

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4667989号
(P4667989)

(45) 発行日 平成23年4月13日(2011.4.13)

(24) 登録日 平成23年1月21日(2011.1.21)

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

請求項の数 6 (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2005-203466 (P2005-203466) (22) 出願日 平成17年7月12日(2005.7.12) (65) 公開番号 特開2007-24983 (P2007-24983A) (43) 公開日 平成19年2月1日(2007.2.1) 審査請求日 平成20年3月11日(2008.3.11)</p> <p>前置審査</p>	<p>(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 (74) 代理人 100079049 弁理士 中島 淳 (74) 代理人 100084995 弁理士 加藤 和詳 (74) 代理人 100099025 弁理士 福田 浩志 (72) 発明者 中山 篤 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ株式会社内</p> <p>審査官 外川 敬之</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性組成物、カラーフィルタおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも、染料と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を少なくとも含む光硬化性組成物であって、前記染料の含有量が全固形分に対して40質量%以上であり、且つ、前記染料、前記光重合性化合物および前記光重合開始剤の総含有量が、全固形分に対して90質量%以上であり、

前記染料の60質量%以上が、酸性染料であることを特徴とする光硬化性組成物。

【請求項2】

支持体上に画素を有し、前記画素は、請求項1に記載の光硬化性組成物を用いて形成された塗布膜を、アルカリ現像を用いたフォトリソ法によってパターンニングすることで得られることを特徴とするカラーフィルタ。

【請求項3】

波長400nm~700nmの範囲において、最小透過率が10%以下で、かつ、前記波長範囲おける最大透過率と該最小透過率との差が75%以上であることを特徴とする請求項2に記載のカラーフィルタ。

【請求項4】

前記画素の厚みが1.5μm以下であることを特徴とする請求項2または3に記載のカラーフィルタ。

【請求項5】

前記画素の最大辺の長さが5.0μm以下であることを特徴とする請求項2~4のい

れか 1 項に記載のカラーフィルタ。

【請求項 6】

支持体上に請求項 1 に記載の光硬化性組成物を用いて塗布膜を形成し、アルカリ現像を用いたフォトリソ法によって前記塗布膜をパターンングして画素を形成することを特徴とするカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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を構成する着色画像の形成に好適な光硬化性組成物、並びに該光硬化性組成物を用いたカラーフィルタおよびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法および顔料分散法が知られている。

【0003】

このうち、顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法であり、顔料を使用しているために光や熱等に安定であるという利点を有している。また、フォトリソ法によってパターンングするため、位置精度が高く、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタを作製するのに好適な方法として広く利用されてきた。

20

【0004】

顔料分散法によりカラーフィルタを作製する場合、ガラス基板上に感放射線性組成物をスピンコーターやロールコーター等により塗布し乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光・現像することによって着色された画素が形成され、この操作を各色ごとに繰り返し行なうことでカラーフィルタを得ることができる。

【0005】

前記顔料分散法としては、アルカリ可溶性樹脂に光重合性モノマーと光重合開始剤とを併用したネガ型感光性組成物が記載されたものがある（例えば、特許文献 1～4 参照。）

。

30

【0006】

近年、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては更なる高精細化が望まれている。しかしながら、従来の顔料分散系では解像度を更に向上させることは困難であり、顔料の粗大粒子により色ムラが発生する等の問題がある。このため、固体撮像素子のように微細パターンが要求される用途には適さなかった。

【0007】

かかる問題を解決すべく、従来から顔料に代えて染料を使用する技術が提案されている（例えば、特許文献 5 参照。）。しかしながら、一般的に染料を含有する硬化性組成物は、例えば、耐光性、耐熱性、溶解性、塗布均一性など様々な性能につき、顔料を用いた硬化性組成物に比べて劣るという問題があった。

40

【0008】

特に、固体撮像素子（イメージセンサ）用カラーフィルタは、シェーディングの改良、デバイスの小型化に対応すべく、厚さを $1.5 \mu\text{m}$ 以下に薄膜化させる傾向にある。しかし、このような薄膜化をおこなうと、膜中に含有させる着色剤の含有量も必然的に低下するため、色特性（色価）の面で問題が出てくる。このような傾向は、着色剤として顔料を用いた場合よりも、染料を用いた場合に特に顕著である。

【0009】

即ち、有機顔料を用いた場合には、結晶状に発色団となる分子がカラーフィルタ中に凝集した状態で存在しているのに対して、染料を用いた場合には、分子分散した状態で存在しており、しかも耐久性や耐光性を高めるために、発色団分子の他にそれらの特性を改良

50

するための分子鎖が結合していることから、発色団となる分子鎖がさらに希釈され、その分だけ色価が低下してしまう。

【0010】

以上のように、固体撮像素子においてカラーフィルタの薄膜化の要求に応えるためには、カラーフィルタ中の着色剤の含有比率を高める必要がある。この要求は着色剤として顔料を用いた場合よりも染料を用いた場合において、特に重要である。

【0011】

しかしながら、着色剤の含有比率を高めることは必然的に組成物中に含有させる他の成分の比率を減少させることになる。この場合、当然のこととして他の成分の比率を低下させると、光硬化性やアルカリ現像性が低下してしまうことから、着色剤の含有比率の向上にも限界があった。特に、着色剤として染料を用いる場合には、顔料を用いた場合以上に薄膜化に伴う色度の低下が著しく、色度以外の実用特性とのバランスを図ることが非常に困難であった。

【0012】

【特許文献1】特開平2 - 181704号公報

【特許文献2】特開平2 - 199403号公報

【特許文献3】特開平5 - 273411号公報

【特許文献4】特開平7 - 140654号公報

【特許文献5】特開平6 - 75375号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は染料を使用し、十分な色価、感度および硬化性が得られ、且つ、パターンの矩形性および現像性に優れた光硬化性組成物を提供することにある。また、本発明は、十分な色価を有し、パターンの矩形性に優れたカラーフィルタおよびそ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】

前記課題を解決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、染料と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を少なくとも含む光硬化性組成物であって、前記染料の含有量が全固形分に対して40質量%以上であり、且つ、前記染料、前記光重合性化合物および前記光重合開始剤の総含有量が、全固形分に対して90質量%以上であることを特徴とする光硬化性組成物である。

【0015】

本発明の光硬化性組成物において、前記染料の60質量%以上は酸性染料である。

【0016】

<2> 支持体上に画素を有し、前記画素は、前記<1>の光硬化性組成物を用いて形成された塗布膜を、アルカリ現像を用いたフォトリソ法によってパターンニングすることで得られることを特徴とするカラーフィルタである。

【0017】

<3> 波長400nm~700nmの範囲において、最小透過率が10%以下で、かつ、前記波長範囲における最大透過率と該最小透過率との差が75%以上であることを特徴とする前記<2>のカラーフィルタである。

【0018】

<4> 前記画素の厚みが1.5μm以下であることを特徴とする前記<2>または<3>のカラーフィルタである。

【0019】

<5> 前記画素の最大辺の長さが5.0μm以下であることを特徴とする前記<2>~<4>のカラーフィルタである。

【0020】

10

20

30

40

50

< 6 > 支持体上に前記 < 1 > の光硬化性組成物を用いて塗布膜を形成し、アルカリ現像を用いたフォトリソ法によって前記塗布膜をパターンニングして画素を形成することを特徴とするカラーフィルタの製造方法である。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、染料を使用し、十分な色価、感度および硬化性が得られ、且つ、パターンの矩形性および現像性に優れた光硬化性組成物を提供することにある。また、本発明は、十分な色価を有し、パターンの矩形性に優れたカラーフィルタおよびそ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】

【0022】

以下、本発明の光硬化性組成物、並びに該光硬化性組成物を用いて構成されるカラーフィルタおよびその製造方法について詳述する。

【0023】

《光硬化性組成物》

本発明の光硬化性組成物は、少なくとも、染料と、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を少なくとも含む光硬化性組成物であって、前記染料の含有量が全固形分に対して40質量%以上であり、且つ、前記染料、前記光重合性化合物および前記光重合開始剤の総含有量が、全固形分に対して90質量%以上であることを特徴とし、必要に応じてアルカリ可溶性樹脂や有機溶剤を含んで構成される。

本発明の光硬化性組成物は、前記染料の含有量が全固形分に対して40質量%以上であり、且つ、前記染料、前記光重合性化合物および前記光重合開始剤の総含有量が、全固形分に対して90質量%以上であることから、アルカリ可溶性樹脂を実質的に使用しないため、染料の含有量が全固形分に対して40質量%と多くなっても、硬化性成分である光重合性化合物および光重合開始剤の含有量を維持することができる。これにより、カラーフィルタの塗布膜としての実用特性（色価、感度、硬化性等）を確保し、得られるカラーフィルタの画素の色価およびパターンプロファイル（パターンの矩形性）を良好なものにすることができる。

【0024】

上述の通り、本発明の光硬化性組成物における、染料、光重合性化合物および光重合開始剤の総含有量は、全固形分に対して90質量%以上である。換言すると、本発明の光硬化性組成物における、染料、光重合性化合物および光重合開始剤以外の固形成分の総含有量は、10質量%未満である。前記染料、光重合性化合物および光重合開始剤の総含有量が、全固形分に対して90質量%未満であると、色価、感度および硬化性等を十分に向上させることができない。前記光重合性化合物および光重合開始剤の総含有量は、全固形分に対して93質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることが更に好ましい。

【0025】

また、本発明の光硬化性組成物は、全染料に対して60質量%以上を酸性染料とする。これにより、アルカリ現像性を維持することができ、得られるパターンの矩形性および現像性を良好にすることができる。

以下、本発明の光硬化性組成物に含まれる各成分について説明する。

【0026】

（染料）

本発明における染料としては、有機溶剤可溶性染料等を特に制限なく使用することができ、例えば、従来カラーフィルタ用として公知の染料などが挙げられる。前記公知の染料としては、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

10

20

30

40

50

号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等に記載の色素が挙げられる。また、化学構造の観点からは、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ベンジリデン系、オキソノール系、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、ベンゾピラン系、インジゴ系、等が挙げられる。本発明における染料として特に好ましくは、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、アントラキノン系、アンストラピリドン系の染料が挙げられる。

【0027】

また、水またはアルカリ現像を行うレジスト系の場合には現像によりバインダーおよび/または染料を完全に除去するという観点から、本発明における染料として酸性染料および/またはその誘導体を好適に使用できることがある。そのほか、本発明における染料としては、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、および/またはこれらの誘導体等も好適に使用することができる。

10

【0028】

(酸性染料)

本発明の光硬化性組成物においては、パターンの矩形性を向上させる観点から、全染料の35質量%以上が酸性染料であることが好ましく、45質量%以上が酸性染料であることが更に好ましく、60質量%以上が酸性染料であることが特に好ましい。

前記酸性染料について説明する。酸性染料は、スルホン酸やカルボン酸やフェノール性水酸基等の酸性基を有する色素であれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択される。

20

【0029】

以下、前記酸性染料の具体例を挙げる。但し、本発明における酸性染料はこれらに限定されるものではない。例えば、

Acid Black 24 ;

Acid Blue 1, 7, 9, 15, 83, 86, 90, 103, 108, 113, 120, 249 ;

Acid Green 1, 3, 5, 9, 16, 50 ;

Acid Orange 7, 8, 10, 12, 50, 51, 52, 63 ;

30

【0030】

Acid Red 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 51, 66, 73, 80, 87, 88, 91, 92, 94, 103, 111, 114, 145, 150, 151 ;

Acid Violet 9, 17, 49 ;

Acid Yellow 1, 7, 9, 11, 17, 23, 34, 36, 38, 40, 65, 72, 76, 135, 228 ;

【0031】

Direct Yellow 34 ;

Direct Orange 41, 61, 70 ;

Direct Violet 54 ;

Direct Blue 86, 108, 109, 199 ;

Mordant Yellow 8, 10, 20 ;

Mordant Red 9, 32 ;

Mordant Violet 2, 41 ;

Mordant Blue 1, 3 ;

Mordant Green 4 ;

Food Yellow 3 ;

40

【0032】

Valifast Blue 2620

およびこれらの染料の誘導体が挙げられる。

50

【0033】

前記酸性染料の誘導体としては、スルホン酸やカルボン酸等の酸性基を有する酸性染料の無機塩、酸性染料と含窒素化合物との塩、酸性染料のスルホンアミド体等が使用でき、硬化性組成物溶液として溶解させることができるものであれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とする性能の全てを考慮して選択される。

【0034】

前記酸性染料と含窒素化合物との塩について説明する。酸性染料と含窒素化合物との塩を形成する方法は、酸性染料の溶解性改良（有機溶剤への溶解性付与）や、耐熱性および耐光性改良に効果的な場合がある。

10

【0035】

酸性染料と塩を形成する含窒素化合物、および酸性染料とアミド結合を形成する含窒素化合物について説明する。

含窒素化合物は、塩またはアミド化合物の有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、着色剤としての耐熱性および耐光性等の全てを勘案して選択される。吸光度・色価の観点のみで選択する場合には、前記含窒素化合物としてはできるだけ分子量の低いものが好ましく、中でも分子量300以下のものが好ましく、分子量280以下のものがより好ましく、分子量250以下のものが特に好ましい。

【0036】

20

酸性染料と含窒素化合物との塩における、含窒素化合物/酸性染料のモル比（以下、「 n 」という。）について説明する。前記 n は、酸性染料分子と対イオンであるアミン化合物とのモル比率を決定する値であり、酸性染料-アミン化合物の塩形成条件によって自由に選択することができる。具体的には、酸性染料中の酸の官能基数の $0 < n \leq 5$ の間の数値が実用上多く用いられ、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、硬化性組成物中の他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等、必要とする性能の全てを考慮して選択される。吸光度のみの観点で選択する場合には、前記 n は $0 < n \leq 4.5$ の間の数値をとることが好ましく、 $0 < n \leq 4$ の間の数値をとることがさらに好ましく、 $0 < n \leq 3.5$ の間の数値をとることが特に好ましい。

【0037】

30

前記に示した酸性染料はその構造上酸性基を導入したことにより、酸性染料となっていることから、その置換基を変更することにより、非酸性染料とすることができる。

酸性染料は、アルカリ現像の際に好適に作用する場合もあるが、一方で過現像となってしまうこともあり、非酸性染料を好適に使用する場合もある。

これら染料は、補色系であるイエロー、マゼンタおよびシアンを構成させるときはそれぞれ単色の染料を用いるが、原色系であるレッド、グリーン、ブルーを構成させる場合には、二種類以上の染料を組み合わせを用いる。本発明においては、二種類以上の染料を組み合わせで原色系を組上げることが好ましい。

【0038】

また、本発明の光硬化性組成物において、全固形成分中における前記染料の含有量は40質量%以上である。前記染料の含有量が40質量%未満であると、画素の膜厚を1.5 μ m以下とした場合に、十分な色濃度が得られず、例えば、それを用いたイメージセンサの色分離性を低下させてしまう。前記染料の含有量としては、全固形成分に対して45質量%以上であることが好ましく、50質量%であることが更に好ましい。また、前記染料の含有量の上限は特に限定はないが、硬化性および感度の低下を防止すべく、光重合性化合物および光重合開始剤の含有量のある程度確保する観点から、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下が更に好ましい。

40

【0039】

（光重合性化合物）

次に、前記光重合性化合物について説明する。前記光重合性化合物としては、例えば、

50

ラジカル重合性モノマー等が挙げられる。本発明において用いられる光重合性化合物としては、少なくとも1つの付加重合可能なエチレン性二重結合を有する、常圧下で100以上の沸点を持つ化合物が好ましい。

【0040】

前記ラジカル重合性モノマーの例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、

10

【0041】

トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの；特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類；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)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートおよびこれらの混合物；を挙げることができる。更に、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300~308頁に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも挙げることができる。

20

【0042】

本発明の光硬化性組成物中における前記光硬化性化合物の含有量は、上述の通り、染料および光重合開始剤との総含有量が90質量%以上となるように決定されるが、色濃度等の観点から、全固形分に対して93質量%以上が好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

【0043】

(光重合開始剤)

次に、光重合開始剤について説明する。光重合開始剤は、本発明の光硬化性組成物に上述の光硬化性化合物と共に含有される。本発明における光重合開始剤としては、前記光硬化性化合物を重合させ得るものであれば、特に限定されないが、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれるのが好ましい。

30

【0044】

前記光重合開始剤としては、例えば、ハロメチルオキサジアゾール化合物およびハロメチル-s-トリアジン化合物から選択される少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、オキシム系化合物、等が挙げられる。

40

【0045】

前記ハロメチルオキサジアゾール化合物である活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、等が挙げられる。

【0046】

ハロメチル-s-トリアジン系化合物である活性ハロゲン化合物としては、特公昭59

50

- 1281号公報に記載のビニル - ハロメチル - s - トリアジン化合物、特開昭53 - 133428号公報に記載の2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - ハロメチル - s - トリアジン化合物および4 - (p - アミノフェニル) - 2, 6 - ジ - ハロメチル - s - トリアジン化合物、等が挙げられる。

【0047】

前記ハロメチル - s - トリアジン系化合物として、具体的には、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - p - メトキシスチリル - s - トリアジン、2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 4 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 4 - (4 - メトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (1 - p - ジメチルアミノフェニル - 1, 3 - ブタジエニル) - s - トリアジン、2 - トリクロロメチル - 4 - アミノ - 6 - p - メトキシスチリル - s - トリアジン、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - エトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4 - ブトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - [4 - (2 - メトキシエチル) - ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、

【0048】

2 - [4 - (2 - エトキシエチル) - ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - [4 - (2 - ブトキシエチル) - ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (2 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (6 - メトキシ - 5 - メチル - ナフト - 2 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (6 - メトキシ - ナフト - 2 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (5 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4, 7 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (6 - エトキシ - ナフト - 2 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、2 - (4, 5 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロロメチル - s - トリアジン、

【0049】

4 - [p - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - メチル - p - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - メチル - p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [p - N, N - ジ(フェニル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (p - N - クロロエチルカルボニルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

【0050】

4 - [p - N - (p - メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - ブロモ - p - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - クロロ - p - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - フロロ - p - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - ブロモ - p - N, N - ジ(

10

20

30

40

50

エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル} - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - クロロ - p - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

【0051】

4 - [o - フロロ - p - N, N - ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - ブロモ - p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - クロロ - p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [o - フロロ - p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - ブロモ - p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [m - クロロ - p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

【0052】

4 - [m - フロロ - p - N, N - ジ(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - ブロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - フロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - ブロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

【0053】

4 - (o - フロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - ブロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (m - フロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - ブロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - (o - フロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

【0054】

その他、前記光重合開始剤としては、みどり化学(株)製のTAZシリーズ(例えば、TAZ - 107、TAZ - 110、TAZ - 104、TAZ - 109、TAZ - 140、TAZ - 204、TAZ - 113、TAZ - 123)、PANCHIM社製のTシリーズ(例えば、T - OMS、T - BMP、T - R、T - B)、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュアシリーズ(例えば、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガキュア819、イルガキュア261)、ダロキュアシリーズ(例えばダロキュア1173)、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ) - ベンゾフェノン、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1, 2 - オクタンジオン、1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル]エタノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 4 - モルホリノブチロフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、

【0055】

2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (o - フルオロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (o - メトキシフェニル

10

20

30

40

50

) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (p - ジメトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (2, 4 - ジメトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、2 - (p - メチルメルカプトフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル、等も有用に用いられる。

これら光重合開始剤の中でも、オキシム系化合物が好ましく、例えば、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1, 2 - オクタンジオン、および、1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル]エタノンが特に好ましい。

【0056】

また、これら光重合開始剤には、増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイン、9 - フルオレノン、2 - クロロ - 9 - フルオレノン、2 - メチル - 9 - フルオレノン、9 - アントロン、2 - プロモ - 9 - アントロン、2 - エチル - 9 - アントロン、9, 10 - アントラキノン、2 - エチル - 9, 10 - アントラキノン、2 - t - ブチル - 9, 10 - アントラキノン、2, 6 - ジクロロ - 9, 10 - アントラキノン、キサントン、2 - メチルキサントン、2 - メトキシキサントン、2 - メトキシキサントン、チオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、アクリドン、10 - ブチル - 2 - クロロアクリドン、ベンジル、ジベンジルアセトン、p - (ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p - (ジメチルアミノ)フェニル - p - メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p - (ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p - (ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51 - 48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物等や、チヌピン1130、同400等が挙げられる。

【0057】

本発明の光硬化性組成物には、上述の光重合開始剤のほかに他の公知の光重合開始剤を使用することができる。

具体的には、米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号および第2, 367, 670号明細書に開示されている - カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示されている - 炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号および第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリールイミダゾールダイマー / p - アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭51 - 48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物 / トリハロメチル - s - トリアジン系化合物、等を挙げることができる。

また、前記光重合開始剤の含有量は、上述の通り、染料および光重合性化合物と合わせた総含有量が90質量%以上となるように決定されるが、前記光重合性化合物に対して、0.01 ~ 50質量%が好ましく、1 ~ 30質量%がより好ましく、1 ~ 20質量%が特に好ましい。前記光重合性化合物の含有量が、0.01 ~ 50質量%の範囲内にあると重合が進み難くなることを防止でき、更に、分子量が低くなり膜強度が弱くなるのを防止することができる。

【0058】

(その他の添加剤)

本発明の光硬化性組成物においては、上述の染料、光重合性化合物および光重合開始剤以外に添加物を含有させることができる。但し、前記染料、光重合性化合物および光重合開始剤以外の固形成分の総含有量は、組成物の全固形分に対して10質量%未満であり、7質量%未満であることが好ましく、5質量%未満であることが更に好ましい。

以下に、本発明の光硬化性組成物において、用いることのできる染料、光重合性化合物および光重合開始剤以外に添加物について説明する。

【 0 0 5 9 】

- アルカリ可溶性バインダー -

まず、アルカリ可溶性バインダーについて説明する。前記アルカリ可溶性バインダーは、アルカリ可溶性であれば特に限定はないが、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選ばれることが好ましい。

【 0 0 6 0 】

前記アルカリ可溶性バインダーとしては、線状有機高分子重合体であり、且つ、有機溶剤に可溶で、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、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、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が挙げられ、同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。

【 0 0 6 1 】

前記のほか、前記アルカリ可溶性バインダーとしては、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や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、等も有用である。

また、前記線状有機高分子重合体は、親水性を有するモノマーを共重合したものであってもよく、この例としては、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級若しくは3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐若しくは直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐若しくは直鎖のブチル(メタ)アクリレート、または、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

- 架橋剤 -

本発明においては、補足的に架橋剤を用いて更に高度に硬化させた膜を得ることも可能である。以下、架橋剤について説明する。

本発明に使用可能な架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行えるものであれば特に限定はなく、例えば、(a)エポキシ樹脂、(b)メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、(c)メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

【 0 0 6 3 】

前記(a)エポキシ樹脂としては、エポキシ基を有し、かつ架橋性を有するものであればいずれであってもよく、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、N,N-ジグリシジルアニリン等の2価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールフェノールトリグリシジルエーテル、T r i s P - P Aトリグリシジルエーテル等に代表される3価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラメチロールビスフェノールAテトラグリシジルエーテル等に代表される4価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ジペンタエリスリトールペンタグリシジ

ルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有低分子化合物、ポリグリシジル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等に代表されるグリシジル基含有高分子化合物、等が挙げられる。

【0064】

前記架橋剤(b)に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数としては、メラミン化合物の場合2~6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は2~4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合5~6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は3~4である。

10

以下、前記(b)のメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物およびウレア化合物を総じて、(b)に係る(メチロール基、アルコキシメチル基またはアシロキシメチル基含有)化合物という。

【0065】

前記(b)に係るメチロール基含有化合物は、(b)に係るアルコキシメチル基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下、加熱することにより得られる。前記(b)に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(b)に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下、アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

【0066】

20

以下、前記置換基を有する(b)に係る化合物の具体例を挙げる。

前記メラミン化合物として、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~5個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物、などが挙げられる。

【0067】

前記グアナミン化合物として、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1~3個のメチロール基をアシロキシメチル化した化合物またはその混合物などが挙げられる。

30

【0068】

前記グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~3個をメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1~3個をアシロキシメチル化した化合物またはその混合物、などが挙げられる。

【0069】

前記ウレア化合物として、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1~3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレア、などが挙げられる。

40

これら(b)に係る化合物は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

【0070】

前記(c)の架橋剤、即ち、メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物は、前記架橋剤(b)の場合と同様、熱架橋により上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制すると共に、膜強度を更に高めるものである。以下、これら化合物を総じて、(c)に係る(メチロール基、アルコキシメチル基またはアシロキシメチル基含有)化合物ということがある。

50

【 0 0 7 1 】

前記架橋剤 (c) に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基またはアルコキシメチル基の数としては、一分子当り最低 2 個必要であり、熱架橋性および保存安定性の観点から、骨格となるフェノール化合物の 2 位、4 位が全て置換されている化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物も、OH 基のオルト位、パラ位が全て置換されている化合物が好ましい。前記フェノール化合物の 3 位または 5 位は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

前記ナフトール化合物においても、OH 基のオルト位以外は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

【 0 0 7 2 】

前記 (c) に係るメチロール基含有化合物は、フェノール性 OH 基の 2 位または 4 位が水素原子である化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の、塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。

前記 (c) に係るアルコキシメチル基含有化合物は、(c) に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。

前記 (c) に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(c) に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒の存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

【 0 0 7 3 】

架橋剤 (c) における骨格化合物としては、フェノール性 OH 基のオルト位またはパラ位が未置換の、フェノール化合物、ナフトール、ヒドロキシアントラセン化合物等が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾールの各異性体、2, 3 - キシレノール、2, 5 - キシレノール、3, 4 - キシレノール、3, 5 - キシレノール、ビスフェノール A などのビスフェノール類、4, 4' - ビスヒドロキシビフェニル、T r i s P - P A (本州化学工業 (株) 製)、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2, 7 - ジヒドロキシアントラセン、等が使用される。

【 0 0 7 4 】

前記架橋剤 (c) の具体例としては、フェノール化合物として、例えば、トリメチロールフェノール、トリ (メトキシメチル) フェノール、トリメチロールフェノールの 1 ~ 2 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、トリメチロール - 3 - クレゾール、トリ (メトキシメチル) - 3 - クレゾール、トリメチロール - 3 - クレゾールの 1 ~ 2 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、2, 6 - ジメチロール - 4 - クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノール A、テトラメトキシメチルビスフェノール A、テトラメチロールビスフェノール A の 1 ~ 3 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール - 4, 4' - ビスヒドロキシビフェニル、テトラメトキシメチル - 4, 4' - ビスヒドロキシビフェニル、T r i s P - P A のヘキサメチロール体、T r i s P - P A のヘキサメトキシメチル体、T r i s P - P A のヘキサメチロール体の 1 ~ 5 個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、ビスヒドロキシメチルナフタレンジオール、等が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

また、ヒドロキシアントラセン化合物として、例えば、1, 6 - ジヒドロキシメチル - 2, 7 - ジヒドロキシアントラセン等が挙げられ、アシロキシメチル基含有化合物として、例えば、前記メチロール基含有化合物のメチロール基を、一部または全部アシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

【 0 0 7 6 】

これらの化合物の中で好ましいものとしては、トリメチロールフェノール、ビスヒドロキシメチル - p - クレゾール、テトラメチロールビスフェノール A、T r i s P - P A (本州化学工業 (株) 製) のヘキサメチロール体またはそれらのメチロール基がアルコキシメチル基およびメチロール基とアルコキシメチル基との両方で置換されたフェノール化合

10

20

30

40

50

物が挙げられる。

これら(c)に係る化合物は、単独で使用してもよく、組み合わせて使用してもよい。

【0077】

前記架橋剤の光硬化性組成物における総含有量としては、素材により異なるが、硬化性を向上させる観点から、前記光硬化性組成物の固形分(質量)に対して、0.1~7質量%が好ましく、0.1~6質量%がより好ましく、0.15~5質量%が最も好ましい。

【0078】

- 熱重合防止剤 -

本発明の光硬化性組成物には、以上のほか、更に熱重合防止剤を加えておくことが好ましい。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。

【0079】

- 有機溶剤 -

本発明に用いることのできる有機溶剤は、各成分の溶解性や光硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に染料、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、本発明の光硬化性組成物を調製するには、少なくとも2種類の有機溶剤を含むことが好ましい。

【0080】

前記有機溶剤としては、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、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、等；

【0081】

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、等；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、等；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-オキシブタン酸メチル、2-オキシブタン酸エチル、等；

【0082】

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モノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、等；

【0083】

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。

【0084】

上述の通りこれらの有機溶剤は、染料およびアルカリ可溶性バインダーの溶解性、塗布

10

20

30

40

50

面状の改良などの観点から、2種以上を混合してもよく、特に、前記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、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が好適に用いられる。

【0085】

本発明における有機溶剤の使用量は、塗布性の観点から、本発明の光硬化性組成物の全固形分濃度が5~80質量%になる量とすることが好ましく、5~60質量%が更に好ましく、10~50質量%が特に好ましい。

10

【0086】

- 各種添加物 -

本発明の光硬化性組成物には、更に各種添加物、例えば充填剤、前記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。

【0087】

前記各種添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；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結着樹脂以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；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；およ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。

20

30

【0088】

また、非画像部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の光硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。

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、カプロン酸、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。

40

【0089】

《カラーフィルタおよびその製造方法》

次に、本発明のカラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

50

本発明のカラーフィルタの製造方法においては、既述の本発明の光硬化性組成物が用いられる。

本発明のカラーフィルタは、支持体上に画素を有し、前記画素は、本発明の光硬化性組成物を用いて形成された塗布膜を、アルカリ現像を用いたフォトリソ法によってパターンニングすることで得られることを特徴とする。このため、本発明のカラーフィルタは色濃度が高く、パターンの矩形に優れる。

【0090】

本発明のカラーフィルタは、波長400nm～700nmの範囲において、最小透過率が10%以下で、かつ、前記波長範囲における最大透過率と該最小透過率との差が75%以上であることが好ましい。中でも、カラーフィルタの色分離性と透過率の観点から前記最小透過率は8%以下が好ましく、6%以下が特に好ましい。また、前記波長範囲における最大透過率と該最小透過率との差は、78%以上が好ましく、80%以上が特に好ましい。これらの組合せでは、より好ましい組合せがより好ましい。

10

本発明のカラーフィルタにおいて、支持体上に形成される画素の厚みは、カラーフィルタの薄膜化の観点から、1.5 μ m以下であることが好ましく、1.3 μ m以下であることが更に好ましく、1.2 μ mであることが特に好ましい。

更に、前記画素の最大辺（画素を上方から観察した場合における最大辺）の長さは、画素を高密度にして、高解像度を実現する観点から、5.0 μ m以下であることが好ましく、4 μ m以下であることが更に好ましく、3 μ m以下であることが特に好ましい。

【0091】

20

また、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光硬化性組成物を用いて塗布膜を形成し、アルカリ現像を用いたフォトリソ法によって前記塗布膜をパターンニングして画素を形成することを特徴とする。

具体的には、まず、本発明の光硬化性組成物を支持体上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して塗布層（光硬化性組成物層）を形成し、該層を所定のマスクパターンを介して露光して、アルカリ性の水溶液などの現像液でアルカリ現像することによって、ネガ型の着色パターン（画素）を形成することができる（画像形成工程）。また、必要により、形成された着色パターンを加熱および/または露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

【0092】

30

また、本発明のカラーフィルタの作製においては、前記画像形成工程（および必要により硬化工程）を所望の色相数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を作製することができる。この際に使用される光若しくは放射線としては、特にg線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

【0093】

前記支持体としては、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、石英ガラスおよ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。これらの基板は、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。

40

また、これらの支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0094】

前記現像液としては、本発明の光硬化性組成物の未硬化部を溶解する一方、照射部は溶解しない組成よりなるものであればいかなる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み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。前記有機溶剤としては、本発明の光硬化性組成物を調製する際に使用される前述の有機溶剤が挙げられる。

【0095】

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

50

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てなるアルカリ性水溶液が好適である。尚、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は、一般に、現像後水で洗浄する。

【0096】

本発明のカラーフィルタは、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子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。

10

【実施例】

【0097】

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。尚、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

【0098】

[実施例1]

1) 平坦化層の作成

レジスト溶液、CT-2000L(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)をシリコンウェハ基板上にスピンコーターを用いて塗布し、その後、オープン中で220 x 1hr加熱乾燥させて、膜厚2μmの平坦化層を得た。

20

【0099】

2) 光硬化性組成物の調製

以下に示す成分を混合溶解して、該レジスト層用塗布液として青色の光硬化性組成物を調製した。

溶剤：シクロヘキサノン

800部

光重合性化合物：TO-1382(新中村化学(株)製)

78部

光重合開始剤：o-アシルオキシム系化合物(CGI-124:チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)

34部

酸性染料：Valifast Blue 2620(オリエント化学(株)製)

88部

染料：C.I.Solvent Blue MC-3126(富士写真フイルム(株)製)

0部

30

【0100】

3) レジスト層の形成および露光・現像

上記光硬化性組成物を2)で得られた平坦化層上に塗布し、ホットプレートにより100 x 120秒間、加熱処理(プリベーク)して、膜厚が1μmになるようにレジスト層を得た。次いで、I線ステッパ露光装置FPA-3000i5+(キャノン(株)製)を使用して、前記レジスト層上に365nmの波長で2μmのIslandパターンマスクを通して3000mJ/cm²の露光量で照射した。露光後、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光硬化性塗布膜を形成させた基板をのせ、現像液CD-2000(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)を使用して、23で60sec間パドル現像を行った。次いで、真空チャック方式でシリコンウェハ基板を水平回転テーブルに固定し、回転装置により50rpmでシリコンウェハ基板を回転しつつ、その回転中心の上方から純水を噴出ノズルからシャワー状に供給し、リンス処理した。その後、スプレー乾燥し、カラーフィルタを得た。

40

【0101】

4) 評価方法

50

得られたカラーフィルタについて、それぞれ1つのパターンをSEM（日立製作所（株）製S-9260A）を用いて真上から観察し、パターンプロファイルについて矩形のものを「○」、矩形性が劣るものを「△」、ぼやけて輪郭がはっきりしないものを「×」と評価し、残渣については未露光部に残渣がないものを「○」、残渣が少し残るものを「△」、残渣が残るものを「×」と評価した。

【0102】

5) 吸収極大透過率、吸収極小透過率の評価方法

光硬化性組成物をガラス基板の上に塗布し、ホットプレートにより100 × 120 secで加熱処理（プリベーク）して、膜厚が1.0 μmになるようにしてレジスト層を得た。そのレジスト層を分光光度計（大塚電子（株）製MCPD-2000）を用いて波長400 nm～700 nmの透過率を測定した。

10

【0103】

[実施例2～4]

実施例1において、光硬化性組成物に含まれる各組成物を下記表1に示す組成にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、光硬化性組成物を調製し、カラーフィルタをシリコンウェハ上に形成した。実施例1と同様に平坦化層、レジスト層を作成し、評価した。

【0104】

[比較例1～3]

実施例1において、光硬化性組成物に含まれる各組成物を下記表1に示す組成にそれぞれ変更した以外は実施例1と同様にして、光硬化性組成物を調製し、カラーフィルタをシリコンウェハ上に形成した。実施例1と同様に平坦化層、レジスト層を作成し、評価した。

20

【0105】

【表 1】

	光重合性化合物	酸性染料/染料	アルカリ可溶性樹脂	光重合開始剤	有機溶剤	含有率A	含有率B	含有率C
実施例1	光重合性化合物A (78部)	酸性染料A/染料B (88部/0部)	樹脂A (0部)	CGI-124 (34部)	シクロヘキサノン (800部)	100.00%	44.00%	100.00%
実施例2	光重合性化合物A (74部)	酸性染料A/染料B (79部/9部)	樹脂A (6部)	CGI-124 (32部)	シクロヘキサノン (800部)	97.00%	44.00%	89.77%
実施例3	光重合性化合物A (71部)	酸性染料A/染料B (66部/22部)	樹脂A (10部)	CGI-124 (31部)	シクロヘキサノン (800部)	95.00%	44.00%	75.00%
実施例4	光重合性化合物A (70部)	酸性染料A/染料B (58部/30部)	樹脂A (14部)	CGI-124 (30部)	シクロヘキサノン (800部)	93.07%	43.56%	65.91%
比較例1	光重合性化合物A (53部)	酸性染料A/染料B (66部/22部)	樹脂A (36部)	CGI-124 (23部)	シクロヘキサノン (800部)	82.00%	44.00%	75.00%
比較例2	光重合性化合物B (64部)	酸性染料A/染料B (29部/55部)	樹脂A (24部)	CGI-124 (28部)	シクロヘキサノン (800部)	88.00%	42.00%	34.52%
比較例3	光重合性化合物A (87部)	酸性染料A/染料B (76部/0部)	樹脂A (0部)	CGI-124 (37部)	シクロヘキサノン (800部)	100.00%	38.00%	100.00%

【0106】

光重合性化合物A：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬（株）製）

光重合性化合物B：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（新中村化学（株）製）

酸性染料A：Valifast Blue 2620（オリエント化学（株）製）

染料B：C.I.Solvent Blue MC-3126（富士写真フイルム（株）製）

樹脂A：ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体（70/30共重合比：平均分子量30,000）

・含有率A：[(光重合性化合物+染料+光重合開始剤の総含有量)/全固形分]×100(質量%)

・含有率B：[(染料の総含有量)/全固形分]×100(質量%)

・含有率C：[(酸性染料Aの含有量)/(酸性染料A+染料Bの総含有量)]×100(質量%)

【0107】

10

20

30

40

50

【表 2】

	吸収極大透過率－ 吸収極小透過率	最小透過 率	パターンプロファイル 評価結果	残渣
実施例1	75%	8	○	○
実施例2	78%	7	○	○
実施例3	80%	5	○	○
実施例4	82%	3	○	○
比較例1	80%	5	×	△
比較例2	85%	6	×	×
比較例3	70%	12	○	○

10

【0108】

表 1 に示すように、実施例 1～4 ではパターンプロファイルが矩形で残渣の無い、色濃度が高い画素が得られた。これに対し、比較例 1～3 のカラーフィルタでは、比較例 1 及び比較例 2 では画素のパターンプロファイルが裾を引いており、矩形とはならず、隣り合った画素の方にまで裾引きが及びがちであった。比較例 3 では十分な色濃度が得られなかった。

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平08 - 085712 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 3 F	7 / 0 0 4
G 0 2 B	5 / 2 0
G 0 2 F	1 / 1 3 3 5