

また、固体撮像素子用カラーフィルタ用途の硬化性組成物においても、低エネルギーでの硬化が望まれている。固体撮像素子用カラーフィルタについては、高集光性及び光色分離性による画質向上のため、着色パターンの薄膜化が進んでおり、これに伴って組成物中の顔料濃度が向上する傾向にある。

10

さらに、顔料系カラーフィルタでは、顔料が比較的粗大な粒子であることに起因して色ムラが生じやすいため、この色ムラ低減のための顔料微細化に伴って、硬化性組成物における顔料分散剤の含有率が増加する傾向がある。したがって、硬化性が得られにくいとの問題がある。

【0008】

また、形成された着色パターンにおける色ムラ等の問題に対応するため、着色剤として顔料の代わりに有機溶剤可溶性の染料を用いる技術が提案されている（例えば、特許文献8参照）。このような染料系のカラーフィルタにおいては、染料濃度の増加に伴ない、染料由来の重合禁止効果や、染料析出などの経時安定性の低下の問題も顕著になっている。

20

【0009】

これらの問題に対し、従来から、主に成膜性や現像性を付与するために導入する樹脂に重合性を付与し、感度を向上させる検討がなされている（例えば、特許文献7～8参照）。この他にも、種々の技術が提案されている（非特許文献2～3参照）。

【特許文献1】特公昭54-34009号公報

【特許文献2】特開平2-245231号公報

【特許文献3】特開平8-259876号公報

【特許文献4】米国特許第3536510号明細書

【特許文献5】特公平5-72943号公報

【特許文献6】特開平8-48890号公報

【特許文献7】特開2000-321763号公報

30

【特許文献8】特開2003-029018号公報

【非特許文献1】512色表示10.4"サイズ TFT-LCD用カラーフィルタ、植木、小関、福永、山中、第7回色彩光学コンファレンス（1990年）

【非特許文献2】カラーフィルタ最新技術動向（85～87項、情報機構出版）

【非特許文献3】最先端カラーフィルタのプロセス技術とケミカルズ（129～150項、シーエムシー出版）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、上記のような樹脂によっても、未だ満足できる光感度が得られていない。そのため、硬化部の膜減りや、硬化部の微細顔料が現像液中に拡散することに伴う色濃度の低下（色抜け）などの課題が依然として解消されていないのが実状である。

40

【0011】

露光感度が不十分なため、基板界面付近など、硬化性組成物を用いた膜の深部では硬化が不十分であり、したがって基板との密着性が悪い、パターン形状が逆テーパ型となる等の課題もある。さらに、複数の色パターンを有するカラーフィルタ等の用途においては、1色目のパターンを形成した後に2色目のパターンを形成するための塗布液を塗布すると、1色目の顔料が2色目の塗布液中に拡散してしまい、色濃度が低下（色抜け）する等の課題も解消されていない。

【0012】

50

さらに、上記のような樹脂は、合成経路が複雑であること、合成のバリエーションが少ないこと等も課題となっていた。

【0013】

本発明は、上記の従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。すなわち、

本発明は、顔料の凝集を抑え顔料の微細分散性に優れ、保存安定性にも優れ、着色力の高い顔料分散組成物を提供することを目的とする。また、

本発明は、光感度が高く、保存安定性、着色力、及び支持体密着性に優れており、硬化部の膜減り及び色濃度の低下（色抜け）が抑えられ、現像性が良好で現像残渣が少なく断面がテーパ状ないし矩形状の着色パターン形成が可能な着色硬化性組成物を提供することを目的とする。さらに、

本発明は、支持体密着性に優れ、断面がテーパ状ないし矩形状の着色パターンを備えたカラーフィルタ及び該カラーフィルタの生産性に優れたカラーフィルタの製造方法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】

【0014】

本発明は、顔料の分散時に高酸価の樹脂と不飽和当量の小さな樹脂の双方の併用は、合成の容易さの点で利点があるほか、分散された顔料の分散性、硬化性組成物を調製した際の現像性や分散安定性、感度等の複数の性能を同時に満足するうえで有効であるとの知見を得、かかる知見に基づいて達成されたものである。

但し、このような特性の要因については明確ではないが、以下のように推定される。

【0015】

即ち、本発明の顔料分散組成物は、現像性や溶剤溶解性を付与する（A）高酸価樹脂と共に、該高酸価樹脂との相溶性が良い別の樹脂として、不飽和二重結合を有する樹脂を併用することにより、これまで問題とされてきた「分散樹脂の酸基が複数の顔料粒子を橋掛けすることで促進される顔料凝集」が立体的に阻害されることで、顔料が効率良く分散され、これが架橋反応により顔料を包含して硬化するので、顔料が現像液や塗布液中に拡散するのが抑制される。前記不飽和二重結合を有する樹脂である（B）不飽和当量600未満の樹脂は、不飽和結合密度が高いため、膜形成した際の膜中の二重結合量が大きくなり、露光感度を大幅に向上させることができ、基板界面付近など、本発明の硬化性組成物を支持体上に設けて膜形成した際の膜の深部でも硬化が良好になり、支持体密着性に優れ、パターン形状が逆テーパ型となるのを抑制できる。さらに、樹脂（B）により顔料の凝集が抑制されるので、非硬化の未露光部では現像液浸透が速やかに進行すること、及び高酸価樹脂（A）は酸価が高く現像液の浸透を促進し、かつ樹脂（B）及び顔料（C）の現像液への拡散が促進されることにより、結果的に未露光部の除去性が向上し、硬化された露光部では十分な硬化性が得られ、現像液等の影響が抑制される。

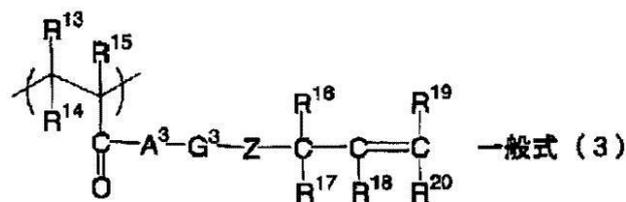
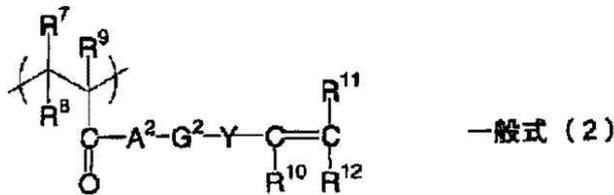
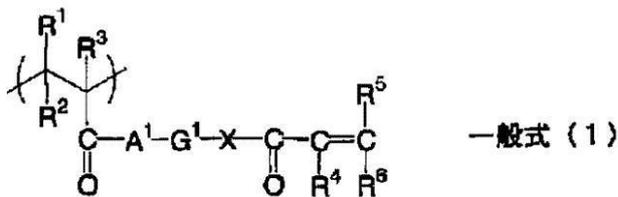
以上により、本発明の硬化性組成物を用いたパターン形成では、露光部における優れた硬化性と未露光部における優れた除去性とが両立され、所望の断面形状を与える良好なパターンが形成できるものと考えられる。また、基板界面付近など、本発明の硬化性組成物を支持体上に設けて膜形成した際の膜の深部でも硬化が良好になり、支持体密着性に優れ、パターン形状が逆テーパ型となるのを抑制できる。

【0016】

前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > 少なくとも、（A）酸価が 140 mg KOH / g 以上 700 mg KOH / g 以下の樹脂、（B）酸価が 100 mg KOH / g 未満かつ不飽和当量が 600 未満であって、下記一般式（1）～（3）のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する分散樹脂、（C）組成物全固形分に対する含有量が 40 質量\% 以上 95 質量\% 以下の顔料、および（D）溶剤を含有する顔料分散組成物である。

【化 1】



10

20

前記一般式 (1) ~ (3) において、 A^1 、 A^2 、及び A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{21})-$ を表し、 R^{21} はアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、及び G^3 は、それぞれ独立にアルキレン基を表す。 X 及び Z は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表し、 R^{22} はアルキル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、フェニレン基、又は $-N(R^{23})-$ を表し、 R^{23} はアルキル基を表す。 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 R^{13} 、及び R^{14} は水素原子を表し、 R^3 、 R^9 、及び R^{15} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、及び R^{20} は、それぞれ独立に、水素原子、又は 1 価の有機基を表す。

30

< 2 > 前記 (B) 分散樹脂は、前記一般式 (1) で表される構造単位を有する前記 < 1 > に記載の顔料分散組成物である。

< 3 > 前記 < 1 > 又は < 2 > に記載の顔料分散組成物および (E) 光重合開始剤を含有する硬化性組成物である。

< 4 > (F) 光重合性化合物を更に含有することを特徴とする前記 < 3 > に記載の硬化性組成物である。

< 5 > 支持体上に前記 < 3 > 又は < 4 > に記載の硬化性組成物により形成された着色パターンを有するカラーフィルタである。

40

< 6 > 支持体上に、前記 < 3 > 又は < 4 > に記載の硬化性組成物を塗布して着色層を形成する着色層形成工程と、前記着色層をマスクを介してパターン様に露光する露光工程と、露光後の前記着色層を現像して着色パターンを形成する現像工程と、を含むカラーフィルタの製造方法である。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、顔料の凝集を抑え顔料の微細分散性に優れ、保存安定性にも優れ、着色力の高い顔料分散組成物を提供することができる。本発明の顔料分散組成物は、塗料、印刷インキ、カラー表示板等の広い用途に好適に使用することができる。

また、本発明によれば、光感度が高く、保存安定性、着色力、及び支持体密着性に優れ

50

ており、硬化部の膜減り及び色濃度の低下（色抜け）が抑えられ、現像性が良好で現像残渣が少なく断面がテーパ状ないし矩形状の着色パターン形成が可能な着色硬化性組成物を提供することができる。本発明の着色硬化性組成物は、カラーブルーフなど基体上への色画像の形成や、固体撮像素子、液晶カラーディスプレイ等に用いるカラーフィルタの作製に好適に使用することができる。

更に、本発明によれば、支持体密着性に優れ、断面がテーパ状ないし矩形状の着色パターンを備えたカラーフィルタ及び該カラーフィルタの生産性に優れたカラーフィルタの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の顔料分散組成物、及びこれを用いた硬化性組成物、並びに該硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法について詳細に説明する。

【0019】

<顔料分散組成物>

本発明の顔料分散組成物は、(A)酸価が 140 mg KOH/g 以上 700 mg KOH/g 以下の樹脂、(B)酸価が 100 mg KOH/g 未満でかつ不飽和当量が600未満であって、以下に示す一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する分散樹脂、(C)組成物全固形形に対する含有量が40質量%以上95質量%以下の顔料、および(D)溶剤を少なくとも含んでなり、更に必要に応じて、他の成分を用いて構成することができる。

以下、本発明の顔料分散組成物を構成する各成分について詳述する。

【0020】

(A)酸価が 100 mg KOH/g 以上の樹脂

本発明の顔料分散組成物は、酸価が 100 mg KOH/g 以上の樹脂の少なくとも一種（以下、「本発明における高酸価樹脂」ということがある。）を含有し、特に本発明における高酸価樹脂の酸価を 140 mg KOH/g 以上 700 mg KOH/g 以下とする。本発明における高酸価樹脂は、現像性や溶剤溶解性を付与できる点で有用である。一方、本発明における高酸価樹脂は「分散樹脂の酸基が複数の顔料粒子を橋掛けして顔料凝集を促進」しやすい傾向にあるため、高酸価樹脂を用いる際にこの高酸価樹脂と相溶性の、不飽和二重結合を有する下記(B)本発明における分散樹脂を併用するようにし、上記の顔料凝集を立体的に阻害して、顔料を効率良く分散できる。

【0021】

本発明における高酸価樹脂は、酸基を含有し、その酸価が 100 mg KOH/g 以上の高分子化合物であって、後述の(B)本発明における分散樹脂以外の樹脂であれば特には限定されないが、顔料の分散安定性、硬化性組成物を調製した際の現像性、合成容易性などの観点から選ばれることが好ましい。

【0022】

高酸価樹脂の酸価としては、顔料分散安定性と現像性の観点で、 120 mg KOH/g 以上 800 mg KOH/g 以下が好ましく、 140 mg KOH/g 以上 700 mg KOH/g 以下とする。この中でも、酸価は、 170 mg KOH/g 以上 600 mg KOH/g 以下が更に好ましく、 200 mg KOH/g 以上 500 mg KOH/g 以下が最も好ましい。

なお、酸価は、水酸化カリウムを用いた滴定により求められる。

【0023】

本発明における高酸価樹脂としては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶性であって、かつ弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、主鎖構造に炭素原子間の単結合、炭素原子間の二重結合、炭素原子間の三重結合、ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合を単独で又は複数組み合わせ含み高分子鎖を有する重合体が挙げられ、中でも、合成の容易性、感度、現像性、保存安定性の点から、主鎖構造に炭素原子間の単結合、ウレタン結合、エステル結合、

10

20

30

40

50

エーテル結合、アミド結合を単独で又は複数組み合わせる含む高分子鎖を有する重合体が好ましく、主鎖構造に炭素原子間の単結合を含む高分子鎖を有する重合体がより好ましい。

【0024】

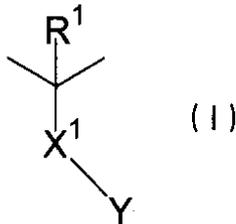
本発明における高酸価樹脂の酸基としては、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-OPO_2H_2$ 等が好適に挙げられる。これらの中でも特に、側鎖に $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 、及び $-OPO_3H_2$ からなる群から選ばれる1種以上を有するものが好ましい。

【0025】

本発明における高酸価樹脂は、酸基を有する繰り返し構造単位を有していてもよく、より具体的には、下記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を有することが好ましい。

【0026】

【化1】



【0027】

前記一般式(I)において、 R^1 は、水素原子、炭素数1~6の炭化水素基、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 $-CH_2COOR^a$ 、又は $-COOR^b$ を表し、 X^1 は2価の有機基を表し、 Y は $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ 、 $-OPO_3H_2$ 、 $-OSO_3H$ 、又は $-OPO_2H_2$ を表す。

【0028】

前記 R^1 で表される炭素数1~6の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、プロピル基、ヘキシル基が挙げられ、中でもメチル基、エチル基が好ましい。

【0029】

中でも、 R^1 としては、水素原子、メチル基、 $-COOH$ 、 $-CN$ 、 $-CF_3$ 、 $-CH_2OH$ 、又は $-CH_2COOH$ が好ましく、水素原子、又はメチル基がより好ましい。

【0030】

前記 X^1 で表される2価の有機基としては、鎖中に酸素原子、窒素原子、硫黄原子、珪素原子、炭素数3~10の炭化水素環構造、ヘテロ環、エーテル結合、アミノ結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、リン酸エステル結合、アミド結合、尿素結合、及びチオ尿素結合からなる群より選択される原紙、構造、結合を単独で又は複数組み合わせる含む炭素数1~100の炭化水素鎖が挙げられる。

中でも、炭素数5又は6の炭化水素環構造、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、エステル結合、及びアミド結合からなる群より選択される部分構造を単独で又は複数組み合わせる含む炭素数1~50の炭化水素鎖が好ましく、炭素数6の炭化水素環構造、エーテル結合、チオエーテル結合、ウレタン結合、チオウレタン結合、エステル結合、及びアミド結合からなる群より選択される少なくとも二種の部分構造を含む炭素数1~40の炭化水素鎖がより好ましい。

【0031】

前記 Y としては、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 、又は $-OPO_3H_2$ が好ましく、 $-COOH$ 基がより好ましい。

【0032】

10

20

30

40

50

酸基を有する繰り返し構造単位（好ましくは、前記一般式（I）で表される繰り返し構造単位）は、（A）高酸価樹脂中に1種類のみ含まれてもよく、2種類以上含まれていてもよい。本発明における（A）高酸価樹脂が酸基を有する繰り返し構造単位を持つ場合、酸基を有する繰り返し構造単位の総含有量は、その構造や分散組成物の設計、硬化性組成物からなる着色層の設計等によって適宜決められるが、分散安定性、現像性の観点から、好ましくはポリマー成分の総モル量に対し、15～98モル%が好ましく、より好ましくは20～95モル%であり、更に好ましくは25～80モル%の範囲である。

【0033】

以下、前記一般式（I）で表される構造を持つ酸基含有化合物を合成する際に用いられる各種成分について説明する。

10

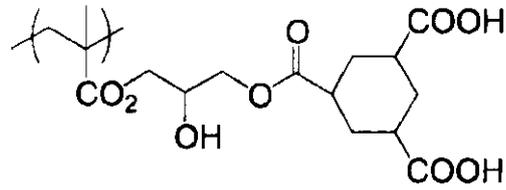
まず、前記一般式（I）で表される構造を持つ酸基含有化合物を合成するための、酸基を有するモノマーの例を挙げる。なお、ここでは酸基として-COOHを有するもののみを挙げるが、-COOHを他の酸基、例えば-SO₃H、-PO₃H₂、-OSO₃H、又は-OPO₂H₂などに変更することも可能である。他の酸基としては、-COOH、-SO₃H、-PO₃H₂が好ましく、-COOHが最も好ましい。

例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等が挙げられ、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体も用いることができる。また、不飽和二重結合と水酸基とを有する化合物に環状酸無水物を付加させた化合物も用いることができる。この他、以下の構造が挙げられる。

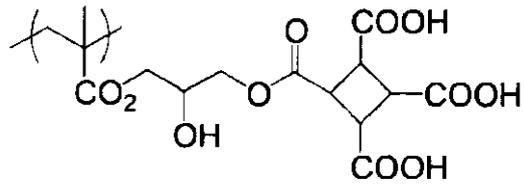
【0034】

20

【化 2】



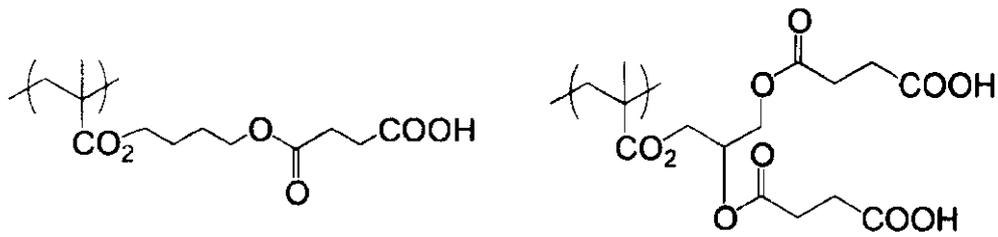
10



20



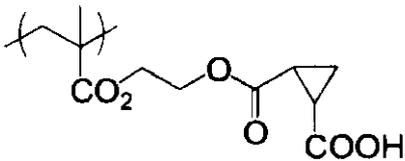
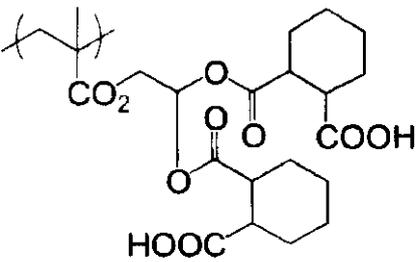
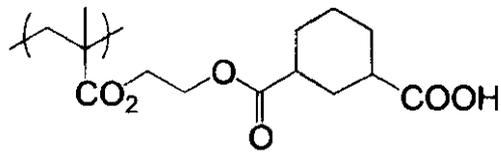
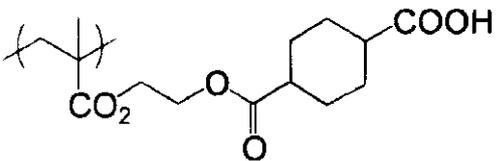
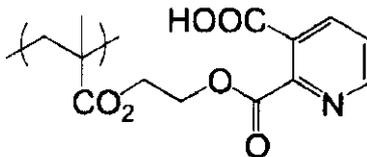
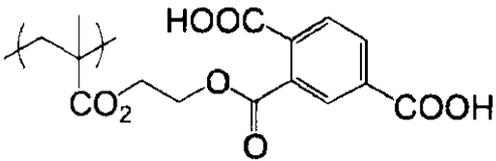
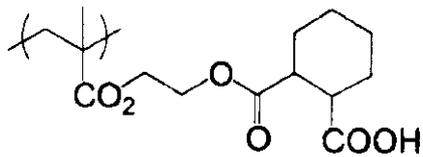
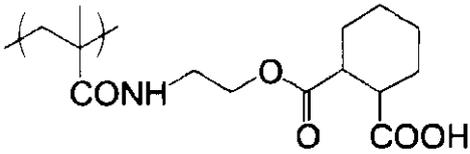
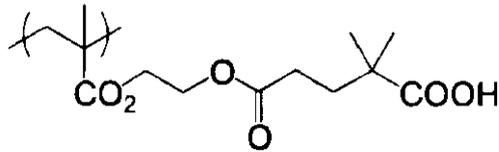
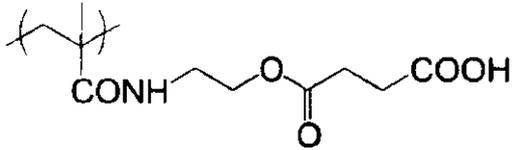
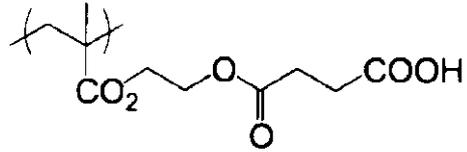
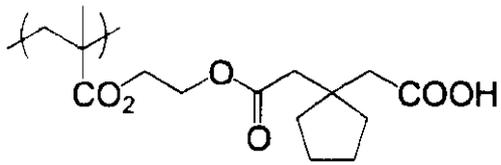
30



40

【 0 0 3 5 】

【化3】



10

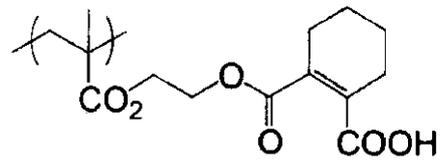
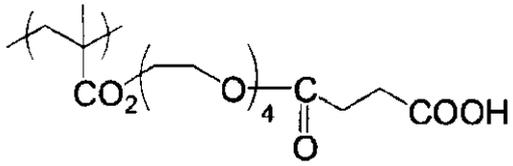
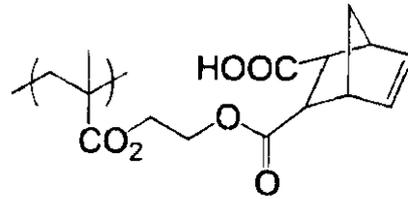
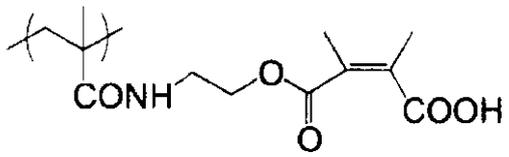
20

30

40

【0036】

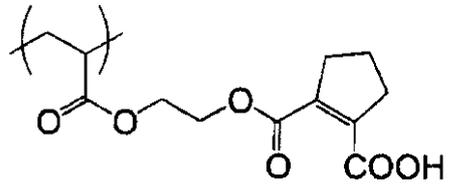
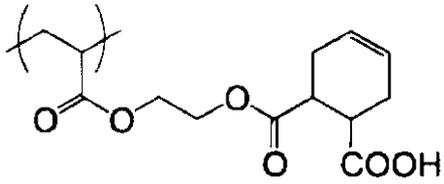
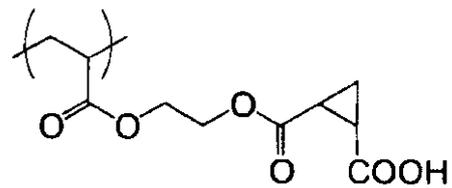
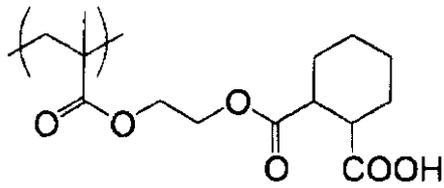
【化4】



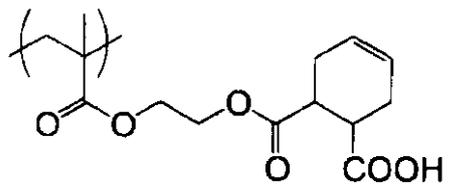
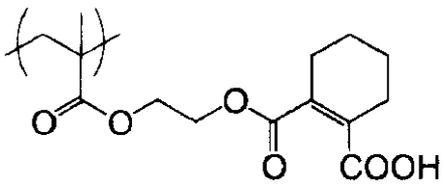
10

【0037】

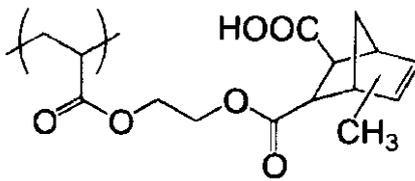
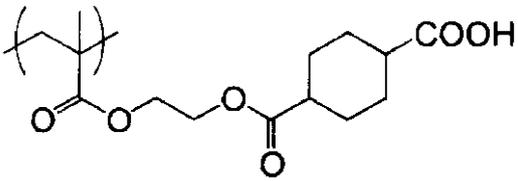
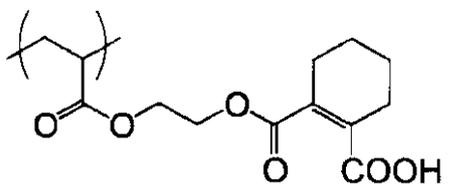
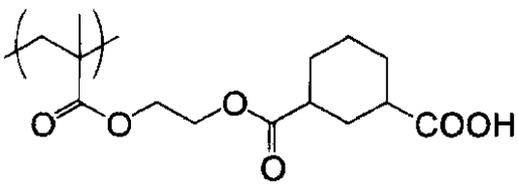
【化5】



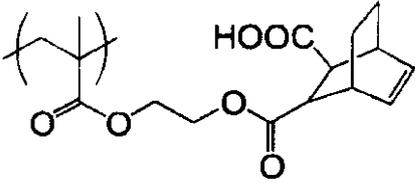
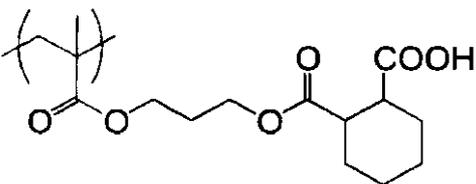
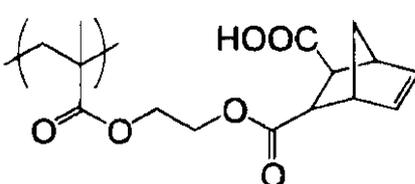
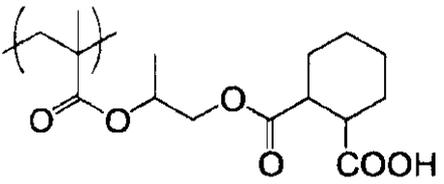
10



20

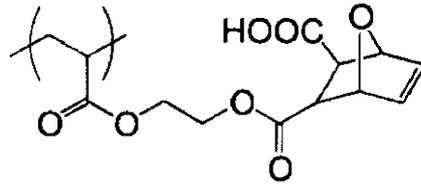
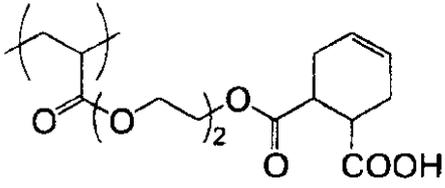
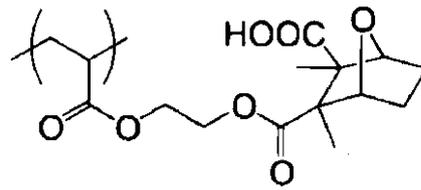
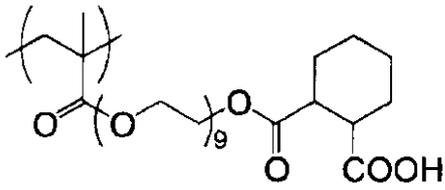


30

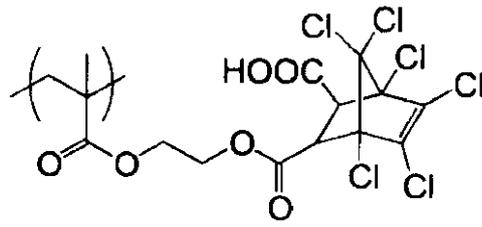
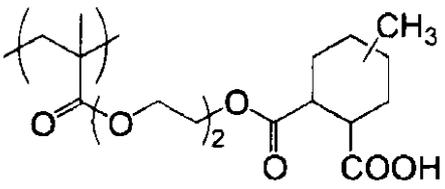


40

【化6】



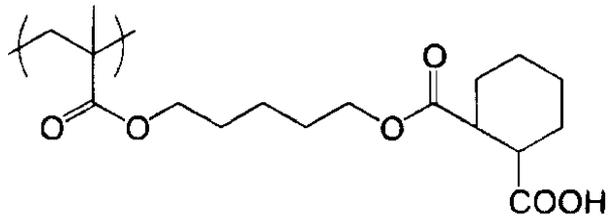
10



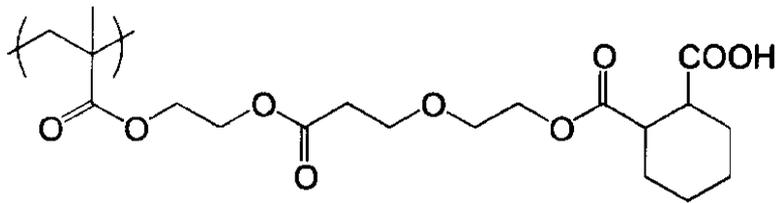
20

【0039】

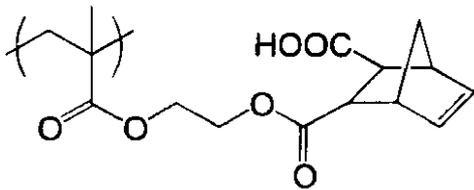
【化7】



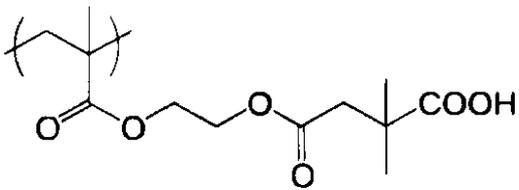
10



20

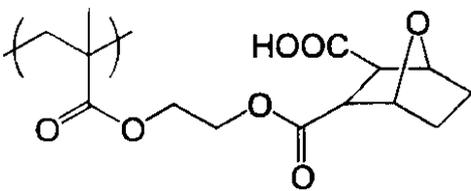


30

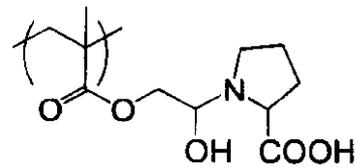
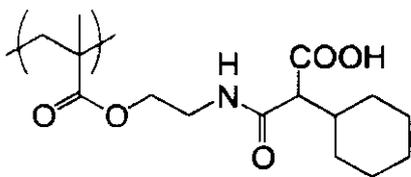
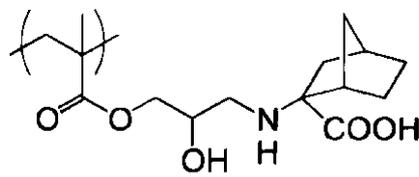
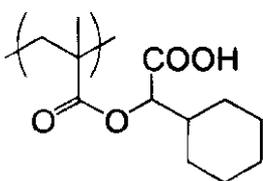
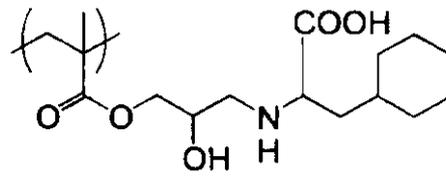
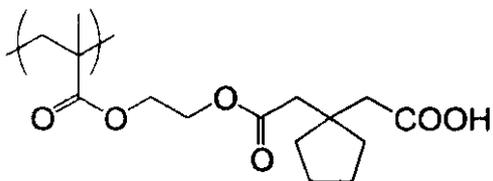
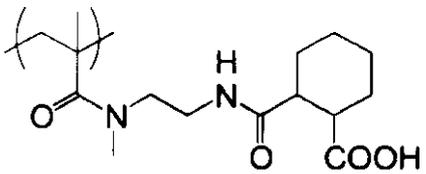
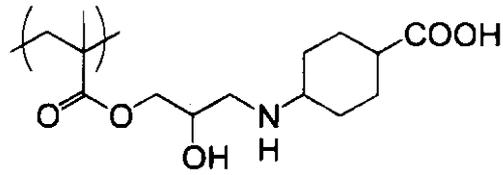
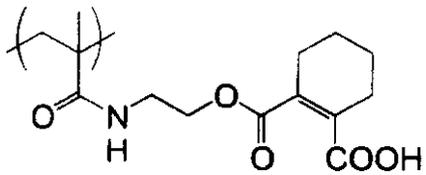
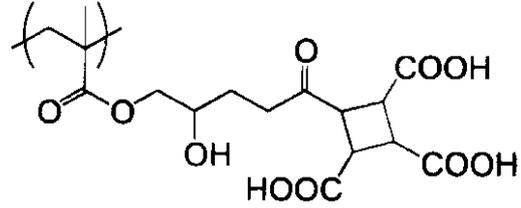
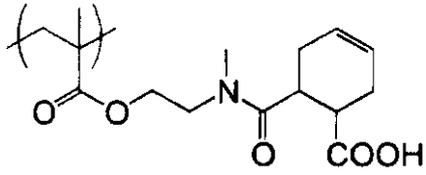
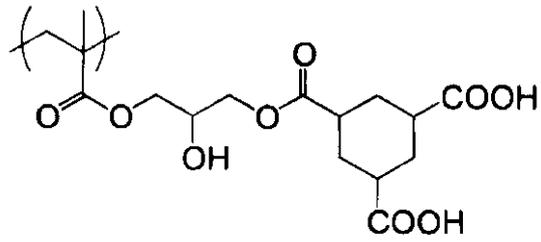
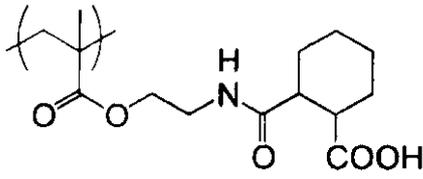


40

【0040】



【化 8】



【 0 0 4 1 】

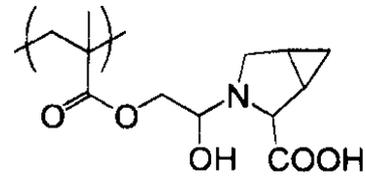
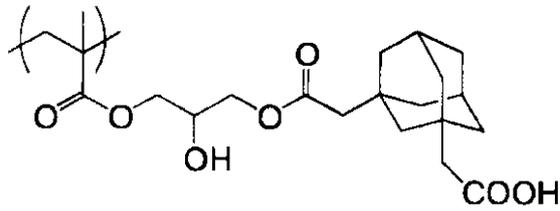
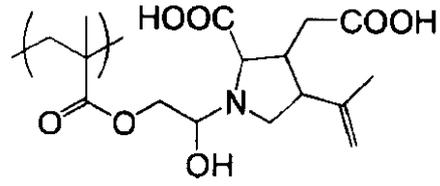
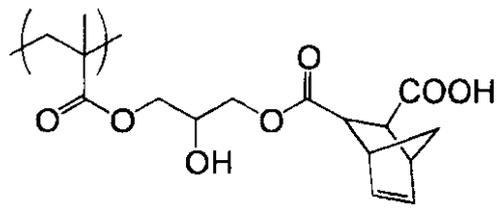
10

20

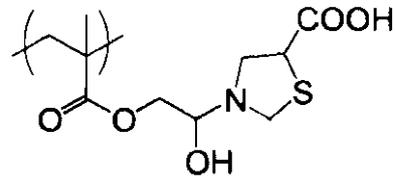
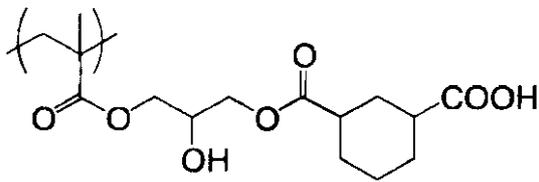
30

40

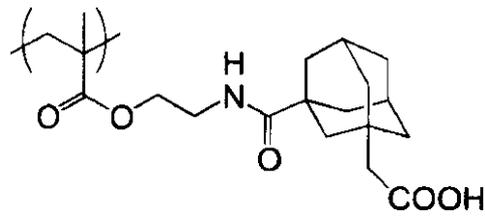
【化9】



10



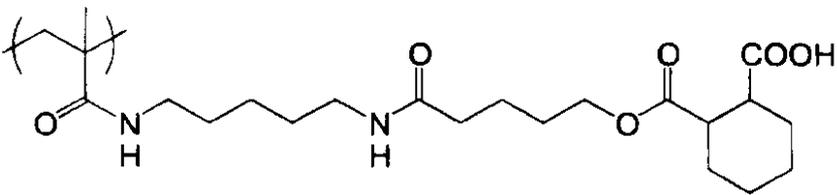
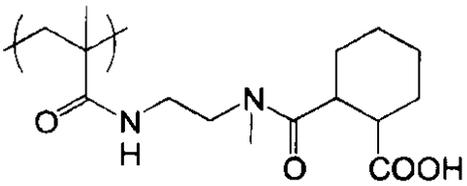
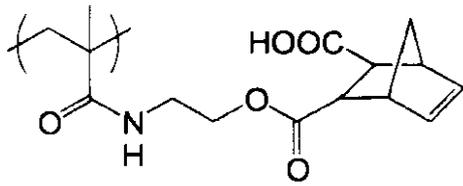
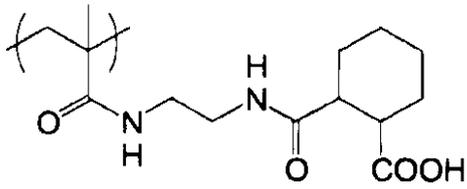
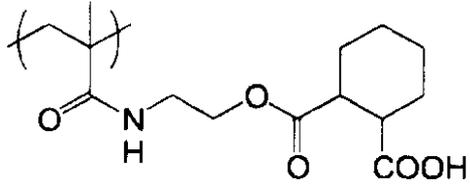
20



30

【0042】

【化 1 0】



【 0 0 4 3】

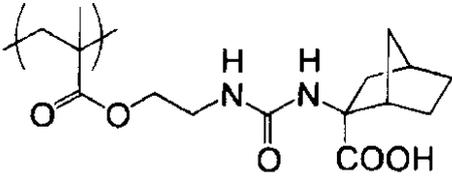
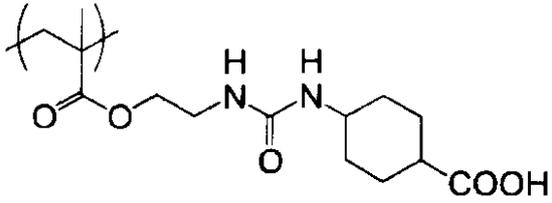
10

20

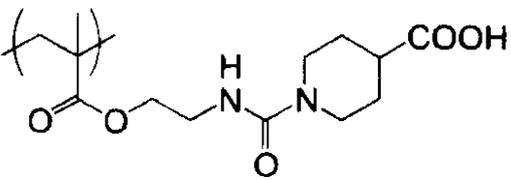
30

40

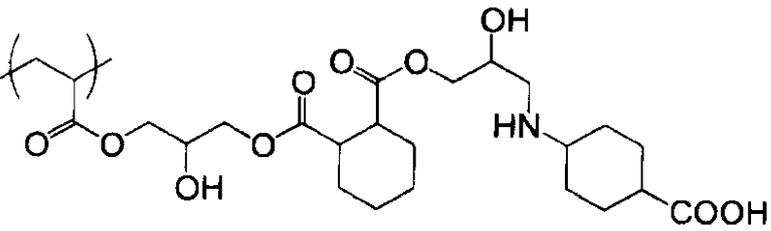
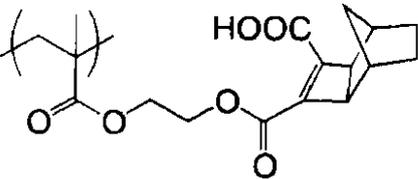
【化 1 1】



10



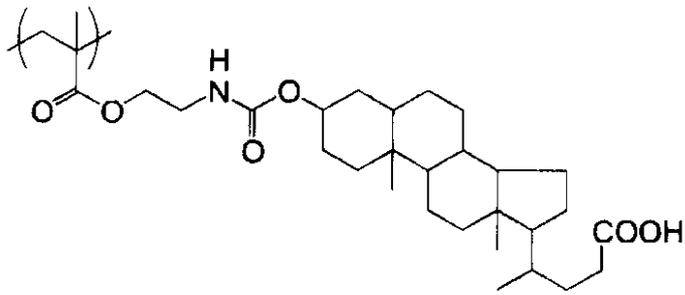
20



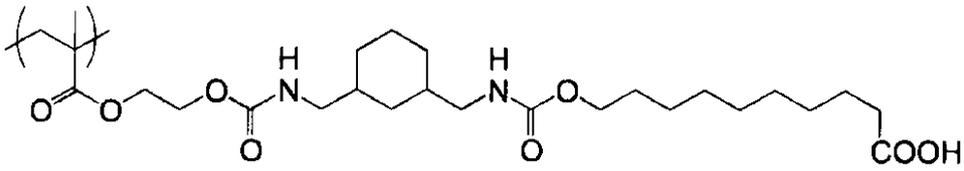
30

【 0 0 4 4 】

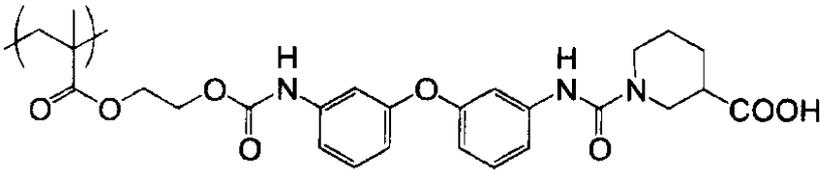
【化 1 2】



10



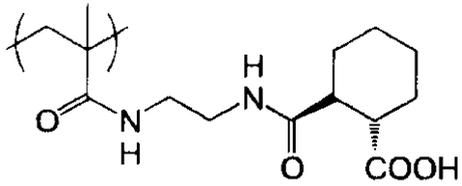
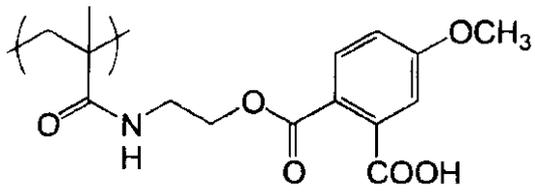
20



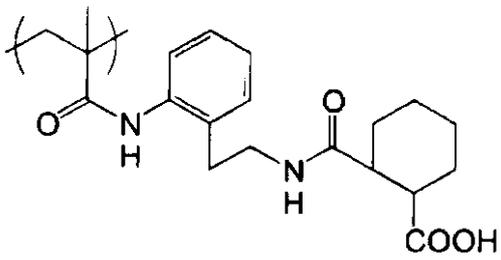
30

【 0 0 4 5 】

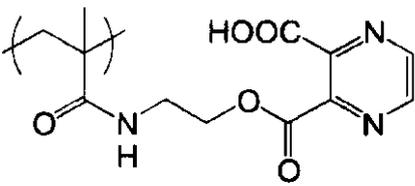
【化 1 3】



10



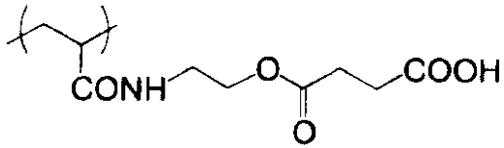
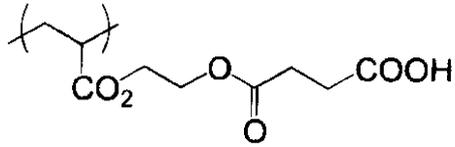
20



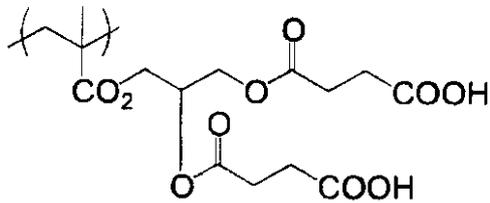
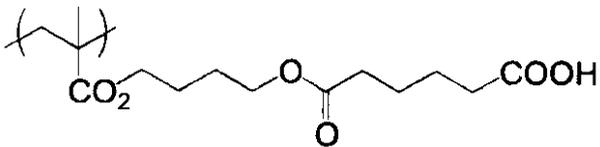
30

【 0 0 4 6 】

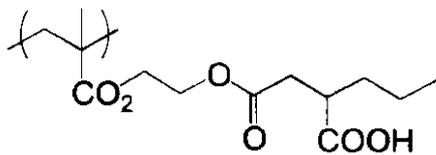
【化 1 4】



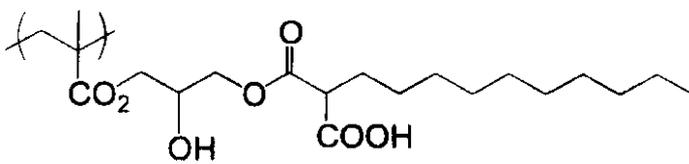
10



20

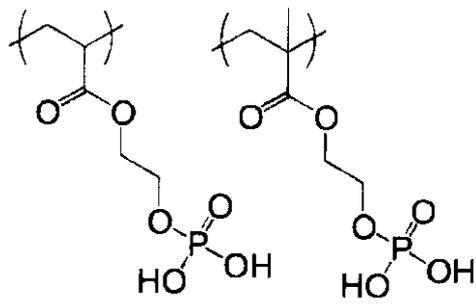


30

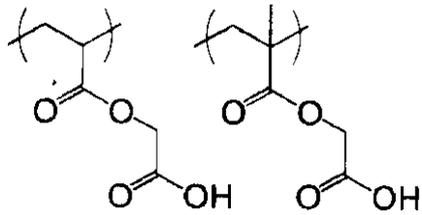


【 0 0 4 7 】

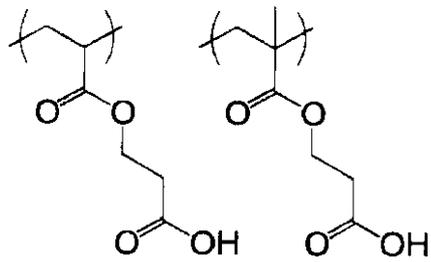
【化 1 5】



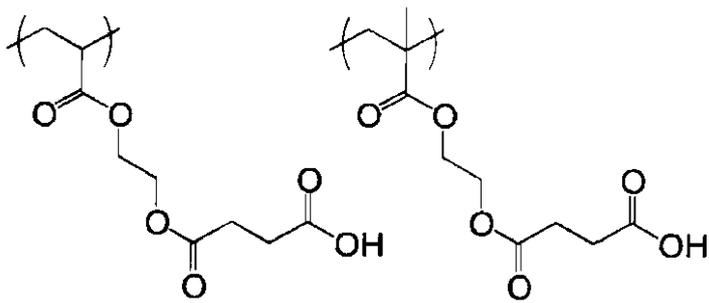
10



20



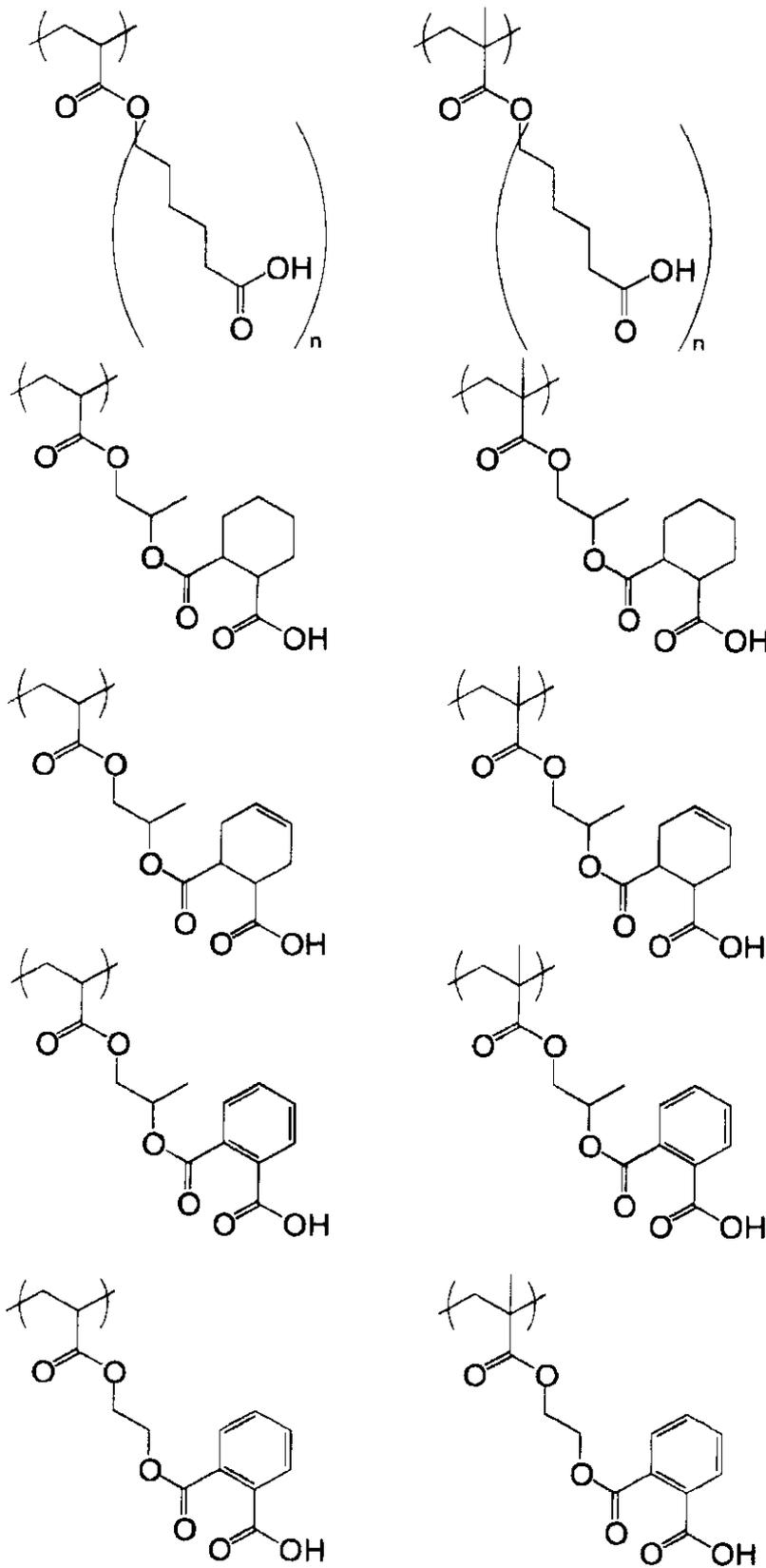
30



40

【 0 0 4 8 】

【化16】



10

20

30

40

【0049】

また、酸基を有するモノマーは、市販品を使用してもよい。その例としては、P - 1 A , P - 1 M , HOA - MS , HO - MS , HO - MP , HO - MPL , HOA - HH , H

50

O - H H (以上、共栄社化学社製)、A 2 2 9 E (第一工業化学社製)、E b e c r y l - C E A (ダイセル・サイテック社製)、M - 5 6 0 0 , M - 5 3 0 0 (以上、東亜合成社製)、A - S A , S A , C B - 1 (以上、新中村化学社製)、V # 2 0 0 0 , V # 2 1 0 0 , V # 2 1 5 0 , V # 2 1 8 0 (以上、大阪有機化学社製)等が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

本発明の高酸価樹脂は、酸基を有するモノマーを単独で重合してもよいし、他のモノマーと共重合してもよく、分散安定の観点からは、他のモノマーと共重合することが好ましい。酸基を有するモノマーと共重合する際に用いるモノマーとしては、以下の(1)~(12)が好適である。

(1) 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - 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アクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、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メタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類、及びこれらのエチレンオキシ変性体、ヒドロキシスチレンなどの水酸基を有するモノマー；

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルアクリレート、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、2 - フェニルビニルアクリレート、1 - プロペニルアクリレート、アリルアクリレート、2 - アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート；

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルメタクリレート、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、2 - フェニルビニルメタクリレート、1 - プロペニルメタクリレート、アリルメタクリレート、2 - アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート；

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - ヘキシルメタクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - ニトロフェニルアクリルアミド、N - エチル - N - フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、N , N - ジアリルアクリルアミド、N , N - ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド；

【 0 0 5 1 】

(5) エチルビニルエーテル、2 - クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類；

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；

(7) スチレン、 - メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p - アセトキシスチレン等のスチレン類；

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類；

(10) N - ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等；

(11) マレイミド、N - アクリロイルアクリルアミド、N - アセチルメタクリルアミ

10

20

30

40

50

ド、N - プロピオニルメタクリルアミド、N - (p - クロロベンゾイル) メタクリルアミド等の不飽和イミド；

(1 2) 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー、例えば、特開 2 0 0 2 - 3 0 9 0 5 7 号公報、特開 2 0 0 2 - 3 1 1 5 6 9 号公報等に記載されている化合物；等である。

【 0 0 5 2 】

本発明における高酸価樹脂は分散安定性、現像性の点で、GPC (Gel Permeation Chromatography) 法で測定されるポリスチレン換算値である質量平均分子量が $1 0 0 0 \sim 2 \times 1 0^5$ の重合体が好ましい。中でも、該質量平均分子量が $3 0 0 0 \sim 1 \times 1 0^5$ の重合体が更に好ましく、 $5 0 0 0 \sim 5 \times 1 0^4$ の重合体が特に好ましい。

10

【 0 0 5 3 】

本発明における高酸価樹脂の顔料分散組成物中における含有量としては、顔料に対して 1 ~ 3 0 0 質量% が好ましく、5 ~ 2 0 0 質量% がより好ましく、1 0 ~ 1 0 0 質量% が最も好ましい。該含有量が前記範囲内であると、酸基に由来して複数の顔料粒子が橋掛けられて促進される顔料凝集を立体的に阻害するのに効果的であり、顔料の分散をより効率良く行なえる。

【 0 0 5 4 】

(B) 酸価が $1 0 0 \text{ mg KOH / g}$ 未満でかつ不飽和当量が 6 0 0 未満である分散樹脂
本発明の顔料分散組成物は、酸価が $1 0 0 \text{ mg KOH / g}$ 未満でかつ不飽和当量が 6 0 0 未満であって、下記的一般式 (1) ~ (3) のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する分散樹脂の少なくとも一種 (以下、「本発明における分散樹脂」ということがある) を含有する。この分散樹脂を既述の本発明における高酸価樹脂と共に含有することにより、高酸価樹脂との相溶性が高いために高酸価樹脂の溶剤溶解性が向上し、また、顔料量の多少に関わらず、顔料の凝集が抑えられ、顔料の微細分散性、分散後の保存安定性が向上すると共に、着色力が向上する。

20

【 0 0 5 5 】

本発明における分散樹脂は、酸価が $1 0 0 \text{ mg KOH / g}$ 未満でかつ不飽和当量が 6 0 0 未満であって、既述の (A) 本発明における高酸価樹脂以外の樹脂である。不飽和当量とは、不飽和結合一つあたりの樹脂の分子量 (計算値) を意味する。本発明においては、含有する分散樹脂の不飽和当量が 6 0 0 以上であると、不飽和基を導入したことによる光重合性が不足し、光感度を確保できず、重合性低下により支持体密着性も低下し、テーパ状ないし矩形状のパターンが得られない。

30

【 0 0 5 6 】

前記不飽和当量としては、光重合に必要な光感度を確保し、支持体密着性、テーパ状ないし矩形状のパターン形成性を得る観点から、5 8 0 以下であるのが好ましく、5 5 0 以下であるのがより好ましい。さらに 5 0 0 以下がより好ましい。また、不飽和当量の下限値としては 1 5 0 が望ましい。不飽和当量を 1 5 0 以上に抑えると、顔料の分散時の粘度上昇が抑えられ、保存時の分散安定性のより良好な組成物が得られる。

なお、不飽和当量は、対象樹脂の分子量をもとに計算により求めることができる。

【 0 0 5 7 】

また、本発明における分散樹脂の酸価は、 $1 0 0 \text{ mg KOH / g}$ 未満である。酸価は、分散安定性、現像性と感度のバランスの観点から、 $1 0 \text{ mg KOH / g}$ 以上 $1 0 0 \text{ mg KOH / g}$ 未満が好ましく、より好ましくは $3 0 \text{ mg KOH / g}$ 以上 $1 0 0 \text{ mg KOH / g}$ 未満であり、より好ましくは $5 0 \text{ mg KOH / g}$ 以上 $1 0 0 \text{ mg KOH / g}$ 未満である。

40

【 0 0 5 8 】

本発明における分散樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有樹脂にグリシジル (メタ) アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和化合物やアリルアルコール、2 - ヒドロキシアクリレート、2 - ヒドロキシメタクリレート等の不飽和アルコールを反応させた樹脂、水酸基を有するカルボキシル基含有樹脂に遊離イソシアネート基含有不飽和化合物、不飽和酸無水物を反応させた樹脂、エポキシ樹脂と不飽和カル

50

ボン酸との付加反応物に多塩基酸無水物を反応させた樹脂、共役ジエン共重合体と不飽和ジカルボン酸無水物との付加反応物に水酸基含有重合性モノマーを反応させた樹脂、塩基処理によって脱離反応が生起され不飽和基を与える特定官能基を有する樹脂を合成し、該樹脂に塩基処理を施すことで不飽和基を生成させた樹脂等が代表的な樹脂として挙げられる。

【0059】

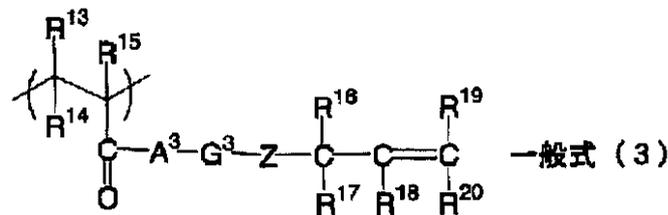
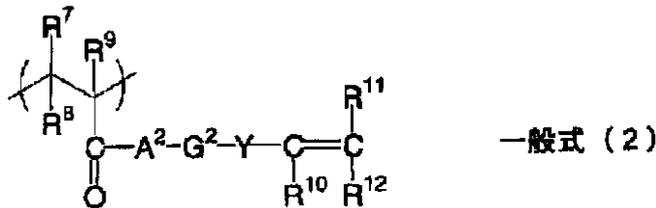
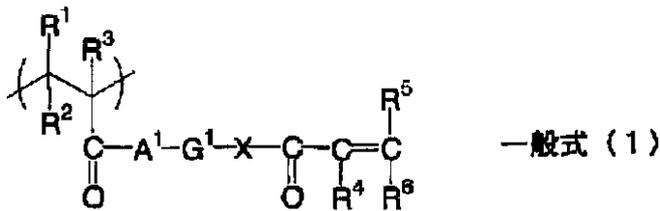
中でも、カルボキシル基含有樹脂にグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和化合物を反応させた樹脂、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル系化合物を重合させた樹脂に(メタ)アクリル酸-2-イソシアネートエチル等の遊離イソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させた樹脂、後述の一般式(1)~(3)で表される構造単位を有する樹脂、塩基処理によって脱離反応が生起され不飽和基を与える特定官能基を有する樹脂を合成し、該樹脂に塩基処理を施すことで不飽和基を生成させた樹脂等がより好ましい。

【0060】

本発明における分散樹脂は、不飽和二重結合部分として、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物である。

【0061】

【化17】



【0062】

前記一般式(1)~(3)において、 A^1 、 A^2 、及び A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{21})-$ を表し、 R^{21} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、及び G^3 は、それぞれ独立に2価の有機基を表す。 X 及び Z は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表し、 R^{22} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、置換基を有してもよいフェニレン基、又は $-N(R^{23})-$ を表し、 R^{23} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表す。

10

20

30

40

50

【0063】

前記一般式(1)において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも本発明においては、 R^1 、 R^2 は水素原子を表し、 R^3 は水素原子、メチル基を表す。

$R^4 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表すが、 R^4 としては、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。また、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0064】

A^1 は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$ を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表す。ここで、 R^{21} 、 R^{22} としては、置換基を有してもよいアルキル基が挙げられる。

G^1 は、2価の有機基を表すが、本発明においては置換基を有してもよいアルキレン基を表す。より好ましくは、炭素数1~20の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数3~20の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6~20の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数3~10の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6~12の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

【0065】

ここで、 G^1 における置換基としては、水素原子がヘテロ原子に結合した基の中でも水酸基を除くもの、例えば、アミノ基、チオール基、カルボキシ基を含まないものが好ましい。

【0066】

前記一般式(2)において、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 R^7 、 R^8 は水素原子を表し、 R^9 は水素原子、メチル基を表す。

$R^{10} \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表すが、具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、導入可能な置換基としては、一般式(1)において挙げたものが同様に例示される。

【0067】

A^2 は、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$ を表し、ここで、 R^{21} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

G^2 は、2価の有機基を表すが、本発明においては置換基を有してもよいアルキレン基を表す。好ましくは、炭素数1~20の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数3~20の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6~20の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖状ある

10

20

30

40

50

いは分岐アルキレン基、炭素数 3 ~ 10 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 12 の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 G^2 における置換基としては、水素原子がヘテロ原子に結合した基の中でも水酸基を除くもの、例えば、アミノ基、チオール基、カルボキシル基を含まないものが好ましい。

Y は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。ここで、 R^{23} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

【0068】

前記一般式(3)において、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は 1 価の有機基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも本発明においては、 R^{13} 、 R^{14} は水素原子を表し、 R^{15} は水素原子、メチル基を表す。

$R^{16} \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に水素原子又は 1 価の有機基を表すが、 $R^{16} \sim R^{20}$ は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。導入しうる置換基としては、一般式(1)において挙げたものが例示される。

A^3 は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{21})-$ を表し、Z は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} としては、一般式(1)におけるのと同様のものが挙げられる。

【0069】

G^3 は、2 価の有機基を表すが、本発明においては置換基を有してもよいアルキレン基を表す。好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数 3 ~ 10 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 12 の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 G^3 における置換基としては、水素原子がヘテロ原子に結合した基の中でも水酸基を除くもの、例えば、アミノ基、チオール基、カルボキシル基を含まないものが好ましい。

【0070】

前記一般式(1) ~ (3) で表される構造単位は、硬化性向上及び現像残渣低減の観点から、1 分子中に 20 モル%以上 95 モル%未満の範囲で含まれる化合物が好ましい。より好ましくは、25 ~ 90 モル%である。更に好ましくは 30 モル%以上 85 モル%未満の範囲である。

【0071】

前記一般式(1) ~ (3) で表される構造単位を有する高分子化合物の合成は、特開 2003 - 262958 号公報の段落番号 [0027] ~ [0057] に記載の合成方法に基づいて行なうことができる。この中では、同公報中の合成方法 1) によるのが好ましく、これについては下記(1)に示す。

【0072】

前記一般式(1) ~ (3) で表される構造単位を有する高分子化合物の具体的な化合物例としては、下記の高分子化合物 1 ~ 17 を挙げるることができる。

【0073】

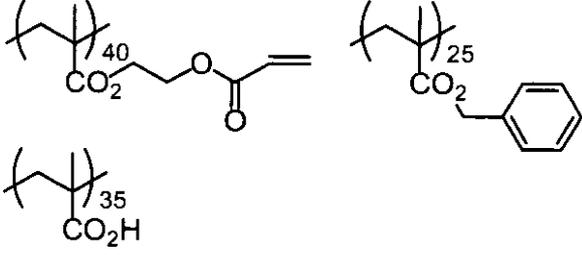
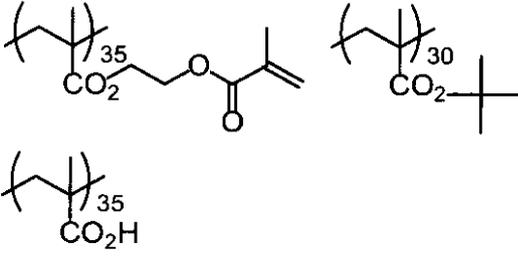
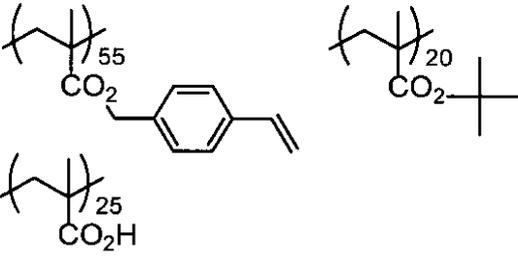
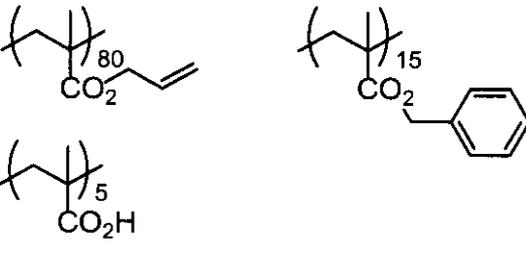
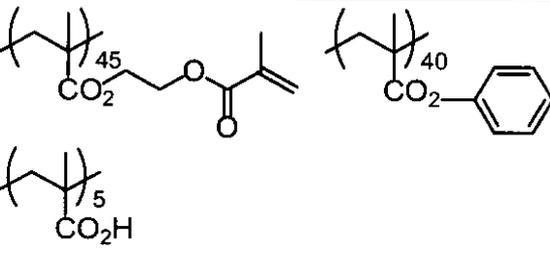
10

20

30

40

【化18】

高分子化合物	組成(モル%)	Mw
1		97000
2		29000
3		54000
4		16000
5		8700

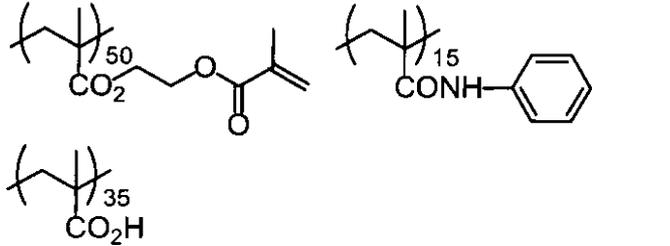
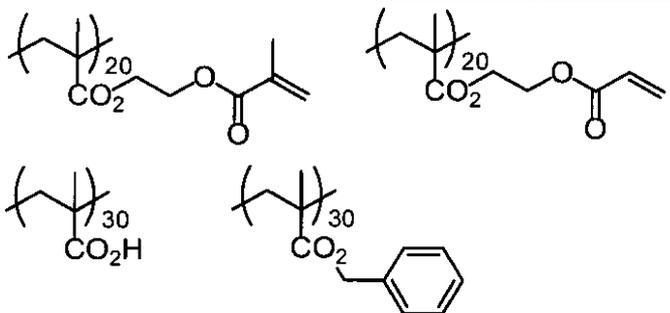
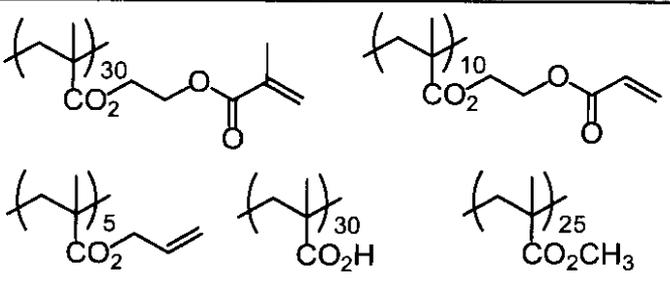
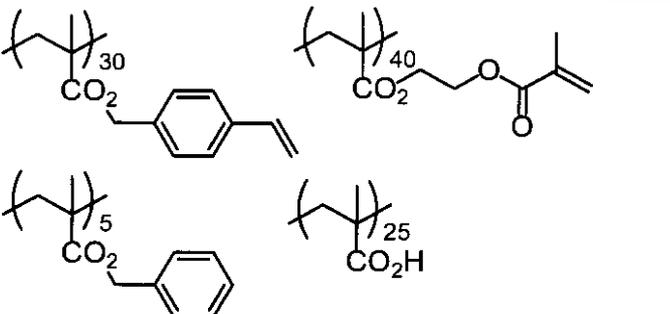
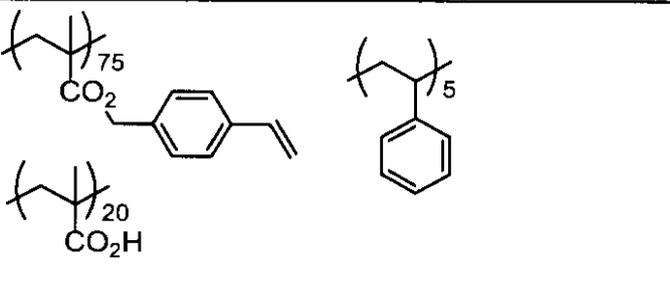
10

20

30

40

【化 1 9】

6		7200	10
7		4600	20
8		9700	30
9		67000	40
10		25000	

【 0 0 7 5 】

【化 2 0】

11	<p>Four copolymer units are shown. Top-left: a copolymer with a length of 50 and a vinyl ester end group. Top-right: a copolymer with a length of 10 and a benzyl ester end group. Bottom-left: a copolymer with a length of 10 and a primary amide end group. Bottom-right: a copolymer with a length of 30 and a carboxylic acid end group.</p>	35000
12	<p>Four copolymer units are shown. Top-left: a copolymer with a length of 80 and a vinyl ester end group. Top-right: a copolymer with a length of 5 and a benzyl ester end group. Bottom-left: a copolymer with a length of 10 and a primary amide end group. Bottom-right: a copolymer with a length of 5 and a carboxylic acid end group.</p>	5600
13	<p>Four copolymer units are shown. Top-left: a copolymer with a length of 60 and a vinyl ester end group. Top-right: a copolymer with a length of 10 and a benzyl ester end group. Bottom-left: a copolymer with a length of 20 and a secondary amide end group. Bottom-right: a copolymer with a length of 10 and a carboxylic acid end group.</p>	18000
14	<p>Four copolymer units are shown. Top-left: a copolymer with a length of 40 and a vinyl ester end group. Top-right: a copolymer with a length of 30 and a cyclohexyl ester end group. Bottom-left: a copolymer with a length of 20 and a secondary amide end group. Bottom-right: a copolymer with a length of 10 and a carboxylic acid end group.</p>	23000
15	<p>Four copolymer units are shown. Top-left: a copolymer with a length of 55 and a long-chain vinyl ester end group. Top-right: a copolymer with a length of 10 and a benzyl ester end group. Bottom-left: a copolymer with a length of 10 and a primary amide end group. Bottom-right: a copolymer with a length of 25 and a carboxylic acid end group.</p>	58000

10

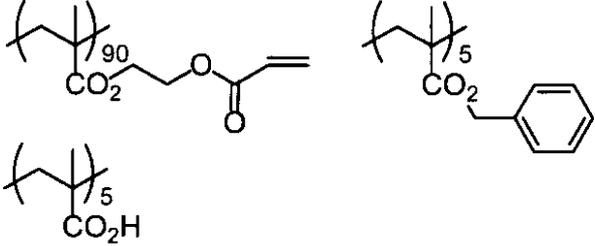
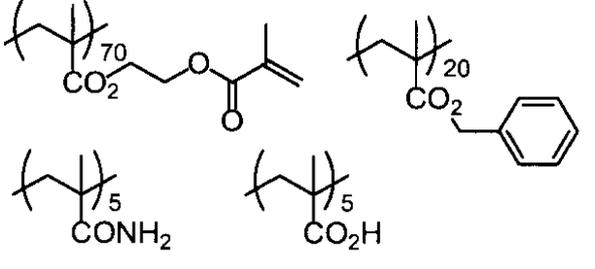
20

30

40

【 0 0 7 6 】

【化 2 1】

16		76000
17		2300

10

20

【 0 0 7 7 】

また、下記(1)又は(2)の合成法により得られる樹脂を好適に挙げるができる。

(1) 下記一般式(4)で表される化合物を共重合成成分として用いた重合体に、塩基を用いてプロトンを引き抜き、Lを脱離させ、前記一般式(1)で表される構造を有する所望の高分子化合物を得る方法。

尚、一般式(4)中、Lはアニオン性脱離基を表し、好ましくはハロゲン原子、スルホン酸エステル等が挙げられる。R³~R⁶、A¹、G¹、及びXについては前記一般式(1)における場合と同義であり、脱離反応を生起させるために用いる塩基としては、無機化合物、有機化合物のどちらを使用してもよい。また、この方法の詳細及び好ましい態様については、特開2003-262958号公報の段落番号[0028]~[0033]

30

【 0 0 7 8 】

好ましい無機化合物塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられ、有機化合物塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムt-ブトキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミンのような有機アミン化合物等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

(2) 下記一般式(5)で表される化合物を共重合成成分として用いた重合体に対し、塩基処理によって特定官能基に脱離反応を生起させ、X¹⁰を除去し、ラジカル反応性基を得る方法。

40

尚、一般式(5)中、A⁵は酸素原子、硫黄原子、又は-N(R⁵⁴)-を表し、A⁶は酸素原子、硫黄原子、又は-NR⁵⁸-を表し、R⁵¹、R⁵²、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷、及びR⁵⁸は、それぞれ独立に水素又は1価の有機基を表し、X¹⁰は脱離反応により除去される基を表し、G⁵は有機連結基を表す。nは、1~10の整数を表す。また、この方法の詳細及び好ましい態様については、特開2003-335814号公報に詳細に記載されている。

【 0 0 8 0 】

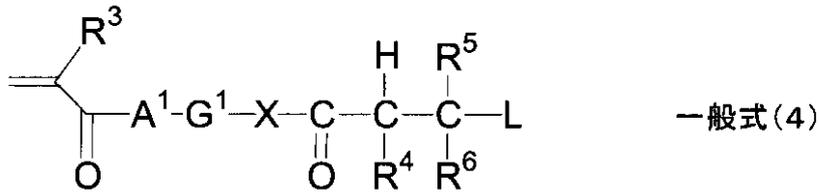
前記(2)の合成法により得られる樹脂としては、特開2003-335814号公報に記載の高分子化合物、具体的には、例えば(i)ポリビニル系高分子化合物、(ii)ポ

50

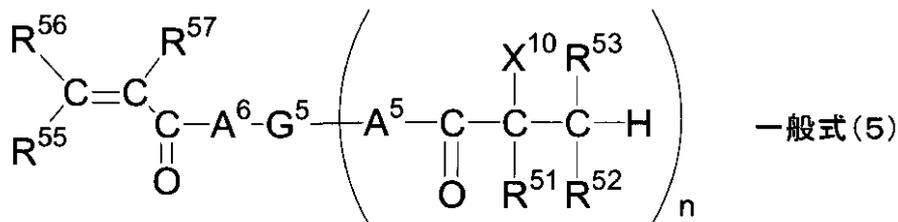
リウレタン系高分子化合物、(iii) ポリウレア系高分子化合物、(iv) ポリ(ウレタン-ウレア)系高分子化合物、(v) ポリエステル系高分子化合物、(vi) ポリアミド系高分子化合物、(vii) アセタール変性ポリビニルアルコール系の高分子化合物、及びこれらの各々の記載から得られる具体的な化合物を好適に挙げる事ができる。

【0081】

【化22】



10



20

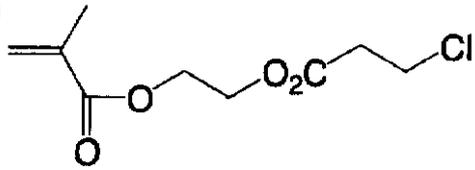
【0082】

前記一般式(4)で表される化合物の例としては、下記化合物(M-1)~(M-12)を挙げる事ができるが、これらに限定されるものではない。

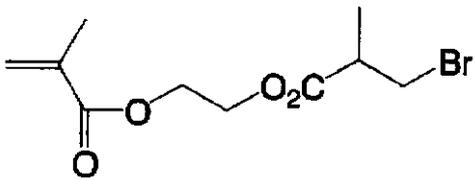
【0083】

【化 2 3】

(M-1)

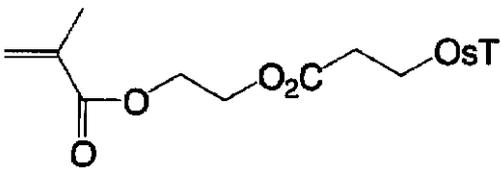


(M-2)



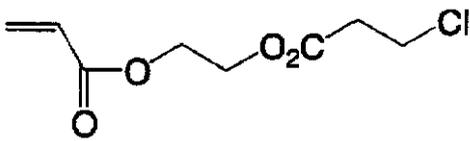
10

(M-3)

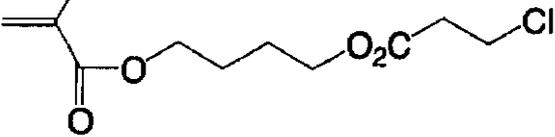


20

(M-4)

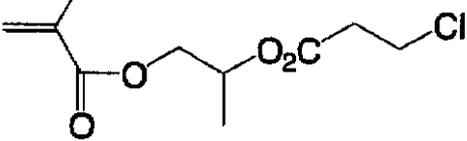


(M-5)



30

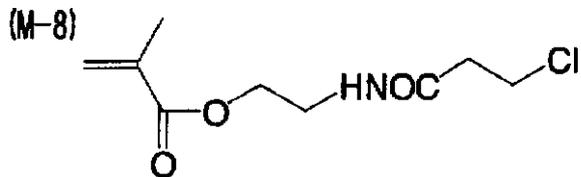
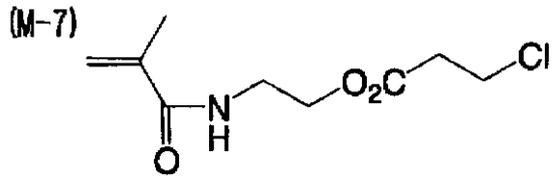
(M-6)



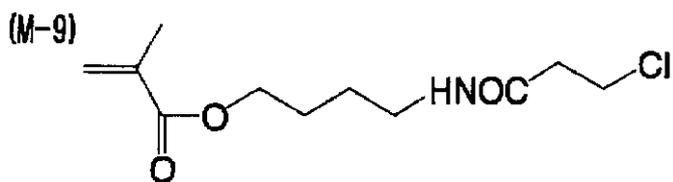
40

【 0 0 8 4 】

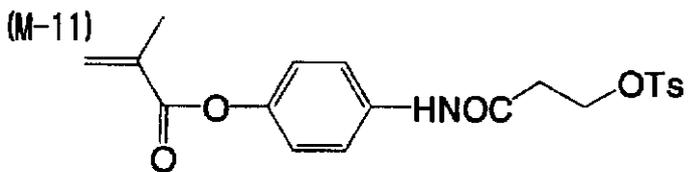
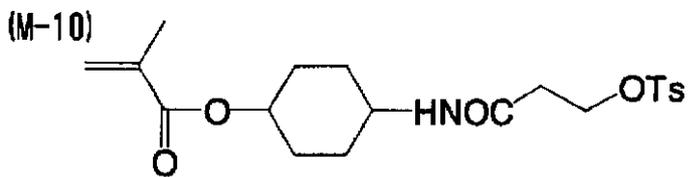
【化 2 4】



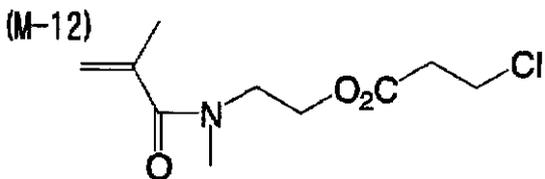
10



20



30



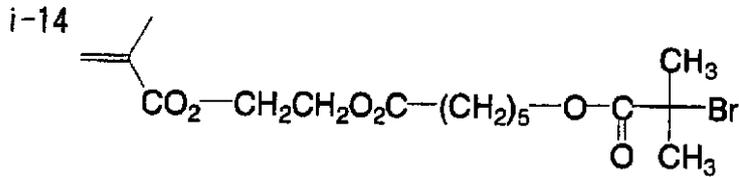
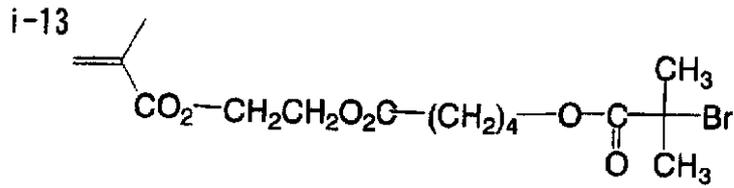
40

【 0 0 8 5 】

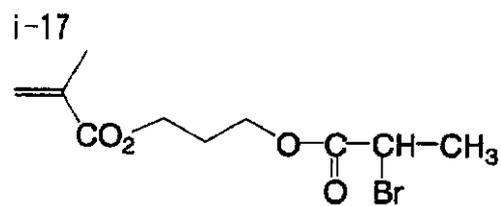
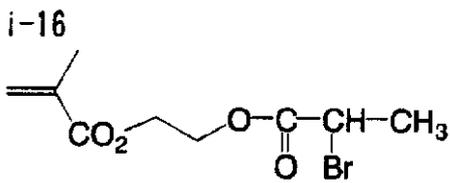
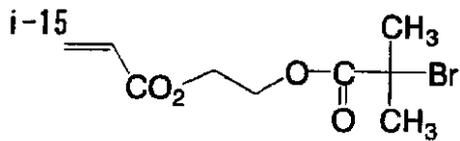
次に、前記一般式(5)で表される化合物の例(i-1~i-52)を以下に列挙する。

【 0 0 8 6 】

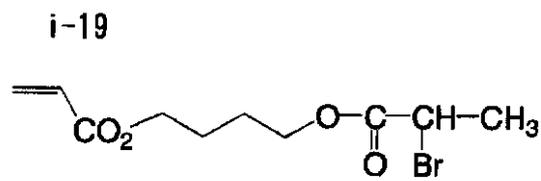
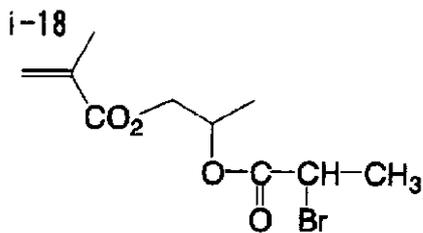
【化 2 6】



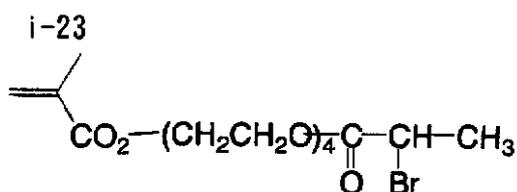
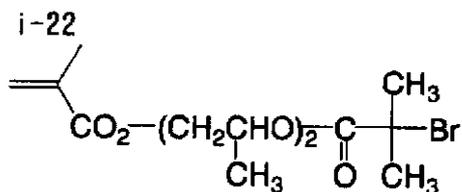
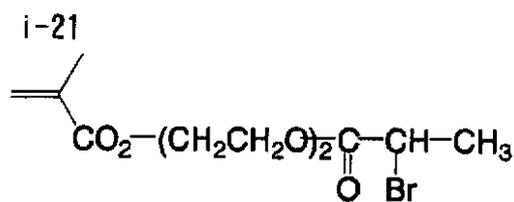
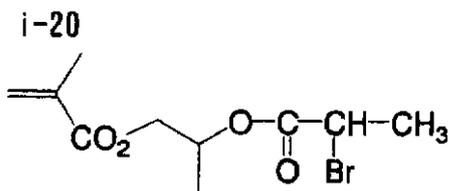
10



20



30

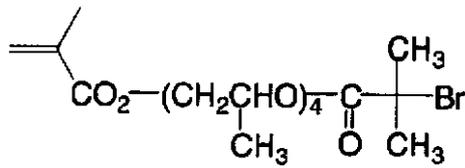


40

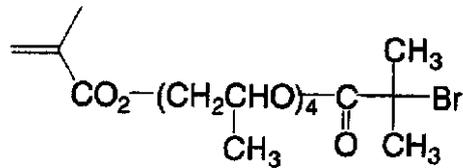
【 0 0 8 8 】

【化 27】

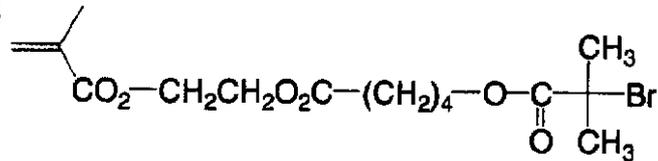
i-24



i-25

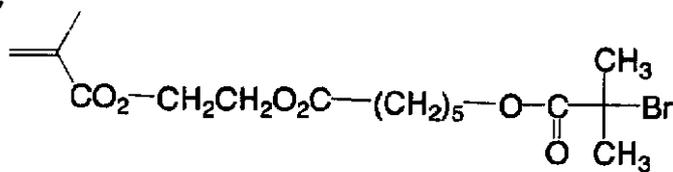


i-26



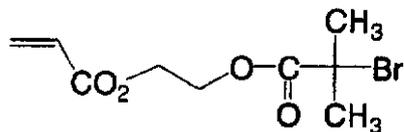
10

i-27

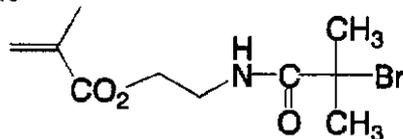


20

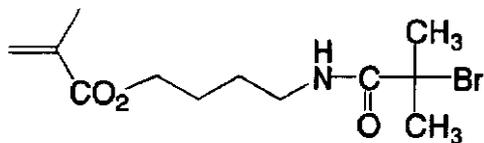
i-28



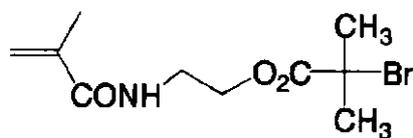
i-29



i-30

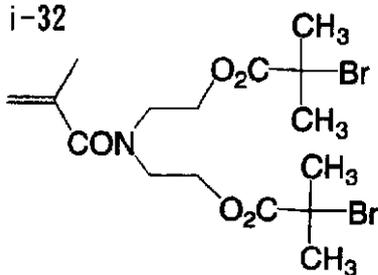


i-31

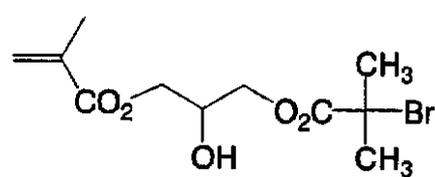


30

i-32



i-33

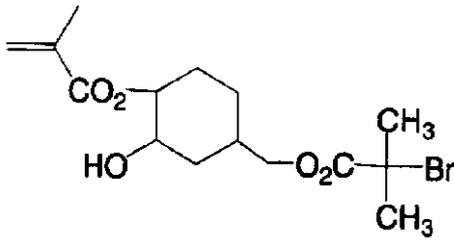


40

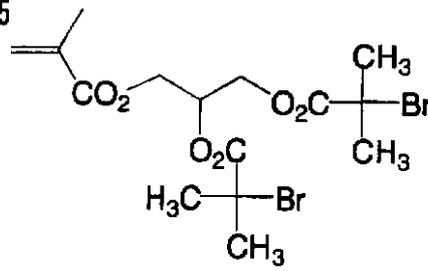
【 0 0 8 9 】

【化 2 8】

i-34

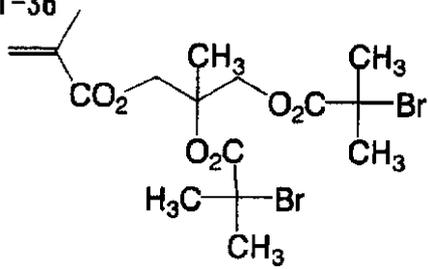


i-35

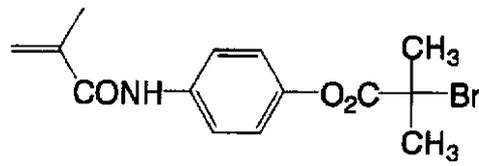


10

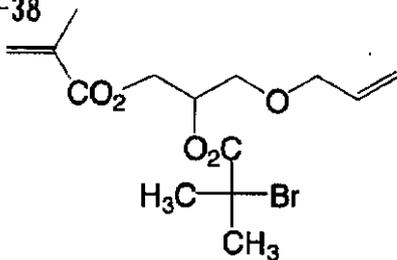
i-36



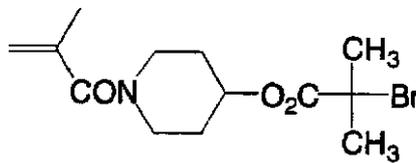
i-37



i-38

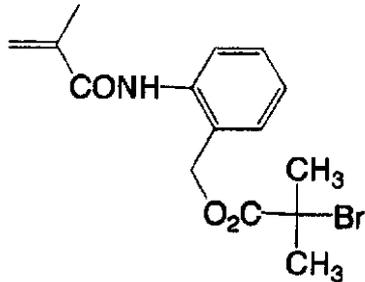


i-39



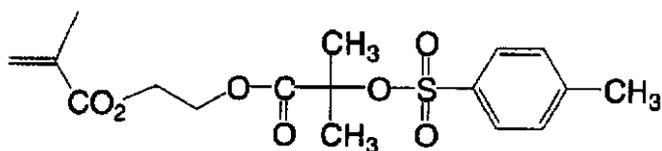
20

i-40



30

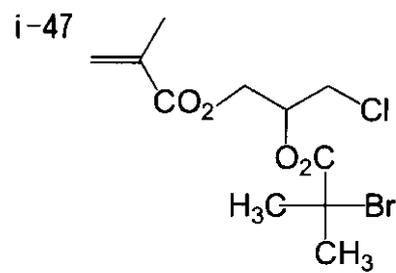
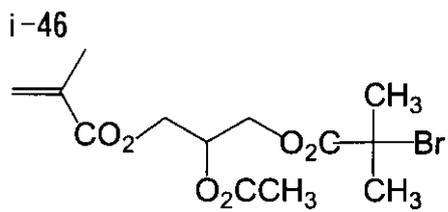
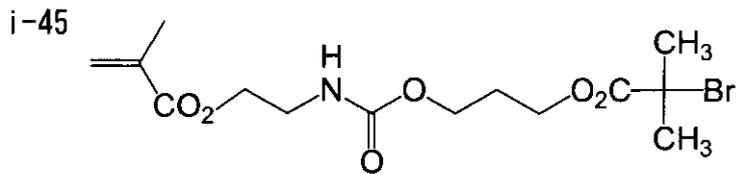
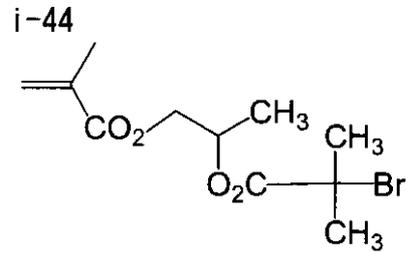
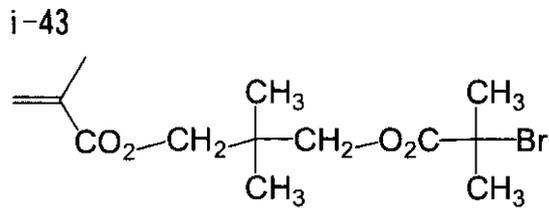
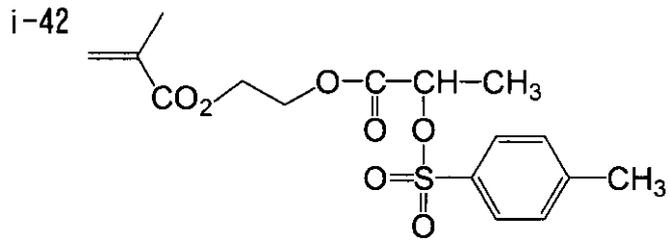
i-41



40

【 0 0 9 0 】

【化 2 9】



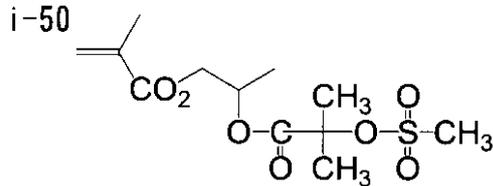
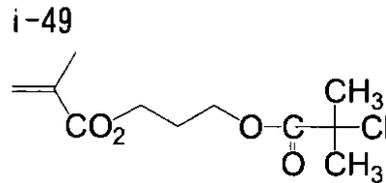
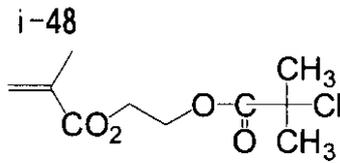
10

20

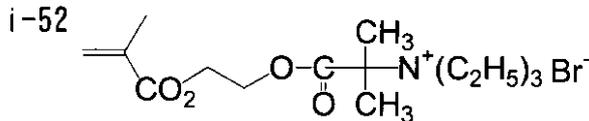
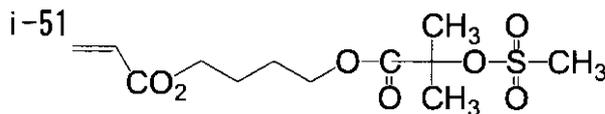
30

【 0 0 9 1 】

【化30】



10



20

【0092】

本発明における分散樹脂は、光感度を向上させる観点から光重合性の不飽和結合を有している必要があり、アルカリ現像を可能とする観点からは、 COOH 、 SO_3H 、 PO_3H_2 、 OSO_3H 、 OPO_2H_2 を有していることが好ましい。

【0093】

本発明における分散樹脂の重量平均分子量は、分散安定性と塗布性、現像性の観点から、1,000~300,000とすることが好ましく、3,000~100,000とすることがより好ましく、5,000~50,000とすることが更に好ましく、8,000~30,000とすることが最も好ましい。

30

【0094】

本発明における分散樹脂は、その全量を分散時に顔料と共に用いてもよく、分散樹脂の一部を分散後に加えるようにしてもよい。また、本発明の分散樹脂は、顔料100質量部に対して、分散時に少なくとも20質量部以上用いることが好ましい。

【0095】

顔料分散組成物中における「(B)酸価が100mg KOH/g未満かつ不飽和当量が600未満である分散樹脂」の含有量としては、顔料に対して、1~200質量%が好ましく、5~100質量%がより好ましい。更に、5~80がより好ましい。含有量が前記範囲内であると、顔料をより効率良く分散でき、色抜け防止、露光感度、支持体密着性、及びパターン形成性(所望のテーパ型ないし矩形の断面形成性)を効果的に向上させることができる。

40

【0096】

「(B)酸価が100mg KOH/g未満かつ不飽和当量が600未満である分散樹脂」の「(A)酸価が100mg KOH/g以上の樹脂」に対する比率(B/A)としては、1/100~100/1が好ましく、1/50~50/1がより好ましく、1/10~10/1が最も好ましい。比率B/Aが前記範囲内であると、酸基に由来して複数の顔料粒子が橋掛けられて促進される顔料凝集を立体的に阻害するのに効果的であり、顔料の

50

分散をより効率良く行なえる。

【0097】

本発明においては、(A)酸価が100mg KOH/g以上の樹脂とB)酸価が100mg KOH/g未満かつ不飽和当量が600未満である分散樹脂との組合せとしては、下記の組合せ態様が好適である。

[1](A)が「酸価が120g KOH/g以上800mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が3000~100000であり、樹脂の主鎖構造が炭素原子間の単結合、ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合を単独で又は複数組み合わせる含有する構造であり、酸基として-COOH基、-SO₃H、及び-OPO₃H₂から選ばれる1種以上を有する樹脂」であり、(B)が「不飽和当量が580以下であり、酸価が30g KOH/g以上100mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が3000~100000であり、樹脂の主鎖構造が炭素原子間の単結合、ウレタン結合、エステル結合、エーテル結合、アミド結合を単独で又は複数組み合わせる含有する構造である樹脂」である組合せ、[2](A)が「酸価が120g KOH/g以上800mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が5000~50000であり、樹脂の主鎖構造が炭素原子間の単結合、ウレタン結合を単独で又は複数組み合わせる含有する構造であり、酸基として-COOH基を有し、複数のモノマーを共重合することで得られ、少なくとも前記一般式(I)で表される繰り返し構造単位を含む樹脂」であり、(B)が「不飽和当量が580以下であり、酸価が50g KOH/g以上100mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が5000~50000であり、樹脂の主鎖構造が炭素原子間の単結合、ウレタン結合を単独で又は複数組み合わせる含有する構造であり、複数のモノマーを共重合することで得られる樹脂であって、少なくとも前記一般式(1)、(2)又は(3)で表される構造単位を含む樹脂」である組合せ、である。

【0098】

(C)顔料

本発明の顔料分散組成物は、顔料の少なくとも一種を含有する。着色剤として顔料を用いると、耐熱性、耐光性等の耐久性の点で好ましい。

【0099】

本発明の硬化性組成物に含有しうる顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を用いることができ、高透過率であることが好ましい。

【0100】

無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、及び前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

【0101】

有機顔料としては、例えば、

C.I.ピグメントイエロー11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110, 138, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 167, 180, 185, 199;

C.I.ピグメントオレンジ36, 38, 43, 71;

C.I.ピグメントレッド81, 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 177, 209, 220, 224, 242, 254, 255, 264, 270;

C.I.ピグメントバイオレット19, 23, 32, 39;

C.I.ピグメントブルー1, 2, 15, 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66;

C.I.ピグメントグリーン7, 36, 37;

C.I.ピグメントブラウン25, 28;

C.I.ピグメントブラック1, 7;

カーボンブラック等を挙げることができる。

【0102】

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

【0103】

本発明において好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されるものではない。

【0104】

C . I . ピグメントイエロー 1 1 , 2 4 , 1 0 8 , 1 0 9 , 1 1 0 , 1 3 8 , 1 3 9 ,
1 5 0 , 1 5 1 , 1 5 4 , 1 6 7 , 1 8 0 , 1 8 5 ,
C . I . ピグメントオレンジ 3 6 , 7 1 ,
C . I . ピグメントレッド 1 2 2 , 1 5 0 , 1 7 1 , 1 7 5 , 1 7 7 , 2 0 9 , 2 2 4
, 2 4 2 , 2 5 4 , 2 5 5 , 2 6 4 ,
C . I . ピグメントバイオレット 1 9 , 2 3 , 3 2 ,
C . I . ピグメントブルー 1 5 : 1 , 1 5 : 3 , 1 5 : 6 , 1 6 , 2 2 , 6 0 , 6 6 ,
C . I . ピグメントブラック 1

【0105】

これら有機顔料は、単独で、若しくは色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。例えば、本発明の硬化性組成物をカラーフィルタの着色パターン形成に使用する場合には、着色パターンの色純度を上げるために組合せて用いることが好ましい。

顔料の組合せの具体例を以下に示す。例えば、赤色用の顔料として、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独又はそれらの少なくとも一種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料又はペリレン系赤色顔料と、の混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 1 7 7 が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 1 5 5、C . I . ピグメントレッド 2 2 4 が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 2 5 4 が挙げられ、色再現性の点でC . I . ピグメントイエロー 1 3 9 との混合が好ましい。また、赤色顔料と黄色顔料との質量比は、1 0 0 : 5 ~ 1 0 0 : 5 0 が好ましい。1 0 0 : 5 未満では 4 0 0 nm から 5 0 0 nm の光透過率を抑えることが困難で色純度を上げることができない場合がある。また、1 0 0 : 5 0 を超えると主波長が短波長よりになり、NTSC 目標色相からのずれが大きくなる場合がある。特に、上記質量比としては、1 0 0 : 1 0 ~ 1 0 0 : 3 0 の範囲が最適である。なお、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、色度に併せて調整することができる。

【0106】

また、緑色用の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、又は、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料若しくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C . I . ピグメントグリーン 7、3 6、3 7 と C . I . ピグメントイエロー 8 3、C . I . ピグメントイエロー 1 3 8、C . I . ピグメントイエロー 1 3 9、C . I . ピグメントイエロー 1 5 0、C . I . ピグメントイエロー 1 8 0 又は C . I . ピグメントイエロー 1 8 5 との混合が好ましい。緑顔料と黄色顔料との質量比は、1 0 0 : 5 ~ 1 0 0 : 1 5 0 が好ましい。上記質量比としては 1 0 0 : 3 0 ~ 1 0 0 : 1 2 0 の範囲が特に好ましい。

【0107】

青色用の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、若しくはこれとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。例えば C . I . ピグメントブルー 1 5 : 6 と C . I . ピグメントバイオレット 2 3 との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料との質量比は、1 0 0 : 0 ~ 1 0 0 : 3 0 が好ましく、より好ましくは 1 0 0 : 1 0 以下である。

10

20

30

40

50

【0108】

また、本発明の硬化性組成物をカラーフィルタのブラックマトリックス形成に使用する場合に用いられる顔料としては、カーボン、チタンカーボン、酸化鉄、酸化チタン単独又は混合が用いられ、カーボンとチタンカーボンとの組合せが好ましい。また、カーボンとチタンカーボンとの質量比は、100:0~100:60の範囲が好ましい。

【0109】

顔料の一次粒子径は、カラーフィルタ用として用いる場合には、色ムラやコントラストの観点から、100nm以下であることが好ましく、また、分散安定性の観点から5nm以上であることが好ましい。顔料の一次粒子径としてより好ましくは、5~75nmであり、更に好ましくは5~55nmであり、特に好ましくは5~35nmである。

顔料の一次粒子径は、電子顕微鏡等の公知の方法で測定することができる。

【0110】

中でも、顔料としては、アントラキノン系、アゾメチン系、ベンジリデン系、シアニン系、ジケトピロロピロール系、フタロシアニン系から選ばれる顔料であることが好ましい。

【0111】

顔料の顔料分散組成物における含有量としては、高い着色力を確保する観点、例えばカラーフィルタを作製する場合には高い色濃度、コントラストを確保する観点から、組成物の全固形分に対し、30質量%以上であることが好ましく、本発明においては40~95質量%の範囲とする。

【0112】

なお、本発明の顔料分散組成物においては、本発明の効果を損なわない範囲で染料を併用してもよい。染料としては、特に制限はなく、従来カラーフィルタ用として公知の染料が使用できる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報等に開示されている色素が使用できる。

染料の化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキシノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサテン系、フタロシアニン系、ペンゾピラン系、インジゴ系等の染料が使用できる。

【0113】

(D) 溶剤

本発明の顔料分散組成物は、溶剤の少なくとも一種を含有する。前記(A)酸価が100mg KOH/g以上の樹脂、(B)酸価が100mg KOH/g未満かつ不飽和当量が600未満である分散樹脂、及び(C)顔料と共に溶剤を用いることにより、顔料が良好に分散された顔料分散組成物を調製することができる。

【0114】

使用される溶剤は、該組成物の各成分の溶解性や、硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特には限定されないが、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

溶剤の具体例としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸 - n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3 - オキシプロピオン酸メチル、3 - オキシプロピオン酸エチル等の3 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル）、2 - オキシプロピオン酸メチル、2 - オキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸プロピル等の2 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例えば、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキシブタン酸メチル、2 - オキシブタン酸エチル等；

【0115】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；

ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等；

芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン等；が好ましい。

【0116】

これらの中でも、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）等がより好ましい。

【0117】

溶剤の顔料分散組成物中に占める割合としては、20 ~ 95 質量%が好ましく、25 ~ 90 質量%がより好ましい。溶剤量が前記範囲内であると、顔料の分散を均一に行なえ、分散後の分散安定性の点でも有利である。

【0118】

<硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、上記の本発明の顔料分散組成物と（E）光重合開始剤とを用いて構成される。また、本発明の硬化性組成物は、好ましくは更に（F）光重合性化合物を用いて構成され、更に必要に応じて、他の成分を用いて構成することができる。

【0119】

本発明の硬化性組成物においては、本発明における高酸価樹脂と本発明における分散樹脂とを共に含有することにより、上記推定の通り、酸基が複数の顔料粒子を橋掛けすることで促進される顔料凝集を立体的に阻害できることで、顔料が効率良く分散され、顔料の多少に関わらず、良好な保存安定性が得られ、現像液や塗布液中への顔料の拡散を抑制でき、色抜けが防止される。また、本発明における分散樹脂（B）は、不飽和結合密度が高く、膜形成した際の膜中の二重結合量が大きくなり、露光感度が大幅に向上し、所望の断

10

20

30

40

50

面形状（特にテーパ型ないし矩形）を与える良好なパターンが得られ、支持体密着性が良好になる。さらに、分散樹脂（B）により顔料の凝集が抑制され、非硬化の未露光部では現像液浸透が速やかに進行すると共に、高酸価樹脂（A）の高酸化により現像液の浸透が促進され、樹脂（B）及び顔料（C）の現像液への拡散が促進されて、未露光部の除去性と硬化された露光部の硬化性が高まり、現像液等の影響が抑制される。

【0120】

本発明の硬化性組成物を構成する成分のうち、（A）酸価が100mg KOH/g以上の樹脂、（B）酸価が100mg KOH/g未満かつ不飽和当量が600未満である分散樹脂、（C）顔料、及び（D）溶剤については、その詳細は上記の顔料分散組成物における場合と同様であり、好ましい態様も同様である。

10

【0121】

前記（A）酸価が100mg KOH/g以上の樹脂の硬化性組成物中における含有量としては、顔料に対して、1～500質量%が好ましく、5～300質量%がより好ましく10～200質量%が更に好ましい。含有量が前記範囲内であると、溶剤溶解性及び現像性、及びパターン形成性（所望のテーパ型ないし矩形の断面形成性）を効果的に向上させることができる。

前記（B）酸価が100mg KOH/g未満かつ不飽和当量が600未満である分散樹脂の硬化性組成物中における含有量としては、顔料に対して1～300質量%が好ましく5～200質量%がより好ましく5～100質量%が更に好ましい。含有量が前記範囲内であると、主として（A）本発明における高酸化樹脂の酸基による顔料凝集が抑えられ、顔料をより効率良く分散でき、また、不飽和結合密度が高く、色抜け防止、露光感度、支持体密着性、及びパターン形成性（所望のテーパ型ないし矩形の断面形成性）を効果的に向上させることができる。

20

前記（C）顔料の硬化性組成物中における含有量としては、組成物の全固形分に対して、20質量%以上が好ましく、より好ましくは30～95質量%であり、さらに好ましくは35～90質量%であり、40～85質量%が最も好ましい。顔料の含有量が前記範囲内であると、例えばカラーフィルタを作製する場合など、高い着色力を確保するのに有効である。

また、（D）溶剤の硬化性組成物中に占める割合としては、20～90質量%が好ましく、25～85質量%がより好ましい。溶剂量が前記範囲内であると、塗布性および保存安定性の点でも有利である。

30

【0122】

以下、本発明の硬化性組成物の構成成分である（A）～（D）以外の各成分について具体的に説明する。

【0123】

（E）光重合開始剤

本発明の硬化性組成物は、光重合開始剤の少なくとも一種を含有する。光重合開始剤は、光により分解し、本発明における（A）高酸価樹脂や（B）分散樹脂及び後述する（F）光重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であり、波長300～500nmの領域に吸収を有するものであることが好ましい。

40

また、光重合開始剤は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用することもできる。

【0124】

光重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、有機ホウ酸塩化合物、ジスルホン化合物、オキシム系化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン系化合物、アルキルアミノ化合物、等が挙げられる。

以下、これらの各化合物について詳細に述べる。

【0125】

50

有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1(No3), (1970) 筆に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0126】

s-トリアジン化合物として、より好適には、少なくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2,4,6-トリス(モノクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(, , -トリクロロエチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4-エポキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[1-(p-メトキシフェニル)-2,4-ブタジエニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-i-プロピルオキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ナトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(ジプロモメチル)-s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス(トリプロモメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0127】

オキシジアゾール化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキソジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(シアノスチリル)-1,3,4-オキソジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(ナフト-1-イル)-1,3,4-オキソジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-スチリル)スチリル-1,3,4-オキソジアゾール等が挙げられる。

【0128】

カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-プロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 -ヒドトキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-メチルチオ)フェニル)-2-ホルホルノ-1-プロパノン、1,1,1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-ホルホルノブチロフェノン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチル

10

20

30

40

50

チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げることができる。

【0129】

ケタール化合物としては、ベンジルメチルケタール、ベンジル- -メトキシエチルエチルアセタール等を挙げることができる。

【0130】

ベンゾイン化合物としては、m-ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、メチル-o-ベンゾイルベンゾエート等を挙げることができる。

【0131】

アクリジン化合物としては、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンなどを挙げることができる。

【0132】

有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタン、tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノール、2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert-ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサノール、2,5-オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシオクタノエート、tert-ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3,3',4,4'-テトラ-(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(t-ヘキシルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、カルボニルジ(t-ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ(t-ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート)等が挙げられる。

【0133】

アゾ化合物としては、例えば、特開平8-108621号公報に記載のアゾ化合物等を挙げることができる。

【0134】

クマリン化合物としては、例えば、3-メチル-5-アミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-クロロ-5-ジエチルアミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン、3-ブチル-5-ジメチルアミノ-((s-トリアジン-2-イル)アミノ)-3-フェニルクマリン等を挙げることができる。

【0135】

アジド化合物としては、米国特許第2848328号明細書、米国特許第2852379号明細書並びに米国特許第2940853号明細書に記載の有機アジド化合物、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-エチルシクロヘキサノン(BAC-E)等が挙げられる。

【0136】

10

20

30

40

50

メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

10

【0137】

ヘキサアリアルピイミダゾール化合物としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(o-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(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-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(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-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(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

20

【0138】

有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837、特開2002-107916、特許第2764769号、特願2000-310808号、等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago" 等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-306527号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

30

40

【0139】

ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特開2002-328465号公報(特願2001-132318号明細書)等に記載される化合物等が挙げられる。

【0140】

オキシム系化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979) 156-162、Jo

50

urnal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報記載の化合物等が挙げられる。

【0141】

オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩などが挙げられる。

10

【0142】

本発明に好適に用いることのできるヨードニウム塩は、ジリアルヨードニウム塩であり、安定性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基等の電子供与性基で2つ以上置換されていることが好ましい。また、その他の好ましいスルホニウム塩の形態として、トリアルールスルホニウム塩の1つの置換基がクマリン、アントアキノンを有し、300nm以上に吸収を有するヨードニウム塩などが好ましい。

【0143】

本発明に好適に用いることのできるスルホニウム塩としては、欧州特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩が挙げられ、安定性の感度点から好ましくは電子吸引性基で置換されていることが好ましい。電子吸引性基としては、ハメット値が0より大きいことが好ましい。好ましい電子吸引性基としては、ハロゲン原子、カルボン酸などが挙げられる。

20

また、その他の好ましいスルホニウム塩としては、トリアルールスルホニウム塩の1つの置換基がクマリン、アントアキノンを有し、300nm以上に吸収を有するスルホニウム塩が挙げられる。別の好ましいスルホニウム塩としては、トリアルールスルホニウム塩が、アリーロキシ基、リアルチオ基を置換基に有する300nm以上に吸収を有するスルホニウム塩が挙げられる。

30

【0144】

また、オニウム塩化合物としては、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307 (1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047 (1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct (1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩を用いることもできる。

40

【0145】

アシルホスフィン系化合物としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア819、ダロキュア4265、ダロキュアTPOなどが挙げられる。

【0146】

アルキルアミノ化合物としては、例えば、特開平9-281698号公報の段落番号[0047]、特開平6-19240号公報、特開平6-19249号公報等に記載のジアルキルアミノフェニル基を有する化合物やアルキルアミン化合物が挙げられる。具体的には、ジアルキルアミノフェニル基を有する化合物としてはp-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の化合物や、p-ジエチルアミノベンズカルバルデヒド、9-ジュロリジルカルバ

50

ルデヒド等のジアルキルアミノフェニルカルバルデヒドが、アルキルアミン化合物としてはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。

【0147】

本発明に用いられる(E)光重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリアジン系化合物、アルキルアミノ化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、ビミダゾール系化合物、オニウム系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

10

【0148】

より好ましくは、トリアジン系化合物、アルキルアミノ化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、オキシム系化合物、ビミダゾール系化合物、オニウム系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物であり、トリアジン系化合物、アルキルアミノ化合物、オキシム系化合物、ビミダゾール系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が更に好ましい。

【0149】

前記(E)光重合開始剤の硬化性組成物中における含有量は、組成物の全固形分に対し、0.1~50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは1~20質量%である。特に、本発明の硬化性組成物をカラーフィルタの着色パターンの形成に使用する場合は、光感度、支持体密着性、硬化度の点で、(E)光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物に含有される全固形分に対して、1~40質量%が好ましく、2~30質量%がより好ましく3~20質量%が更に好ましい。

20

【0150】

(F)光重合性化合物

本発明の硬化性組成物は、光重合性化合物として、前記(A)酸価が100mg KOH/g以上の樹脂及び(B)酸価が100mg KOH/g未満でかつ不飽和当量が600未満である分散樹脂以外の、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を含有することが好ましい。

30

【0151】

本発明に用いることができる「エチレン性不飽和二重結合を有する化合物」は、本発明における高酸価樹脂(A)及び分散樹脂(B)以外のものであって、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸(例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など)や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不

40

50

飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

【 0 1 5 2 】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等がある。

10

【 0 1 5 3 】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

20

【 0 1 5 4 】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

30

【 0 1 5 5 】

その他のエステル例として、例えば、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

40

【 0 1 5 6 】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレン

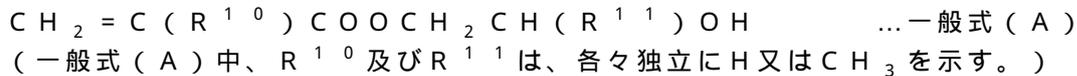
50

ビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げるができる。

【0157】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で表される化合物における水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【0158】



【0159】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。

【0160】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートを挙げるができる。また、特公昭46-43946号、特公平1-40337号、特公平1-40336号記載の特定の不飽和化合物や、特開平2-25493号記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げるができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0161】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、硬化性組成物の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

【0162】

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。硬化感度の観点から、(メタ)アクリル酸エステル構造を2個以上含有する化合物を用いることが好ましく、3個以上含有する化合物を用いることがより好ましく、4個以上含有する化合物を用いることが最も好ましい。また、硬化感度、及び、未硬化領域の現像性の観点では、EO変性体を含有することが好ましい。また、硬化感度、及び、露光部強度の観点ではウレタン結合を含有することが好ましい。

また、硬化性組成物中の他の成分(例えば、樹脂、光重合開始剤、顔料)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることができる。また、支持体等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0163】

10

20

30

40

50

以上の観点より、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、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トリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが好ましいものとして挙げられ、また、市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(山陽国策パルプ社製)、DPHA-40H(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社化学社製)、UA-7200(新中村化学社製)が好ましい。

10

【0164】

中でも、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが、市販品としては、DPHA-40H(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社化学社製)がより好ましい。

20

【0165】

前記(F)光重合性化合物の含有量は、本発明の硬化性組成物の全固形分に対して、1~90質量%であることが好ましく、5~80質量%であることがより好ましく、10%~70質量%であることが更に好ましい。特に、本発明の硬化性組成物をカラーフィルタの着色パターン形成に使用する場合は、光感度、支持体密着性、硬化度を更に向上させる点で、(F)光重合性化合物の含有量は、本発明の硬化性組成物の全固形分に対して、5~50質量%であることが好ましく、7~40質量%であることがより好ましく、10~35質量%であることが更に好ましい。

30

【0166】

また、前記(B)酸価が100mgKOH/g未満でかつ不飽和当量が600未満である分散樹脂(本発明における分散樹脂)と、該(B)本発明における分散樹脂以外の(F)光重合性化合物とを併用する場合、その含有比[(B)/(F);質量比]としては、感度および保存安定性の観点から、100/1~1/100が好ましく、50/1~1/10がより好ましく、30/1~1/5が更に好ましい。

【0167】

次に、本発明の硬化性組成物に更に使用可能な他の成分について説明する。

(G)増感剤

本発明の硬化性組成物は、(E)光重合開始剤によるラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、(G)増感剤を含有していてもよい。本発明に用いることができる増感剤としては、前記した(E)光重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。

40

【0168】

本発明に用いることができる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ、300nm~450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、且つ、330nm~450nm域に吸収波長を有するものを挙げることができる。

例えば、多核芳香族類(例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン)、キサンテン類(例えば、フル

50

オレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、チオキサントン類(イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン)、シアニン類(例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、フタロシアニン類、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)、アクリジンオレンジ、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン)、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリアルオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。

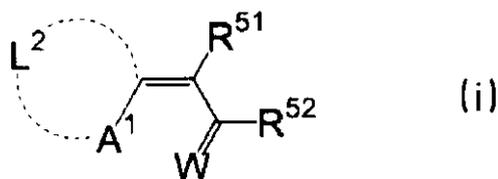
更に、欧州特許第568,993号明細書、米国特許第4,508,811号明細書、同5,227,227号明細書、特開2001-125255号公報、特開平11-271969号公報等に記載の化合物等なども用いられる。

【0169】

より好ましい増感剤の例としては、下記一般式(i)~(iv)で表される化合物が挙げられる。

【0170】

【化31】

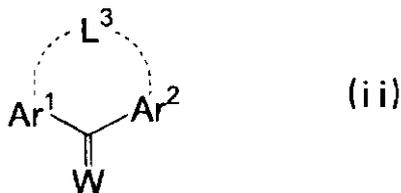


【0171】

一般式(i)中、A¹は硫黄原子又はNR⁵⁰を表し、R⁵⁰はアルキル基又はアリアル基を表し、L²は隣接するA¹及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、R⁵¹、R⁵²は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。Wは酸素原子又は硫黄原子を表す。

【0172】

【化32】



【0173】

一般式(ii)中、Ar¹及びAr²はそれぞれ独立にアリアル基を表し、-L³-に

10

20

30

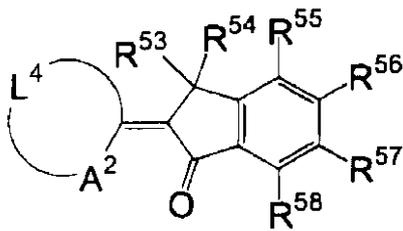
40

50

よる結合を介して連結している。ここで L^3 は - O - 又は - S - を表す。また、W は一般式 (i) に示したものと同義である。

【0174】

【化33】



(iii)

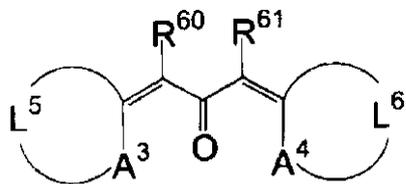
10

【0175】

一般式 (iii) 中、A² は硫黄原子又は NR⁵⁹ を表し、L⁴ は隣接する A² 及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R⁵³、R⁵⁴、R⁵⁵、R⁵⁶、R⁵⁷ 及び R⁵⁸ はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、R⁵⁹ はアルキル基又はアリール基を表す。

【0176】

【化34】



(iv)

20

【0177】

一般式 (iv) 中、A³、A⁴ はそれぞれ独立に - S - 又は - NR⁶² - 又は - NR⁶³ - を表し、R⁶²、R⁶³ はそれぞれ独立に置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基を表し、L⁵、L⁶ はそれぞれ独立に、隣接する A³、A⁴ 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、R⁶⁰、R⁶¹ はそれぞれ独立に一価の非金属原子団であるか又は互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成することができる。

【0178】

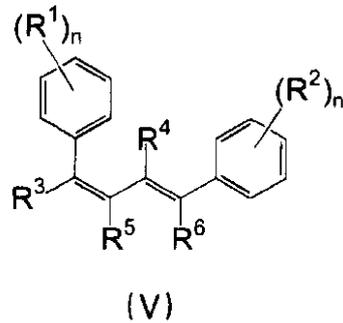
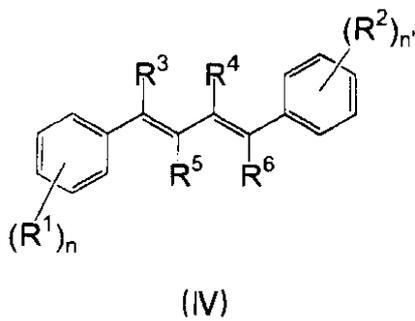
また、本発明の硬化性組成物に含有しうる好ましい増感剤としては、上記のもの他、下記一般式 (IV) ~ (VI) で表される化合物から選択される少なくとも一種が挙げられる。

【0179】

30

40

【化35】



10

【0180】

一般式(IV)又は一般式(V)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に一価の置換基を表し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、各々独立に水素原子又は一価の置換基を表す。 n は0~5の整数を表し、 n' は0~5の整数を表し、 n 及び n' が両方とも0となることはない。 n が2以上である場合、複数存在する R^1 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 n' が2以上である場合、複数存在する R^2 はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

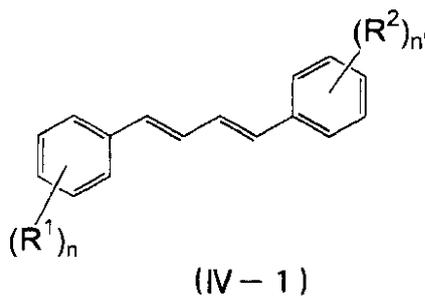
20

【0181】

一般式(IV)で表される化合物としては、感度及び顔料を含有する場合における着色性の観点から、下記一般式(IV-1)で表される化合物であることが好ましい。

【0182】

【化36】



30

【0183】

一般式(IV-1)中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に一価の置換基を表す。 n は0~5の整数を表し、 n' は1~5の整数を表す。 n が2以上である場合、複数存在する R^1 はそれぞれ同じであっても異なってもよく、 n' が2以上である場合、複数存在する R^2 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。

40

【0184】

一般式(IV-1)において、 R^1 及び R^2 で表される一価の置換基は、前記一般式(IV)において R^1 及び R^2 で表される一価の置換基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0185】

一般式(IV)又は一般式(V)で表される化合物としては、波長365nmにおけるモル吸光係数が $500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、波長365nmにおけるモル吸光係数が $3000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、波

50

長365nmにおける ϵ が $20000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが最も好ましい。各波長でのモル吸光係数 ϵ の値が上記範囲であると、光吸収効率の観点から感度向上効果が高く好ましい。

ここで、モル吸光係数 ϵ は、1-methoxy-2-propanol溶液に0.01g/lの濃度で調整した色素溶液を試料とし、365nmにおける試料の透過スペクトルを測定し、試料のUV-visible吸収スペクトルから吸光度を求めることにより得られる。測定装置は、Varian社製UV-Vis-MR Spectrophotometer Cary 5 G型分光高度計を用いた。

【0186】

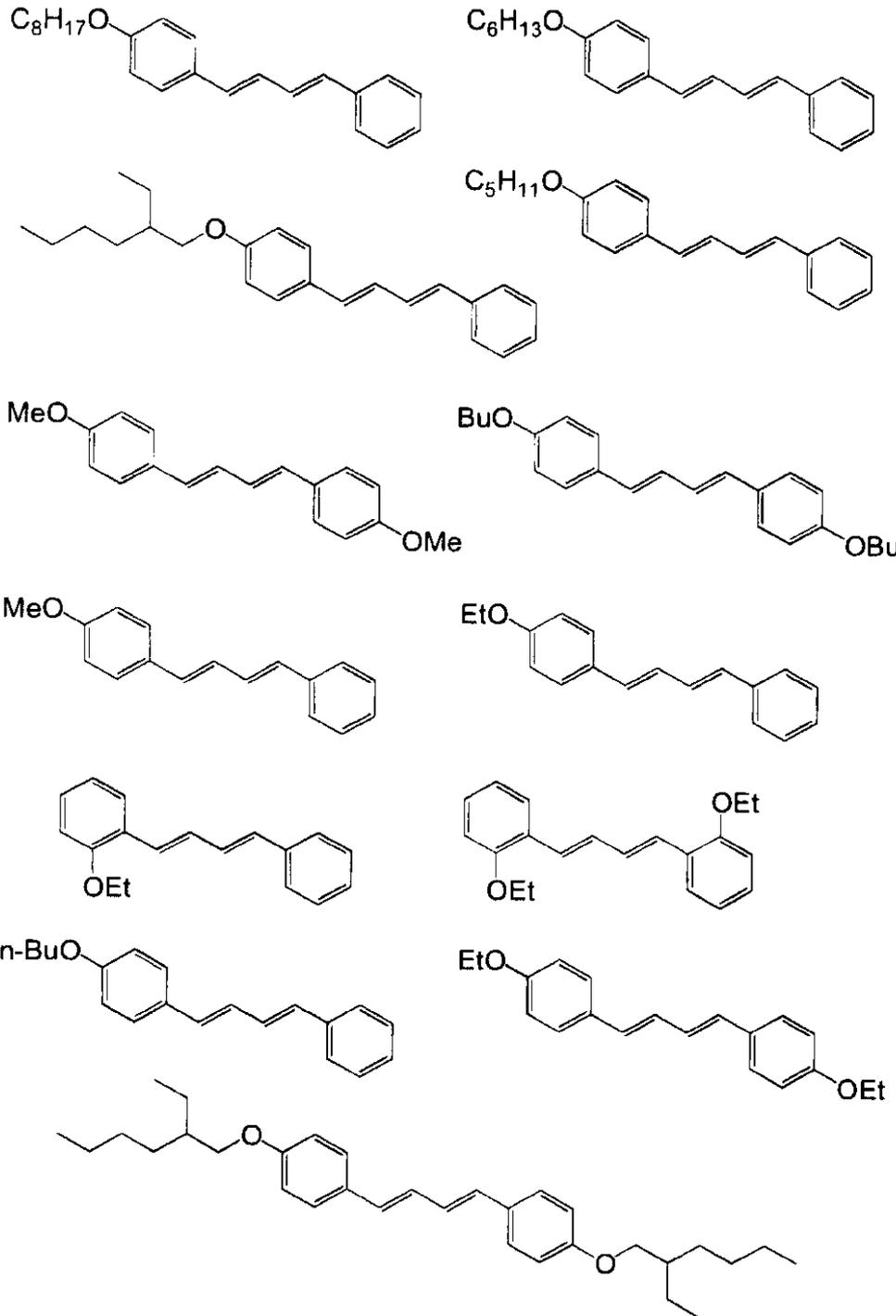
一般式(IV)又は一般式(V)で表される化合物の好ましい具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10

なお、本明細書においては、化学式は簡略構造式により記載することもあり、特に元素や置換基の明示がない実線等は、炭化水素基を表す。また、下記具体例において、Meはメチル基を、Etはエチル基を、Buはブチル基を、n-Buはn-ブチル基を、Phはフェニル基を表す。

【0187】

【化 3 7】



10

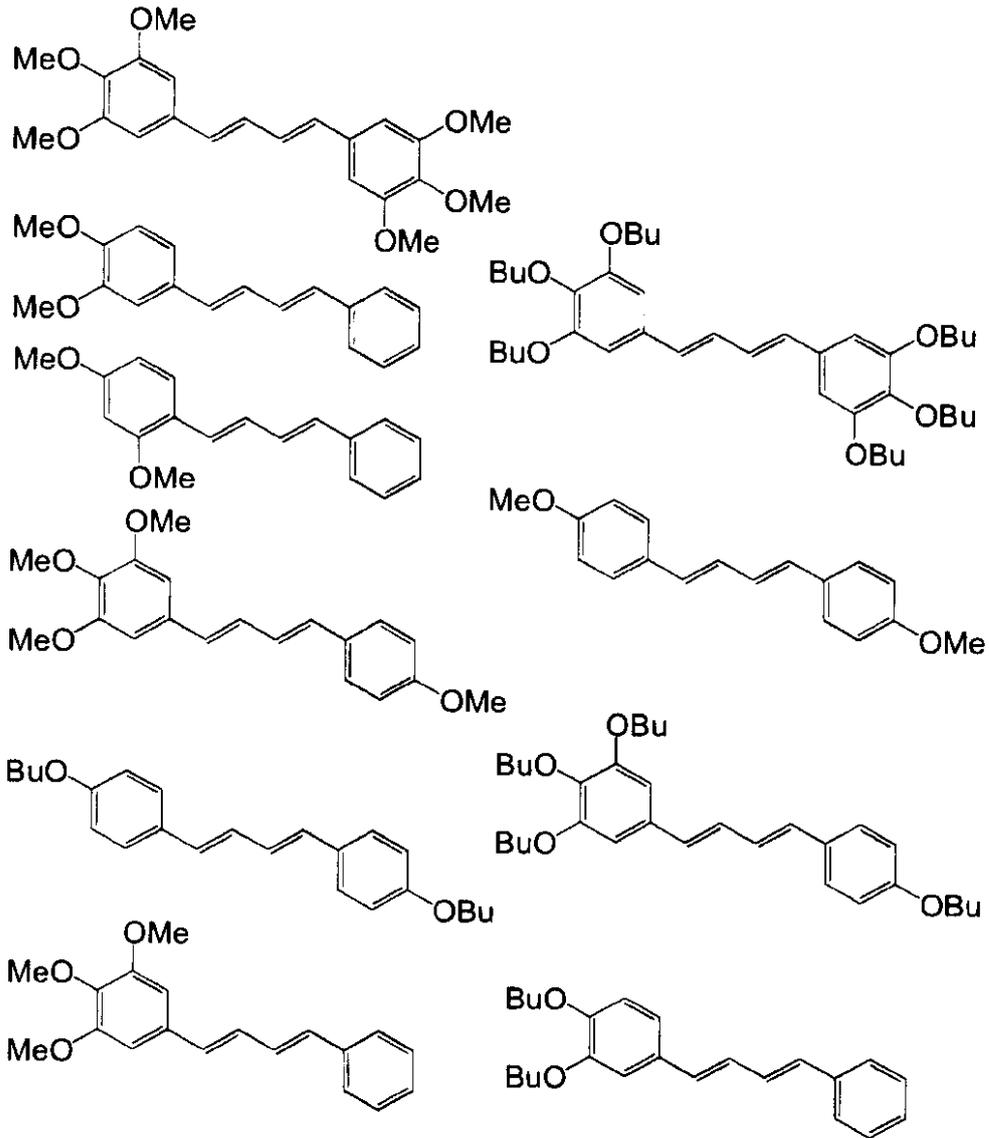
20

30

40

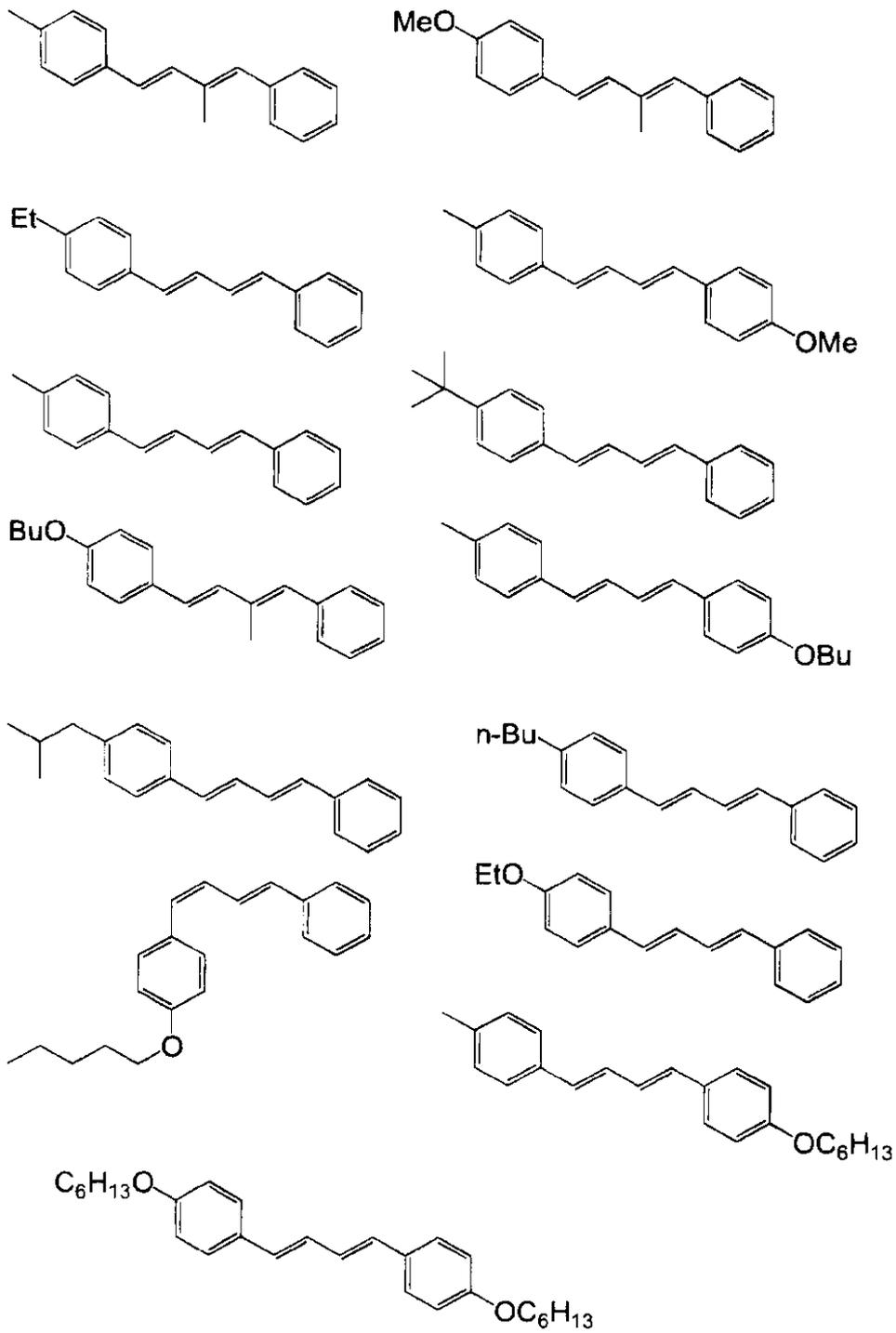
【 0 1 8 8 】

【化 3 8】



【 0 1 8 9 】

【化 3 9】



10

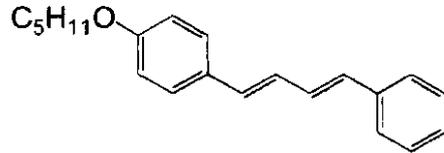
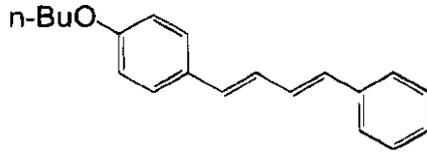
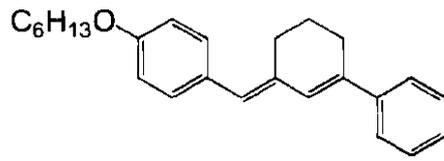
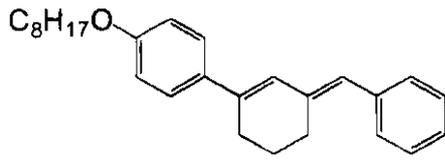
20

30

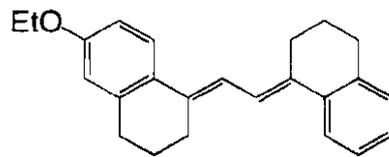
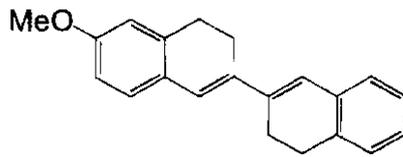
40

【 0 1 9 0 】

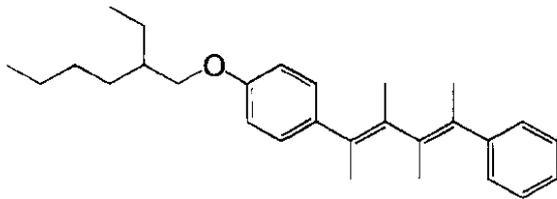
【化 4 0】



10

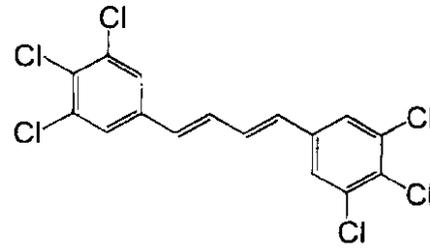
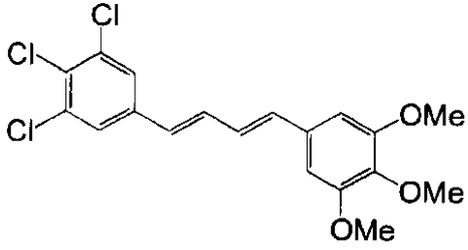
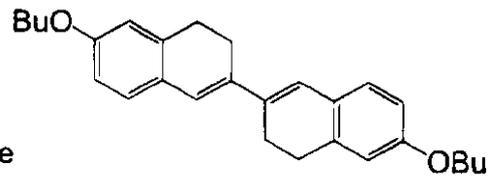
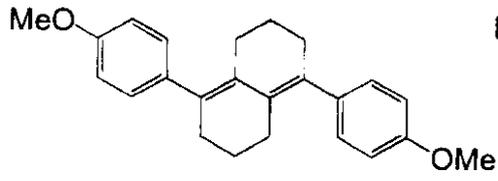


20

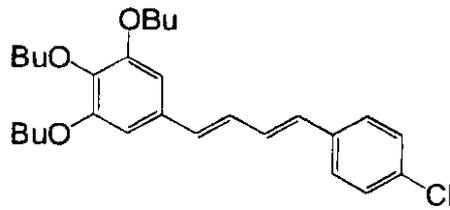
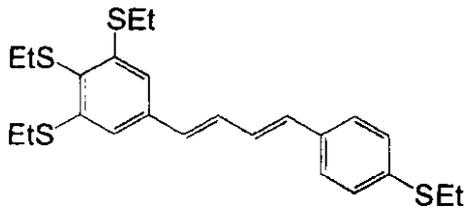


【 0 1 9 1】

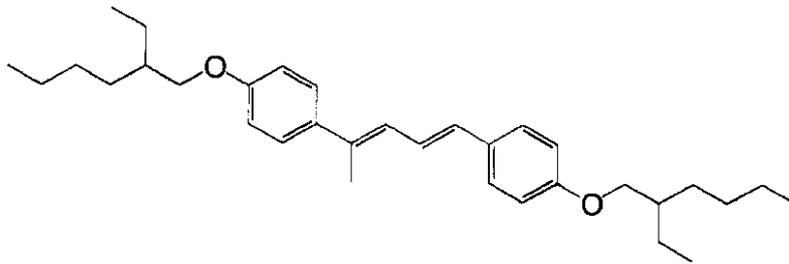
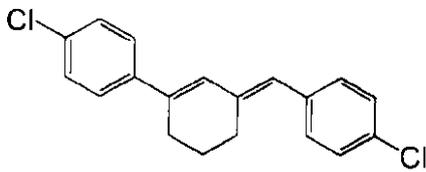
【化 4 1】



10



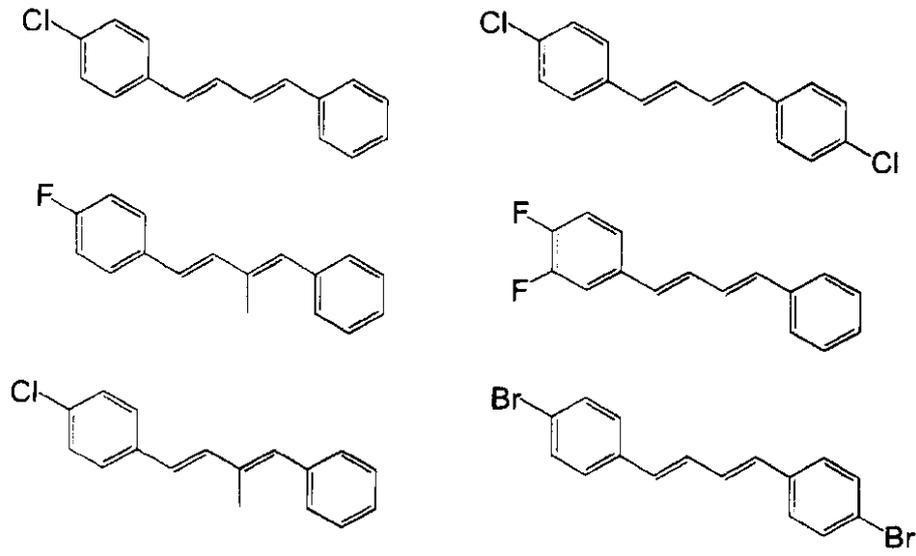
20



30

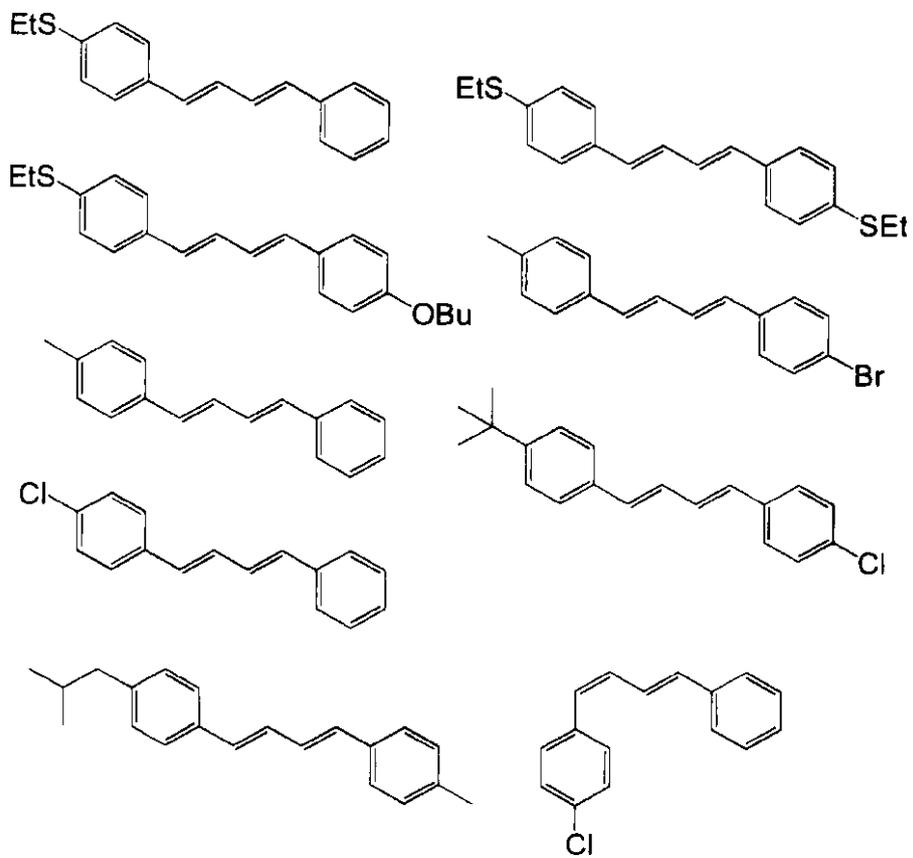
【 0 1 9 2 】

【化42】



10

【0193】
【化43】



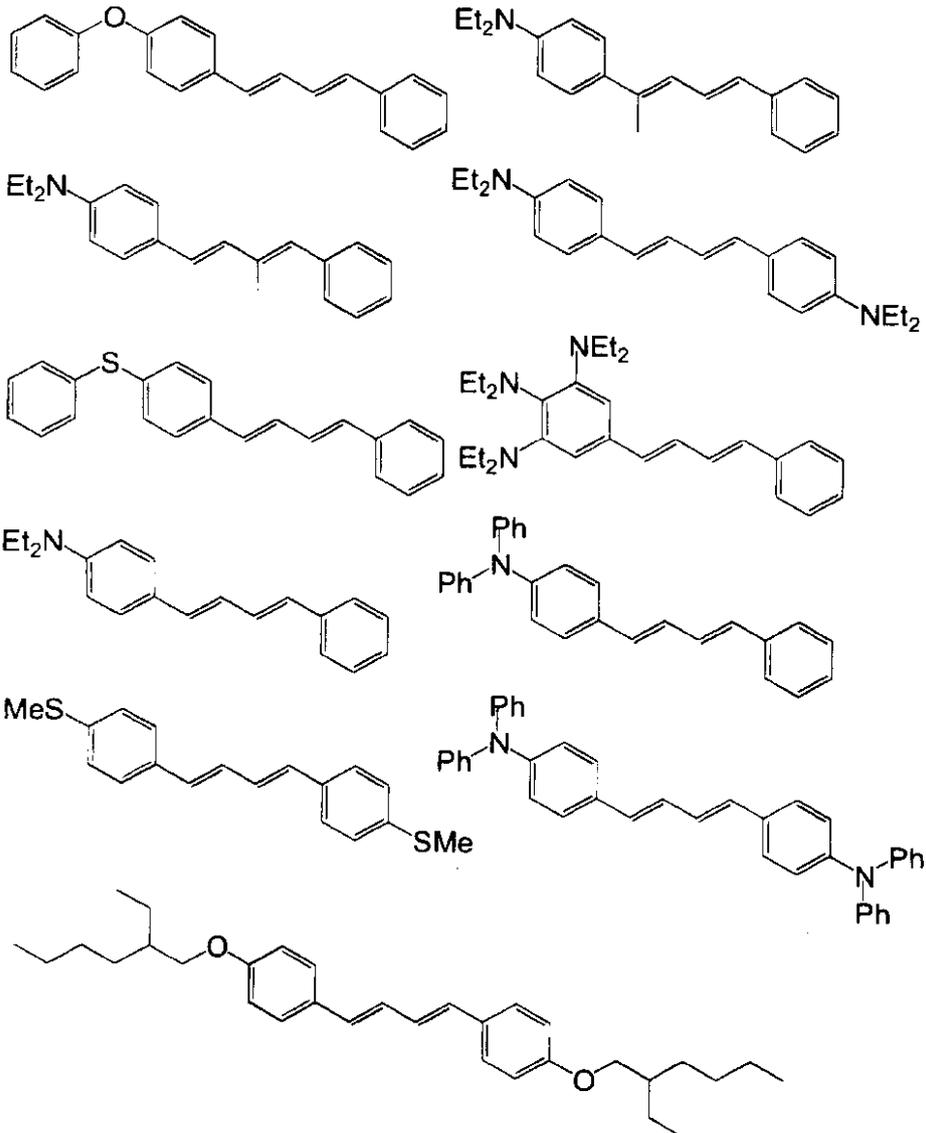
20

30

40

【0194】

【化 4 4】



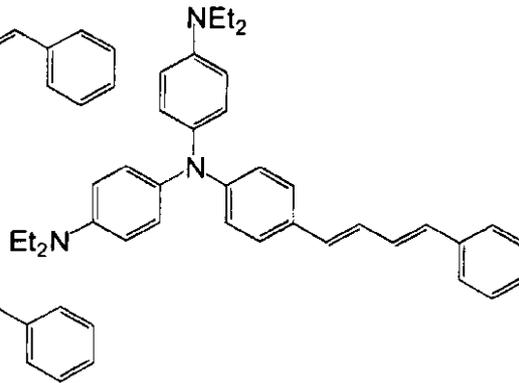
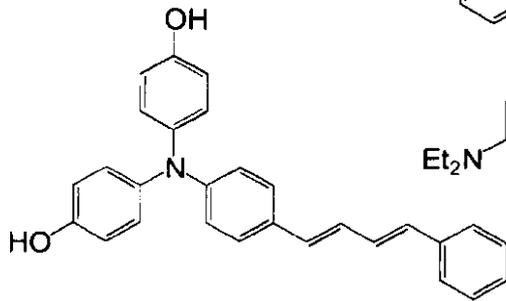
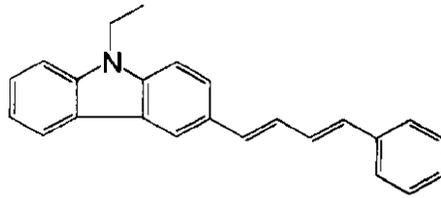
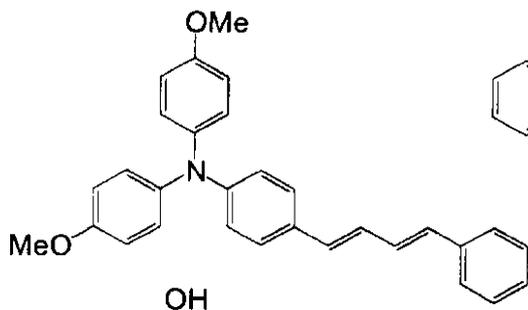
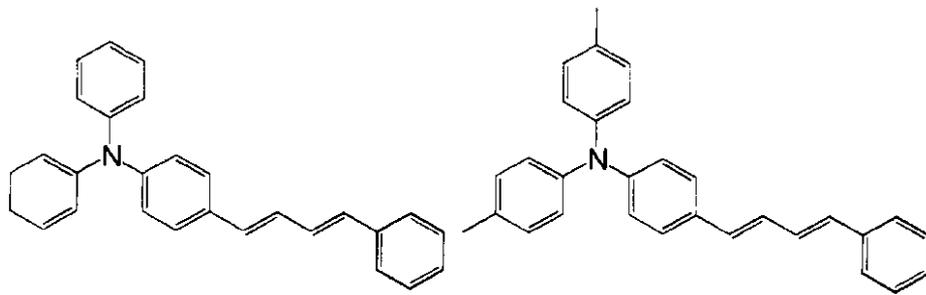
10

20

30

【 0 1 9 5 】

【化 4 5】

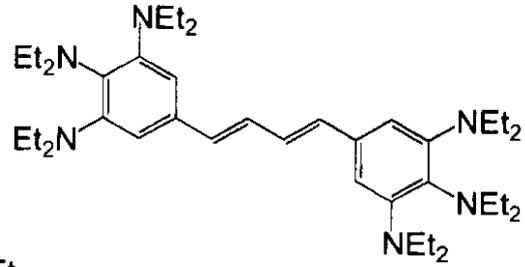
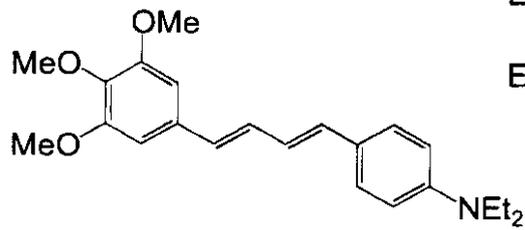
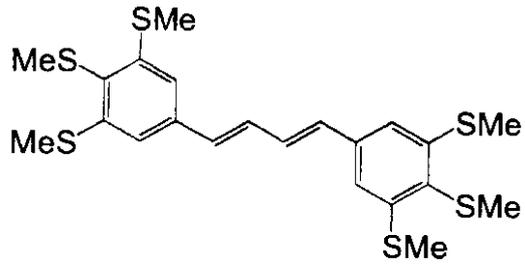


10

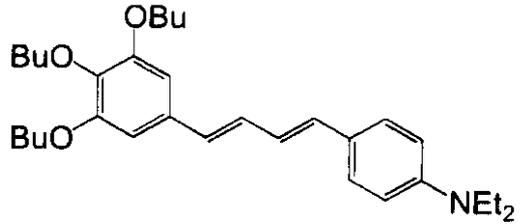
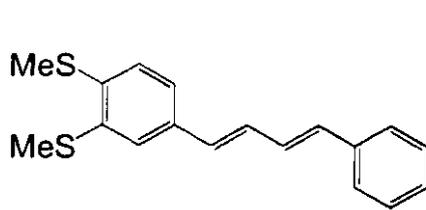
20

【 0 1 9 6】

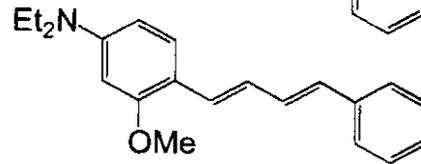
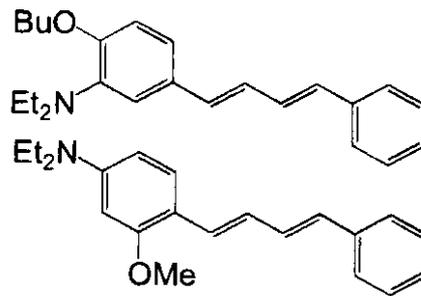
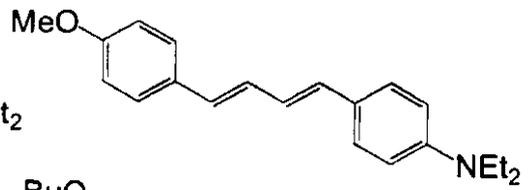
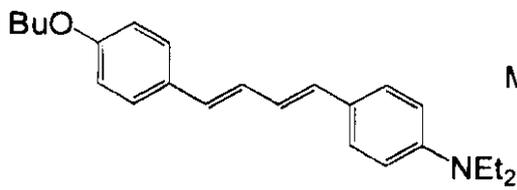
【化 4 6】



10



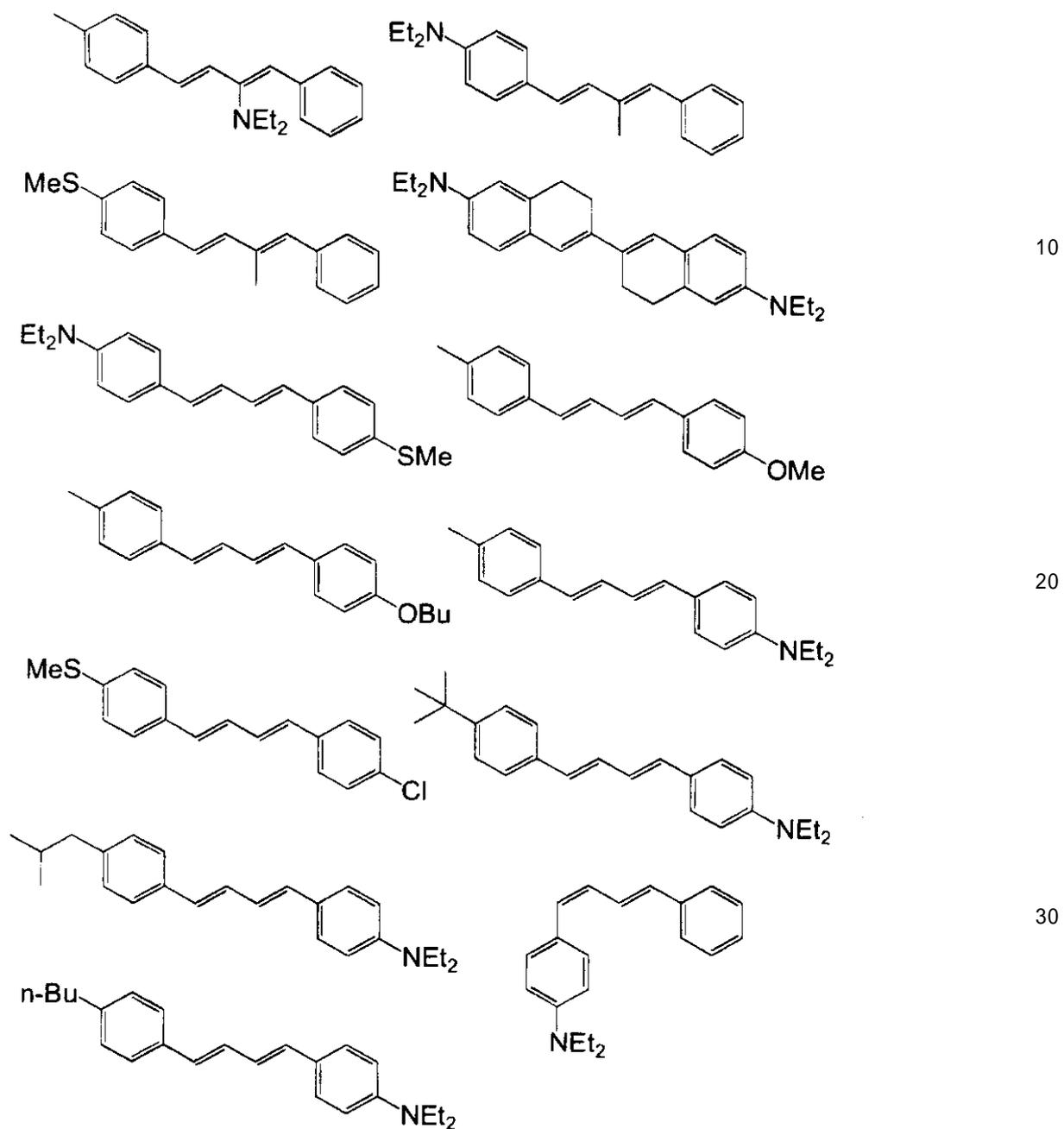
20



30

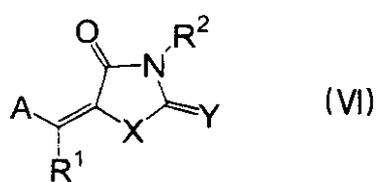
【 0 1 9 7 】

【化47】



【0198】

【化48】



【0199】

一般式 (VI) 中、A は置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、X は酸素原

50

子、硫黄原子、又は - N (R ³) - を表し、Y は酸素原子、硫黄原子、又は - N (R ³) - を表す。R ¹、R ²、及び R ³ は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表し、A、R ¹、R ²、及び R ³ は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

【0200】

一般式 (VI) において、R ¹、R ² 及び R ³ は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表す。R ¹、R ² 及び R ³ が一価の非金属原子を表す場合、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子であることが好ましい。

10

【0201】

一般式 (VI) で表される化合物は、光重合開始剤の分解効率向上の観点から、Y は酸素原子、又は - N (R ³) - が好ましい。R ³ は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表す。更に、Y は - N (R ³) - であることが最も好ましい。

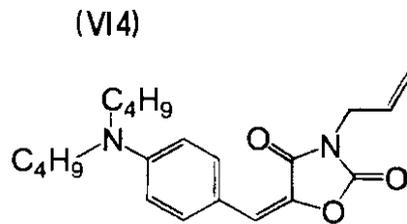
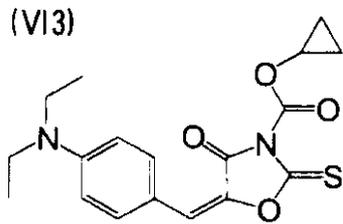
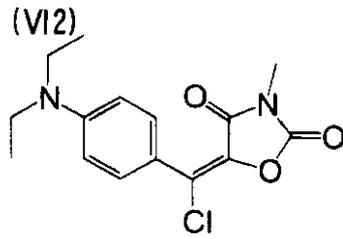
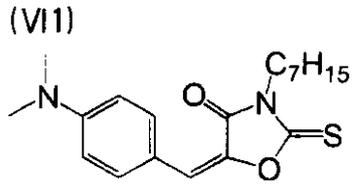
【0202】

以下、一般式 (VI) で表される化合物の好ましい具体例 (VI1) ~ (VI124) を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、酸性核と塩基性核を結ぶ2重結合による異性体については明らかでなく、本発明はどちらかの異性体に限定されるものでもない。

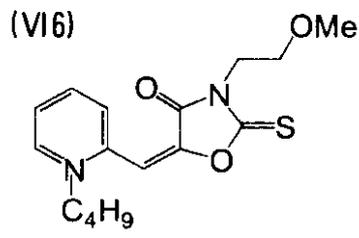
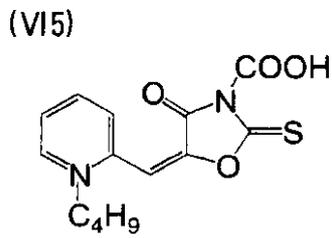
20

【0203】

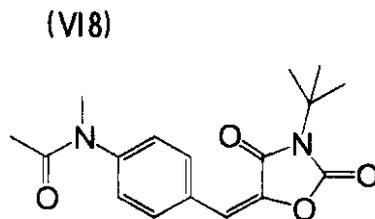
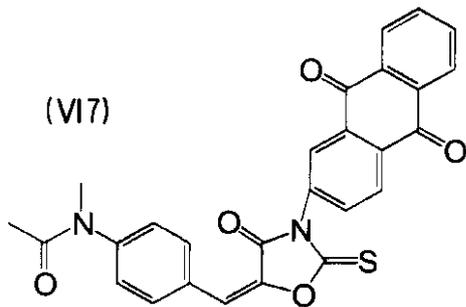
【化49】



10



20

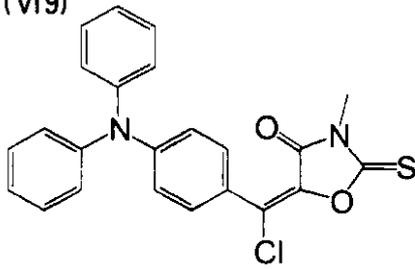


30

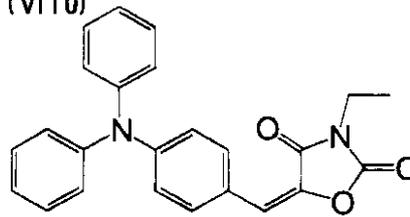
【0204】

【化50】

(VI9)

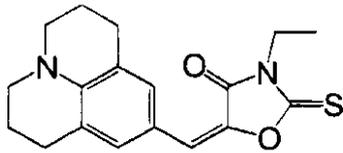


(VI10)

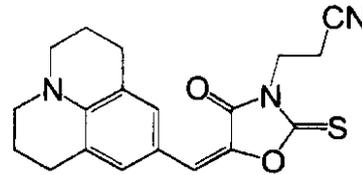


10

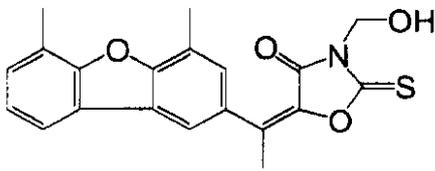
(VI11)



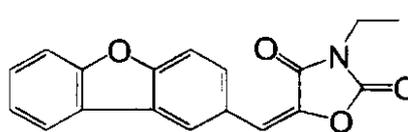
(VI12)



(VI13)

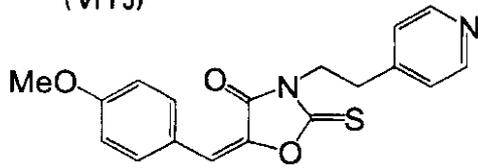


(VI14)

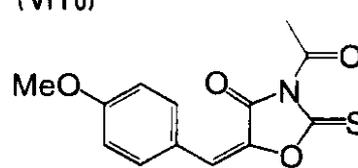


20

(VI15)



(VI16)

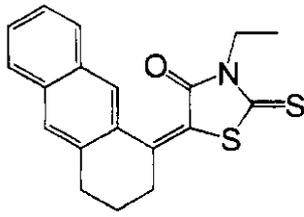


30

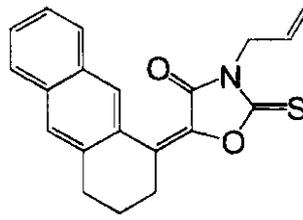
【0205】

【化 5 1】

(VI17)

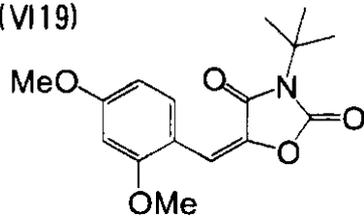


(VI18)

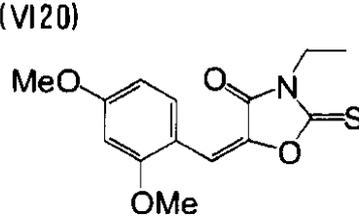


10

(VI19)

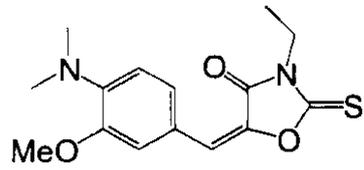


(VI20)

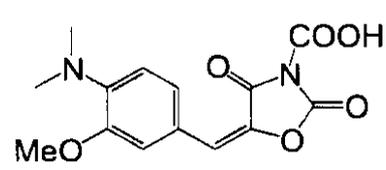


20

(VI21)

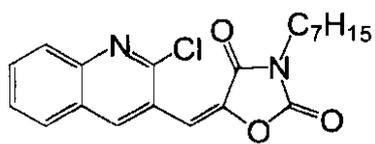


(VI22)

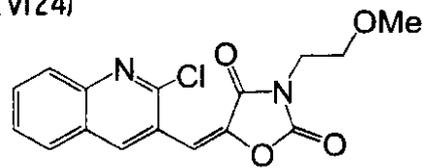


30

(VI23)



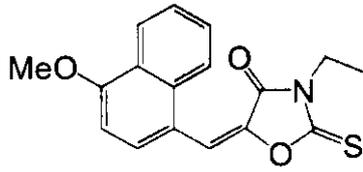
(VI24)



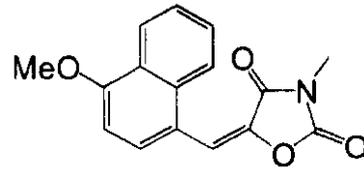
【 0 2 0 6 】

【化 5 2】

(VI25)

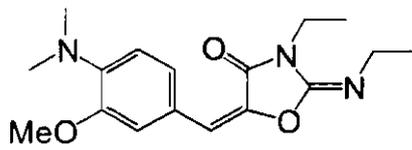


(VI26)

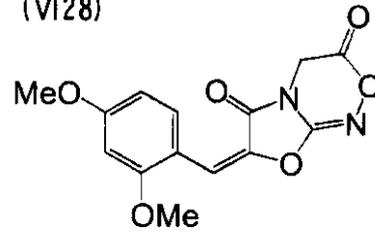


10

(VI27)



(VI28)

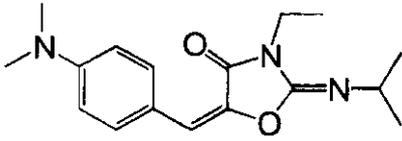


20

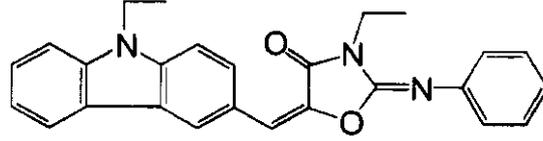
【 0 2 0 7 】

【化 5 3】

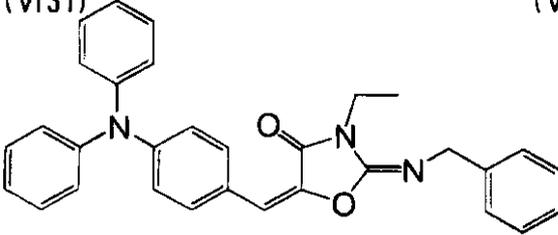
(VI29)



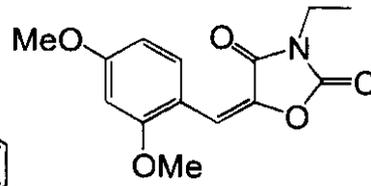
(VI30)



(VI31)

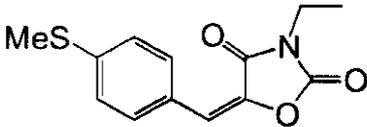


(VI32)



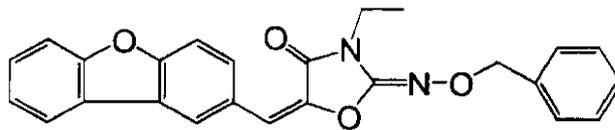
10

(VI33)

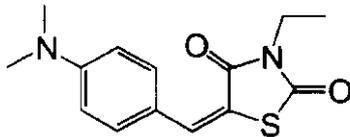


20

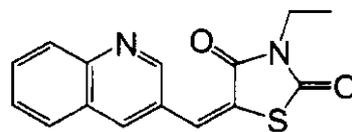
(VI34)



(VI35)

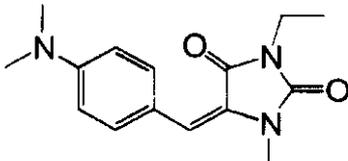


(VI36)

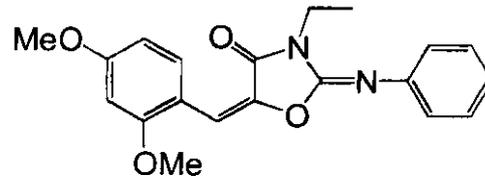


30

(VI37)



(VI38)

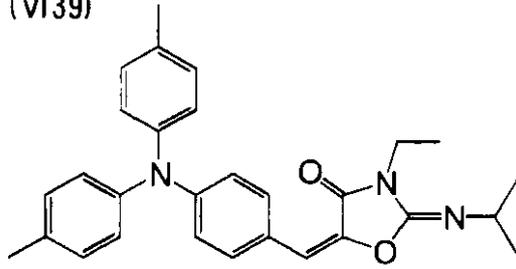


40

【 0 2 0 8 】

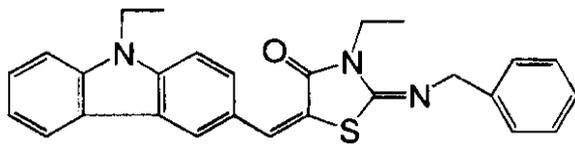
【化54】

(VI39)

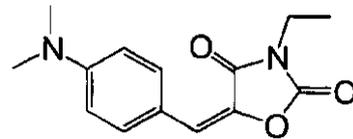


10

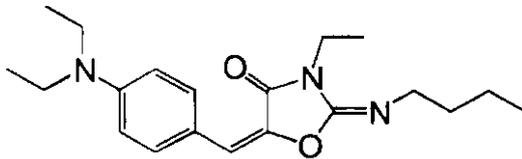
(VI40)



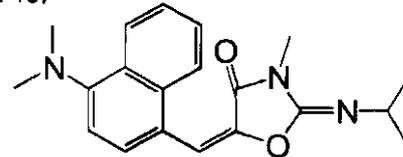
(VI41)



(VI42)

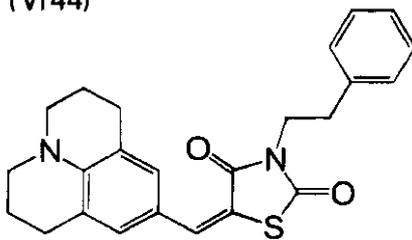


(VI43)

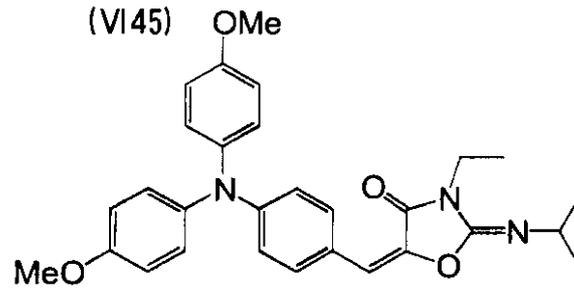


20

(VI44)

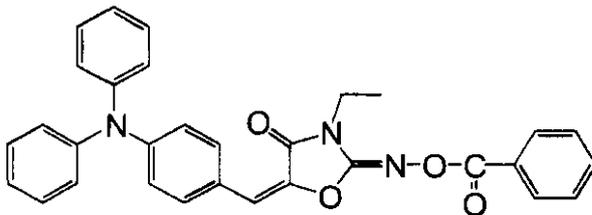


(VI45)

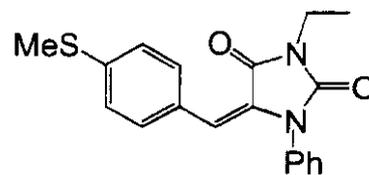


30

(VI46)



(VI47)

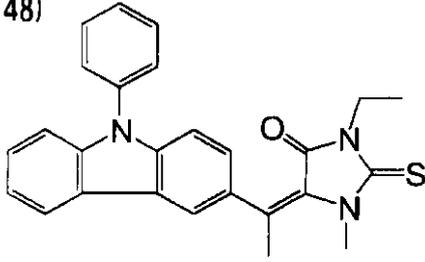


40

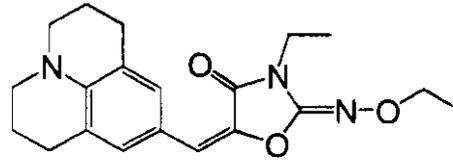
【0209】

【化 5 5】

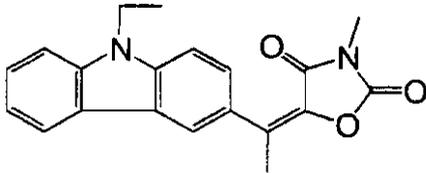
(VI48)



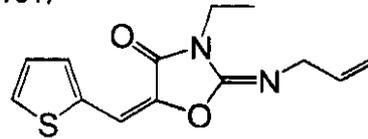
(VI49)



(VI50)

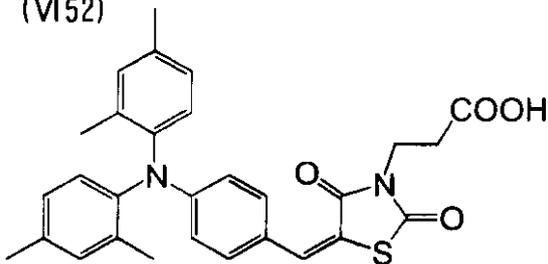


(VI51)

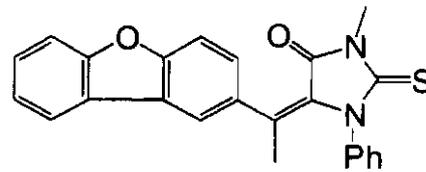


10

(VI52)

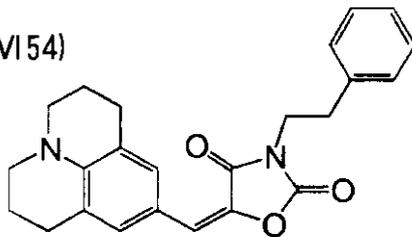


(VI53)

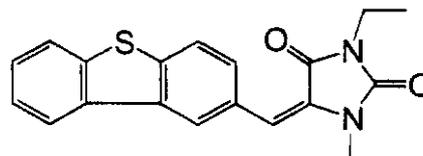


20

(VI54)

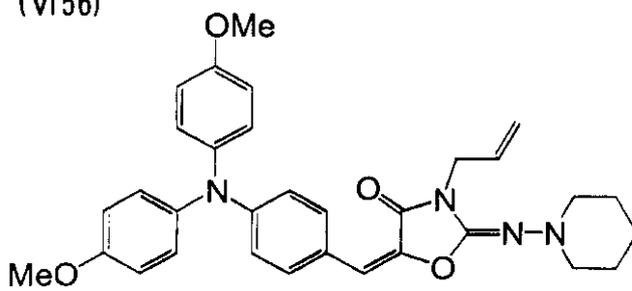


(VI55)



30

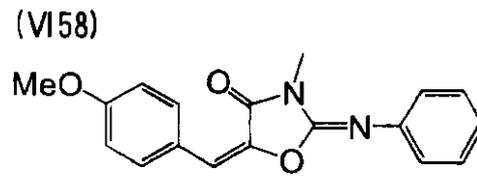
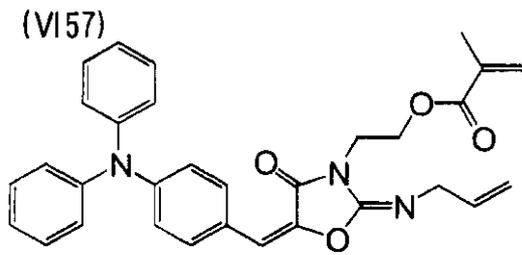
(VI56)



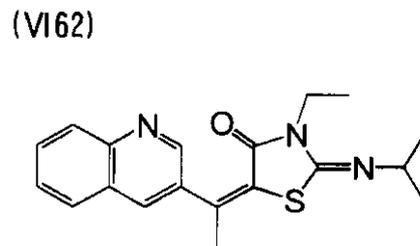
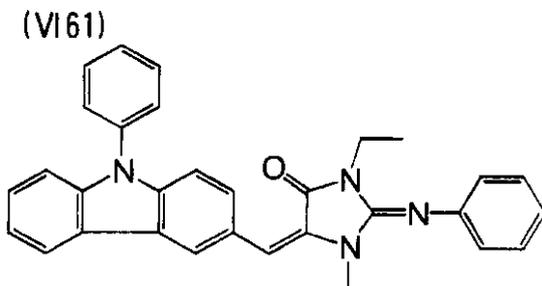
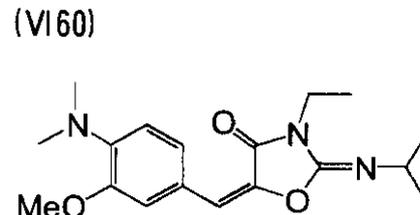
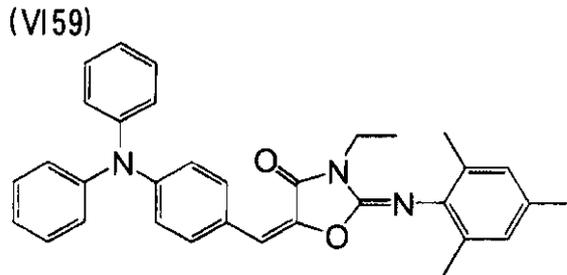
40

【 0 2 1 0 】

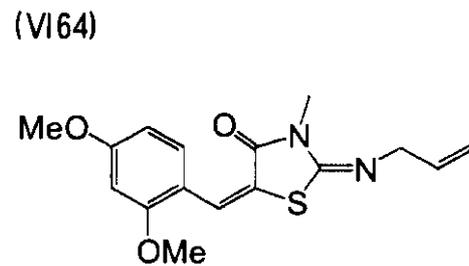
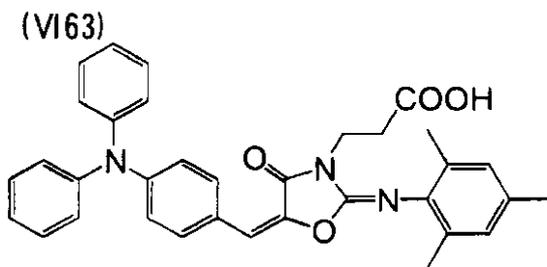
【化56】



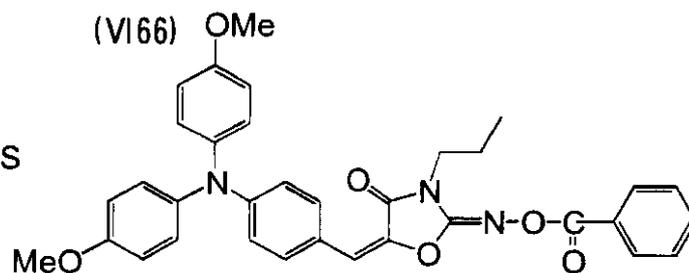
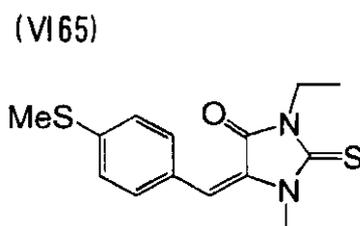
10



20



30

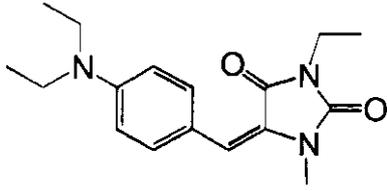


40

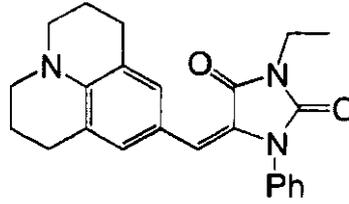
【0211】

【化 5 7】

(VI67)

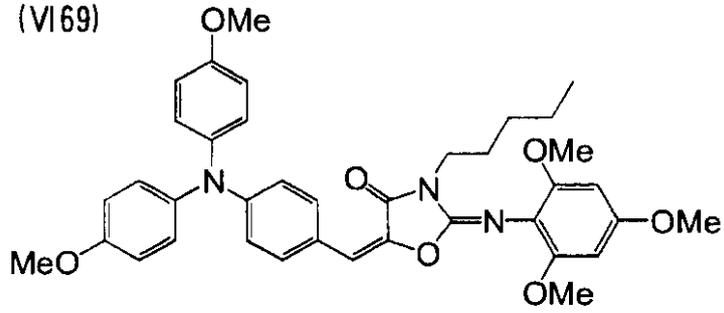


(VI68)



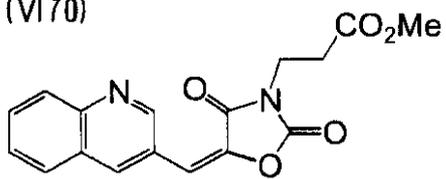
10

(VI69)

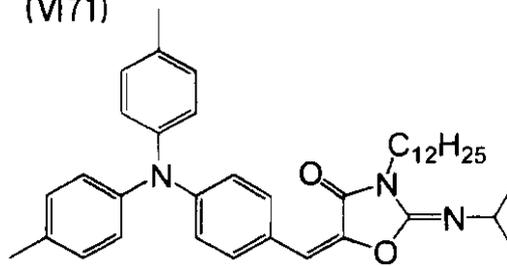


20

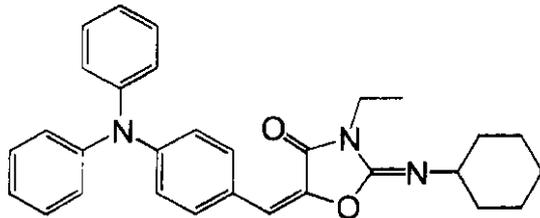
(VI70)



(VI71)



(VI72)

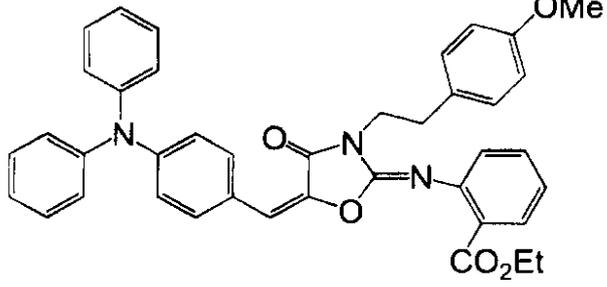


30

【 0 2 1 2 】

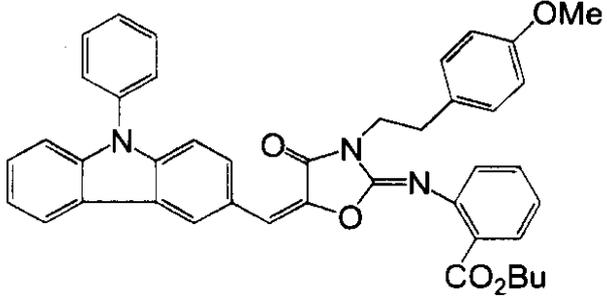
【化58】

(VI73)



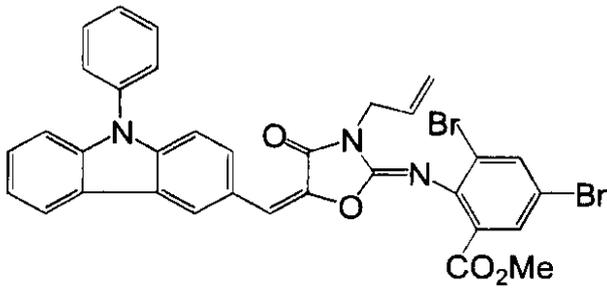
10

(VI74)



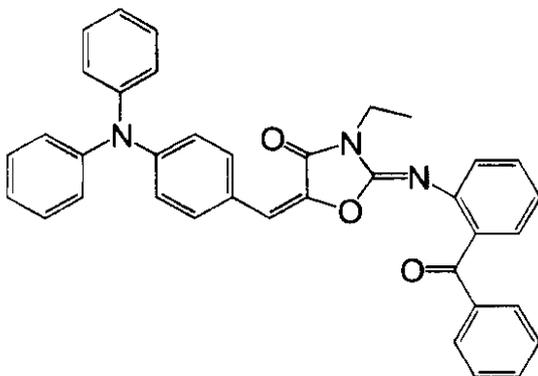
20

(VI75)



30

(VI76)

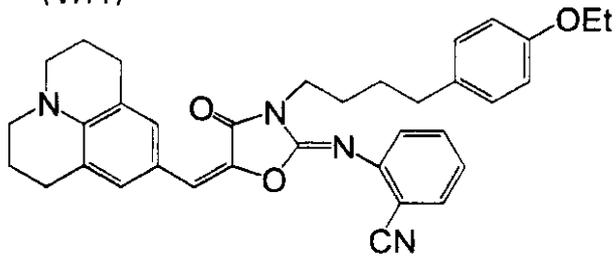


40

【0213】

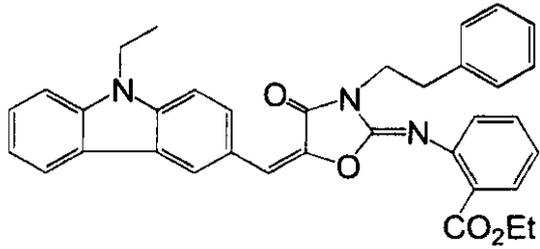
【化59】

(VI77)

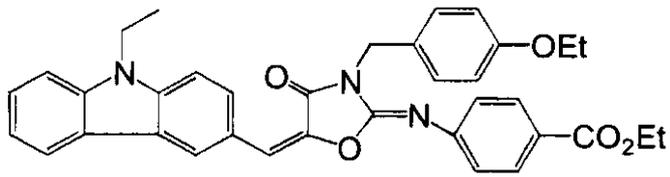


10

(VI78)

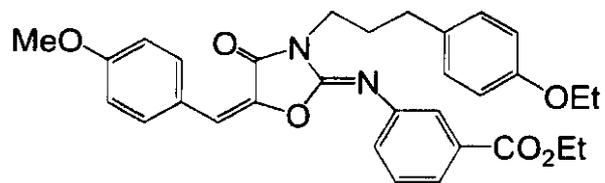


(VI79)



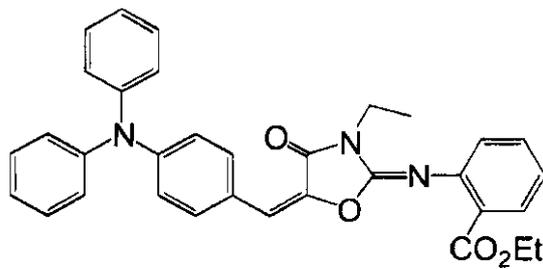
20

(VI80)



30

(VI81)

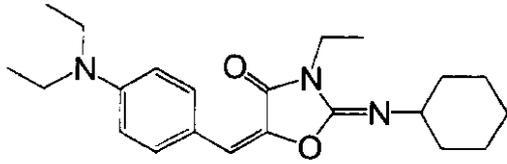


40

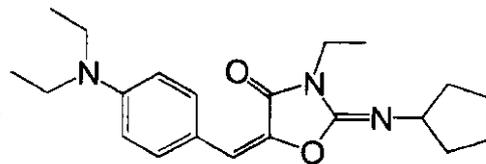
【0214】

【化 6 1】

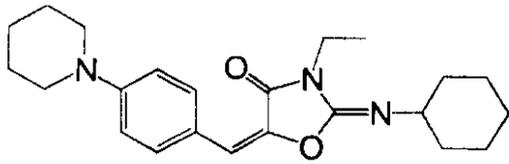
(VI86)



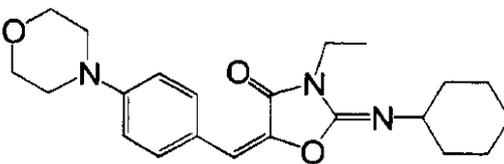
(VI87)



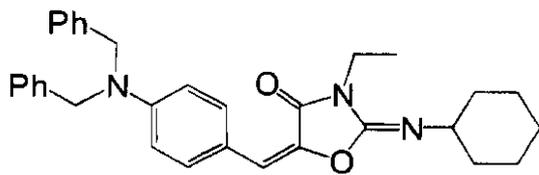
(VI88)



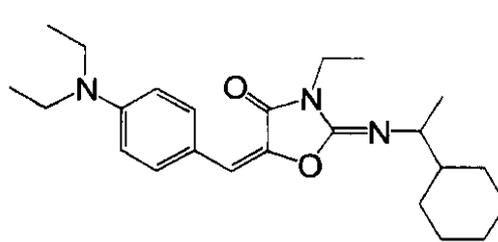
(VI89)



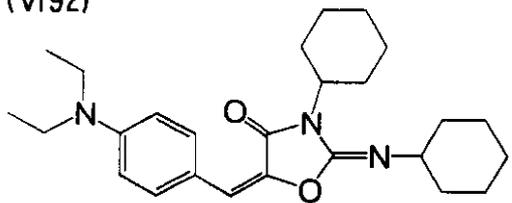
(VI90)



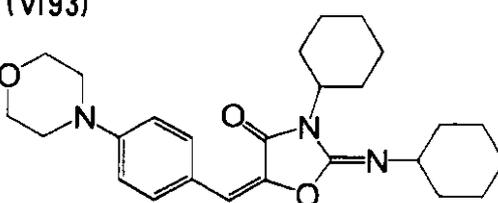
(VI91)



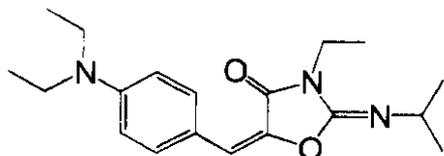
(VI92)



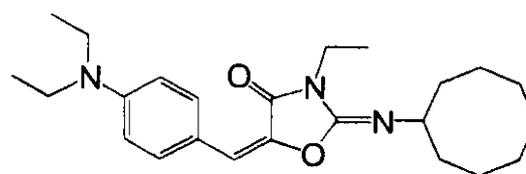
(VI93)



(VI94)



(VI95)



【 0 2 1 6 】

10

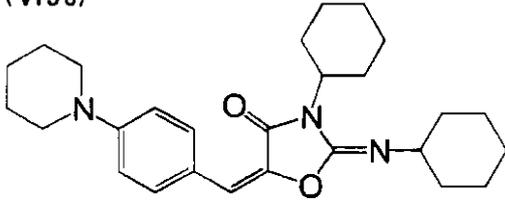
20

30

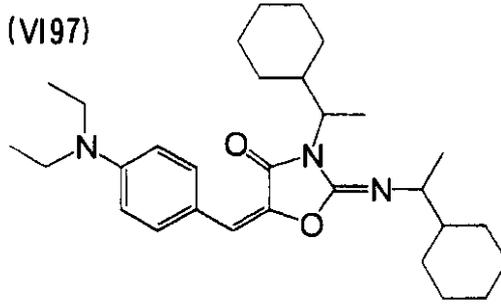
40

【化62】

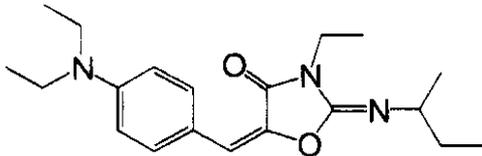
(VI96)



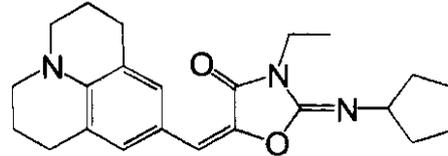
(VI97)



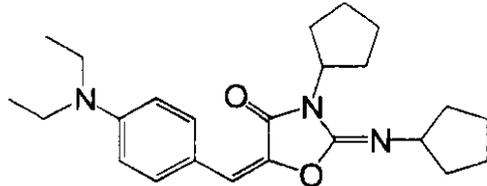
(VI98)



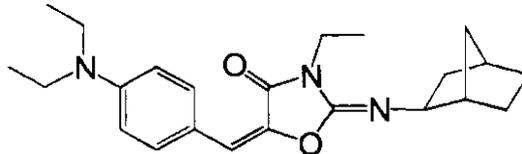
(VI99)



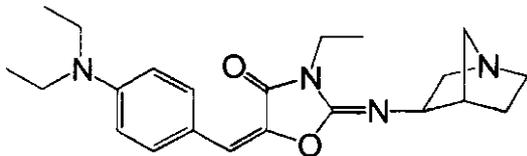
(VI100)



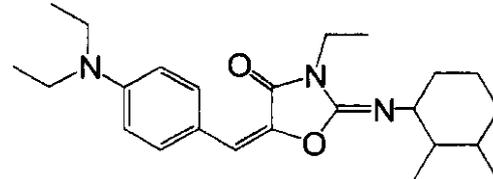
(VI101)



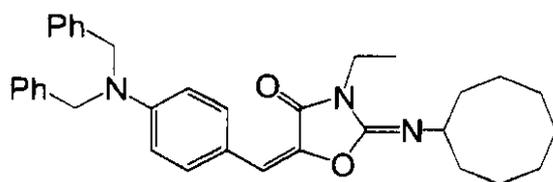
(VI102)



(VI103)



(VI104)



【0217】

10

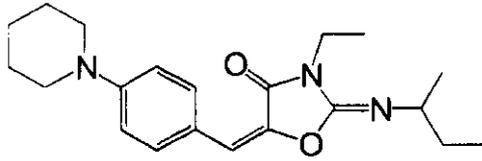
20

30

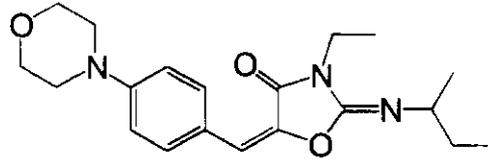
40

【化 6 3】

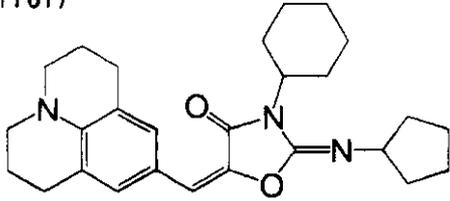
(VI105)



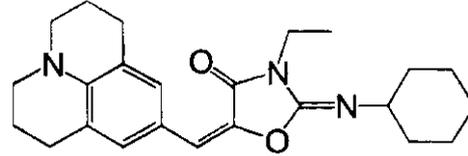
(VI106)



(VI107)

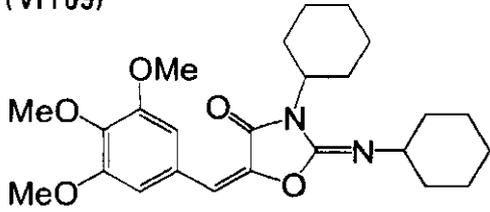


(VI108)

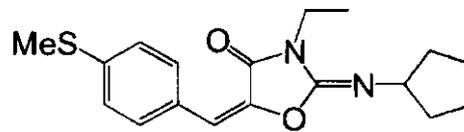


10

(VI109)

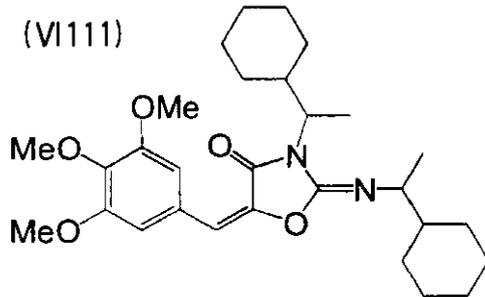


(VI110)

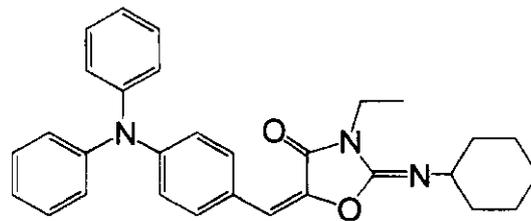


20

(VI111)

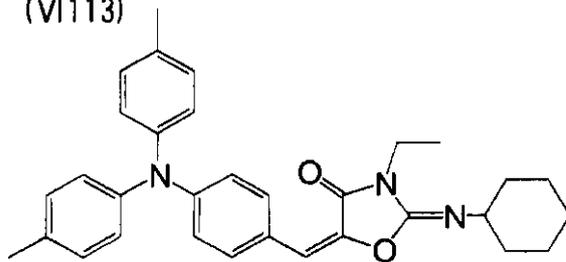


(VI112)



30

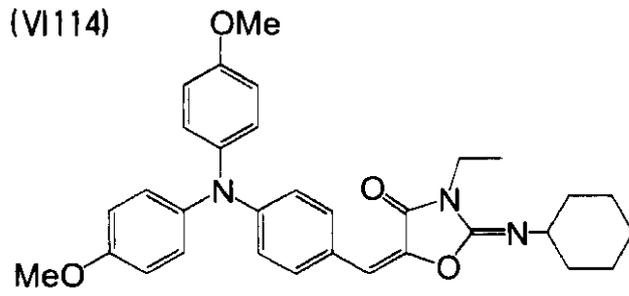
(VI113)



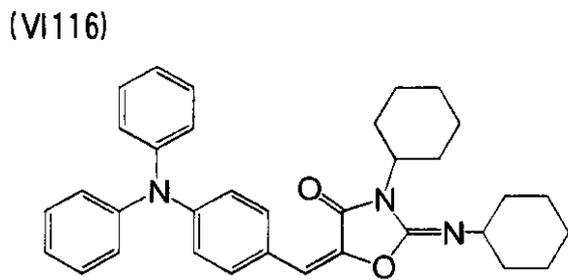
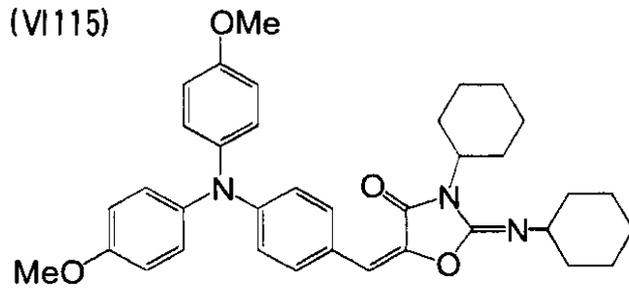
40

【 0 2 1 8 】

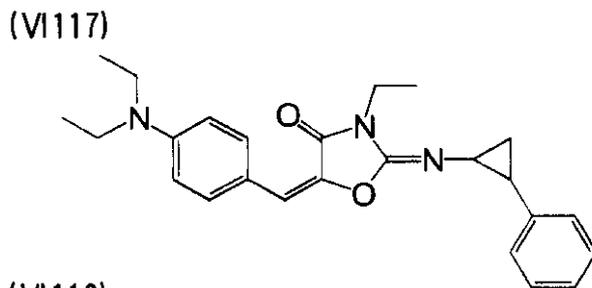
【化 6 4】



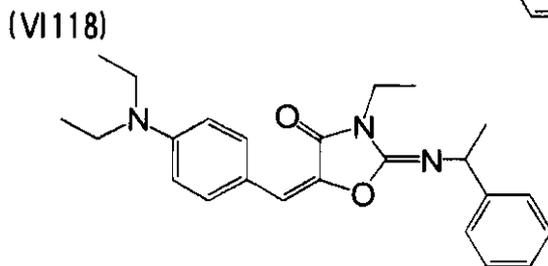
10



20



30

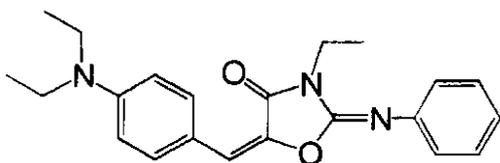


40

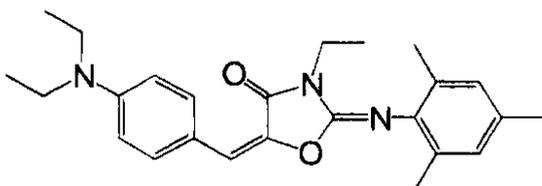
【 0 2 1 9 】

【化65】

(VI119)

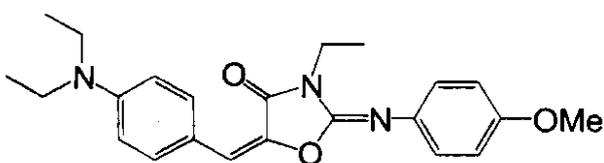


(VI120)



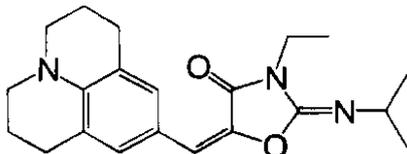
10

(VI121)



20

(VI122)

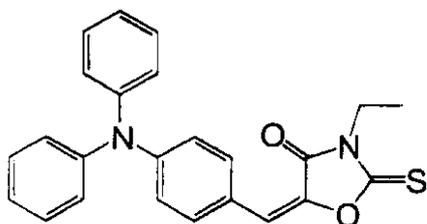


30

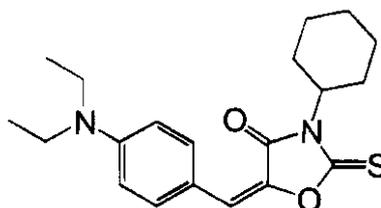
【0220】

【化66】

(VI123)



(VI124)



40

【0221】

本発明における増感色素に関しては、更に、硬化性組成物の特性を改良するための様々な化学修飾を行うことも可能である。

例えば、増感色素と、付加重合性化合物構造（例えば、アクリロイル基やメタクリロイル基）とを、共有結合、イオン結合、水素結合等の方法により結合させることで、露光膜の高強度化や、露光後の膜からの増感色素の不要な析出抑制を行うことができる。

50

また、当該増感色素と前述する光重合開始剤におけるラジカル発生能を有する部分構造（例えば、ハロゲン化アルキル、オニウム、過酸化物、ピイミダゾール等の還元分解性部位や、ポレート、アミン、トリメチルシリルメチル、カルボキシメチル、カルボニル、イミン等の酸化解裂性部位）との結合により、特に開始系の濃度の低い状態での感光性を著しく高めることができる。

【0222】

上述の一般式(IV)～(VI)で表される化合物は、硬化性組成物における顔料の濃度が非常に高く、形成される着色パターン(感光層)の光の透過率が極端に低くなる場合、例えば、本発明の硬化性組成物をカラーフィルタの着色パターン形成に用いた際に、より具体的には、増感色素を添加せずに形成した場合の感光層の365nmの光の透過率が10%以下となるような場合に添加することで、その効果が顕著に発揮される。特に上述の一般式(IV)～(VI)の中で、一般式(VI)で表される化合物が最も好ましく、具体的には(VI56)～(VI122)の化合物が最も好ましい。

10

【0223】

増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の硬化性組成物中における(G)増感剤の含有量は、カラーフィルタの着色パターン形成に使用する場合を含めて、深部への光吸収効率と開始分解効率の観点から、硬化性組成物の全固形分に対して、0.1～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%がより好ましい。

【0224】

(H) バインダーポリマー

本発明の硬化性組成物は、皮膜特性向上などの目的で、前記(A)酸価が100mg KOH/g以上の樹脂及び(B)酸価が100mg KOH/g未満でかつ不飽和当量が60未満である分散樹脂以外の(H)バインダーポリマーを含有してもよい。

20

【0225】

バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。なお、例えば、本発明の硬化性組成物を、パターン露光及び露光部の硬化後に、未露光部を水又はアルカリ現像により除去してパターンを形成する用途に適用する場合、好ましくは水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とするために、水或いは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水、或いは有機溶剤現像剤の種類に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているが挙げられる。すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独或いは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独或いは共重合させ、酸無水物ユニットを加水分解、ハーフエステル化、若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等が挙げられ、酸無水物を有するモノマーとしては、無水マレイン酸等が挙げられる。

30

また、同様に、側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導體も用いることができる。この他、水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

【0226】

上記のように、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体が共重合体である場合、共重合させる化合物として、先に挙げたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記(1)～(12)の化合物が挙げられる。

40

【0227】

50

(1) 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - 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アクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、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メタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルアクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、2 - フェニルビニルアクリレート、1 - プロベニルアクリレート、アリルアクリレート、2 - アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート。

10

【0228】

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2 - エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸 - 2 - クロロエチル、グリシジルメタクリレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、2 - フェニルビニルメタクリレート、1 - プロベニルメタクリレート、アリルメタクリレート、2 - アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

20

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、N - エチルアクリルアミド、N - ヘキシルメタクリルアミド、N - シクロヘキシルアクリルアミド、N - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - フェニルアクリルアミド、N - ニトロフェニルアクリルアミド、N - エチル - N - フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、N, N - ジアリルアクリルアミド、N, N - ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

【0229】

(5) エチルビニルエーテル、2 - クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

30

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α - メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、p - アセトキシスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

【0230】

40

(10) N - ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N - アクリロイルアクリルアミド、N - アセチルメタクリルアミド、N - プロピオニルメタクリルアミド、N - (p - クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) 位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特願2001 - 115595号明細書、特願2001 - 115598号明細書等に記載されている化合物を挙げる事ができる。

【0231】

これらの中で、側鎖にアリル基やビニルエステル基とカルボキシル基を有する(メタ)アクリル樹脂、及び特開2000 - 187322号公報、特開2002 - 62698号公

50

報に記載されている側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂や、特開2001-242612号公報に記載されている側鎖にアミド基を有するアルカリ可溶性樹脂が膜強度、感度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0232】

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーや、特開2002-107918に記載される酸基と二重結合を側鎖に有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に強度に優れるので、低露光適性の点で有利である。

10

また、欧州特許993966、欧州特許1204000、特開2001-318463等に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。

更に、この他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。

【0233】

前記(H)バインダーポリマーの重量平均分子量としては、好ましくは5,000以上であり、更に好ましくは1万~30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1,000以上であり、更に好ましくは2,000~25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、更に好ましくは1.1~10の範囲である。

20

これらの樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【0234】

(H)バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、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、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリドン、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。

30

本発明において用いるバインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化開始剤等公知の化合物が挙げられる。

【0235】

(H)バインダーポリマーの硬化性組成物における含有量は、本発明の硬化性組成物をカラーフィルタの着色パターン形成に使用する場合には、経時での顔料分散安定性と現像性のバランスの観点から、硬化性組成物の全固形分に対して、5~60質量%であることが好ましく、7~50質量%であることがより好ましく、10~40質量%であることが最も好ましい。

40

【0236】

また、前記(A)本発明における高酸価樹脂及び前記(B)本発明における分散樹脂と、該(A)及び(B)以外の(H)バインダーポリマーとを併用する場合、その含有比〔(A)+(B)/(H);質量比〕としては、保存安定性と現像性の観点から、100/1~1/10が好ましく、50/1~1/5がより好ましく、20/1~1/1が更に好ましい。

【0237】

50

(I) 分散剤

本発明の硬化性組成物では、(C) 顔料の分散性を更に向上させる観点から、上記成分以外の分散剤を添加することが好ましい。

【 0 2 3 8 】

分散剤 (顔料分散剤) としては、高分子分散剤 [例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物]、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

10

【 0 2 3 9 】

高分子分散剤は顔料の表面に吸着し、再凝集を防止する様に作用する。そのため、顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。一方で、顔料誘導体は顔料表面を改質することで、高分子分散剤の吸着を促進させる効果を有する。

【 0 2 4 0 】

本発明に用いる顔料分散剤の具体例としては、BYK Chemie社製「Disp er byk - 1 0 1 (ポリアミドアミン燐酸塩)、1 0 7 (カルボン酸エステル)、1 1 0 (酸基を含む共重合体)、1 3 0 (ポリアミド)、1 6 1、1 6 2、1 6 3、1 6 4、1 6 5、1 6 6、1 7 0 (高分子共重合体)」、「BYK - P 1 0 4、P 1 0 5 (高分子量不飽和ポリカルボン酸)、BYK 2 0 0 1」、EFKA社製「EFKA 4 0 4 7、4 0 5 0、4 0 1 0、4 1 6 5 (ポリウレタン系)、EFKA 4 3 3 0、4 3 4 0 (ブロック共重合体)、4 4 0 0、4 4 0 2 (変性ポリアクリレート)、5 0 1 0 (ポリエステルアミド)、5 7 6 5 (高分子量ポリカルボン酸塩)、6 2 2 0 (脂肪酸ポリエステル)、6 7 4 5 (フタロシアニン誘導体)、6 7 5 0 (アゾ顔料誘導体)」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーPB 8 2 1、PB 8 2 2」、共栄社化学社製「フローレントG - 7 1 0 (ウレタンオリゴマー)」、「ポリフローNo. 5 0 E、No. 3 0 0 (アクリル系共重合体)」、楠本化成社製「ディスパロンKS - 8 6 0、8 7 3 SN、8 7 4、# 2 1 5 0 (脂肪族多価カルボン酸)、# 7 0 0 4 (ポリエーテルエステル)、DA - 7 0 3 - 5 0、DA - 7 0 5、DA - 7 2 5」、花王社製「デモールRN、N (ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物)、MS、C、SN - B (芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物)」、「ホモゲノールL - 1 8 (高分子ポリカルボン酸)」、「エマルゲン9 2 0、9 3 0、9 3 5、9 8 5 (ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル)」、「アセタミン8 6 (ステアリルアミンアセテート)」、ルーブリゾール社製「ソルスパス5 0 0 0 (フタロシアニン誘導体)、2 2 0 0 0 (アゾ顔料誘導体)、1 3 2 4 0 (ポリエステルアミン)、3 0 0 0、1 7 0 0 0、2 7 0 0 0 (末端部に機能部を有する高分子)、2 4 0 0 0、2 8 0 0 0、3 2 0 0 0、3 8 5 0 0 (グラフト型高分子)」、日光ケミカル社製「ニコールT 1 0 6 (ポリオキシエチレンソルピタンモノオレート)、MYS - IEX (ポリオキシエチレンモノステアレート)」等が挙げられる。

20

30

40

【 0 2 4 1 】

これらの分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本発明においては、特に、顔料誘導体と高分子分散剤とを組み合わせ使用することが好ましい。

【 0 2 4 2 】

本発明における(I) 分散剤の含有量としては、顔料に対して、1 ~ 1 0 0 質量%であることが好ましく、3 ~ 1 0 0 質量%がより好ましく、5 ~ 8 0 質量%が更に好ましい。

具体的には、高分子分散剤を用いる場合であれば、その使用量としては、顔料に対して、5 ~ 1 0 0 質量%の範囲が好ましく、1 0 ~ 8 0 質量%の範囲がより好ましい。また、顔料誘導体を使用する場合であれば、その使用量としては、顔料に対し1 ~ 3 0 質量%の

50

範囲にあることが好ましく、3～20質量%の範囲にあることがより好ましく、5～15質量%の範囲にあることが特に好ましい。

【0243】

本発明において、顔料と分散剤とを用いる場合、硬化感度、色濃度の観点から、顔料及び分散剤の含有量の総和が、硬化性組成物を構成する全固形分に対して、35～90質量%であることが好ましく、45～85質量%であることがより好ましく、50～80質量%であることが更に好ましい。

【0244】

(J) 共増感剤

本発明の硬化性組成物は、(J) 共増感剤を含有することも好ましい。本発明において共増感剤は、(G) 増感剤(増感色素)や(E) 光重合開始剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、或いは酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

このような共増感剤の例としては、アミン類、例えば、M. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

【0245】

共増感剤の別の例としては、チオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

【0246】

また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)等が挙げられる。

【0247】

(J) 共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、硬化性組成物の全固形分の質量に対し、0.1～30質量%の範囲が好ましく、0.5～25質量%の範囲がより好ましく、1.0～20質量%の範囲が更に好ましい。

【0248】

(K) 重合禁止剤

本発明においては、硬化性組成物の製造中或いは保存中において、本発明における(A) 高酸化樹脂や(B) 分散樹脂、(E) 光重合性化合物のように、分子内にエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために、(K) 重合禁止剤として、少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。

【0249】

熱重合防止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

【 0 2 5 0 】

(K) 重合禁止剤の添加量は、硬化性組成物の質量に対して、約 0 . 0 1 ~ 約 5 質量 % が好ましい。

また、必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、本発明の硬化性組成物を乾燥させるまで過程で表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、硬化性組成物の質量に対して、約 0 . 5 ~ 約 1 0 質量 % が好ましい。

【 0 2 5 1 】

〔その他の成分〕

更に、本発明の硬化性組成物には、硬化皮膜の物性を改良するための充填剤、可塑剤、前記した以外的高分子化合物、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することかできる。

より具体的には、ガラス、アルミナ等の充填剤；ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等の可塑剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；2, 2 - チオビス (4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、2, 6 - ジ - t - ブチルフェノール等の酸化防止剤；2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【 0 2 5 2 】

また、本発明の硬化性組成物を支持体等の硬質材料表面に適用する場合には、該硬質材料表面との密着性を向上させるための添加剤 (以下、「支持体密着剤」と称する。) を加えてもよい。

支持体密着剤としては、公知の材料を用いることができるが、特に、シラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤を用いることが好ましい。

シラン系カップリング剤としては、例えば、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、 - (2 - アミノエチル) アミノプロピルジメトキシシラン、 - (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、 - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、 N - - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、アミノシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、 - アニリノプロピルトリメトキシシラン、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 (- メトキシエトキシ) シラン、オクタデシルジメチル [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アンモニウムクロライド、 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、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、ピスアリルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ピス (トリメトキシシリル) ヘキサシラン、フェニルトリメトキシシラン、N - (3 - アクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (3 - メタクリロキシ - 2 - ヒドロキシプロピル

10

20

30

40

50

) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、(メタクリロキシメチル)メチルジエトキシシラン、(アクリロキシメチル)メチルジメトキシシラン、等が挙げられる。

中でも、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、が好ましく、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0253】

チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2, 2 - ジアリルオキシメチル)ビス(ジ - トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、トリイソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ(N - アミドエチル・アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

【0254】

アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0255】

支持体密着剤の含有量は、硬化性組成物の未硬化領域に残渣が残らないようにする観点から、本発明の硬化性組成物の全固形分に対して、0.1 ~ 30質量%であることが好ましく、0.5 ~ 20質量%であることがより好ましく、1 ~ 10質量%であることが特に好ましい。

【0256】

また、本発明の硬化性組成物を、パターン露光及び露光部の硬化後に、未露光部を水又はアルカリ現像により除去してパターンを形成する用途に適用する場合、アルカリ溶解性を促進し、現像性の更なる向上を図るために、硬化性組成物には、有機カルボン酸、好ましくは、分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸を添加することができる。

具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0257】

本発明の硬化性組成物は、(A)酸価が100mg KOH/g以上の樹脂、(B)酸価が100mg KOH/g未満かつ不飽和当量が600未満である分散樹脂、(C)顔料、(E)光重合開始剤、及び必要に応じて(I)分散剤等の他の成分を(D)溶剤と混合し、各種の混合機、分散機を使用して、混合分散する混合分散工程を経て調製されることが好ましい。つまり、予め、混合分散工程を行なって顔料分散液(本発明の顔料分散組成

10

20

30

40

50

物)を調製しておき、この顔料分散液と残りの成分とを混合することにより、本発明の硬化性組成物を調製することが好ましい。

なお、混合分散工程は、混練分散とそれに続けて行う微分散処理からなるのが好ましいが、混練分散を省略することも可能である。

【0258】

<カラーフィルタ及びその製造方法>

次に、本発明のカラーフィルタ及びその製造方法について説明する。

本発明のカラーフィルタは、支持体上に、本発明の硬化性組成物を用いてなる着色パターンを有することを特徴とする。

以下、本発明のカラーフィルタについて、その製造方法(本発明のカラーフィルタの製造方法)を通じて詳述する。

【0259】

本発明のカラーフィルタの製造方法は、支持体上に、本発明の硬化性組成物を塗布して該硬化性組成物からなる着色層を形成する着色層形成工程と、前記着色層をマスクを介してパターン様に露光する露光工程と、露光後の着色層を現像して着色パターンを形成する現像工程と、を含むことを特徴とするものである。

以下、本発明の製造方法における各工程について説明する。

【0260】

〔着色層形成工程〕

着色層形成工程では、支持体上に、本発明の硬化性組成物を塗布して該硬化性組成物からなる着色層を形成する。

【0261】

本工程に用い得る支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、パイレックス(登録商標)ガラス、石英ガラス及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えば、シリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体(CMOS)等が挙げられる。これらの支持体は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

また、これらの支持体上には、必要により、着色層との密着改良、物質の拡散防止、或いは表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0262】

支持体上への本発明の硬化性組成物の塗布方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

硬化性組成物の塗布直後の膜厚としては、塗布膜の膜厚均一性、塗布溶剤の乾燥のしやすさの観点から、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0263】

支持体上に塗布された着色層(硬化性組成物層)の乾燥(プリバーク)は、ホットプレート、オープン等で $50 \sim 140$ の温度で $10 \sim 300$ 秒で行うことができる。

【0264】

硬化性組成物の乾燥後の塗布膜厚(以下、適宜、「乾燥膜厚」と称する)としては、LCD用カラーフィルタとして用いるためには、LCD薄型化に対応でき、色濃度確保の観点から、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $1.8 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $1.75 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

また、IS用カラーフィルタとして用いるためには、色濃度確保の観点、斜め方向の光が受光部に到達せず、また、デバイスの端と中央とで集光率の差が顕著になる等の不具合を低減する観点から、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $0.8 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $0.7 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

【0265】

〔露光工程〕

10

20

30

40

50

露光工程では、前記着色層形成工程において形成された着色層（硬化性組成物層）を、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパターン様に露光する。

露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。照射量は $5 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、 $10 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましく、 $10 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ が最も好ましい。

本発明のカラーフィルタが液晶表示素子用である場合は、上記範囲の中で $5 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく $10 \sim 150 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましく、 $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ が最も好ましい。また、本発明のカラーフィルタが固体撮像素子用である場合は、上記範囲の中で $30 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく $50 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましく、 $80 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ が最も好ましい。

10

【0266】

<現像工程>

次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、前記露光工程における未露光部分が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

現像温度としては通常 $20 \sim 30$ であり、現像時間は $20 \sim 90$ 秒である。

【0267】

現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機化合物等が挙げられる。現像液としては、これらのアルカリ剤を濃度が 0.001 質量%～ 10 質量%、好ましくは 0.01 質量%～ 1 質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が好ましく使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

20

次いで、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥される。

【0268】

なお、本発明の製造方法においては、上述した、着色層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを加熱（ポストバーク）及び/又は露光により硬化させる硬化工程を含んでいてもよい。

30

【0269】

ポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理であり、通常 $100 \sim 240$ の熱硬化処理を行う。支持体がガラス基板又はシリコン基板の場合は上記温度範囲の中でも $200 \sim 240$ が好ましい。

このポストバーク処理は、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

【0270】

以上説明した、着色層形成工程、露光工程、及び現像工程（更に、必要により硬化工程）を所望の色相数（3色又は4色）だけ繰り返すことにより、所望の色相よりなるカラーフィルタが作製される。

40

【0271】

上述のように、本発明の硬化性組成物の用途として、主にカラーフィルタの画素への用途を主体に述べてきたが、カラーフィルタの画素間に設けられるブラックマトリックスにも適用できることは言うまでもない。ブラックマトリックスは、本発明の硬化性組成物に着色剤として、カーボンブラック、チタンブラックなどの黒色の顔料を添加したものをを用いる他は、上記画素の作製方法と同様に、パターン露光、アルカリ現像し、更にその後、ポストバークして膜の硬化を促進させて形成させることができる。

【0272】

本発明のカラーフィルタは、本発明の硬化性組成物を用いているため、形成された着色

50

パターンが支持体に対して高い密着性を有し、また、未硬化領域が現像液により容易に除去されるため、支持体との密着性が良好で、所望の断面形状を有する高解像度の着色パターンを有する。したがって、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に、100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS等に好適である。

本発明のカラーフィルタは、例えば、CCDを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

【実施例】

【0273】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0274】

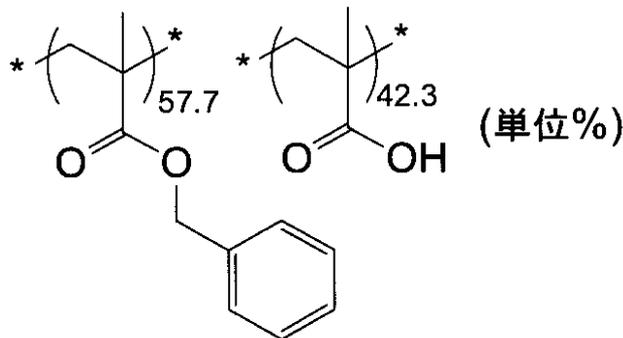
(合成例1)

- 高酸価樹脂(Ⅰ)-1の合成 -

1000ml三口フラスコにプロピレングリコールメチルエーテル85gを入れ、窒素気流下、90℃まで加熱した。これに、メタクリル酸ベンジル71g、メタクリル酸52g、及びV-601(和光純薬社製)7gのプロピレングリコールメチルエーテル85g溶液を、2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間攪拌した。その後、室温まで反応溶液を冷却した後、水5Lに投入して固体を析出させた。析出した固体を濾取、水で洗浄、乾燥させて、下記構造の樹脂〔高酸価樹脂(Ⅰ)-1〕110gを得た。

【0275】

【化67】



【0276】

得られた樹脂について、滴定により酸価を求めたところ、271mg KOH/g(計算値275mg KOH/g)であり、正常に重合が行なわれたことが確認された。また、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、質量平均分子量を測定した結果、15300であった。

【0277】

- 高酸価樹脂(Ⅰ)-2~(Ⅰ)-10の合成 -

前記「高酸価樹脂(Ⅰ)-1の合成」と同様の合成法にて、使用するモノマーの比率、開始剤量を調整することによって、下記表1の物性を与える高酸価樹脂(Ⅰ)-2~(Ⅰ)-10樹脂を合成した。

【0278】

10

20

30

40

【表 1】

樹脂	酸価 (mgKOH/g)	質量平均分子量
(I)-1	271	15300
(I)-2	115	12400
(I)-3	680	25800
(I)-4	135	5100
(I)-5	490	20100
(I)-6	150	32000
(I)-7	225	14700
(I)-8	172	13200
(I)-9	25	15000
(I)-10	90	15500

10

20

【0279】

(合成例2)

- 不飽和当量600未満の分散樹脂(II)-1の合成 -

1000ml三口フラスコにプロピレングリコールメチルエーテル95gを入れ、窒素気流下、90℃まで加熱した。これに、メタクリル酸ベンジル80g、メタクリル酸47g、及びV-601(重合開始剤;和光純薬工業社製)7gのプロピレングリコールメチルエーテル95g溶液を、2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間攪拌した。その後、室温まで反応溶液を冷却した後、水5Lに投入して固体を析出させた。析出した固体を濾取、水で洗浄、乾燥させて固体の高分子化合物123gを得た。

30

得られた高分子化合物について、滴定により酸価を求めたところ、240mgKOH/g(計算値241mgKOH/g)であり、正常に重合が行なわれたことが確認された。また、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により質量平均分子量を測定した結果、15800であった。

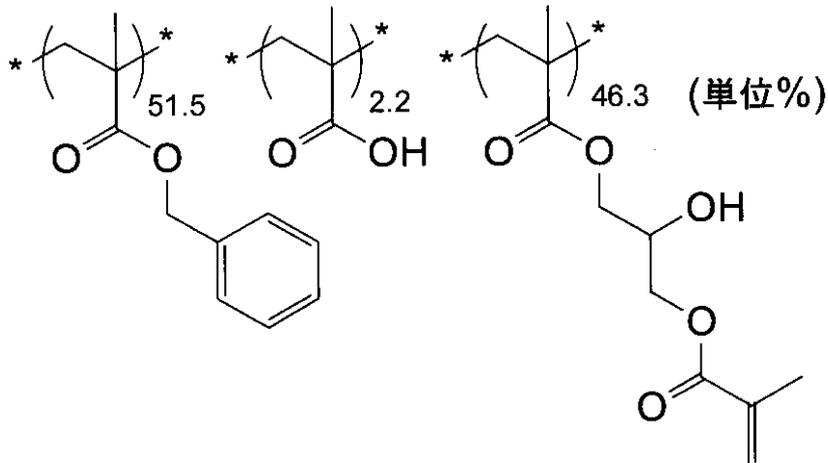
【0280】

続いて、1000ml三口フラスコに、得られた高分子化合物120g、及びp-メトキシフェノール1.0gを入れ、さらに1-メチル-2-ピロリドン180gを加えて溶解した後、90℃まで昇温した。その後、これにメタクリル酸グリシジル68gを滴下した。滴下終了後、さらに6時間攪拌した。高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にてメタクリル酸グリシジルが完全に消失したことを確認した後、この反応液を水7Lに投入し、高分子化合物を析出させた。析出した高分子化合物を濾取し、水で洗浄、乾燥させ、下記構造の樹脂化合物(分散樹脂(II)-1)195gを得た。

40

【0281】

【化68】



10

【0282】

得られた樹脂化合物について、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、質量平均分子量を測定した結果、19200であった。さらに、滴定により酸価を求めたところ、14.1 mg KOH/g (計算値14.2 mg KOH/g)であった。算術により不飽和当量は306と算出された。

20

【0283】

- 分散樹脂(II)-2 ~ (II)-4の合成 -

前記分散樹脂(II)-1の合成と同様の合成法にて、使用するモノマーの比率、重合開始剤量を調整することによって、下記表2の物性を与える分散樹脂(II)-2 ~ (II)-4を合成した。

【0284】

(合成例3)

- 分散樹脂(II)-5の合成 -

1000 ml三口フラスコに1-メチル-2-ピロリドン100 gを入れ、窒素気流下、90℃まで加熱した。これに、下記化合物(i-1)84 g、メタクリル酸ベンジル33 g、メタクリル酸23 g、及びV-601(重合開始剤;和光純薬工業社製)5.2 gの1-メチル-2-ピロリドン溶液100 gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間攪拌した。その後、室温まで反応溶液を冷却した後、水7 Lに投入し、高分子化合物を析出させた。析出した高分子化合物を濾取し、水で洗浄、乾燥し、高分子化合物131 gを得た。

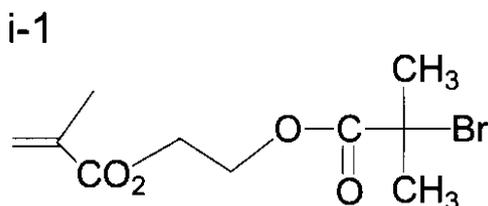
30

得られた高分子化合物について、滴定により酸価を求めたところ、69.6 mg KOH/g (計算値67.3 mg KOH/g)であり、正常に重合が行なわれたことが確認された。また、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により質量平均分子量を測定した結果、12800であった。

40

【0285】

【化69】



50

【0286】

続いて、1000ml三口フラスコに得られた高分子化合物131g及びp-メトキシフェノール1.0gを入れ、さらに1-メチル-2-ピロリドン580gを加えて溶解した後、氷水を入れた氷浴にて冷却した。この混合液の温度が5以下になった後に、更に1,8-ジアザビシクロ〔5.4.0〕-7-ウンデセン(DBU)150gを滴下ポート用いて1時間かけて滴下した。滴下終了後、氷浴を外してさらに8時間攪拌した。得られた反応液を、濃塩酸を加えてpH7とした後、水7Lに投入し、高分子化合物を析出させた。析出した高分子化合物を濾取し、水で洗浄、乾燥させ、樹脂化合物(分散樹脂(II)-5)113gを得た。

10

【0287】

得られた樹脂化合物の¹H-NMRを測定したところ、化合物(i-1)由来の側鎖基の100%がエチレンメタクリレート基に変換されたことが確認された。また、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、質量平均分子量を測定した結果、10600であった。さらに、滴定によりこの樹脂化合物の酸価を求めたところ、84.7mgKOH/g(計算値84.2mgKOH/g)であった。また、不飽和当量は415と算出された。

【0288】

-分散樹脂(II)-6~(II)-10の合成-

前記(合成例2)と同様の合成法にて、使用するモノマーの比率、開始剤量を調整することによって、下記表2の物性を与える分散樹脂(II)-6~(II)-10を合成した。

20

【0289】

【表2】

樹脂	不飽和当量	酸価 (mgKOH/g)	質量平均分子量
(II)-1	306	14	19200
(II)-2	233	13	18300
(II)-3	254	20	4900
(II)-4	305	58	83000
(II)-5	415	85	10600
(II)-6	575	65	12900
(II)-7	310	82	42000
(II)-8	625	14	40000
(II)-9	2900	13	19100
(II)-10	不飽和結合なし	14	18800

30

40

【0290】

以下に示す実施例1~7、10、12~15、参考例8、9、11、及び比較例1~5では、液晶表示素子用途のカラーフィルタ形成用として、顔料を含有する硬化性組成物を

50

調製した例を挙げて説明する。

【0291】

(実施例1)

- A1 . 硬化性組成物の調製 -

(A1 - 1) 顔料分散液の調製

顔料としてC . I . ピグメントグリーン36とC . I . ピグメントイエロー150との40 / 60 (質量比) 混合物50部 (平均一次粒子径32nm)、分散剤としてBYK 2001 (Disperbyk : ビックケミー (BYK) 社製、固形分濃度45.1%) 60部 (固形分換算約27.0部)、上記より合成した高酸価樹脂 (I) - 1 [(A) 酸価が100mg KOH / g 以上の樹脂] 8.0部、上記より合成した分散樹脂 (II) - 1 [(B) 酸価が100mg KOH / g 未満でかつ不飽和当量が600未満である分散樹脂] 8.5部、及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル103.5部を混合した混合液を、ビーズミルにより15時間さらに混合、分散させて、顔料分散液 (P1) を調製した。

10

【0292】

(A1 - 2) 硬化性組成物 (塗布液) の調製

上記より得られた顔料分散液 (P1) を用い、下記組成となるよう攪拌、混合を行なって硬化性組成物の溶液を調製した。

組成

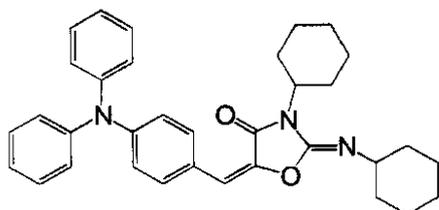
・ 上記の顔料分散液 (P1)	...	200部	20
・ 2, 2' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール [(E) 光重合開始剤]	...	4部	
・ ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [DPHA ; (F) 光重合性化合物]	...	5部	
・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA ; (D) 溶剤)	...	250部	
・ 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (支持体密着剤)	...	0.5部	
・ 下記化合物 [(G) 増感剤]	...	2.5部	
・ 2 - メルカプトベンゾイミダゾール [(J) 共増感剤]	...	3部	

【0293】

【化70】

30

化合物α



40

【0294】

- A2 . カラーフィルタの作製 -

(A2 - 1) 硬化性組成物層の形成

上記のように調製した顔料を含有する硬化性組成物をレジスト溶液として、550mm x 650mmのガラス基板に下記条件でスリット塗布した後、10分間そのままの状態待機させ、真空乾燥とプリバーク (prebake ; 100 で80秒間) を施し、硬化性組成物層を形成した。

【0295】

* スリット塗布条件

50

- ・塗布ヘッド先端の開口部の間隙： 50 μm
- ・塗布速度： 100 mm / 秒
- ・基板と塗布ヘッドとのクリアランス： 150 μm
- ・乾燥膜厚： 1.75 μm
- ・塗布温度： 23

【0296】

(A2-2) 露光、現像

その後、この硬化性組成物層を、2.5 kWの超高圧水銀灯により線幅20 μm のテスト用フォトマスクを用いてパターン状に露光し、露光後、層表面の全体を有機系現像液（商品名：CD、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の10%水溶液で被い、60秒間静止して現像処理した。

10

【0297】

(A2-3) 加熱処理

静止後、純水をシャワー状に噴射して現像液を洗い流し、プリベーク及び現像処理が施された硬化性組成物層を220 のオーブンにて1時間加熱した（ポストベーク）。これにより、ガラス基板の上に硬化性組成物層が硬化されてなる着色パターンが形成されたカラーフィルタを得た。

【0298】

- A3 . 性能評価 -

上記で調製した顔料分散液の保存安定性、微細分散性、並びに硬化性組成物の溶液（塗布液）の保存安定性、及び硬化性組成物を用いてガラス基板の上に形成された硬化性組成物層の露光感度、支持体密着性、現像性、及びパターン断面形状を下記のようにして評価した。評価結果は下記表3に示す。

20

【0299】

(A3-1) 顔料分散液の経時での保存安定性

上記で調製した顔料分散液（P1）を室温で1週間保存した後、液の粘度をE型粘度計（東京計器社製）により測定し、下記の評価基準にしたがって評価した。

- 評価基準 -

：保存前の粘度に対して粘度上昇は5%未満であった。

：保存前の粘度に対して5%以上10%未満の粘度上昇が認められた。

×：保存前の粘度に対して10%以上の粘度上昇が認められた。

30

【0300】

(A3-2) 顔料分散液の微細分散性

顔料分散液（P1）について、顔料の平均粒径を動的光散乱法（Microtrac Nanotracer PA-EX150、日機装社製）を用いて顔料分散液（P1）を更に希釈することなく測定）により測定した。顔料の平均粒径が小さいほど、微細分散性が高いことを意味する。

- 評価基準 -

：平均粒径が70 nm未満であった。

：平均粒径が70 nm以上150 nm未満であった。

×：平均粒径が150 nm以上であった。

40

【0301】

(A3-3) 硬化性組成物の経時での保存安定性

上記で調製した硬化性組成物（塗布液）を室温で1ヶ月保存した後、液の粘度をE型粘度計（東京計器社製）により測定し、下記基準にしたがって評価した。

- 評価基準 -

：粘度上昇は認められなかった。

：保存前の粘度に対して5%以上10%未満の粘度上昇が認められた。

×：保存前の粘度に対して10%以上の粘度上昇が認められた。

【0302】

(A3-4) 硬化性組成物層の露光感度

50

塗布後の硬化性組成物層を、露光量を $10 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲で種々の露光量に変更して露光し、ポストバーク後のパターン線幅が $20 \mu\text{m}$ となる露光量を露光感度として評価した。露光感度は、値が小さいほど高感度であることを示す。

【0303】

(A3-5) 現像性、パターン断面形状、支持体密着性

ポストバーク後の基板表面及びパターンの断面形状を、光学顕微鏡及びSEM写真観察により確認し、それぞれ下記に示すようにして、現像性、パターン断面形状、支持体密着性を評価した。評価方法及び評価基準の詳細は以下の通りである。

【0304】

現像性

上記(A2-2)露光、現像において、光が照射されなかった領域(未露光部)の残渣の有無を観察し、下記評価基準にしたがって現像性を評価した。

- 評価基準 -

：未露光部には、残渣が全く確認されなかった。

：未露光部に残渣が僅かに確認されたが、実用上問題のない程度であった。

×：未露光部に残渣が確認された。

【0305】

パターン断面形状

形成された着色パターンの断面形状を観察し、評価した。パターン断面形状は、順テーパーであることが最も好ましく、矩形が次に好ましい。逆テーパーは好ましくない。

【0306】

支持体密着性

支持体密着性の評価は、パターン欠損が発生しているか否かを観察することにより、下記評価基準にしたがって行なった。

- 評価基準 -

：パターン欠損が全く観察されなかった。

：パターン欠損が殆ど観察されなかったが、一部分欠損が観察された。

×：パターン欠損が著しく観察された。

【0307】

(実施例2~7、10、12~15、参考例8、9、11)

実施例1で調製した硬化性組成物において、高酸価樹脂(I)-1、分散樹脂(II)-1を、下記表3に示すように代えたこと以外は、実施例1と同様して、硬化性組成物を調製し、カラーフィルタを作製すると共に、実施例1と同様の評価を行なった。評価結果を下記表3に示す。

【0308】

(比較例1~5)

実施例1で調製した硬化性組成物において、高酸価樹脂(I)-1又は分散樹脂(II)-1を、下記表3に示すように代えたこと以外は、実施例1と同様して、硬化性組成物を調製し、カラーフィルタを作製すると共に、実施例1と同様の評価を行なった。評価結果を下記表3に示す。

【0309】

10

20

30

40

【表 3】

	(A) 高酸価 樹脂	(B) 分散 樹脂	分散液 保存 安定性	微細 分散性	保存 安定性	感度	現像性	基板 密着	パターンの 断面形状
実施例1	(I)-1	(II)-1	○	○	○	65	○	○	順テーパー
実施例2	(I)-1	(II)-2	○	○	○	60	○	○	順テーパー
実施例3	(I)-1	(II)-3	○	○	○	65	○	△	順テーパー
実施例4	(I)-1	(II)-4	○	○	○	60	○	○	順テーパー
実施例5	(I)-1	(II)-5	○	○	○	50	○	○	順テーパー
実施例6	(I)-1	(II)-6	○	○	○	55	○	○	順テーパー
実施例7	(I)-1	(II)-7	○	○	○	45	○	○	順テーパー
参考例8	(I)-2	(II)-1	○	○	○	70	○	○	順テーパー
参考例9	(I)-2	(II)-5	○	○	○	60	△	○	順テーパー
実施例10	(I)-3	(II)-5	○	○	○	60	△	△	順テーパー
参考例11	(I)-4	(II)-5	○	○	○	65	○	△	順テーパー
実施例12	(I)-5	(II)-5	○	○	○	60	○	○	順テーパー
実施例13	(I)-6	(II)-5	○	○	○	65	○	○	順テーパー
実施例14	(I)-7	(II)-5	○	○	○	55	○	○	順テーパー
実施例15	(I)-8	(II)-5	○	○	○	60	○	○	順テーパー
比較例1	(I)-9	(II)-1	△	△	△	75	△	△	矩形
比較例2	(I)-10	(II)-1	△	△	△	75	△	△	矩形
比較例3	(I)-1	(II)-8	△	△	△	80	×	△	矩形
比較例4	(I)-1	(II)-9	△	×	△	250	×	△	逆テーパー
比較例5	(I)-1	(II)-10	×	×	×	(全面 剥がれ)	×	×	(全面 剥がれ)

【0310】

前記表3の結果から、本発明における高酸価樹脂及び分散樹脂を含有する各実施例の硬化性組成物は、その溶液状態において保存安定性に優れたものであることが判る。また、この硬化性組成物を用いて、支持体上で着色パターンを形成した場合には、この高酸価樹脂及び分散樹脂を共に用いない各比較例に対して、露光感度が高く、現像性に優れると共に、支持体密着性、パターン断面形状の何れにも優れたカラーフィルタが得られたことが判る。

【0311】

次に、以下に示す実施例16～22、25、27～30、参考例23、24、26、及び比較例6～10において、固体撮像素子用途のカラーフィルタ形成用として、顔料を含有する硬化性組成物を調製した例を挙げて説明する。

【0312】

(実施例16)

- B1 . レジスト液の調製 -

下記組成の成分を混合して溶解し、レジスト液を調製した。

レジスト液の組成

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 19 . 20部
(PGMEA : (D) 溶剤)
- ・乳酸エチル [(D) 溶剤] ... 36 . 67部
- ・メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸/メタクリル酸 - 2 - ヒドロキシエチル (モル比 = 60 / 22 / 18) 共重合体の40%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液 [(H) バインダーポリマー] ... 30 . 51部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [(F) エチレン性不飽和二重結合含有の光重合性化合物] ... 12 . 20部
- ・重合禁止剤 (p - メトキシフェノール) ... 0 . 0061部
- ・フッ素系界面活性剤 ... 0 . 83部
(F - 475、大日本インキ化学工業(株)製)
- ・TAZ - 107 ... 0 . 586部
(みどり化学社製; トリハロメチルトリアジン系の(E) 光重合開始剤)

10

【0313】

- B2 . 下塗り層付シリコンウエハーの作製 -

6 inchシリコンウエハーを、オープン中で200℃で30分間、加熱処理した。次いで、このシリコンウエハー上に前記レジスト液を乾燥膜厚が1.5 μmになるように塗布し、更に220℃のオープン中で1時間加熱乾燥させて下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハー基板を得た。

20

【0314】

- B3 . 顔料分散液の調製 -

顔料としてC . I . ピグメントグリーン36とC . I . ピグメントイエロー150との40 / 60 (質量比) 混合物50部 (平均一次粒子径32 nm)、分散剤としてBYK 2001 (Disperbyk : ビックケミー (BYK) 社製、固形分濃度45 . 1%) 30部 (固形分換算約13 . 5部)、上記より合成した高酸価樹脂 (I) - 1 [(A) 酸価が100 mg KOH / g 以上の樹脂] 8 . 0部、上記より合成した分散樹脂 (II) - 1 [(B) 酸価が100 mg KOH / g 未満でかつ不飽和当量が600未満である分散樹脂] 8 . 5部、及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート103 . 5部を混合した混合液を、ビーズミルにより15時間混合、分散させて、顔料分散液 (P2) を調製した。

30

【0315】

- B4 . 硬化性組成物 (塗布液) の調製 -

上記より得られた顔料分散液 (P2) を用い、下記組成となるように攪拌、混合を行なって硬化性組成物の溶液を調製した。

組成

- ・上記の顔料分散液 (P2) ... 200部
- ・イルガキュア907 ... 5部
(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製; アセトフェノン系の(E) 光重合開始剤)
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート [(F) 光重合性化合物] ... 15部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ... 280部
(PGMEA ; (D) 溶剤)

40

【0316】

- B5 . 硬化性組成物によるカラーフィルタの作製及び評価 -

(B5 - 1) パターンの形成と感度の評価

上記のように調製した硬化性組成物を、前記B2 . で得られた下塗り層付シリコンウエハーの下塗り層上に塗布し、着色層 (塗布膜) を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜

50

厚が $0.7 \mu\text{m}$ になるように、 100 のホットプレートを用いて 120 秒間加熱処理（プリベーク）を行なった。

次いで、 i 線ステッパー露光装置 FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して、 365nm の波長でパターンが $1.5 \mu\text{m}$ 四方の Island パターンマスクを通して $50 \sim 1200 \text{mJ/cm}^2$ の範囲で種々の露光量で露光した。

その後、露光後の塗布膜が形成されているシリコンウエハー基板をスピン・シャワー現像機（DW-30型、（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載せ、CD-2000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を用いて 23 で 60 秒間、パドル現像を行ない、シリコンウエハーに着色パターンを形成した。

【0317】

着色パターンが形成されたシリコンウエハーを真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハーを回転数 50r.p.m. で回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、その後スプレー乾燥した。

【0318】

その後、測長SEM「S-9260A」（日立ハイテクノロジーズ（株）製）を用いて、着色パターンのサイズを測定した。パターン線幅が $1.5 \mu\text{m}$ となる露光量を露光感度として評価した。露光感度は、値が小さいほど感度が高いことを示す。測定結果は下記表4に示す。

【0319】

（B5-2）性能評価

（B5-2-1）

感度以外の評価について、上記で調製した顔料分散液の保存安定性、微細分散性、並びに硬化性組成物の溶液（塗布液）の保存安定性、及び硬化性組成物を用いてガラス基板上に形成された硬化性組成物層の支持体密着性、現像性、及びパターン断面形状を、上記の実施例1におけるA3・性能評価（A3-1～A3-3、A3-5）と同様にして評価した。評価結果は下記表4に示す。

尚、パターン断面形状については、矩形が好ましく、逆テーパーは好ましくない。

【0320】

（B5-2-2）色ムラの評価

輝度分布を下記方法で解析し、平均からのズレが $\pm 5\%$ 以内である画素が全画素数に占める割合をもとに色ムラを評価した。評価基準は以下の通りである。

まず、硬化性組成物を、前記B2・と同様の方法で得られた下塗り層付ガラス板の下塗り層上に塗布し、着色層（塗布膜）を形成した。この塗布膜の乾燥膜厚が $0.7 \mu\text{m}$ になるように、 100 のホットプレートを用いて 120 秒間加熱処理（プリベーク）を行なった。この塗布済みガラス板の輝度分布を、顕微鏡MX-50（オリンパス社製）にて撮影した画像から解析した。

- 評価基準 -

：平均からのズレが $\pm 5\%$ 以内である画素が全画素数中の 99% 以上

：平均からのズレが $\pm 5\%$ 以内である画素が全画素数中の 95% 以上 99% 未満

×：平均からのズレが $\pm 5\%$ 以内である画素が全画素数中の 95% 未満

【0321】

（実施例17～22、25、27～30、参考例23、24、26）

実施例16で調製した硬化性組成物において、高酸価樹脂（I）-1、分散樹脂（II）-1を、下記表4に示すように代えたこと以外は、実施例16と同様にして、硬化性組成物を調製し、カラーフィルタを作製すると共に、実施例16と同様の評価を行なった。評価結果を下記表4に示す。

【0322】

（比較例6～10）

実施例16で調製した硬化性組成物において、高酸価樹脂（I）-1又は分散樹脂（II）

10

20

30

40

50

) - 1 を、下記表 4 に示すように代えたこと以外は、実施例 16 と同様して、硬化性組成物を調製し、カラーフィルタを作製すると共に、実施例 16 と同様の評価を行なった。評価結果を下記表 4 に示す。

【 0 3 2 3 】

【表 4】

	(A) 高酸価 樹脂	(B) 分散 樹脂	分散液 保存 安定性	微細 分散性	保存 安定性	感度	現像性	基板 密着	パターンの 断面形状	色ムラ
実施例16	(I)-1	(II)-1	○	○	○	380	○	○	矩形	○
実施例17	(I)-1	(II)-2	○	○	○	350	○	○	矩形	○
実施例18	(I)-1	(II)-3	○	○	○	380	○	△	矩形	○
実施例19	(I)-1	(II)-4	○	○	○	350	○	○	矩形	○
実施例20	(I)-1	(II)-5	○	○	○	250	○	○	矩形	○
実施例21	(I)-1	(II)-6	○	○	○	300	○	○	矩形	○
実施例22	(I)-1	(II)-7	○	○	○	200	○	○	矩形	○
参考例23	(I)-2	(II)-1	○	○	○	400	○	○	矩形	○
参考例24	(I)-2	(II)-5	○	○	○	320	△	○	矩形	○
実施例25	(I)-3	(II)-5	○	○	○	330	△	△	矩形	○
参考例26	(I)-4	(II)-5	○	○	○	370	○	△	矩形	○
実施例27	(I)-5	(II)-5	○	○	○	350	○	○	矩形	○
実施例28	(I)-6	(II)-5	○	○	○	380	○	○	矩形	○
実施例29	(I)-7	(II)-5	○	○	○	300	○	○	矩形	○
実施例30	(I)-8	(II)-5	○	○	○	340	○	○	矩形	○
比較例6	(I)-9	(II)-1	△	△	△	450	△	△	逆テーパー	△
比較例7	(I)-10	(II)-1	△	△	△	450	○	△	逆テーパー	△
比較例8	(I)-1	(II)-8	△	△	△	750	×	△	逆テーパー	△
比較例9	(I)-1	(II)-9	△	×	△	1000	×	△	逆テーパー	△
比較例10	(I)-1	(II)-10	×	×	×	(全面 剥がれ)	×	×	(全面 剥がれ)	×

【 0 3 2 4 】

前記表 4 の結果から、固体撮像素子用途のカラーフィルタ形成用として用いた、本発明における高酸価樹脂及び分散樹脂を含有する各実施例の硬化性組成物（顔料系）は、その溶液状態において保存安定性に優れたものであることが判る。また、この硬化性組成物を用いて、支持体上で着色パターンを形成した場合には、この高酸価樹脂及び分散樹脂を共に用いない各比較例に対して、露光感度が高く、現像性に優れると共に、支持体密着性、パターン断面形状の何れにも優れたカラーフィルタが得られたことが判る。

これらの結果より、実施例の硬化性組成物は、固体撮像素子用途のカラーフィルタを作

10

20

30

40

50

製する場合においても、液晶表示素子用途のカラーフィルタを作製する場合と同様に、優れたパターン形成性が実現されることがわかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335 5 0 5

(72)発明者 嶋田 和人
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 仁科 努

(56)参考文献 特開平11-258819(JP,A)
特開平10-133010(JP,A)
特開2008-056967(JP,A)
特開2006-276878(JP,A)
特開2006-301055(JP,A)
特開2003-315998(JP,A)
特開2008-020602(JP,A)
特開2006-215453(JP,A)
特開2006-215452(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 1 7 / 0 0
G 0 2 B 5 / 2 0