

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5726462号
(P5726462)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月10日(2015.4.10)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F	7/031	(2006.01)	G03F 7/031
G02B	5/20	(2006.01)	G02B 5/20 101
G03F	7/004	(2006.01)	G03F 7/004 505
G03F	7/027	(2006.01)	G03F 7/027 502
G02F	1/1335	(2006.01)	G02F 1/1335 505

請求項の数 11 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2010-195879 (P2010-195879)	(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22年9月1日(2010.9.1)	(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(65) 公開番号	特開2012-53278 (P2012-53278A)	(74) 代理人	100084995 弁理士 加藤 和詳
(43) 公開日	平成24年3月15日(2012.3.15)	(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
審査請求日	平成25年1月21日(2013.1.21)	(72) 発明者	佐竹 亮 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
		(72) 発明者	岡部 孝太郎 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】 着色感光性組成物、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、および液晶表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ハロゲン化亜鉛フタロシアン顔料、(B) 酸基を有する重合性モノマー、(C) バインダー樹脂、(D) 光重合開始剤、(E) 二級または三級の脂肪族チオール化合物から選択される連鎖移動剤、および(F) 溶剤を含み、前記(B) 酸基を有する重合性モノマーがカルボキシル基変性多官能アクリレート化合物である着色感光性組成物。

【請求項2】

前記二級または三級の脂肪族チオール化合物が、一官能または二官能の脂肪族チオール化合物である請求項1に記載の着色感光性組成物。

【請求項3】

前記(D) 光重合開始剤が、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物である請求項1または請求項2に記載の着色感光性組成物。

【請求項4】

前記(D) 光重合開始剤が、更に、オキシム化合物を含む2種以上である請求項3に記載の着色感光性組成物。

【請求項5】

前記(C) バインダー樹脂が、酸基を有する樹脂である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

【請求項6】

さらに、(G) 光増感剤を含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の着色感光性

組成物。

【請求項 7】

前記カルボキシル基変性多官能アクリレート化合物が、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、コハク酸変性トリメチロールプロパントリアクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アジピン酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、アジピン酸変性トリメチロールプロパントリアクリレート、アジピン酸変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、アジピン酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びアジピン酸変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレートから選択される 1 種以上である請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

10

【請求項 8】

前記 (A) ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が C . I . ピグメント グリーン 5 8 であり、更に、C . I . ピグメント イエロー 1 5 0 を含む請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物を、基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、

形成された着色層にパターン様の露光を行って露光領域を硬化させる露光工程と、露光後の着色層における未露光部を現像、除去してパターンを形成する現像工程と、を含むパターン形成方法。

20

【請求項 10】

請求項 9 に記載のパターン形成方法により製造されたカラーフィルタ。

【請求項 11】

請求項 10 に記載のカラーフィルタを具備してなる液晶表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色感光性組成物、該着色感光性組成物を用いたカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、および液晶表示装置に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、携帯電話、モバイルゲーム機、PDA 等小型の液晶表示装置では、二次電池や乾電池等の電気容量制限のあるバックライト光源の使用が必須であったため、これらの表示装置に使用されるカラーフィルタの色材としては、高透明性であり、バックライトの輝線を良く透過させて色表示できる色材が有利に使用されてきた。

近年、液晶表示装置の大型化が、パーソナルコンピュータの液晶表示モニター、液晶テレビ等の用途で進み、これらの液晶表示装置では、バックライトの電源の制約がなくなり、表示装置の RGB 色再現性が重視されている。そのためカラーフィルタの色材には、従来の透明性に加え、より高度な画質、すなわち、コントラスト、及び色純度の向上が求められている。

40

【0003】

上記要求に対して、顔料の粒子径をより微細化した顔料組成物に、更にアルカリ可溶性樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤およびその他の成分を着色性組成物とし、これを用いてフォトリソ法などにより、ガラス等の透明基板上に赤色、緑色、青色の 3 色のパターンが形成されたカラーフィルタが開発され、実用化されている。

その中の緑色着色パターンには、色調および堅牢性の観点から、一般に塩素化銅フタロシアニン顔料 (C . I . Pigment Green 7) や塩素化臭素化銅フタロシアニン顔料 (C . I . Pigment Green 36) 等の緑色顔料が使用されている。

50

【0004】

緑色顔料としては、近年、顔料の彩度（色純度および色濃度）を挙げる目的で、中心金属が銅ではなく、アルミニウム、チタン、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、鉛等のハロゲン化金属フタロシアニン顔料（例えば、特許文献1参照。）が検討されてきており、特に彩度が高いハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料（C.I. Pigment Green 58）について種々の顔料が提案されている（例えば、特許文献2～4参照）。例えば、Br、Clの置換度や、ベタイン型界面活性剤を用いた顔料処理法、種々の結晶形等の詳細な研究が進み、X線回折スペクトルにおいて、Cu-K線に対するブラッグ角（ $2 \pm 0.2^\circ$ ）が 26.4° や 25.5° に最大回折ピークを有するハロゲン化銅フタロシアニンが、高彩度（色純度および色濃度）であり、かつ経時安定性に優れ、有用であることが報告されている（例えば、特許文献5参照。）。また、これらの顔料を用いて、透明度が高く、色純度の高いカラーフィルタが得られることが提示されている。

10

【0005】

しかしながら、高明度・高彩度・高コントラストのハロゲン化金属フタロシアニン顔料は、粒子サイズが小さく従来よりも現像ラチチュードが狭く、また着色感光性組成物として保存した際に経時性能が不安定となる問題が発生することがあった。この経時安定性を向上させるために分岐構造のチオール化合物を使用することが提案されている（例えば、特許文献6参照。）が、さらに高い経時安定性と臭気等による作業環境の改善、硬化された膜の耐溶剤性が求められている。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2003-161823号公報

【特許文献2】特開2007-284592号公報

【特許文献3】特開2004-70342号公報

【特許文献4】特開2008-24743号公報

【特許文献5】特開2009-223288号公報

【特許文献6】特開2004-264435号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

本発明は上述の問題に鑑みてなされたもので、本発明の課題は、液状態での経時安定性に優れ、現像ラチチュードが広く、臭気の問題がなく、耐溶剤性が良好な着色硬化膜を形成しうる着色感光性組成物を提供することである。また、本発明の更なる課題は、前記本発明の着色感光性組成物を用いてなる、色純度が高く、コントラストの高い色特性の良好なカラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、及び、該カラーフィルタを備えた液晶表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の手段により本発明の課題が達成されることを見出し、本発明に到達した。

40

<1> (A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、(B)酸基を有する重合性モノマー、(C)バインダー樹脂、(D)光重合開始剤、(E)二級または三級の脂肪族チオール化合物から選択される連鎖移動剤、および(F)溶剤を含み、前記(B)酸基を有する重合性モノマーがカルボキシル基変性多官能アクリレート化合物である着色感光性組成物。

【0009】

<2> 前記二級または三級の脂肪族チオール化合物が、一官能または二官能の脂肪族チオール化合物である<1>に記載の着色感光性組成物。

<3> 前記(D)光重合開始剤が、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物である<1>または<2>に記載の着色感光性組成物。

50

< 4 > 前記 (D) 光重合開始剤が、更に、オキシム化合物を含む 2 種以上である < 3 > に記載の着色感光性組成物。

< 5 > 前記 (C) バインダー樹脂が、酸基を有する樹脂である < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

< 6 > さらに、(G) 光増感剤を含む < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

< 7 > 前記カルボキシル基変性多官能アクリレート化合物が、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、コハク酸変性トリメチロールプロパントリアクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アジピン酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、アジピン酸変性トリメチロールプロパントリアクリレート、アジピン酸変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、アジピン酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びアジピン酸変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレートから選択される 1 種以上である < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

< 8 > 前記 (A) ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が C . I . ピグメント グリーン 58 であり、更に、C . I . ピグメント イエロー 150 を含む < 1 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物。

【 0 0 1 0 】

< 9 > < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 項に記載の着色感光性組成物を、基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、形成された着色層にパターン様の露光を行って露光領域を硬化させる露光工程と、露光後の着色層における未露光部を現像、除去してパターンを形成する現像工程と、を含むパターン形成方法。

【 0 0 1 1 】

< 1 0 > < 9 > に記載のパターン形成方法により製造されたカラーフィルタ。

< 1 1 > < 1 0 > に記載のカラーフィルタを具備してなる液晶表示装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、液状態での経時安定性に優れ、現像ラチチュードが広く、臭気の問題がなく、耐溶剤性が良好な着色硬化膜を形成しうる着色感光性組成物を提供することができる。また、前記本発明の着色感光性組成物を用いてなる、色純度が高く、コントラストの高い色特性の良好なカラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、及び、該カラーフィルタを備えた液晶表示装置を提供することができる。

【 0 0 1 3 】

以下、本発明の着色感光性組成物、該着色感光性組成物を用いたカラーフィルタ、及び該カラーフィルタを用いた液晶表示装置について詳細に説明する。

【 0 0 1 4 】

< 着色感光性組成物 >

本発明の着色感光性組成物は、(A) ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、(B) 酸基を有する重合性モノマー、(C) バインダー樹脂、(D) 光重合開始剤、(E) 二級または三級の脂肪族チオール化合物から選択される連鎖移動剤、および(F) 溶剤を含み、前記 (B) 酸基を有する重合性モノマーがカルボキシル基変性多官能アクリレート化合物であることを特徴とする。

以下、本発明の着色感光性組成物を構成する各成分について記述する。

【 0 0 1 5 】

< (A) ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料 >

本発明の着色感光性組成物に用いられる顔料はハロゲン化亜鉛フタロシアニンである。フタロシアニンは、フタロシアニン環中に 16 個の水素原子を有しているため、これらの水素原子を、最大 16 個まで臭素原子及び / 又は塩素原子で置換することができる。

これらハロゲン原子は、全て同一であっても、それぞれ異なってもよい。

ハロゲン原子の置換数としては、8以上16以下であることが好ましく、より好ましくは、10以上16以下の範囲である。

置換するハロゲン原子はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、または臭素原子であり、これらの少なくとも1つは塩素原子、又は臭素原子であることが好ましい。

【0016】

ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、8個以上の臭素原子で置換されることによって、黄味を帯びた明度の高い緑色を呈し、カラーフィルタの緑色画素部パターンへの使用に適する。

特に、臭素原子の置換数が10～16個であるものはより明度が高いため、本発明に好適に使用される。

【0017】

本発明で用いられるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、例えば、クロルスルホン酸法、ハロゲン化フタロニトリル法、熔融法等の様な公知の製造方法で製造できる。

より具体的な製造方法については、特開2004-70342号公報に開示のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の製造方法が、コストの観点で好ましい。

また、安定性の点では、他の添加剤や、後工程の組み方にもよるが、特開2008-19383号公報に開示の結晶変換したハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が好ましい。

また特に、分散性の向上には、特開2007-320986号公報に開示の樹脂被覆したハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が好ましい態様である。

【0018】

本発明のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の平均一次粒子径は、10nm～100nmの範囲が好ましく、10nm～40nmの範囲がより好ましい。

この範囲の平均一次粒子径のフタロシアニン系顔料を用いることにより、分散安定性や着色力に優れ、かつ、輝度が高く、コントラストの高いカラーフィルタ用着色感光性組成物を得ることができる。

【0019】

なお、本発明における平均一次粒子径とは、透過型電子顕微鏡で視野内の粒子を撮影し、二次元画像上の、凝集体を構成するフタロシアニン顔料の一次粒子の100個につき、その長い方の径（長径）と短い方の径（短径）の平均値を各々求め、それを平均した値である。

【0020】

本発明のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の一次粒子は、更に縦横のアスペクト比が1～3の範囲であると、各用途分野において粘度特性が向上し、流動性がより高くなる。

アスペクト比を求めるには、前記した様な、一次粒子の平均粒子径を求める場合と同様に、透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡で視野内の粒子を撮影する。

そして、二次元画像上の、凝集体を構成する一次粒子の100個につき長い方の径（長径）と、短い方の径（短径）の平均値を求め、これらの値を用いて算出する。

【0021】

平均一次粒子径が10nm～100nmの範囲であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を得るにあたっては、いずれの方法で微粒子化されたものでもよいが、容易に結晶成長を抑制でき、かつ平均一次粒子径の比較的小さい顔料粒子が得られる点で、ソルベントソルトミリング処理を採用するのが好ましい。

【0022】

このソルベントソルトミリングとは、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と、無機塩と、有機溶剤とを混練摩砕することを意味する。

粒子径の大きいハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は乾式摩砕してからソルベントソルトミリングを行ってもよい。

具体的には、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練摩砕を行う。

この際の混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

10

20

30

40

50

【0023】

上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。

また、平均粒子径0.5～50μmの無機塩を用いることがより好ましい。

このような無機塩は、通常は無機塩を微粉碎することにより容易に得られる。

【0024】

平均一次粒子径が10nm～100nmの範囲であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を得るに当たっては、ソルベントソルトミリングにおけるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の使用量に対する無機塩使用量の比率を高くするのが好ましい。

即ち当該無機塩の使用量は、質量換算でハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料1部に対して5～20部とするのが好ましく、7～15部とするのがより好ましい。

10

【0025】

有機溶剤としては、結晶成長を抑制し得る有機溶剤を使用することが好ましく、このような有機溶剤としては水溶性有機溶剤が好適に使用でき、例えばジエチレングリコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、液体ポリエチレングリコール、液体ポリプロピレングリコール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-ブトキシエタノール、2-(イソペンチルオキシ)エタノール、2-(ヘキシルオキシ)エタノール、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、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール等を用いることができる。

20

【0026】

この際の水溶性有機溶剤の使用量は、特に限定されるものではないが、質量換算でハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料1部に対して0.01～5部が好ましく、0.8～2部がより好ましい。

【0027】

ソルベントソルトミリング時の温度は、30～150℃が好ましく、80～100℃がより好ましい。ソルベントソルトミリングの時間は、5～20時間が好ましく、8～18時間がより好ましい。

30

【0028】

こうして、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、無機塩、および有機溶剤を主成分として含む混合物が得られるが、この混合物から有機溶剤と無機塩を除去し、必要に応じてハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を主体とする固形物を洗浄、濾過、乾燥、粉碎等を行うことにより、微細なハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の粉体を得ることが出来る。

【0029】

洗浄としては、水洗、湯洗のいずれも採用できる。洗浄回数は、1～5回の範囲で繰り返すことも出来る。

水溶性無機塩及び水溶性有機溶剤を用いた前記混合物の場合は、水洗することで容易に有機溶剤と無機塩とを除去することが出来る。

40

【0030】

上記した濾別、洗浄後の乾燥としては、例えば、乾燥機に設置した加熱源による80～120℃の加熱等により、顔料の脱水及び/又は脱溶剤をする回分式あるいは連続式の乾燥等が挙げられ、乾燥機としては一般に箱型乾燥機、バンド乾燥機、スプレードライアー等がある。

また、乾燥後の粉碎は、比表面積を大きくしたり、一次粒子の平均粒子径を小さくしたりするための操作ではなく、例えば箱型乾燥機、バンド乾燥機を用いた乾燥の場合の様に顔料がランプ状等となった際に顔料を解して粉体化するために行うものであり、例えば、乳鉢、ハンマーミル、ディスクミル、ピンミル、ジェットミル等による粉碎等が挙げられ

50

る。

【0031】

本発明の(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、例えば上述の方法によって得ることができるが、一般に流通するハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料あるいは顔料分散液の製品を用いることも可能である。

【0032】

このようにして得られた(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、一次粒子の凝集力が弱く、より解れやすい性質を持つため、カバーリングパワーが大きくなり、高コントラストの着色皮膜の作成が容易になる。

本発明において、これらのハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、単独で使用してもよいが、臭素化率乃至は塩素化率の異なる他のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料や、中心金属が別の金属に置換された臭素化フタロシアニンなどと混合して用いることができる。

臭素化率及び塩素化率を変えることや、中心金属を変えることにより顔料としての色調が変わり、再現できる色相のバリエーションが増えることが期待できる。

【0033】

本発明の着色感光性組成物においては、(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に、他の色材を組み合わせ、着色感光性組成物の色相を調整し、透過率を大きくすることができる。

【0034】

たとえば、緑色画素形成のために、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に対し、黄色顔料や橙色顔料を併用してもよい。

黄色顔料の例としては、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、ペンズイミダゾロン系黄色顔料、ニッケルアゾ系黄色顔料などの黄色顔料の他に、ジケトピロロピロール系橙色顔料、ペリノン系橙色顔料などの橙色顔料も必要によって使用可能である。

【0035】

具体例を挙げると、C.I. Pigment Yellow 1、1:1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214、およびC.I. Pigment Orange 2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73、などである。

【0036】

これらのうち好ましくは、C.I. Pigment Yellow 20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、180、185などであり、さらに好ましくは、C.I. Pigment Yellow 150、C.I. Pigment Yellow 185、C.I. Pigment Yellow 138、C.I. Pigment Yellow 139である。

特にC.I. Pigment Yellow 150、C.I. Pigment Yellow 138、C.I. Pigment Yellow 139を用いると、透過率が高く、コントラストが高いので好ましい。

【0037】

10

20

30

40

50

また、青色画素形成のためには、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に対し、紫色顔料を併用してもよい。紫色顔料の例としては、キナクリドン系紫色顔料、オキサジン系紫色顔料、アントラキノン系紫色顔料、インジゴイド系紫色顔料、キサンテン系紫色顔料などがある。

【0038】

具体例としては、C.I. Pigment Violet 1、19、23、29、32、36、38があり、特にC.I. Pigment Violet 23は透過率が高く、コントラストが高いので好ましい。

【0039】

これらの顔料の平均一次粒子径は、10nm～40nmの範囲であることが、透過率が高く、コントラストが高いので好ましい。より好ましくは10nm～30nmの範囲である。

10

平均一次粒子径を小さく、微細にするためにはハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と同様にソルトミリング法が有効であり、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と一緒にソルトミリングしてもよいし、別個にソルトミリングしてもよい。

平均一次粒子径は、SEMあるいはTEMで観察し、粒子が凝集していない部分で粒子サイズを100個計測し、平均値を算出することによって求める。

【0040】

本発明の着色感光性組成物において、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含む顔料の総量は、本発明の着色感光性組成物中の溶剤を除いた総固形分に対して質量換算で5～60%であることが好ましく、10～50%であることがより好ましく、最適には15～45%である。

20

添加量をこの範囲で用いることにより、色特性に優れ、コントラストが高く、輝度の高いカラーフィルタを得ることができる。

なお、本発明における着色感光性樹脂組成物の「固形分」とは、溶剤を除いた着色感光性組成物の全成分を包含する。

【0041】

<顔料分散組成物>

本発明の着色感光性組成物の調整に当たって複数の顔料を併用する場合には、予め(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、および他の顔料を一緒にあるいは別個に分散して、顔料分散組成物としておくことが好ましい態様である。

30

顔料分散組成物は、前記顔料と溶剤とを分散するが、この際必要によって分散剤、樹脂等を添加して用いる。

さらに顔料誘導体など、必要に応じて更に他の成分を用いて構成することができる。

【0042】

- 顔料分散組成物の調製 -

本発明の顔料分散組成物の調製態様は、特に制限されないが、例えば、顔料と顔料分散剤と溶剤とを、縦型もしくは横型のサンドグラインダーミル、ピンミル、スリットミル、超音波分散機等を用いて、0.01～1mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズで微分散処理を行なうことにより得ることができる。

40

【0043】

ビーズ分散を行なう前に、二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸もしくは2軸の押出機等を用いて、強い剪断力を与えながら混練分散処理を行なうことも可能である。

【0044】

なお、混練、分散についての詳細は、T.C. Patton著 "Paint Flow and Pigment Dispersion" (1964年 John Wiley and Sons社刊)等に記載されている。

【0045】

- 顔料濃度 -

50

顔料の顔料分散組成物中における含有量としては、該組成物の溶剤を除いた総固形分に対して、質量換算で10～60質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましい。

顔料の含有量が前記範囲内であると、色濃度が充分で優れた色特性を確保するのに有効である。

【0046】

- 分散剤 -

顔料分散組成物は、分散剤の少なくとも1種を含有する。

この分散剤の含有により、顔料の分散性を向上させることができる。

分散剤としては、例えば、公知の顔料分散剤や界面活性剤を適宜選択して用いることができる。

10

【0047】

具体的には、多くの種類の化合物を使用可能であり、例えば、オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1 (信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフロ-No. 7 5、No. 9 0、No. 9 5 (以上、共栄社化学工業(株)製)、W 0 0 1 (裕商(株)社製)等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7 (以上、裕商(株)社製)等のアニオン系界面活性剤；カルボキシベタイン構造、アミドベタイン構造、スルホベタイン構造、ヒドロキシベタイン構造等を有する両性界面活性剤；メガファックF 1 7 1、F 1 7 2、F 1 7 3 (以上、DIC(株)製)等のフッ素系界面活性剤；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450 (以上、チバ・スペシャルティケミカル社製)、Disperse エイド6、Disperse エイド8、Disperse エイド15、Disperse エイド9100 (以上、サンプロコ社製)等の高分子分散剤；ソルスパス3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパス分散剤 (以上、日本ルーブリゾール(株)社製)；アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123 (以上、旭電化(株)製)及びイソネットS-20 (三洋化成(株)製)、Disperbyk 101、103、106、108、109、111、112、116、130、140、142、162、163、164、166、167、170、171、174、176、180、182、2000、2001、2050、2150 (以上、ビックケミー(株)社製)が挙げられる。

20

30

その他、アクリル系共重合体、分子末端もしくは側鎖にN,N-ジ置換アミノ基や酸性基等の極性基を有するオリゴマーもしくはポリマー、3級アミンで変性されたポリウレタン樹脂、特開2009-52010号公報に記載されたAB型、ABA型ブロック共重合体等が挙げられる。

40

【0048】

分散剤の顔料分散組成物中における含有量としては、顔料の合計質量に対して、1～100質量%が好ましく、3～70質量%がより好ましい。

【0049】

- 顔料誘導体 -

顔料分散組成物は、必要に応じて、顔料誘導体が添加される。

分散剤と親和性のある部分、あるいは極性基を導入した顔料誘導体を顔料表面に吸着させ、これを分散剤の吸着点として用いることで、顔料を微細な粒子として着色感光性組成物中に分散させ、その再凝集を防止することができ、コントラストが高く、透明性に優れたカラーフィルタを構成するのに有効である。

50

【0050】

顔料誘導体は、具体的には有機顔料を母体骨格とし、側鎖に酸性基や塩基性基、芳香族基を置換基として導入した化合物である。

母体骨格となる有機顔料は、具体的には、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンゾイミダゾロン顔料等が挙げられる。一般に、色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系、トリアジン系、キノリン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。

顔料誘導体としては、特開平11-49974号公報、特開平11-189732号公報、特開平10-245501号公報、特開2006-265528号公報、特開平8-295810号公報、特開平11-199796号公報、特開2005-234478号公報、特開2003-240938号公報、特開2001-356210号公報等に記載されているものを使用できる。

10

【0051】

顔料誘導体の顔料分散組成物における含有量としては、顔料の総質量に対して、1~30質量%が好ましく、3~20質量%がより好ましい。

顔料誘導体の含有量がこの範囲内であると、顔料分散組成物の粘度を低く抑えながらも、分散を良好に行なえると共に、分散後の分散安定性を向上させることができる。

これにより、透過率が高く優れた色特性を有する着色感光性組成物が得られることから、該着色感光性組成物を、例えば、カラーフィルタの作製用途に適用した場合においては、良好な色特性を有し、コントラストの高いカラーフィルタを得ることができる。

20

【0052】

また、更に、顔料分散組成物には後述するアルカリ可溶性樹脂等の高分子化合物等を添加することも可能である。

アルカリ可溶性樹脂に含まれる酸基等の極性基は顔料の分散にも有効と考えられ、顔料分散液の分散安定性に有効であることが多い。

【0053】

- 溶剤 -

顔料分散組成物における溶剤としては、一般の顔料分散性組成物に用いられる有機溶剤であれば特に限定されない。

30

例えば、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、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メチルエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トルエン、キシレンなどの溶剤を挙げることができ、融点や粘度、顔料の分散性を調整するためにこれらのうち複数を併用することも可能である。

また、後述する着色感光性組成物の調製に用いる(F)溶剤も使用できる。

【0054】

顔料分散組成物における溶剤の含有量は、顔料分散組成物の用途などに応じて適宜選択される。

40

顔料分散組成物が後述する着色感光性組成物の調製に用いられる場合には、取り扱い性の観点から、顔料と顔料分散剤との総和が顔料分散組成物の溶剤を除いた総質量に対して5~50質量%となるように含有することができる。

【0055】

本発明の着色感光性組成物における顔料分散組成物の含有量としては、着色感光性組成物の溶剤を除いた総固形分の質量に対して、顔料の含有量が5~70質量%の範囲となる量が好ましく、15~60質量%の範囲となる量がより好ましい。

顔料分散組成物の含有量が前記範囲内であると、色濃度が充分で優れた色特性を確保するのに有効である。

50

【0056】

本発明の着色感光性組成物の(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料として、上記顔料のほか、染料を併用してもよい。染料を併用することにより、カラーフィルタのコントラスト上昇が期待できる。

本発明の着色感光性組成物に用いられる染料としては、有機溶剤に可溶である染料であれば特に限定されないが、化学構造で区分すると、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料、およびこれらの誘導体などが挙げられる。

【0057】

アゾ系染料としては、例えば、C.I. Acid Yellow 11、C.I. Acid Orange 7、C.I. Acid Red 37、C.I. Acid Red 180、C.I. Acid Blue 29、C.I. Direct Red 28、C.I. Direct Red 83、C.I. Direct Yellow 12、C.I. Direct Orange 26、C.I. Direct Green 28、C.I. Direct Green 59、C.I. Reactive Yellow 2、C.I. Reactive Red 17、C.I. Reactive Red 120、C.I. Disperse Orange 5、C.I. Disperse Red 58、C.I. Disperse Blue 165、C.I. Basic Blue 41、C.I. Basic Red 18、C.I. Mordant Red 7、C.I. Mordant Yellow 5などが挙げられる。

【0058】

アントラキノン系染料としては、例えば、C.I. Vat Blue 4、C.I. Acid Blue 40、C.I. Acid Green 25、C.I. Reactive Blue 19、C.I. Reactive Blue 49、C.I. Disperse Red 60、C.I. Disperse Blue 56、C.I. Disperse Blue 60などが挙げられる。

この他、フタロシアニン系染料として、例えば、C.I. Vat Blue 5などが、キノイミン系染料として、例えば、C.I. Basic Blue 3、C.I. Basic Blue 9などが、キノリン系染料として、例えば、C.I. ソルベントYellow 33、C.I. Acid Yellow 3、C.I. Disperse Yellow 64などが、ニトロ系染料として、例えば、C.I. Acid Yellow 1、C.I. Acid Orange 3、C.I. Disperse Yellow 42などが挙げられる。

【0059】

<(B)酸基を有する重合性モノマー>

本発明の着色感光性組成物においては、硬化性成分として、(B)酸基を有する重合性モノマーであるカルボキシル基変性多官能アクリレート化合物を少なくとも1種以上含有する。

本発明においては、着色感光性組成物は(B)酸基を有する重合性モノマーであるカルボキシル基変性多官能アクリレート化合物を含有する。

【0060】

構造中に酸基を有する重合性モノマーを用いることにより、未露光部の現像が促進されるため現像ラチチュードが大幅に改良される。中でも、カルボキシル基、フェノール性酸基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有する重合性モノマーは、アルカリ溶解性が高まるため、現像性向上および残渣抑制の寄与が大きく、特に好ましい。後述する(C)バインダー樹脂のアルカリ可溶性付与効果に加え、酸基を有する重合性モノマーを用いる効果により、輝度向上のために顔料濃度を増加させた着色樹脂組成物においても、現像ラチチュードが広がり、安定したカラーフィルタの製造が可能となる。

【0061】

カルボキシル基を含有する重合性モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、フタ

ル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、シナモン酸等の不飽和脂肪酸の他に、カルボキシル基変性した多官能アクリレート化合物が挙げられる。カルボキシル基変性した多官能アクリレート化合物としては、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、コハク酸変性トリメチロールプロパントリアクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、アジピン酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、アジピン酸変性トリメチロールプロパントリアクリレート、アジピン酸変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、アジピン酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アジピン酸変性ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、等が挙げられ、アロニックスM - 510、アロニックスM - 520、アロニックスTO - 2349、アロニックスTO - 2359（以上、東亜合成（株）製）等の市販の化合物を好適に用いることができる。

10

【0062】

フェノール性水酸基を含有する重合性モノマーとしては、p - ヒドロキシスチレン、3, 4 - ジヒドロキシスチレン、3, 5 - ジヒドロキシスチレン、2, 4, 6 - トリヒドロキシスチレン、(p - ヒドロキシ)ベンジルアクリレート、サリチル酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、サリチル酸変性トリメチロールプロパントリアクリレート、サリチル酸変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、サリチル酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、サリチル酸変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、などが挙げられ、好ましいものはサリチル酸変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、サリチル酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレートである。

20

【0063】

スルホン酸基を含有する重合性モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ブチルスルホン酸変性アクリルアミド、等がある。リン酸基を含有する重合性モノマーとしては、ビニルリン酸、スチレンリン酸、ブチルリン酸変性アクリルアミド、等が挙げられる。これらのうちで好ましいものはブチルスルホン酸変性アクリルアミドであり、市販の化合物としてはATBS（東亜合成（株）製）がある。

【0064】

これらの酸基を有する重合性モノマーの中で、製造適性およびコストの観点から、カルボキシル基を有する重合性モノマー、フェノール性水酸基を有する重合性モノマーが好ましく、カルボキシル基を有する重合性モノマーがより好ましい。

30

【0065】

本発明の着色感光性組成物においては、酸基を有する重合性モノマーを重合性モノマーとして単一で用いてもよいし、複数の酸基を有する重合性モノマーを併用してもよい。また酸基を含有する重合性モノマーと酸基を有しない重合性モノマーをそれぞれ1種以上を併用してもよい。耐溶剤性やITOスパッタ適性と現像ラチチュードを両立させるためには、酸基を有する重合性モノマーに加え、酸基を有しない重合性モノマーを併用して使用することが好ましい。

【0066】

(酸基を有しない重合性モノマー)

40

本発明において酸基を有する重合性モノマーと併用されうる酸基を有しない重合性モノマーは、重合可能であれば特に制限はなく、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する低分子化合物、二量体、三量体、オリゴマー等の付加重合可能な化合物を好適に使用することができる。

エチレン性化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸とモノヒドロキシ化合物とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸のエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸及び前述の脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル、ポリイソシアナート化合物と(メタ)アクリロイル含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物

50

等が挙げられる。

【0067】

具体的な重合性モノマーは、以下に示すように、1分子中の重合性基の数で分類して挙げるができるが、これに限定されるものではない。

【0068】

(1) 1分子中に1個の重合性基を有する化合物

1分子中に1個の重合性基を有する化合物の例としては、例えば、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4-n-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-クロロエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2,2,2-テトラフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H,1H,2H,2Hパーフルオロデシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2,4,5-テトラメチルフェニル(メタ)アクリレート、4-クロロフェニル(メタ)アクリレート、フェノキシメチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジロキシブチル(メタ)アクリレート、グリシジロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシドモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシド(メタ)アクリレート、オリゴエチレンオキシド(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、EO変性フェノール(メタ)アクリレート、EO変性クレゾール(メタ)アクリレート、EO変性ニルフェノール(メタ)アクリレート、PO変性ニルフェノール(メタ)アクリレート、EO変性-2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0069】

(2) 1分子中に2個の重合性基を有する化合物

1分子中に2個の重合性基を有する化合物の例としては、重合性基として同一分子内に2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が挙げられ、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシジエトキシ)フェニル]プロパン、ビスフェノールAのビス(アクリロイロキシエチル)エーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸変性物、3-メチルペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタアクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレートなどが挙げられ、好ましくはジメチロール-トリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸変性物などが挙げられる。

【0070】

(3) 1分子中に3個の重合性基を有する化合物

10

20

30

40

50

一分子中に三個の重合性基を有する化合物の例としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ((メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ヒドロキシピバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレートなどが挙げられる。

10

【0071】

(4) 1分子中に4個以上の重合性基を有する化合物

1分子中に4個以上の重合性基を有する化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ(メタ)アクリレート、カプトラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、共栄社化学(株)製のUA-306H、UA-306T、UA-306I等のウレタンアクリレートが挙げられる。

20

【0072】

これらの中でも、溶剤耐性やITOスパッタ適性を好適に保つという観点からは、同一分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートモノマーが好ましく、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートモノマーがより好ましい。

特に、4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートモノマーは有利であり、例えば、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が、溶剤耐性やITOスパッタ適性の観点で好ましく、これらの混合物(質量換算の混合比率は、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=2~4:8~6)の混合物が好適に使用される。

30

【0073】

酸基を有する重合性モノマーと酸基を有しない重合性モノマーとを併用する場合、酸基を有する重合性モノマーと酸基を有しない重合性モノマーとの合計を100質量部としたとき、酸基を有する重合性モノマーを1~50質量部の範囲で併用することが好ましく、1~40質量部の範囲がより好ましく、5~20質量部の範囲が更に好ましい。

【0074】

本発明の着色感光性組成物中、酸基を有する重合性モノマーと酸基を有しない重合性モノマーとを合計した重合性モノマーの好ましい含有量は、着色感光性組成物の溶剤を除いた総固形分に対し、5~80質量%が好ましく、より好ましくは10~60質量%、更に好ましくは15~50質量%の範囲である。

40

【0075】

<(C)バインダー樹脂>

本発明に適用しうる(C)バインダー樹脂としては、溶剤に可溶性な高分子化合物であれば、いずれでも使用できる。バインダー樹脂は、それぞれ、単一化合物で用いても複数の化合物を併用してもよい。好ましいバインダー樹脂としては、フォトリソ法によるアルカリ現像性を考えると酸基を有する樹脂(以下、適宜「アルカリ可溶性樹脂」と称する。)が好ましい。

50

【0076】

アルカリ可溶性樹脂は、前記した顔料分散組成物の調製段階に含有させることも可能であり、顔料分散組成物の調製段階と着色感光性組成物の調製段階との両方で分割して含有させることも可能である。

【0077】

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、その中に、少なくとも1つのアルカリ可溶性基（例えばカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基など）を有するアルカリ可溶性高分子が好ましく、更に好ましくは、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものである。

【0078】

アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。

ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

【0079】

アルカリ可溶性樹脂として適用される線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボキシル基を有するポリマーが好ましい。

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59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導體、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等が挙げられ、さらに側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。

【0080】

これらの中では、特に、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。

このほか、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを共重合したもの等も有用なものとして挙げられる。

該ポリマーは任意の量で混合して用いることができる。

【0081】

上記以外に、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

【0082】

その他のアルカリ可溶性樹脂としては、特開平7-207211号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-140144号公報、特開平11-174224号公報、特開2000-56118号、特開2003-233179号、特開2009-52020号公報等に記載の公知の高分子化合物を使用することができる。

【0083】

アルカリ可溶性樹脂の具体的な構成単位については、特に、（メタ）アクリル酸及びこれと共重合可能な他の単量体の共重合体が、簡便に入手でき、アルカリ溶解性等の調整が容易なことから、好適に使用されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

前記(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。
ここで、アルキル基及びアリール基の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 8 5 】

前記アルキル(メタ)アクリレート及びアリール(メタ)アクリレートの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジルアクリレート、トリルアクリレート、ナフチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等を挙げることができる。

10

【 0 0 8 6 】

前記ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})\text{R}^{32}$ 〔ここで、 R^{31} は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、 R^{32} は炭素数6~10の芳香族炭化水素環を表す。〕、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{COOR}^{33})$ 〔ここで、 R^{31} は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、 R^{33} は炭素数1~8のアルキル基又は炭素数6~12のアラルキル基を表す。〕、等を挙げることができる。

20

【 0 0 8 7 】

これら共重合可能な他の単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

好ましい共重合可能な他の単量体は、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})\text{R}^{32}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{COOR}^{33})$ 、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート及びスチレンから選択される少なくとも1種であり、特に好ましくは、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})\text{R}^{32}$ 及び/又は $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{COOR}^{33})$ である。これらの、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ前記したのと同義である。

【 0 0 8 8 】

また、着色感光性組成物中におけるアルカリ可溶性樹脂等のバインダー樹脂の含有量としては、着色感光性組成物に含有される溶剤を除いた総固形分に対して、1~20質量%が好ましく、より好ましくは2~15質量%であり、特に好ましくは3~12質量%である。

30

【 0 0 8 9 】

また、酸基を有する重合性モノマーと酸基を有しない重合性モノマーとを合計した重合性モノマーとバインダー樹脂との含有量の比としては、質量比(重合性モノマーの総質量/バインダー樹脂の質量)で、0.1~10の範囲が好ましく、0.4~8の範囲がより好ましく、0.5~5の範囲がさらに好ましい。

【 0 0 9 0 】

<(D)光重合開始剤>

40

本発明の着色感光性組成物における(D)光重合開始剤は、露光によって重合を開始する化合物であれば特に限定されない。

(D)光重合開始剤としては、例えば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、オキシム化合物、アシルホスフィン、アシルホスフィン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、ホウ酸化合物などを使用することができる。

【 0 0 9 1 】

具体的な例としては、 α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、ジアルコキシアセトフェノン類、 α -ヒドロキシ-又は4-アロイル-1,3-ジオキサラン類、ベンゾインアルキルエーテル類

50

及びベンジルケタール類、例えば、ベンジルジメチルケタール、グリオキサール酸フェニル及びその誘導体、二量体グリオキサール酸フェニル、ペルエステル類、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類（例えば、欧州特許出願公開第1,126,541号明細書に記載されるような）、ハロメチルトリアジン類、例えば、2-[2-(4-メトキシ-フェニル)-ビニル]-4,6-ビス-トリクロロメチル〔1,3,5〕トリアジン、2-(4-メトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル〔1,3,5〕トリアジン、2-(3,4-ジメトキシ-フェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル〔1,3,5〕トリアジン、2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル〔1,3,5〕トリアジン、ヘキサアリアルビスイミダゾールノ共同開始剤系、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾールと組み合わせたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール；フェロセニウム化合物又はチタノセン類、例えば、ジシクロペンタジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロ-フェニル)チタン；例えば、英国特許第2,339,571号明細書に記載されるようなO-アシルオキシムエステル化合物との混合物を使用することもできる。併用の光重合開始剤として、ホウ酸化合物を使用することもできる。

10

【0092】

本発明の着色感光性組成物においては、上記した(D)光重合開始剤のうち、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物を用いることが好ましい。ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物を用いることによってパターン成形された着色感光性組成物層は、良好な耐光性を示すことができる。

【0093】

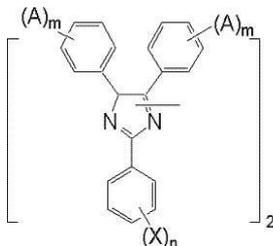
20

(ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物)

ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物としては、3個のアリアル基を置換したイミダゾール環の2量体なら何でもよいが、特に、下記一般式(1)で表される化合物が好ましく、一般式(2)で表される化合物がより好ましい。

【0094】

【化1】



(1)

30

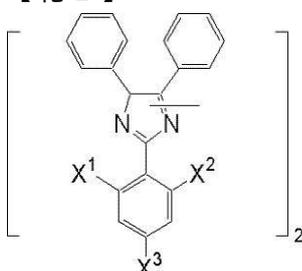
【0095】

一般式(1)中、複数あるXはそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~9のアリアル基を表し、複数あるAはそれぞれ独立に炭素数1~12のアルコキシ基、または-COO-R⁹(但し、R⁹は炭素数1~4のアルキル基または炭素数6~9のアリアル基を示す。)を表す。nは1~3の整数であり、mは1~3の整数である。

【0096】

40

【化2】



(2)

【0097】

一般式(2)中、X¹、X²、およびX³はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、

50

シアノ基、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基または炭素数 6 ~ 9 のアリール基を示す。但し、 X^1 、 X^2 および X^3 の 2 個以上が同時に水素原子をとることはない。

【 0 0 9 8 】

ヘキサアリーールビスイミダゾール化合物としては、例えば、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - エトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - フェノキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - エトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - フェノキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - エトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - フェノキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - シアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - エトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - シアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - フェノキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - メトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - エトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - フェノキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - メトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - エトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - フェノキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - メトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - エトキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス(4 - フェノキシカルボニルフェニル)ビスイミダゾール等のビスイミダゾール系化合物；

【 0 0 9 9 】

2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ - (p - メトキシフェニル)ビスイミダゾール、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)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ - (3, 4 - ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ - (4 - メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ - (3 - メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ - (3, 4 - ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール

【 0 1 0 0 】

2, 2' - ビス(2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジブromoフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリブromoフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジシアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリシアノフェニル) - 4, 4', 5, 5'

10

20

30

40

50

- テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジエチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリエチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4, 6 - トリフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - フルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2' - ビス(o - フルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール等のビスイミダゾール系化合物等を挙げることができる。

10

【0101】

上記の中でも、特に好ましい化合物としては、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール(B - C I M、保土ヶ谷化学工業(株)製)、2, 2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(3, 4 - ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール(H A B I 1 3 1 1、日本シーベルヘグナー(株)製)、2, 2' - ビス(2 - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール(黒金化成(株)製)があげられる。

【0102】

本発明の着色感光性組成物における光重合開始剤の含有量は、重合性モノマー(酸基を有する重合性モノマーと酸基を有しない重合性モノマーとを合計した重合性モノマー)の含有量を100質量部としたとき、0.05 ~ 30質量%程度が好ましく、0.1 ~ 20質量%であることがさらに好ましく、0.2 ~ 10質量%であることがより好ましい。

20

【0103】

また、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物とヘキサアリアルビスイミダゾール化合物以外の構造の光重合開始剤を併用する場合の含有量の比は、ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物の含有量を1としたとき、質量基準でヘキサアリアルビスイミダゾール化合物以外の構造の光重合開始剤の含有量が、0.1以上5.0以下が好ましく、0.2以上3.0以下がさらに好ましく、0.3以上2.0以下が特に好ましい。

この範囲とすることで、特に耐光性が良好となる。

30

【0104】

<(E)連鎖移動剤>

本発明の着色感光性組成物は、(E)二級または三級の脂肪族チオール化合物から選択される連鎖移動剤を含むことを特徴とする。二級または三級の脂肪族チオール化合物は、連鎖移動剤として水素供与性を有する。本発明では、級数とはチオール基に隣接する炭素原子が結合している炭素数を示す。

【0105】

一般に、類似構造を有する化合物同士は相互作用によって安定化しやすい傾向がある。フタロシアニン化合物は平面構造を有しており、かつ、構成する窒素原子および炭素原子の間で電子密度の濃淡があることから、平面に対し平行方向にスタック可能な構造を有し、かつ相補的に電子密度の濃淡がある化合物と相互作用を生じやすい。

40

本発明における(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、高明度・高彩度・高コントラストである半面、分散性、および分散安定性が不良である。着色感光性組成物のアルカリ現像性を確保するために酸価の高い重合性モノマーを用いた場合、着色感光性組成物が酸性側にシフトする。これによって、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と分散剤との間での酸塩基相互作用が弱まり、分散安定領域が偏るものと考えられる。この場合にハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に相互作用しやすい化合物が存在すると、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と分散剤との間での相互作用によって分散状態が不安定になり、顔料の凝集が生じる可能性が高くなるものと考えられる。

【0106】

50

このような点から、本発明における(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に対し、連鎖移動剤として芳香族チオール化合物を用いると、チオールの構造および芳香環構造の効果によって、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と芳香族チオール化合物との間での相互作用によりチオール化合物がハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の表面に吸着しやすくなるものと考えられる。この結果、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の凝集によって着色感光性組成物の経時性能(粘度、コントラスト)に問題が起こることになるものと考えられる。

本発明においては、脂肪族チオール化合物を用いているので上記したチオール化合物の芳香環に起因する作用が生じ難く、しかも二級または三級のチオール基を有する化合物を用いているのでチオール化合物とハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料との相互作用が弱く、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の凝集を起こすことなく、連鎖移動剤としての機能を遺憾なく発揮するものと考えられる。

【0107】

ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の表面は分散剤が吸着することによって分散安定性を確保しているが、分散剤は通常高分子なのでハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の表面の吸着点全てに吸着してハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の表面の吸着点を失活させることができない。即ち吸着されていない吸着点がハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の表面に残っているものと考えられ、これによって長時間の経時で顔料が凝集する虞がある。しかし、本発明では重合性モノマーとして酸基を有する重合性モノマーを用いているので、この酸基を有するモノマーが残った顔料表面の吸着点に吸着し、前述のチオール基による顔料の凝集を生じないようにしているものと考えられる。即ちハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の凝集防止には、本発明において選ばれた二級または三級の脂肪族チオール化合物と酸基を有する重合性モノマーとの相乗効果によって、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の表面が本発明の着色感光性組成物の経時性能は劣化を防止することができたものと考えられる。これによってハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が有する良好な色特性を実現することができたものと考えられる。

また、本発明においては二級または三級の脂肪族チオール化合物が連鎖移動作用を発揮し、感度に優れ、現像性が良好な着色感光性組成物を提供することができたものである。

【0108】

また、硫黄原子を有するチオール化合物は特有の臭気を発する。臭気は揮発性と大きく関連することが知られているが、一般に脂肪族一級チオール化合物は揮発性が高いため、着色感光性組成物としての用途に使用するには好ましくなく、逆に本発明においては二級あるいは三級の脂肪族チオール化合物を用いているので、着色感光性組成物を使用する時の臭気の問題もなく、好適な着色感光性組成物を得ることができたものである。

【0109】

二級あるいは三級の脂肪族チオール化合物としては、*t*-ブタンチオール、オクチル-2-メルカプトプロピオネート、オクチル-3-メルカプトブチレート、ステアシル-2-メルカプトプロピオネート、ステアシル-3-メルカプトブチレート、2,5-ヘキサンジチオール、2,9-デカンジチオール、1,4-ブタンジオールビス-2-メルカプトプロピオネート、1,4-ブタンジオールビス-3-メルカプトブチレート、エチレングリコールビス-2-メルカプトプロピオネート、エチレングリコールビス-3-メルカプトブチレート、トリメチロールプロパントリス-2-メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス-3-メルカプトブチレート、ペンタエリスリトールテトラキス-2-メルカプトプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス-3-メルカプトブチレート、ジペンタエリスリトールペンタキス-2-メルカプトプロピオネート、ジペンタエリスリトールペンタキス-3-メルカプトブチレート等が挙げられる。

【0110】

これらのうち、単官能あるいは二官能の脂肪族チオール化合物が経時安定性が更に良好となるので好ましく、*t*-ブタンチオール、オクチル-2-メルカプトプロピオネート、オクチル-3-メルカプトブチレート、ステアシル-2-メルカプトプロピオネート、ス

10

20

30

40

50

テアリル - 3 - メルカプトブチレート、2, 5 - ヘキサンジチオール、2, 9 - デカンジチオール、1, 4 - ブタンジオールビス - 2 - メルカプトプロピオネート、1, 4 - ブタンジオールビス - 3 - メルカプトブチレート、エチレングリコールビス - 2 - メルカプトプロピオネート、エチレングリコールビス - 3 - メルカプトブチレートが特に好ましい。

【0111】

本発明の着色感光性組成物には、連鎖移動剤として、二級または三級の脂肪族チオール化合物を1種単独で使用してもよいし、2種以上の二級または三級の脂肪族チオール化合物を使用してもよい。

本発明の着色感光性組成物における二級または三級の脂肪族チオール化合物の含有量は、着色感光性組成物に含有される溶剤を除いた総固形分に対して、0.2 ~ 10質量%が好ましく、より好ましくは0.3 ~ 8質量%であり、特に好ましくは0.5 ~ 5質量%である。

10

【0112】

また、着色感光性組成物における二級または三級の脂肪族チオール化合物の(D)光重合開始剤の総量に対する含有量は、質量基準で5 ~ 150質量%が好ましく、より好ましくは10 ~ 100質量%であり、特に好ましくは10 ~ 50質量%である。

この範囲内にあることにより、着色感光性組成物層としたときの重合が促進し、感度が高く良好なパターンを形成することができる。

また、着色感光性組成物における二級または三級の脂肪族チオール化合物の(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に対する含有量は、質量基準で1 ~ 10質量%が好ましく、より好ましくは2 ~ 8質量%であり、特に好ましくは3 ~ 5質量%である。

20

この範囲内にあることにより、着色感光性組成物の保存安定性が良好である。

【0113】

<(F)溶剤>

本発明の着色感光性組成物は、(F)溶剤を含有する。

本発明に使用できる(F)溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類等に分類される溶剤が挙げられる。

(F)溶剤は、前記した顔料分散組成物の調製にも用いることができる。

【0114】

(F)溶剤として用いられるエステル類の例としては、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、アルキルエステル類、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などの他に、3 - オキシプロピオン酸メチル及び3 - オキシプロピオン酸エチルなどの3 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類；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、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などの2 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類；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 - 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 - 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などのアルコキシプロピオン酸アルキルエステル；ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキソブタン酸メチル、2 - オキソブタン酸エチル等が挙げられる

30

40

【0115】

エーテル類の例としては、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

50

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が挙げられる。

ケトン類の例としては、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-ヘプタノン等が挙げられる。

芳香族炭化水素類の例としては、例えば、トルエン、キシレン、等が挙げられる。

【0116】

これらの溶剤うち、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アセテート等が好適である。

溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の着色感光性組成物中の(F)溶剤の含有量は、着色感光性組成物の塗布性などを考慮して適宜決められるが、一般的には、着色感光性組成物中の(F)溶剤の含有量は76質量%~88質量%である。

【0117】

<(G)光増感剤>

本発明の着色感光性組成物は、さらに(G)光増感剤を含有してもよい。

(G)光増感剤としては、350~450nmに極大吸収波長を有する化合物が好適に用いられる。

例えば、多核芳香族類(例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン)、キサンテン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、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)、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)、ベンゾフェノン類(例えば、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン)等の化合物群のほか、特開2007-91806号公報、特開2008-9323号公報、特開2010-49160号公報に記載の化合物が挙げられる。

【0118】

本発明における(D)光重合開始剤、(E)二級または三級の脂肪族チオール化合物、および(G)光増感剤の含有比率(質量比)は、光重合開始剤/チオール化合物/光増感剤=20~50/30~70/10~30であることが好ましく、光重合開始剤/チオール化合物/光増感剤=30~40/40~60/10~20であることがより好ましく、光重合開始剤/チオール化合物/光増感剤=35~40/50~55/10~15であることが更に好ましい。

これらの割合で各成分を使用することで、g線、h線、およびi線に対する露光感度が高まり、露光領域に応じた精度の高い線幅の着色パターンが得られ易くなる。

【0119】

また、本発明の着色感光性組成物は、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、光増感剤や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、あるいは酸素による光重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

【0120】

この様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

10

20

30

40

50

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。

【0121】

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。

【0122】

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、感光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、1 ~ 25質量%の範囲がより好ましく、0.5 ~ 20質量%の範囲が更に好ましい。

10

【0123】

<添加剤>

本発明の着色感光性組成物には、必要に応じて、ラジカル捕捉剤、光安定剤、硬化助剤、熱重合開始剤、界面活性剤、密着助剤、現像促進剤、熱重合防止剤、分散剤、その他の添加剤（充填剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤など）の各種添加剤を含有することができる。

【0124】

（ラジカル捕捉剤）

本発明には、耐光性向上のため各種のラジカル捕捉剤を添加してもよい。ラジカル捕捉剤の種類は特に限定されないが、アゾキシ系化合物、および各種光安定剤が耐熱性、耐光性観点から好ましい。アゾキシ系化合物の具体例としてはアゾキシベンゼン、アゾキシアニソール、アゾキシフェネトール、4,4' - ジオクチルアゾキシベンゼン等が挙げられる。

20

【0125】

（光安定剤）

耐光性向上には、各種の光安定剤も効果を発揮する。光安定剤の種類については特に限定されないが、汎用性の面からヒンダードアミン系光安定剤；例えばビス(2,2,6,6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)アジペート、ビス(1,2,2,6,6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)アジペート、ビス(2,2,6,6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル)セバケート、テトラキス(2,2,6,6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1,2,3,4 - テトラアクリレート、テトラキス(1,2,2,6,6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1,2,3,4 - テトラアクリレート、ヒンダードフェノール系光安定剤；例えばペンタエリスリトール - テトラキス(3 - (3',5' - ジ - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル)プロピオナート)等が好適に使用される。

30

【0126】

本発明における光安定剤の含有量は、着色感光性組成物の全固形分に対して、0.1 ~ 5.0質量%程度が好ましく、0.2 ~ 4.0質量%であることがさらに好ましく、0.5 ~ 2.0質量%であることがより好ましい。0.1質量%以下であると所望の耐光性が得られず、5.0質量%以上であると感度が減少し好ましくない。

40

【0127】

（硬化助剤）

硬化助剤として、形成された塗布膜の強度を上げるために、エポキシ環を有する化合物を用いてもよい。エポキシ環を有する化合物を使用することによって、熱重合が進行し、溶剤耐性が向上したり、ITOスパッタ適性が向上したりして好ましい。

【0128】

エポキシ環を有する化合物としては、ビスフェノールA型、クレゾールノボラック型、ピフェニル型、脂環式エポキシ化合物などのエポキシ環を分子中に2個以上有する化合物である。

50

例えば、ビスフェノールA型としては、エポトートYD - 115、YD - 118T、YD - 127、YD - 128、YD - 134、YD - 8125、YD - 7011R、ZX - 1059、YDF - 8170、YDF - 170など(以上、東都化成製)、デナコールEX - 1101、EX - 1102、EX - 1103など(以上、ナガセ化成製)、プラクセルGL - 61、GL - 62、G101、G102(以上、ダイセル化学製)の他に、これらの類似のビスフェノールF型、ビスフェノールS型も挙げることができる。また、Ebcryl 3700、3701、600(以上、ダイセルユーシービー製)などのエポキシアクリレートも使用可能である。

【0129】

クレゾールノボラック型としては、エポトートYDPN - 638、YDPN - 701、YDPN - 702、YDPN - 703、YDPN - 704など(以上、東都化成製)、デナコールEM - 125など(以上、ナガセ化成製)、ビフェニル型としては、3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ジグリシジルビフェニルなど、脂環式エポキシ化合物としては、セロキサイド2021、2081、2083、2085、エポリードGT - 301、GT - 302、GT - 401、GT - 403、EHPE - 3150(以上、ダイセル化学製)、サントートST - 3000、ST - 4000、ST - 5080、ST - 5100など(以上、東都化成製)、Epiclon430、同673、同695、同850S、同4032(以上、DIC製)などを挙げることができる。

また、1,1,2,2-テトラキス(p-グリシジルオキシフェニル)エタン、トリス(p-グリシジルオキシフェニル)メタン、トリグリシジルトリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、o-フタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、他にアミン型エポキシ樹脂であるエポトートYH - 434、YH - 434L(以上、ナガセ化成製)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の骨格中にダイマー酸を変性したグリシジルエステル等も使用できる。

【0130】

この中で好ましいのは「分子量/エポキシ環の数」が100以上であり、より好ましいものは130~500である。「分子量/エポキシ環の数」が小さいと硬化性が高く、硬化時の収縮が大きく、また、大きすぎると硬化性が不足し、信頼性に欠けたり、平坦性が悪くなる。

具体的な好ましい化合物としては、エポトートYD - 115、118T、127、YDF - 170、YDPN - 638、YDPN - 701(以上、ナガセ化成製)、プラクセルGL - 61、GL - 62、3,5,3',5'-テトラメチル-4,4'-ジグリシジルビフェニル、セロキサイド2021、2081、エポリードGT - 302、GT - 403、EHPE - 3150(以上、ダイセル化学製)などが挙げられる。

【0131】

本発明における硬化助剤の含有量は、着色感光性組成物の全固形分に対して、0.1~5.0質量%程度が好ましく、0.2~4.0質量%であることがさらに好ましく、0.5~2.0質量%であることがより好ましい。0.1質量%以下では硬化促進効果が得られず、5.0質量%以上では耐光性が悪化して問題である。

【0132】

(熱重合開始剤)

本発明の着色感光性組成物には、熱重合開始剤を含有させることも有効である。熱重合開始剤としては、例えば、各種のアゾ系化合物、過酸化物系化合物が挙げられ、前記アゾ系化合物としては、アゾビス系化合物を挙げることができ、前記過酸化物系化合物としては、ケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、ジアシルパーオキシド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネートなどを挙げることができる。

【0133】

(界面活性剤)

本発明の着色感光性組成物には、塗布性を改良する観点から、各種の界面活性剤を用い

10

20

30

40

50

て構成することが好ましい。界面活性剤により、塗布液としたときの液特性（特に流動性）を改善でき、塗布厚の均一性や省液性を改善することができる。すなわち、基板と塗布液との界面張力を低下させて基板への濡れ性が改善され、基板への塗布性が向上するので、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成が可能である点で有効である。また、液切れを起こしやすいスリット塗布においても効果的である。

【0134】

界面活性剤としては、ノニオン系、カチオン系、アニオン系の各種界面活性剤を使用できる。中でも、ノニオン系界面活性剤でパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤が好ましい。

10

【0135】

フッ素系界面活性剤のフッ素含有率は3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率が前記範囲内であると、塗布厚均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中への溶解性も良好である。

【0136】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

20

【0137】

フッ素系以外の界面活性剤の例としては、フタロシアニン誘導体（市販品E F K A - 745（森下産業社製））、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業社製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローNo.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業社製）、W001（裕商社製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製 プルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1等のノニオン系界面活性剤；W004、W005、W017（裕商社製）等のアニオン系界面活性剤；が挙げられる。

30

【0138】

界面活性剤の添加量は、着色感光性組成物の全質量に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005～1.0質量%である。

【0139】

（密着助剤）

本発明に用いられる感光性樹脂組成物には、基板との密着性向上といった観点から、密着助剤を添加することができる。密着助剤としては、アルコキシシラン化合物、なかでもシランカップリング剤を使用することができる。

40

シランカップリング剤は、基板である無機材料と化学結合可能な加水分解性基としてアルコキシシリル基を有するものが好ましく、有機樹脂との間で相互作用もしくは結合形成して親和性を示す（メタ）アクリロイル基、フェニル基、二級あるいは三級メルカプト基、エポキシ基、アミノシラン基などの基を有するシランカップリング剤が好ましく、その中でも（メタ）アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、エポキシプロピルトリメトキシシランであることがより好ましい。このような素材としては、KBM-303、KBM-403、KBM-503、（以上信越化学工業（株）製）を挙げることができる。

シランカップリング剤を用いる場合の添加量としては、本発明の着色感光性組成物中の

50

全固形分中、0.2質量%～5.0質量%の範囲であることが好ましく、0.5質量%～3.0質量%がより好ましい。

【0140】

(現像促進剤)

また、着色感光性組成物層の未硬化部のアルカリ溶解性を促進し、着色感光性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、現像促進剤を着色感光性組成物に使用することができる。

このような現像促進剤としては、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が好ましい。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。

【0141】

(熱重合防止剤)

本発明の着色感光性組成物には、さらに熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、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)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0142】

(分散剤)

上記以外に、着色感光性組成物には、顔料分散組成物の項で述べた顔料分散剤を添加することができる。

【0143】

(その他添加剤)

ガラス、アルミナ等の充填剤；

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。

【0144】

本発明の着色感光性組成物は、以上述べた各成分、即ち(A)ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、(B)酸基を有する重合性モノマー、(C)バインダー樹脂、(D)光重合開始剤、(E)二級または三級の脂肪族チオール化合物、および(F)溶剤、(あるいはさらに(G)増感剤)を含有し、さらに必要に応じて界面活性剤等のその他の添加剤を添加し混合することによって調製することができる。

【0145】

<カラーフィルタ及びその製造方法>

本発明のカラーフィルタは、既述の本発明の着色感光性組成物を用いてガラスなどの基板上に着色された膜(着色パターン)を形成することにより作製されるものであり、例えば、本発明の着色感光性組成物を、基板上に塗布して着色層を形成する着色層形成工程と、該着色層に対してパターン様に露光をし、潜像を形成する露光工程と、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、含む製造方法によって製造される。

【0146】

着色層は、基板に直接又は他の層を介して付与されるが、着色層を付与する方法としては、回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、インクジェット塗布、または転写等の方法により形成される。形成された着色層に、マスクパターンを介して露光したり、パターン状に露光したりして、露光部を硬化させた後に未露光部（未硬化部）を現像液で現像除去することにより各色（例えば3色あるいは4色）の着色パターンを形成することによって、カラーフィルタを作製することができる。

これにより、液晶表示装置や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタをプロセス上の困難性が少なく、高品質でかつ低コストに作製することができる。

【0147】

この際、露光に用いる放射線としては、g線、h線、i線、j線等の紫外線の他に、紫外光レーザーなどが好ましい。

また、露光の方式としてはプロキシミティ露光方式、スパッター露光方式のほか、レーザー光源を用いた露光方式も好適に使用できる。

【0148】

レーザー露光方式では、光源として紫外光レーザーを用いる。レーザーは英語のLight Amplification by Stimulated Emission of Radiation（誘導放出により光の増幅）の頭文字である。反転分布をもった物質中でおきる誘導放出の現象を利用し、光波の増幅、発振によって干渉性と指向性が一層強い単色光を作り出す発振器および増幅器、励起媒体として結晶、ガラス、液体、色素、気体などがあり、これらの媒質から固体レーザー、液体レーザー、気体レーザー、半導体レーザーなどの公知の紫外光に発振波長を有するレーザーを用いることができる。その中でも、レーザーの出力および発振波長の観点から、固体レーザー、ガスレーザーが好ましい。

【0149】

本発明に用いることのできるレーザー露光の波長としては、300nm～380nmの範囲である波長の範囲の紫外光レーザーが好ましく、さらに好ましくは300nm～360nmの範囲の波長である紫外光レーザーが着色感光性組成物の感光波長に合致しているという点で好ましい。

具体的には、特に出力が大きく、比較的安価な固体レーザーのNd:YAGレーザーの第三高調波（355nm）や、エキシマレーザーのXeCl（308nm）、XeF（353nm）を好適に用いることができる。

被露光物（パターン）の露光量としては、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲であり、 $1\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 50\text{mJ}/\text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。露光量がこの範囲であると、パターン形成の生産性の点で好ましい。

【0150】

本発明に使用可能な露光装置としては、特に制限はないが市販されているものとしては、Callisto（ブイテクノロジー株式会社製）やEGIS（ブイテクノロジー株式会社製）やDF2200G（大日本スクリーン株式会社製）などが使用可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

【0151】

また、発光ダイオード（LED）及びレーザーダイオード（LD）を活性放射線源として用いることが可能である。特に、紫外線源を要する場合、紫外LED及び紫外LDを使用することができる。例えば、日亜化学（株）は、主放出スペクトルが365nmと420nmとの間の波長を有する紫色LEDを上市している。更に一層短い波長が必要とされる場合、米国特許番号第6,084,250号明細書は、300nmと370nmとの間に中心付けされた活性放射線を放出し得るLEDを開示している。また、他の紫外LEDも、入手可能であり、異なる紫外線帯域の放射を照射することができる。本発明で特に好ましい活性放射線源は、UV-LEDであり、特に好ましくは、340～370nmにピーク波長を有するUV-LEDである。

【0152】

紫外光レーザーは平行度が良好なので、露光の際にマスクを使用せずとも、パターン露光ができる。しかし、マスクを用いてパターンを露光した場合、さらにパターンの直線性が高くなるのでより好ましい。

【0153】

基板上に付与（好ましくは塗布）された本発明の着色感光性組成物による膜の乾燥（ブリーベーク）は、ホットプレート、オープン等を用いて50～140の温度範囲で10～300秒の条件にて行なうことができる。

【0154】

現像では、露光後の未硬化部を現像液に溶出させ、硬化部のみを残存させる。現像温度としては、通常20～30であり、現像時間としては20～90秒である。

現像液としては、未硬化部における着色感光性組成物の膜を溶解する一方、硬化部を溶解しないものであれば、いずれのものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

【0155】

前記有機溶剤としては、本発明の顔料分散組成物又は着色感光性組成物を調製する際に使用できる既述の溶剤として列挙したものが挙げられる。

【0156】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、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、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、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-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。

なお、アルカリ性水溶液を現像液として使用した場合には、一般に現像後に水で洗浄（リンス）が行なわれる。

【0157】

現像後は、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施した後、一般に100～250の温度で加熱処理（ポストベーク）が施される。

ポストベークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱であり、通常約200～250の加熱（ハードベーク）を行なう。このポストベーク処理は、現像後の塗布膜を、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プン（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なうことができる。

【0158】

以上の操作を所望の色相数に合わせて、各色毎に順次繰り返し行なうことにより、複数色の着色された硬化膜が形成されてなるカラーフィルタを作製することができる。

【0159】

本発明の着色感光性組成物を基板上に付与して膜形成する場合、膜の乾燥厚みとしては、一般に0.3～5.0μmであり、好ましくは0.5～3.5μmであり、最も望ましくは1.0～2.5μmである。

【0160】

基板としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、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、固体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、並びにプラスチック基板が挙げられる。これらの基板には、通常、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。

【0161】

プラスチック基板には、その表面にガスバリアー層及び/又は耐溶剤性層を有していることが好ましい。

10

20

30

40

50

基板上に他の層を介して着色感光性組成物を付与する場合の、他の層としては、ガスバリア層、耐溶剤性層、などが挙げられる。

【0162】

[液晶表示装置]

本発明のカラーフィルタは、特に、液晶表示装置用のカラーフィルタとして好適である。このようなカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、高品位の画像を表示することができる。

【0163】

表示装置の定義や各表示装置の説明は、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

【0164】

本発明のカラーフィルタは、中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置に対して有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。更に、本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、及びR-OCB等の液晶表示装置にも適用できる。

【0165】

また、本発明のカラーフィルタは、明るく高精細なCOA（Color-filter On Array）方式の液晶表示装置にも供することが可能である。COA方式の液晶表示装置にあっては、カラーフィルタ層に対する要求特性は前述のような通常の実要求特性に加え、層間絶縁膜に対する要求特性、即ち低誘電率及び剥離液耐性が必要である。

本発明の着色感光性組成物は、着色画素の硬化性が向上し、欠けや剥がれ、ヨレのない画素を形成できるので、TFT基板上に直接または間接的に設けた着色層の特に剥離液耐性が向上し、COA方式の液晶表示装置にも有用である。低誘電率の実要求特性を満足するためには、カラーフィルタ層の上に樹脂被膜を設けてもよい。

【0166】

さらに、COA方式のカラーフィルタ用に形成される着色層には、着色層上に配置されるITO電極と着色層下方の駆動用TFT基板の端子とを導通させるために、一辺の長さが1～15μm程度の矩形のスルーホールあるいはコの字型の窪み等の導通路を形成する必要があり、導通路の寸法（即ち、一辺の長さ）を5μm以下にすることが好ましいが、本発明の着色感光性組成物を用いることにより、5μm以下の導通路を形成することも可能である。

これらの画像表示方式については、例えば、「EL、PDP、LCDディスプレイ - 技術と市場の最新動向 - （東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行）」の43ページなどに記載されている。

【0167】

本発明の液晶表示装置は、本発明のカラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなどさまざまな部材から構成される。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。

これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島 健太郎（株）シーエムシー 1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表 良吉（株）富士キメラ総研 2003年発行）」に記載されている。

10

20

30

40

50

【0168】

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380(2005)(A. Konno et. al)や、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18~24ページ(島 康裕)、同25~30ページ(八木 隆明)などに記載されている。

【0169】

本発明のカラーフィルタを液晶表示装置に用いると、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、更に、赤、緑、青のLED光源(RGB-LED)をバックライトとすることによって輝度が高く、また、色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

10

【実施例】

【0170】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、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」は質量基準である。

【0171】

- ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の合成 -

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。

ハロゲン化は、塩化スルフリル 3.1部、無水塩化アルミニウム 3.7部、塩化ナトリウム 0.46部、亜鉛フタロシアニン 1部を40で混合し、臭素 2.2部を滴下して行った。80で15時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、80の湯洗浄を行い、90で乾燥させ、2.6部の精製された部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

20

【0172】

この部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料 1部、粉碎した塩化ナトリウム 7部、ジエチレングリコール 1.6部、キシレン 0.09部を双腕型ニーダーに仕込み、100で6時間混練した。混練後80の水100部に取り出し、1時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎した部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を得た。

得られた部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、平均組成は $ZnPcBr_{10}Cl_4H_2$ で(Pc;フタロシアニン)、1分子中に平均10個の臭素を含有するものであった。

30

なお、透過型電子顕微鏡(日本電子(株)製JEM-2010)で測定した一次粒子径の平均値は0.065 μm であった。

【0173】

- キノフタロン化合物の合成 -

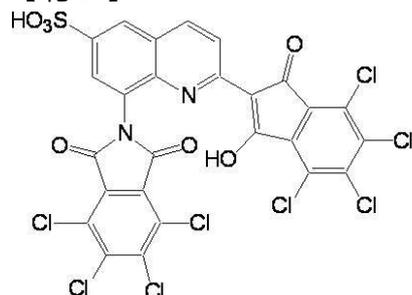
キノフタロン顔料(4,5,6,7-テトラクロロ-2-[2-(4,5,6,7-テトラクロロ-2,3-ジヒドロ-1,3-ジオキソ-1H-インデン-2-イル)-8-キノリニル]-1H-イソインドール-1,3(2H)-ジオン)(ビー・イー・エス・エフ社製“パリオトール”イエローK0961HD)10gを攪拌しながら15の発煙硫酸(25%SO₃)130g中に投入した。3時間攪拌した後、氷250g上加えた。30分間放置後、生じた懸濁液を濾過し、得られた生成物を50mlの水で水洗した。水330ml中へ前記生成物を投入し、アンモニア水溶液で中和(pHが7になるまでアンモニア水溶液を添加)した。塩化アンモニウム75gを添加して80で30分間攪拌し、析出した沈殿物を60で濾過した。得られたウェット結晶を水で洗浄した後、80で乾燥し、17gのキノフタロン誘導体スルホン化物のアンモニウム塩を得た。

40

このキノフタロン誘導体スルホン化物のアンモニウム塩を180で3時間熱処理し、アンモニウム塩が除去されたキノフタロン誘導体スルホン化物(下記構造の化合物4)を16g(収率94%)を得た。

【0174】

【化3】



(化合物4)

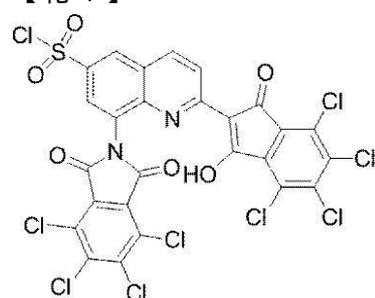
【0175】

10

スルホン化物(化合物4) 10 gにクロロホルム中、氷冷下で塩化オキサリル(和光純薬社製) 2.2 g、およびN,N-ジメチルホルムアミド(和光純薬社製) 1 mlを添加して、50 で2時間攪拌した。反応混合液を氷浴中で水150 mlに加え、析出した結晶をろ過してスルホン酸クロリド化合物(下記構造の化合物5) 7.4 gを得た。(収率72%)

【0176】

【化4】



(化合物5)

20

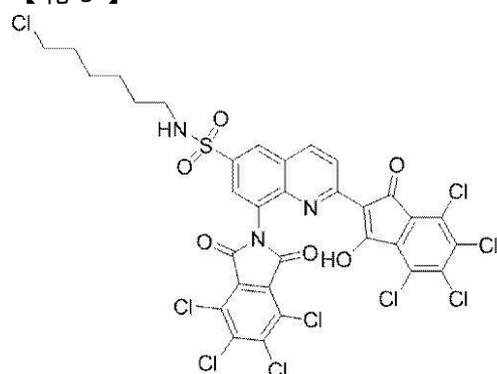
【0177】

化合物5 5.0 gにクロロホルム中、氷冷下で6-クロロ-1-ヘキシルアミン(Rare Chemicals社製) 0.9 gを添加し、室温で2時間攪拌した。反応混合液を水150 mlに加え、析出した結晶をろ過して水洗し、減圧下で乾燥してスルホアミドアルキルクロリド化合物(下記構造の化合物6) 4.3 gを得た。(収率76%)

30

【0178】

【化5】



(化合物6)

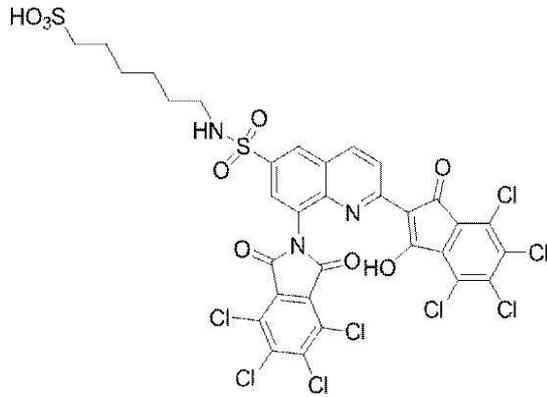
40

【0179】

化合物6 4.3 gに水と無水亜硫酸ナトリウム(関東化学製)とを過剰量加え、オートクレーブ中180 で12時間加熱した。放冷後、結晶をろ過してスルホアミドアルキルスルホン酸化合物(下記構造の化合物7) 3.7 gを得た。(収率82%)

【0180】

【化6】



(化合物7)

10

【0181】

- 樹脂 (J - 1) の合成 -

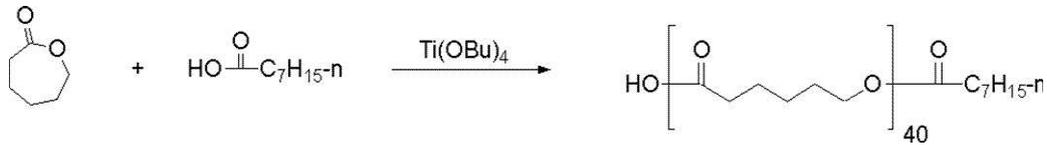
(1) 樹脂 (i - 1) の合成

n - オクタン酸 6 . 4 g、ε - カプロラクトン 200 g、およびチタン (IV) テトラブトキド 5 g を混合し、160 °C で 8 時間加熱した後、室温まで冷却しポリエステル樹脂 (i - 1) を得た。

合成スキームを以下に示す。

【0182】

【化7】



20

【0183】

(2) 樹脂 (J - 1) の合成

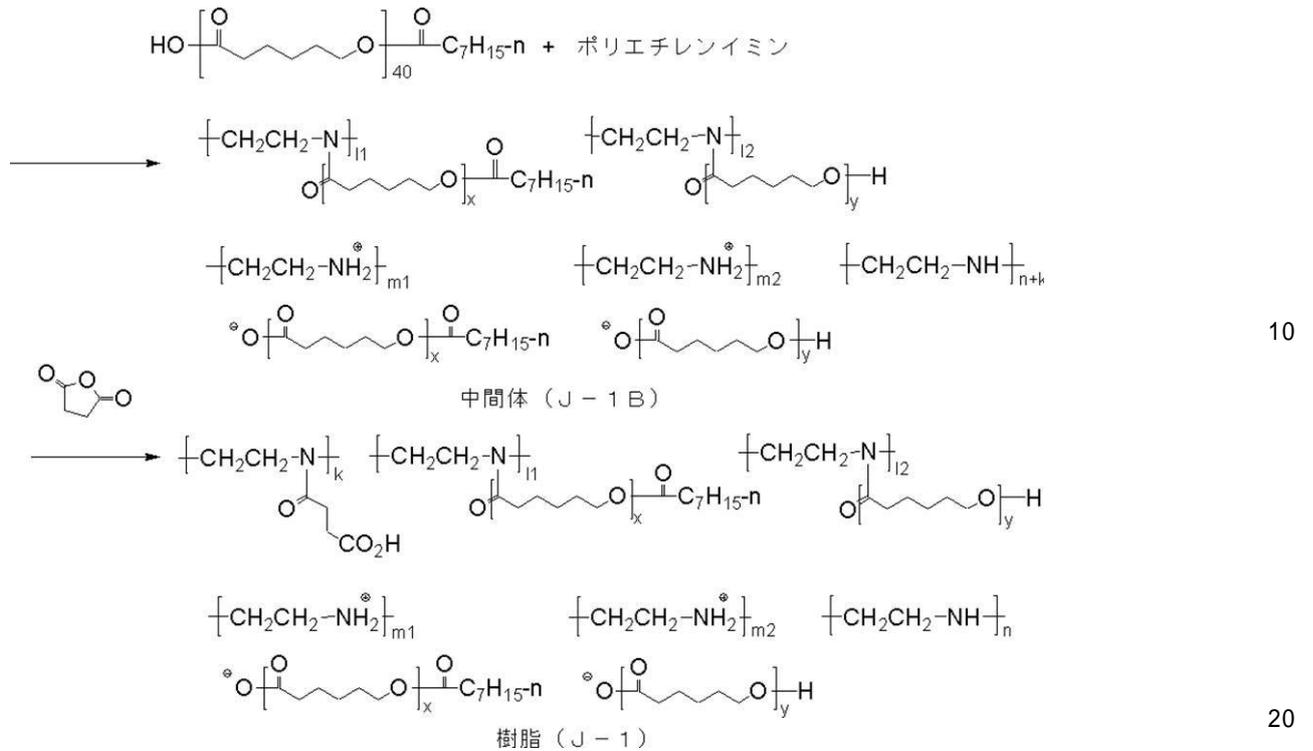
ポリエチレンイミン (SP - 018、数平均分子量 1,800、日本触媒製) 10 g 及びポリエステル樹脂 (i - 1) 100 g を混合し、120 °C で 3 時間加熱して、中間体 (J - 1 B) を得た。その後、65 °C まで放冷し、無水コハク酸 3.8 g を含有するプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (以下、PGMEA とよぶ) 200 g をゆっくり添加し 2 時間攪拌した。その後、PGMEA を添加し、樹脂 (J - 1) の PGMEA 10% 溶液を得た。樹脂 (J - 1) は、ポリエステル樹脂 (i - 1) 由来の側鎖と無水コハク酸由来のカルボキシル基とを有するものである。

30

合成スキームを以下に示す。

【0184】

【化 8】



【0185】

- 部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む分散組成物の調製 -

前記の部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料(以下、PG58と称する。)11.9部、キノフタロン化合物として化合物7 3.1部、分散剤としてソルスパス24000GR(日本ルーブリゾール社製)9.0部、溶剤としてPGMEA 76部を混合した後、サンドグラインダーミルにて3時間分散することで部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を含む顔料分散組成物を得た。得られた顔料分散組成物の粘度をE型粘度計RE-85L(東機産業(株)製)にて温度23で測定した所、9.2mPa・sと非常に安定しており、良好な分散安定性が得られていることが確認された。保存条件:分散後14日(保存温度 5)

30

【0186】

- 黄色顔料PY150を含む分散組成物の調製 -

顔料としてC.I.ピグメントイエロー150(平均1次粒子径60nm)(以下、PY150と称する。)40部と、前記樹脂(J-1)のPGMEA 10%溶液 223部(固形分換算で22.3部)との混合液を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm)により3時間混合・分散して、黄色顔料PY150を含む分散組成物を調製した。

【0187】

- 黄色顔料PY138を含む分散組成物の調製 -

顔料としてC.I.ピグメントイエロー138(平均1次粒子径60nm)(以下、PY138と称する。)40部、前記樹脂(J-1)のPGMEA 10%溶液 223部(固形分換算22.3部)との混合液を、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.3mm)により3時間混合・分散して、黄色顔料PY138を含む分散組成物を調製した。

40

【0188】

- 光重合開始剤である化合物1の合成 -

(1) 化合物Aの合成

まず、下記のスキームで化合物Aを合成する。

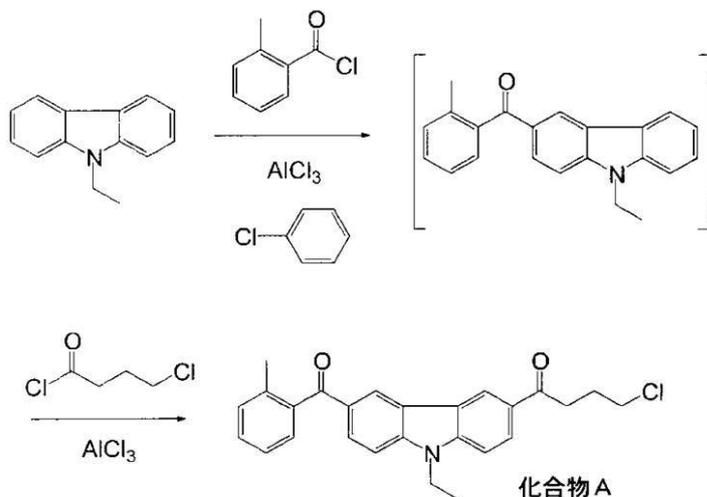
エチルカルバゾール(100.0g、0.512mol)をクロロベンゼン260mlに溶解し、0に冷却後、塩化アルミニウム(70.3g、0.527mol)を加える。続いて、o-トリルクロリド(81.5g、0.527mol)を40分かけて滴下し

50

、室温に昇温して3時間攪拌する。次に、0℃に冷却後、塩化アルミニウム(75.1g、0.563mol)を加える。4-クロロブチリルクロリド(79.4g、0.563mol)を40分かけて滴下し、室温に昇温して3時間攪拌する。35質量%塩酸水溶液156mlと蒸留水392mlとの混合溶液を0℃に冷却し、反応溶液を滴下する。析出した固体を吸引濾過後、蒸留水とメタノールで洗浄し、アセトニトリルで再結晶後、下記構造の化合物A(収量164.4g、収率77%)を得た。

【0189】

【化9】



【0190】

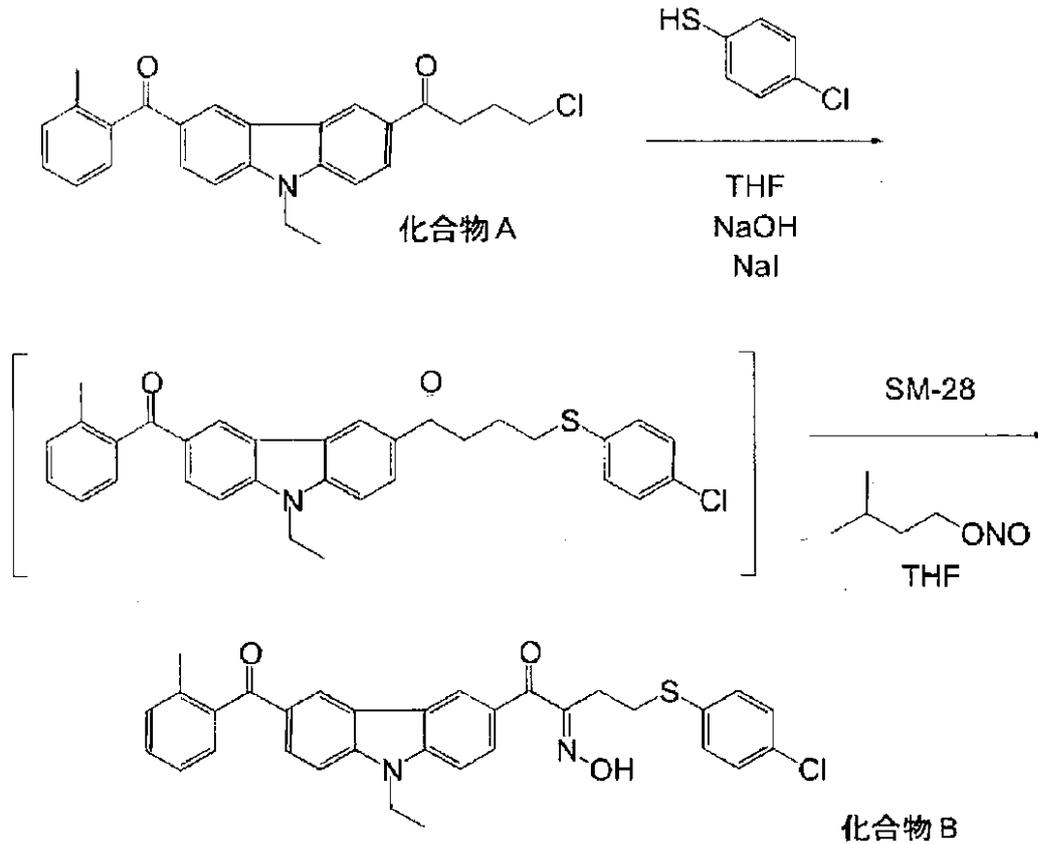
(2) 化合物Bの合成

次に、化合物Aを用いて下記のスキームで化合物Bを合成する。

化合物A(20.0g、47.9mmol)をTHF64mlに溶解し、4-クロロベンゼンチオール(7.27g、50.2mmol)とヨウ化ナトリウム(0.7g、4.79mmol)を加える。続いて反応液に水酸化ナトリウム(2.0g、50.2mmol)を加え、2時間還流する。次に、0℃に冷却後、SM-28(11.1g、57.4mmol)を20分かけて滴下し、室温に昇温して2時間攪拌する。次に、0℃に冷却後、亜硝酸イソペンチル(6.73g、57.4mmol)を20分かけて滴下し、室温に昇温して3時間攪拌する。反応液をアセトン120mlに希釈し、0℃に冷却した0.1N塩酸水溶液に滴下する。析出した固体を吸引濾過後、蒸留水で洗浄した。続いて、アセトニトリルで再結晶し、下記構造の化合物B(収量17.0g、収率64%)を得た。

【0191】

【化10】



10

20

【0192】

(3) 化合物Cの合成

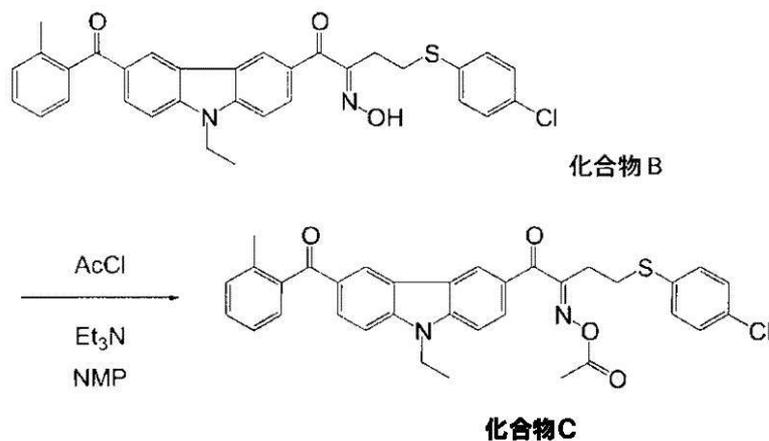
続いて、化合物Bを用いて下記のスキームで開始剤である化合物Cを合成する。

化合物B (18.0 g、32.4 mmol) を90 mlのN-メチルピロリドンに溶解し、トリエチルアミン (3.94 g、38.9 mmol) を加えた。次に、0℃に冷却後、アセチルクロライド (3.05 g、38.9 mmol) を20分かけて滴下後、室温に昇温して2時間攪拌する。反応液を0℃に冷却した蒸留水150 mlに滴下し、析出した固体を吸引濾過後、0℃に冷却したイソプロピルアルコール200 mlで洗浄し、乾燥後、下記構造の化合物C (収量19.5 g、収率99%) を得た。

30

【0193】

【化11】



40

【0194】

〔実施例1〕

50

< 着色感光性組成物の調製 >

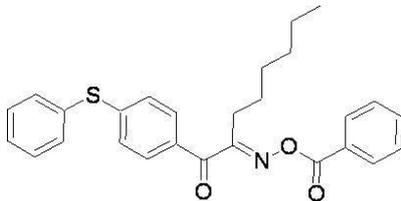
下記組成 1 に示す成分を攪拌混合して、実施例 1 の着色感光性組成物を調製した。

(組成 1)

・ P G 5 8 を含む顔料分散組成物	3 3 . 0 部	
・ P Y 1 5 0 を含む顔料分散組成物	1 5 . 2 部	
・ 溶剤 (P G M E A)	2 0 . 1 部	
・ 溶剤 (3 - エトキシエチルプロピオネート)	2 4 . 6 部	
・ バインダー樹脂 (アリルメタクリレート - メタクリル酸 (= 共重合モル比 8 : 2) 共重合体、重量平均分子量 3 0 0 0 0)	0 . 7 8 部	
・ 重合性モノマー : アロニックス M - 5 2 0 (東亜合成 (株) 製)	4 . 4 3 部	10
・ 光重合開始剤 : 2 - クロロフェニル - 4 , 5 - ビスフェニルイミダゾール二量体 (B - C I M 、 保土ヶ谷化学 (株) 製)	0 . 1 4 部	
・ 光重合開始剤 : I R G A C U R E O X E 0 1 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製、下記構造)	1 . 4 7 部	
・ 脂肪族チオール化合物 : カレンズ M T - B D 1 (ブタンジオールビス (3 - メルカプト ブチレート、昭和電工 (株) 製)	0 . 1 9 部	
・ 光増感剤 : 化合物 8 (下記構造)	0 . 0 4 2 部	
・ 界面活性剤 (フッ素系界面活性剤、D I C 社製 メガファック F 7 8 1 - F	0 . 0 3 3 部	20

【 0 1 9 5 】

【 化 1 2 】



I R G A C U R E O X E - 0 1

【 0 1 9 6 】

【 化 1 3 】



(化合物8)

【 0 1 9 7 】

< 着色感光性組成物を用いた着色パターンの形成 >

- 着色感光性組成物層の形成 -

得られた着色感光性組成物を、ガラス基板 (コーニング社製ミレニアム、0 . 7 m m 厚) にスリット塗布した。具体的には、ポストバーク後の着色組成物層の膜厚が約 2 . 4 μ m となるようにスリットノズルと基板との間隔、吐出量を調節して、塗布速度 1 2 0 m m / 秒で塗布した。

- プリバーク工程 -

次いで、着色感光性組成物層を、真空乾燥装置にて真空度が 6 6 P a に到達するまで乾燥した後、ホットプレートを用いて、9 0 ° C で 1 2 0 秒間加熱 (プリバーク処理) を行なった。

30

40

50

- 露光工程（プロキシミティ露光） -

プリベーク処理後、プロキシミティ露光機（日立ハイテクノロジーズ社製、LE5565A）を用いて、 $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。

- 現像工程、ベーク（ポストベーク）工程 -

その後、現像装置（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて、水酸化カリウム系現像液CDK-1（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の1.0%現像液（CDK-1を1部、純水を99部の希釈した液、25）でシャワー圧を0.2MPaとして60秒間現像し、純水で洗浄した。

十分に乾燥後、230のオープン中で40分ポストベークした。

【0198】

10

（実施例2～12、比較例1～8）

実施例1の組成1において、顔料分散組成物、重合性モノマー、光重合開始剤、連鎖移動剤（脂肪族チオール化合物）の種類を表1に記載のように変更し、それ以外は実施例1と同様にして、実施例2～12、及び比較例1～8の各着色感光性組成物を調製した。

得られた各着色感光性組成物を用いて、露光工程における露光方式を表1に記載のように変更した以外は、実施例1と同様にして、着色パターンを作製した。

【0199】

表1中で顔料分散組成物は顔料の名前で示した顔料分散組成物のことである。

また、表1中に「プロキシ」と表記される露光方式の詳細は、実施例1における露光工程にて適用した露光方式（プロキシミティ露光）である。また、「レーザー」と表記される露光方式の詳細は、以下の通りである。

20

- 露光工程（レーザー露光） -

プリベーク処理後、レーザー露光装置としてEGIS（ブイテクノロジー（株）、YAGレーザーの第3高調波 波長355nm、パルス幅6nsec）を用い、感光性樹脂組成物層表面に対し、約 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のパルス照射を20回、フォトマスクを通して行った。

【0200】

【表 1】

	顔料分散組成物	重合性モノマー	光重合開始剤1	光重合開始剤2	連鎖移動剤(チオール化合物)	露光方式
実施例1	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
実施例2	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	レーザー
実施例3	PG58/PY150	アロニックスM-510	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
実施例4	PG58/PY150	アロニックス TO-2349	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
実施例5	PG58/PY150	DPHA/メタクリル酸 (質量比1/1)	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
実施例6	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	化合物C	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
実施例7	PG58	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
実施例8	PG58/PY138	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
実施例9	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-PE1	プロキシ
実施例10	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	エチレンジアミン (3-メルカプトブチレート)	プロキシ
実施例11	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	ブタンジオールビス(3-メチル -3-メルカプトブチレート)	プロキシ
実施例12	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	—	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
比較例1	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	メルカプトベンズ イミダゾール	プロキシ
比較例2	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	メルカプトベンズ イミダゾール	レーザー
比較例3	PG58/PY138	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	メルカプトベンズ イミダゾール	プロキシ
比較例4	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	ブタンジオールビス(3- メルカプトプロピオネート)	プロキシ
比較例5	PG58/PY150	DPHA	B-CIM	OXE-01	カレンズ TM MT-BD1	プロキシ
比較例6	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	OXE-01	ドデカンチオール	プロキシ
比較例7	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	化合物C	ドデカンチオール	プロキシ
比較例8	PG58/PY150	アロニックスM-520	B-CIM	化合物C	4-クロロペンセンチオール	プロキシ

【0201】

表1中、DPHA、カレンズMT-PE1の構造を下記に示す。

DPHA：日本化薬製 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

カレンズMT-PE1：昭和電気(株)製、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)

なお、表1中、OXE-01はIRGACURE OXE-01のことである。

【0202】

<評価>

得られた各着色感光性組成物および着色パターンについて、経時安定性、臭気、現像性、耐溶剤性の各項目について評価した。評価方法及び評価基準を以下に示す。得られた評価結果はまとめて表2に示す。

【0203】

1. 経時安定性の評価 -

経時安定性は、液粘度安定性およびコントラスト安定性の観点で評価した。液粘度安定性は、着色感光性組成物を40のサーモ条件下で7日間静置保存した前後での液の粘度変化にて評価した。

コントラスト安定性は、40のサーモ条件下で7日間静置保存した前後での着色感光性組成物を基板上に2.3μmの厚さでそれぞれ塗布し、各基板のコントラスト値より変化率を算出することで評価した。

粘度測定にはE型粘度計RE-85L(東機産業(株)製)、コントラスト測定にはBM-5(トプコン(株)製)を用いた。

- 評価基準 -

：サーモ条件静置保存前後において、静置前の値を基準として(1)粘度変化率が10%以内であり、且つ(2)コントラスト変化率が10%以内であるもの。

10

20

40

50

×：上記（１）および（２）のいずれか１つ以上に該当しないもの。

【 0 2 0 4 】

着色感光性組成物の経時による粘度変化率および経時によるコントラスト変化率は、静置保存前の値を基準として10%以内であることが好ましい。上記の項目が経時に伴って著しく変化すると、本発明の着色感光性組成物によりカラーフィルタの着色パターン（画素パターン）を形成する場合において、製造安定性が得られず、カラーフィルタの生産に適さない。

【 0 2 0 5 】

2．臭気の評価

臭気の評価は、着色感光性組成物をシャーレに1ml滴下し、下記の基準により23で官能評価にて行った。臭気がきついと、不快であるばかりでなく、排気等の設備補強の必要が生じるため、実用上好ましくない。

- 評価基準 -

：10人の臭気官能評価において、不快であると感じた人数が0～3人であるもの。

×：10人の臭気官能評価において、不快であると感じた人数が4人以上であるもの。

【 0 2 0 6 】

3．現像性の評価

露光工程終了後のガラス基板を前記条件にて現像を行なった際の、現像ラチチュードおよび現像液溶解性を評価した。現像ラチチュードが狭いと、製造プロセスにおける現像安定性が得られず、好ましくない。また、現像液溶解性が乏しいと、現像時に脱膜・剥離が生じて残渣やプロセス汚染の原因となり、問題となる。

得られた結果について、下記の評価基準により評価した。ブレイクポイントとは現像工程において着色感光性組成物の未露光部分が溶解・剥離する時間（秒数）のことであり、ブレイク時とは現像工程において着色感光性組成物の未露光部分が溶解・剥離する瞬間のことである。

- 評価基準 -

：（１）ブレイクポイントから80sec以上着色パターンの剥離なく、且つ（２）ブレイク時に現像液中に着色層の脱膜・剥離が見られないもの。

×：上記（１）および（２）のいずれか１つ以上に該当しないもの。

【 0 2 0 7 】

4．耐溶剤性の評価

現像工程終了後の着色パターンが形成されたガラス基板を、コンベクションオープンにて230×30分ポストベークを行なった。得られたベーク後の基板の色度をOSP-SP100：オリンパス（株）にて測定し、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と称する。）に23×30分浸漬して、浸漬前後の着色パターンの色度からE*abを求めた。色度は、OSP-SP100：オリンパス（株）にて測定した。

E*abが3を超えるものは、液晶表示装置の作製等において、パネル処理に用いられる各種薬液での耐溶剤性が不足することになり、実用上問題になる。

更に、光学顕微鏡観察により、NMPへの浸漬前後における着色パターンの形状の変化について観察した。

得られた結果について、下記の評価基準により評価した。

- 評価基準 -

：（１）E*abが3.0以下であり、かつ（２）着色パターン形状の変化が見られないもの。

×：上記（１）および（２）のいずれか１つ以上に該当しないもの。

【 0 2 0 8 】

10

20

30

40

【表 2】

	経時安定性	臭気	現像性	耐溶剤性
実施例1	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○
実施例10	○	○	○	○
実施例11	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○
比較例1	×	○	○	○
比較例2	×	○	○	○
比較例3	×	○	○	○
比較例4	×	○	○	○
比較例5	○	○	×	○
比較例6	○	×	○	×
比較例7	○	×	○	×
比較例8	×	×	○	○

10

20

【0209】

表 2 に示されるように、実施例の着色感光性組成物は、経時安定性に優れ、不快な臭気がなく、耐溶剤性についても良好であった。これに対し、比較例 1 ~ 4 の着色感光性組成物は、経時前後での性能変化が大きく、安定性が劣っていた。また、比較例 5 の着色感光性組成物は現像ラチチュードが狭く問題があった。比較例 6 ~ 8 の着色感光性組成物はチオール化合物起因の臭気がきつく、実用に耐えうるものではなかった。

【0210】

また、実施例 2 と実施例 1 との対比によれば、いずれの実施例にて形成された着色パターン（着色膜）も耐溶剤性に関して同様の良好な結果が得られており、このことは、レーザー露光機によるパターン露光を適用した場合についても、高圧水銀灯による露光と同様に、本発明の優れた効果が得られることがわかる。

30

フロントページの続き

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2009-180949(JP,A)
特開2004-264435(JP,A)
特開2007-034119(JP,A)
特開2009-092839(JP,A)
特開2011-043707(JP,A)
特開2010-237571(JP,A)
特開2009-223288(JP,A)
特開2009-128518(JP,A)
特開2008-024743(JP,A)
特開2007-284592(JP,A)
特開2004-149755(JP,A)
特開2003-255121(JP,A)
特開2003-161823(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18