

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4745110号  
(P4745110)

(45) 発行日 平成23年8月10日(2011.8.10)

(24) 登録日 平成23年5月20日(2011.5.20)

(51) Int. Cl.		F 1	
<b>G03F</b>	<b>7/033</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/033
<b>G03F</b>	<b>7/027</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/027 512
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004 505
<b>G02B</b>	<b>5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	G02B 5/20 101

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-115554 (P2006-115554)	(73) 特許権者	000220239 東京応化工業株式会社
(22) 出願日	平成18年4月19日(2006.4.19)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(65) 公開番号	特開2007-286478 (P2007-286478A)	(74) 代理人	100106002 弁理士 正林 真之
(43) 公開日	平成19年11月1日(2007.11.1)	(72) 発明者	丸山 健治 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
審査請求日	平成21年1月23日(2009.1.23)	(72) 発明者	信太 勝 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
		(72) 発明者	大西 啓之 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物及びこの感光性組成物により形成されたカラーフィルタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

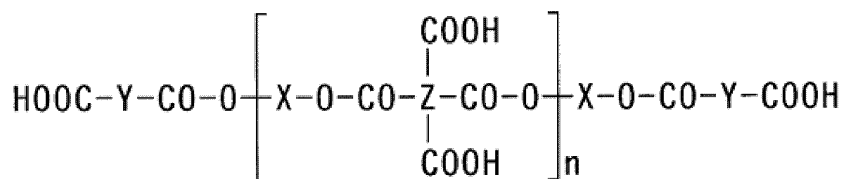
アルカリ可溶性樹脂と、光重合開始剤と、着色剤と、を含有する感光性組成物であって、

前記アルカリ可溶性樹脂として、下記式(1)で表される樹脂と、シワの発生を抑制するためのアクリル系樹脂と、を含有し、

前記アクリル系樹脂は、前記アルカリ可溶性樹脂のうち、20～50質量%含有されており、

前記アクリル系樹脂は、(メタ)アクリル酸に由来する構成単位を50～90モル%含有する感光性組成物。

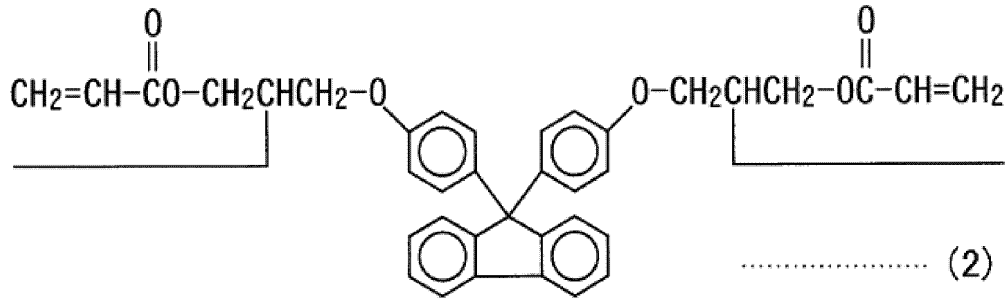
【化1】



..... (1)

[式中、nは括弧内の構造の繰返し単位数を示し、Xは下記式(2)]

## 【化 2】



10

で表される基を示し、Yはジカルボン酸無水物からカルボン酸無水物基を除いた残基を示し、Zはテトラカルボン酸二無水物から2個のカルボン酸無水物基を除いた残基を示す。

1

## 【請求項 2】

前記アクリル系樹脂の重量平均分子量は、5000から50000である請求項1に記載の感光性組成物。

## 【請求項 3】

前記アクリル系樹脂は、メタクリレート、スチレン、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレートから選択される少なくとも1種を含むモノマーの重合体である請求項1又は2に記載の感光性組成物。

20

## 【請求項 4】

前記式(1)で表される樹脂の重量平均分子量は、1000から100000である請求項1から3いずれかに記載の感光性組成物。

## 【請求項 5】

前記着色剤は、黒色顔料を含む請求項1から4いずれかに記載の感光性組成物。

## 【請求項 6】

厚さ1μm以上の厚膜を形成するために使用されることを特徴とする請求項1から5いずれかに記載の感光性組成物。

30

## 【請求項 7】

インクジェット方式のカラーフィルタのブラックマトリクス形成用である請求項5又は6に記載の感光性組成物。

## 【請求項 8】

請求項1から7いずれかに記載の感光性組成物により形成されたパターンを有するカラーフィルタ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、感光性組成物に関する。具体的には、カラーフィルタ、ブラックマトリクス等の着色されたパターンの形成に使用される感光性組成物に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶ディスプレイ等の表示体には、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)のカラーフィルタが用いられている。このカラーフィルタには、これらの各色のコントラストを出すために、ブラックマトリクスが形成されている。

## 【0003】

近年、カラーフィルタはリソグラフィ法により形成されることが多くなっている。具体的には、ブラックマトリクス、R、G、Bの各層を、順次、各色に着色した感光性樹脂組成物を塗布、露光、現像し、所定の位置にパターンを形成することにより製造される。特

50

に、ブラックマトリクスでは、所定の光学密度（OD値）を得るために、さらなる厚膜化が求められている。

【0004】

また、最近では露光が不要であり、必要な部分だけに着色材料を塗布することが可能なインクジェット方式によりカラーフィルタを製造することが注目されている。このインクジェット方式では、特にブラックマトリクス自体を、隔壁として用いることが検討されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2005-345667号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

しかしながら、膜厚が厚くなる程、膜表面にシワが発生してしまうという問題が生じる。膜表面にシワが発生すると、表示装置における各画素に悪影響を及ぼす場合がある。

中でもブラックマトリクスは、より高いOD値が求められるようになっており、一層の厚膜化、特に1 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚が求められている。しかしながら、ブラックマトリクスにシワが発生すると、その後の形成される各色の層を形成に悪影響を及ぼす場合がある。

また、各色の層においてシワが発生する場合にも同様であり、さらには、表示装置の表示色にも悪影響を与える場合がある。

【0006】

さらに、インクジェット方式を用いてカラーフィルタを形成する場合、ブラックマトリクスは、厚さ1 $\mu\text{m}$ 以上の厚膜である必要がある。

20

【0007】

以上の課題に鑑み、本発明では、シワの発生が少なく、表面平滑性に優れた感光性組成物を提供することを目的とする。また、本発明では、この感光性組成物から形成されたブラックマトリクス、及びこの感光性組成物を用いて形成されたカラーフィルタ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】

【0008】

本発明者らは、アクリル樹脂がシワの発生を抑制することに有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には以下のものを提供する。

30

【0009】

本発明は、アルカリ可溶性樹脂と、光重合開始剤と、着色剤と、を含有する感光性組成物であって、前記アルカリ可溶性樹脂として、シワの発生を抑制するためのアクリル樹脂が含有されている感光性組成物、及びこの感光性組成物により形成されたカラーフィルタを提供する。

【0010】

また本発明は、上記感光性組成物においてアクリル系樹脂をシワ抑制剤として使用方法を提供する。さらにまた、本発明は、厚さ1 $\mu\text{m}$ 以上の厚膜の樹脂膜におけるシワを抑制するために添加されるシワ抑制剤であって、アクリル系樹脂を主成分とするシワ抑制剤を提供する。

40

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、シワ抑制剤としてアクリル系樹脂を含有したことによって、シワの発生が少ない着色層を得ることが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態について説明する。

【0013】

本発明に係る感光性組成物は、アルカリ可溶性樹脂と、光重合性モノマーと、光重合開始剤と、着色剤と、を含有し、アルカリ可溶性樹脂として、シワの発生を抑制するための

50

アクリル系樹脂を更に含有するものである。

【0014】

〔アルカリ可溶性樹脂〕

アルカリ可溶性樹脂としては特に制限されるものでなく、感光性樹脂組成物において被膜形成物質として通常用いられ得るものの中から任意に選択することができる。

【0015】

<アクリル系樹脂>

本発明の感光性組成物は、アルカリ可溶性樹脂として、アクリル系樹脂を含有する。

このアクリル系樹脂を添加することにより、本発明の組成物から形成されるブラックマトリクスにおけるシワの発生を抑制することができる。つまり、このアクリル系樹脂は、  
シワ抑制剤として機能するものであるということが出来る。

このアクリル系樹脂は、少なくともアクリル系モノマーを含むモノマーの重合体である。このアクリル系モノマーとしては、例えば、メタクリレート、スチレン、ベンジルメタクリレート、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アクリル酸、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレートが挙げられる。

【0016】

このアクリル系樹脂としては、例えば、カルボキシル基を有する重合体が好ましく用いられる。このようなカルボキシル基を有するアルカリ可溶性の共重合体の具体例としては、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸/こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸/こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)/スチレン/アリル(メタ)アクリレート/N-フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/N-フェニルマレイミド/スチレン/グリセロールモノ(メタ)アクリレート共重合体等が挙げられる。中でも、(メタ)アクリル酸を含む共重合体が好ましく用いられる。この(メタ)アクリル酸は、共重合体中50モル%以上90モル%以下含有されることが好ましく、60モル%以上85モル%以下であることがより好ましい。

また、上記(メタ)アクリル酸と、ベンジル(メタ)アクリレート又はスチレンを含む共重合体を用いることが更に好ましい。

【0017】

アクリル系樹脂の質量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、5000以上であることがより好ましい。また、その上限値としては、50000以下であることが好ましく、20000以下であることがより好ましい。質量平均分子量を1000以上にするにより、シワの発生を抑制する効果を向上させることができる。また、質量平均分子量を50000以下にするにより、塗布性を向上させることができる。

【0018】

また、アクリル系樹脂は、アルカリ可溶性樹脂のうち、15質量%以上含有されることが好ましく、20質量%以上含まれることがより好ましい。含有量を15質量%以上にす

10

20

30

40

50

ることにより、シワの発生を抑制する効果を向上させることができる。また、上限値は、60質量%未満にすることが好ましく、50質量%以下にすることがより好ましい。また、含有量を60質量%未満にすることにより、フォトリソ特性（特に現像マージン等）を向上させることができる。なお、現像マージンとは、現像処理における良好な現像処理を行うための最適時間幅の大きさをいう。

【0019】

上記アクリル系樹脂は、光重合性を有さないため、非光重合性アルカリ可溶性樹脂といふことができる。

なお、上記アルカリ可溶性樹脂は、感光性組成物における固形分に対して、10質量%以上80質量%以下であることが好ましく、20質量%以上70質量%以下であることがより好ましい。上記の範囲にすることにより、感度、現像性、解像性のバランスがとりやすい傾向があり、好ましい。

【0020】

<光重合性アルカリ可溶性樹脂>

アルカリ可溶性樹脂としては、光重合性アルカリ可溶性樹脂が挙げられる。この光重合性アルカリ可溶性樹脂として好ましいものとしては、エポキシ基を有するエポキシ化合物（a）（以下、（a）成分ともいう）と、不飽和基含有カルボン酸若しくはその無水物（b）（以下、（b）成分ともいう）と、の反応物（c）（以下、（c）成分ともいう）を、更に多塩基性カルボン酸若しくはその無水物（d）（以下、（d）成分ともいう）と、反応させて得られる樹脂が挙げられる。

上記エポキシ化合物（a）としては、2個以上のエポキシ基を有するものが好ましい。また、このエポキシ化合物（a）としては、ビスフェノール類から誘導されるものが好ましい。2個以上のエポキシ基を有し、ビスフェノール類から誘導されるものとしては、ビスフェノール類から誘導されるビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）ケトン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ジメチルシラン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）ジメチルシラン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）ジメチルシラン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル）メタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）エーテル等を含む化合物や9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）フルオレン、9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジプロモフェニル）フルオレン等を含む化合物や、さらには4,4'-ビフェノール、3,3'-ビフェノール等を含む化合物が挙げられる。また、フェノールノボラック型エポキシ化合物や、クレゾールノボラック型エポキシ化合物等も使用することができる。この（a）成分は、単独又は2種以上を組み合わせてもよい。

10

20

30

40

50

上記エポキシ化合物 (a) と反応させる不飽和基含有カルボン酸又はその無水物 (b) としては、分子中にアクリル基やメタクリル基等の反応性の不飽和二重結合を含有するモノカルボン酸又はその無水物が好ましい。このような不飽和基含有カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -スチリルアクリル酸、 $\alpha$ -フルフリルアクリル酸、 $\alpha$ -シアノ桂皮酸、桂皮酸等が挙げられる。

【0021】

この (b) 成分は、単独又は2種以上を組み合わせて用いてもよい。

(a) 成分と (b) 成分とを反応させることにより、(c) 成分を調製することができる。

(a) 成分と (b) 成分との反応における使用量比は、(a) 成分のエポキシ当量と (b) 成分のカルボン酸当量との比で、通常 1 : 0.5 ~ 1 : 2、好ましくは 1 : 0.8 ~ 1 : 1.25、更に好ましくは 1 : 1 である。(a) 成分と (b) 成分の使用量比が、前記の当量比で 1 : 0.5 ~ 1 : 2 であると、架橋効率が向上する傾向があり、好ましい。

【0022】

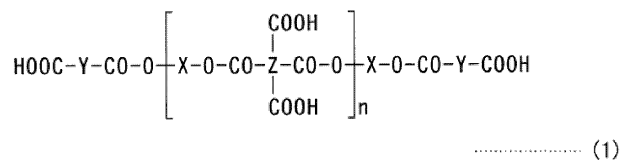
次に、(c) 成分と反応させる多塩基カルボン酸又はその酸無水物 (d) について説明する。

この (d) 成分とは、2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。この2個以上のカルボキシル基を有するカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、リンゴ酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クエン酸、酒石酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、ピフェニルエーテルテトラカルボン酸などが挙げられ、好ましくはテトラヒドロフタル酸の無水物、又はベンゾフェノンテトラカルボン酸の二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸の二無水物が挙げられる。

(c) 成分と (d) 成分との使用量比は、(c) 成分中の OH 基のモル数と (d) 酸無水物基の当量比で、通常 1 : 1 ~ 1 : 0.1 であり、好ましくは 1 : 0.8 ~ 1 : 0.2 である。(c) 成分と、(d) との使用量比が、前記の基準で、1 : 1 ~ 1 : 0.1 であると、現像液への溶解性が適度となる傾向があり、好ましい。

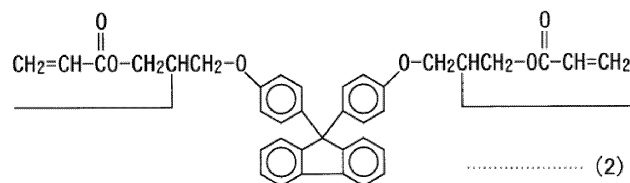
上記光重合性アルカリ可溶性樹脂の中でも、下記の一般式 (1) で示される樹脂を用いることが好ましい。

【化1】



式中、X は、下記一般式 (2) で示される基である。

【化2】



【0023】

式中、Y は無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水グルタル酸といっ

10

20

30

40

50

たジカルボン酸無水物からカルボン酸無水物基 ( - C O - O - C O - ) を除いた残基である。

【 0 0 2 4 】

また、式中、Zは無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物から2個のカルボン酸無水物基を除いた残基である。

【 0 0 2 5 】

上記の光重合性アルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量は、1000以上のものを用いることが好ましい。重量平均分子量を1000以上にすることにより塗膜を均一にすることができる。また、重量平均分子量が10000以下にすることが好ましい。重量平均分子量を10000以下にすることにより現像性を良好にすることができる。

10

【 0 0 2 6 】

<光重合性モノマー>

本発明の感光性組成物には、光重合性モノマーを添加することが好ましい。

光重合性モノマーは、分子内に重合性官能基として少なくとも一つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する。この光重合性モノマーは、重合性官能基を複数有することが好ましい。光重合性モノマーを添加したことによって、形成された膜の膜強度や、基板に対する密着性を向上させることが可能となる。

【 0 0 2 7 】

光重合性モノマーとしては、単官能モノマーと多官能モノマー等が挙げられる。

20

単官能モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(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、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、等が挙げられる。また、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いることが可能である。

30

【 0 0 2 8 】

一方、多官能モノマーとしては、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、テトラエチレングリコールジ(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリントリアクリレート、グ

40

50

リセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(即ち、トリレンジイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート等と2-ビドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール(メタ)アクリルアミドとの縮合物等の多官能モノマーや、トリアクリルホルマール等が挙げられる。また、これらは単独又は2種以上組み合わせる用いることが可能である。

【0029】

このような光重合性モノマーの含有量は、感光性組成物の固形分に対して、5質量%以上50質量%以下が好ましく、10質量%以上40質量%以下がより好ましい。上記の範囲であることにより、感度、現像性、解像性のバランスがとりやすい傾向があり、好ましい。

10

【0030】

〔光重合開始剤〕

また、光重合開始剤としては、アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン等のアセトフェノン類や、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p,p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類や、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、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等のベンゾインエーテル類や、ベンジルジメチルケタール、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン等のイオウ化合物や、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類や、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物や、2-メルカプトベンゾイミダール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物や、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体等のイミダゾリル化合物や、p-メトキシトリアジン等のトリアジン化合物や、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-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル基を有するトリアジン化合物、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1オン等のアミノケトン化合物が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独又は2種以上を組み合わせてもよい。

20

30

40

【0031】

上記化合物を光重合開始剤の含有量は、溶剤以外の固形成分の合計100質量部に対し、好ましくは1質量部から150質量部、より好ましくは5質量部から100質量部、更により好ましくは10質量部から50質量部の範囲である。含有量が150質量部以下にすることにより、十分な耐熱性、耐薬品性を得ることができ、また1質量部以上にすることにより塗膜形成能を向上させ、光硬化不良を抑制することができる。

【0032】

〔着色剤〕

50



本発明に係る感光性組成物は、着色剤を含有する。

【0033】

着色剤としては、例えば、カラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行)においてピグメント(Pigment)に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを用いることが好ましい。

【0034】

C.I.ピグメントイエロー1(以下、「C.I.ピグメントイエロー」は同様に番号のみ記載する)、3、11、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、55、60、61、65、71、73、74、81、83、86、93、95、97、98、99、100、101、104、106、108、109、110、113、114、116、117、119、120、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、166、167、168、175、180、185;

10

【0035】

C.I.ピグメントオレンジ1(以下、「C.I.ピグメントオレンジ」は同様に番号のみ記載する)、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、55、59、61、63、64、71、73;

C.I.ピグメントバイオレット1(以下、「C.I.ピグメントバイオレット」は同様に番号のみ記載する)、19、23、29、30、32、36、37、38、39、40、50;

20

【0036】

C.I.ピグメントレッド1(以下、「C.I.ピグメントレッド」は同様に番号のみ記載する)、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、50:1、52:1、53:1、57、57:1、57:2、58:2、58:4、60:1、63:1、63:2、64:1、81:1、83、88、90:1、97、101、102、104、105、106、108、112、113、114、122、123、144、146、149、150、151、155、166、168、170、171、172、174、175、176、177、178、179、180、185、187、188、190、192、193、194、202、206、207、208、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240、242、243、245、254、255、264、265;

30

【0037】

C.I.ピグメントブルー1(以下、「C.I.ピグメントブルー」は同様に番号のみ記載する)、2、15、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、66;

C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36、C.I.ピグメントグリーン37;

40

C.I.ピグメントブラウン23、C.I.ピグメントブラウン25、C.I.ピグメントブラウン26、C.I.ピグメントブラウン28;

C.I.ピグメントブラック1、ピグメントブラック7。

【0038】

また、ブラックマトリクスを形成する際には、黒色顔料として、カーボンブラックを用いることが好ましい。また、チタンブラック、銅、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、銀等の金属酸化物、複合酸化物、金属硫化物、金属硫酸鉛又は金属炭酸塩等の無機顔料等も挙げられる。中でも、高い遮光性を有するカーボンブラックを用いることがより好ましい。

【0039】

50

カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーンブラック、サーマルブラック、ランプブラックなど公知のカーボンブラックを用いることができるが、遮光性に優れたチャンネルブラックを用いることが特に好ましい。また、樹脂被覆カーボンブラックを用いてもよい。

【0040】

樹脂被覆カーボンブラックは、樹脂被覆のないカーボンブラックに比べて導電性が低いことから、液晶ディスプレイのような液晶表示素子のブラックマトリクスとして用いた場合に電流のリークが少なく、信頼性の高い低消費電力のディスプレイを製造できる。

【0041】

また、カーボンブラックの色調を調整するために、補助顔料として上記の有機顔料を適宜添加してもよい。

【0042】

また、着色剤を均一に分散させるために分散剤としては、ポリエチレンイミン系、ウレタン樹脂系、アクリル樹脂系の高分子分散剤を用いることが好ましい。特に、着色剤として、カーボンブラックを用いる場合には、分散剤としてアクリル樹脂系の分散剤を用いることが好ましい。

【0043】

また、無機顔料と有機顔料はそれぞれ単独又は2種以上併用してもよいが、併用する場合には、無機顔料と有機顔料の総量100質量部に対して、有機顔料を10質量部から80質量部の範囲で用いることが好ましく、20質量部から40質量部の範囲であることがより好ましい。上記の無機顔料及び有機顔料は、分散剤を用いて適当な濃度で分散させた溶液とした後、感光性組成物に添加することが好ましい。

なお、本発明の感光性組成物における着色剤の使用量は、感光性組成物の固形分に対して、5質量%以上70質量%以下が好ましく、25質量%以上55質量%以下がより好ましく、30質量%以上50質量%以下が更に好ましい。上記の範囲にすることにより、目的とするパターンでブラックマトリクスや各着色層を形成することができ、好ましい。

特にブラックマトリクスを形成する場合には、膜厚1 $\mu$ mあたりのOD値が、4以上となるように感光性組成物における黒色顔料の量を調整することが好ましい。ブラックマトリクスにおける膜厚1 $\mu$ mあたりのOD値が4以上あれば、液晶ディスプレイのブラックマトリクスに用いた場合に、十分な表示コントラストを得ることができる。

【0044】

[その他の成分]

本発明に係る感光性組成物では、必要に応じて添加剤を配合することができる。具体的には、増感剤、硬化促進剤、光架橋剤、光増感剤、分散助剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等が挙げられる。

【0045】

また、本発明に係る感光性組成物は、希釈のための溶剤や、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤などを添加してもよい。

【0046】

ここで、感光性組成物に添加可能な溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、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モノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、

トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類; エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチ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等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類; ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類; メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類; 2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類; 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、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、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、ぎ酸*n*-ペンチル、酢酸*i*-ペンチル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、酪酸*n*-ブチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類; トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類; *N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられる。これらの溶剤は、単独又は2種以上を混合して使用することができる。

10

20

## 【0047】

中でもプロピ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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、3-メトキシブチルアセテートは、光重合性化合物、光重合開始剤に対して優れた溶解性を示すとともに、黒色顔料などの不溶性成分の分散性を良好にすることができるため、好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテートを用いることが特に好ましい。溶剤は、光重合性化合物、光重合開始剤及び着色剤の合計100質量部に対して50質量部から500質量部の範囲で用いることができる。

30

## 【0048】

また、熱重合禁止剤としてはヒドロキノン、ヒドロキノンモノエチルエーテル等を用いることができる。また、消泡剤としてはシリコン系、フッ素系化合物を、界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の各種熱重合禁止剤を用いることができる。

## 【0049】

また、本発明に係る感光性組成物を用いてパターンを形成する際には、後述するように、基板上に本発明に係る感光性組成物を、塗布・乾燥して膜を形成する。このときの塗布性の改善、光硬化後の物性改善のために、上記成分に加えて更に結合剤として高分子バインダーを含有してもよい。結合剤は相溶性、被膜形成性、現像性、接着性等改善目的に応じて適宜選択すればよい。

40

## 【0050】

基板上に形成されたブラックマトリクスの厚みとしては、通常1 $\mu$ mから10 $\mu$ mの範囲内で設定することができ、好ましくは1.5 $\mu$ mから8 $\mu$ m、更に好ましくは2 $\mu$ mから5 $\mu$ mである。膜厚が2 $\mu$ m以上であれば、通常のカラータ用ブラックマトリクスとして使用することができるだけでなく、インクジェット方式のカラータのブラックマトリクスとして使用することができる。

## 【0051】

50

本発明に係る感光性組成物の製造方法としては、上述の各成分を攪拌機で混合することにより得られる。なお、得られた混合物が均一なものとなるようフィルターを用いて濾過してもよい。

【 0 0 5 2 】

[ カラーフィルタの形成方法 ]

以下、本発明に係る感光性組成物を用いてカラーフィルタを形成する方法を説明する。

【 0 0 5 3 】

[ ブラックマトリクス（黒色着色層）の形成 ]

まず感光性組成物（黒色の着色剤を含む）を、基板上にロールコート、リバースコート、パーコート等の接触転写型塗布装置やスピナー（回転式塗布装置）、カーテンフローコート等の非接触型塗布装置を用いて塗布する。基板は、光透過性を有する基板が用いられる。

10

【 0 0 5 4 】

ガラス基板と感光性組成物との密着性を向上させるために、予めガラス基板上にシランカップリング剤を塗布しておいてもよい。あるいは感光性組成物の調製時にシランカップリング剤を添加しておいてもよい。

【 0 0 5 5 】

この感光性組成物を塗布後、乾燥させて溶剤を除去する。乾燥方法は特に限定されず、例えば（１）ホットプレートにて80 から120、好ましくは90 から100の温度にて60秒間から120秒間乾燥する方法、（２）室温にて数時間から数日放置する方法、（３）温風ヒーターや赤外線ヒーター中に数十分から数時間入れて溶剤を除去する方法、のいずれの方法を用いてもよい。

20

【 0 0 5 6 】

次いで、ネガ型のマスクを介して、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射して部分的に露光する。照射するエネルギー線量は、感光性組成物の組成によっても異なるが、例えば30mJ/cm<sup>2</sup>から2000mJ/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【 0 0 5 7 】

次いで、露光後の膜を、現像液により現像することによって所望の形状にパターンニングする。現像方法は特に限定されず、例えば浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機系のものや、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、4級アンモニウム塩等の水溶液が挙げられる。

30

【 0 0 5 8 】

次いで、現像後のパターンニングを200程度でポストバークを行うことによりブラックマトリクスを形成する。また、形成されたパターンを全面露光することが好ましい。

この形成されたブラックマトリクスは、そのパターン形状、厚さによっては、スペーサ、インクジェット用隔壁としても使用することができる。

【 0 0 5 9 】

( 1 ) リソグラフィ方式によるカラーフィルタの形成

上記ブラックマトリクスの形成された基板上に、通常R、G、Bの3原色の着色剤を含む感光性組成物を用いて、一色ごとに、上記ブラックマトリクスの形成と同様にして、順次着色層を形成する。これによりカラーフィルタを形成することができる。

40

【 0 0 6 0 】

( 2 ) インクジェット方式によるカラーフィルタの形成

インクジェット方式によりカラーフィルタを形成する際には、本発明に係る感光性組成物から形成されたインクジェット方式カラーフィルタ形成用隔壁（以後、単に隔壁と称する）を用いる。この隔壁は、黒色であるため、ブラックマトリクスとしての役割も同時に果たす。

具体的には、まず、R、G、Bのインクを、上記隔壁に囲まれた部位にインクジェット方式で吐出し、隔壁内に溜める。次いで、溜められたインクを熱あるいは光硬化させる。

50

これにより、カラーフィルタを形成することができる。

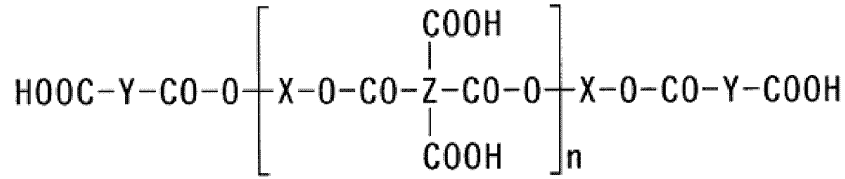
【実施例】

【0061】

[合成例1]

下記の一般式(1)で示されるカルド樹脂を合成した。

【化3】

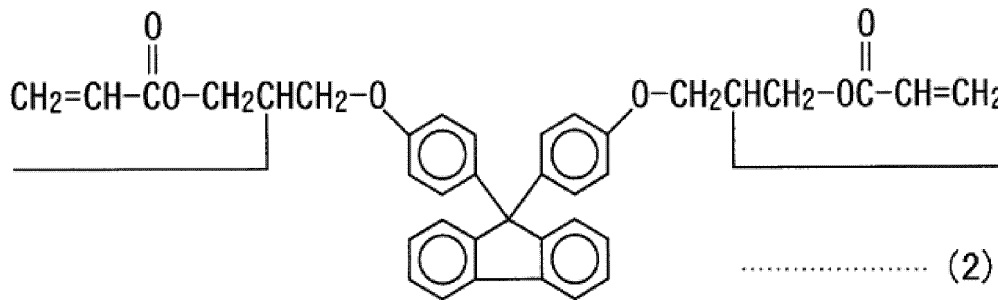


10

..... (1)

式中、Xは、一般式(2)で示される基である。

【化4】



20

..... (2)

【0062】

500mlの四つ口フラスコ中に、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂235g(エポキシ当量235)とテトラメチルアンモニウムクロライド110mg、2,6-ジ-tertブチル-4-メチルフェノール100mg及びアクリル酸72.0gを、25ml/分の速度で空気を吹き込みながら90から100で加熱して溶解させた。

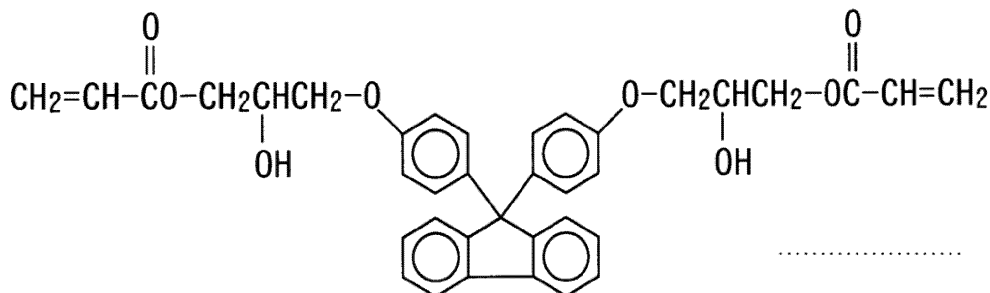
30

【0063】

次に、この溶液が白濁した状態のまま、120までゆっくりと昇温させて完全に溶解させた。このとき溶液は次第に透明粘稠になっていくがそのまま攪拌を続けた。この間、酸価を測定し、1.0mg KOH/g未満になるまで約12時間加熱攪拌を続けた。そして室温まで冷却し、下記の一般式(3)に示す無色透明で固体状のビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレートが得られた。

【0064】

【化5】



40

..... (3)

【0065】

次いで、このようにして得られた上記のビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレート307.0gに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA

50

) 600 gを加えて溶解させた後、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 80.5 g、及び臭化テトラエチルアンモニウム 1 gを混合し、110 から 115 で4時間反応させた。酸無水物基の消失を確認した後、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロ無水フタル酸 38.0 gを混合し、90 で6時間反応させ、上記の一般式(3)で示されるカルド樹脂を得た。なお、酸無水物基の消失はIRスペクトルにより確認した。このカルド樹脂を化合物1とした。

【0066】

ここで化合物1は、一般式(1)に示す化合物において、Xは、一般式(2)で示される基であり、Yは1, 2, 3, 6 - テトラヒドロ無水フタル酸二無水物から酸無水物基(-CO-O-CO-)を除いた残基、Zは3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸四無水物から酸無水物を除いた残基であるとともに、YとZのモル比は、Y/Z = 50.0 / 50.0である。

10

【0067】

[実施例、参考例、及び比較例]

上記カルド樹脂、アクリル樹脂、光重合性モノマー、顔料液を表1に示す組成にて、混合し、溶剤として3 - メトキシブチルアセテート / P G M E A / シクロヘキサノン = 6 : 2 : 2 (質量比)にて顔料を含む固形分濃度を25質量%にすることにより、感光性組成物を調製した。

【表1】

	カルド樹脂 (質量部)	アクリル樹脂 (質量部)	光重合性モノ マー(質量部)	光重合開始 剤(質量部)	顔料液 (質量部)
参考例1	90	10	40	20	200
実施例1	80	20	40	20	200
実施例2	60	40	40	20	200
実施例3	50	50	40	20	200
参考例2	40	60	40	20	200
実施例4	80	20	40	20	200
比較例1	100	0	40	20	200

20

アクリル樹脂：実施例1～3、参考例1, 2：(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート(8：2(モル比))共重合体

30

実施例4：(メタ)アクリル酸/スチレン(8：2(モル比))共重合体

光重合性モノマー：ペンタエリスリトールテトラアクリレート

光重合性開始剤：商品名OXE-01、チバスペシャルティケミカル社製

顔料液：商品名CFブラックTEN、高抵抗カーボン20質量%含有、御国色素株式会社製

【0068】

これらの試料を、ガラス基板に塗布して、90 で120秒間バークし、厚さ2 μmの膜を形成した。その後、150 m j / c m <sup>2</sup>の露光量で露光し、アルカリ現像液(商品名：N-A3K、東京応化工業社製)を用いて60秒間現像することにより、線幅10 μmのブラックマトリクスを形成した。その後、220 で30分間循環式オープンにてポストバークを行った。形成されたブラックマトリクスについて、光学顕微鏡にて観察することによる表面のシワ、現像マージンについて検討した。その結果を表2に示す。現像マージンについては、60秒間現像をセンターに前後10秒間(50秒間、70秒間)現像した。

40

全ての現像時間において、線幅10 μmのブラックマトリクスがパターン形成されているものを、いずれかの現像時間において一部にパターン形成不良があるもの、例えばパターン欠落、エッジラフネス、抜け不良があるものを、全ての現像時間において線幅10 μmのブラックマトリクスがパターン形成されないものを×と、することにより評価した。

50

【表 2】

	表面 シワ	現像 マージン
参考例 1	△	◎
実施例 1	○	◎
実施例 2	◎	◎
実施例 3	◎	○
参考例 2	◎	×
実施例 4	○	◎
比較例 1	×	◎

◎ : 特に良好    ○ : 良好    △ : やや良好    × : 不良

---

フロントページの続き

(72)発明者 内河 喜代司

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特開2004-361736(JP,A)

特開2003-043685(JP,A)

特開平10-221843(JP,A)

特開2005-345667(JP,A)

特開2007-279668(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/004-7/06; 7/075-7/115;

7/16-7/18