

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5109716号
(P5109716)

(45) 発行日 平成24年12月26日(2012.12.26)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

| | | | |
|--------------|---------------|------------------|----------------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | |
| G03F | 7/031 | (2006.01) | G O 3 F 7/031 |
| G03F | 7/004 | (2006.01) | G O 3 F 7/004 5 0 5 |
| G02B | 5/20 | (2006.01) | G O 2 B 5/20 1 0 1 |
| G02F | 1/1335 | (2006.01) | G O 2 F 1/1335 5 0 5 |

請求項の数 5 (全 29 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-47132 (P2008-47132) | (73) 特許権者 | 000004178 |
| (22) 出願日 | 平成20年2月28日 (2008.2.28) | | J S R株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2009-204883 (P2009-204883A) | | 東京都港区東新橋一丁目9番2号 |
| (43) 公開日 | 平成21年9月10日 (2009.9.10) | (74) 代理人 | 110000084 |
| 審査請求日 | 平成22年9月13日 (2010.9.13) | | 特許業務法人アルガ特許事務所 |
| | | (74) 代理人 | 100077562 |
| | | | 弁理士 高野 登志雄 |
| | | (74) 代理人 | 100096736 |
| | | | 弁理士 中嶋 俊夫 |
| | | (74) 代理人 | 100117156 |
| | | | 弁理士 村田 正樹 |
| | | (74) 代理人 | 100111028 |
| | | | 弁理士 山本 博人 |

最終頁に続く

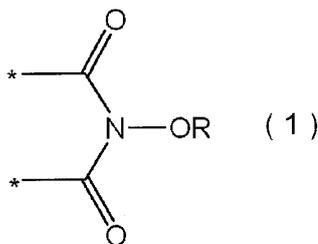
(54) 【発明の名称】 着色層形成用感放射線性組成物、カラーフィルタおよびカラー液晶表示素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 着色剤、(B) アルカリ可溶性樹脂、(C) 多官能性単量体、(D) 光重合開始剤、および(E) 下記式(1)で表される構造を有する化合物を含有することを特徴とする、カラーフィルタの着色層形成用感放射線性組成物。

【化1】

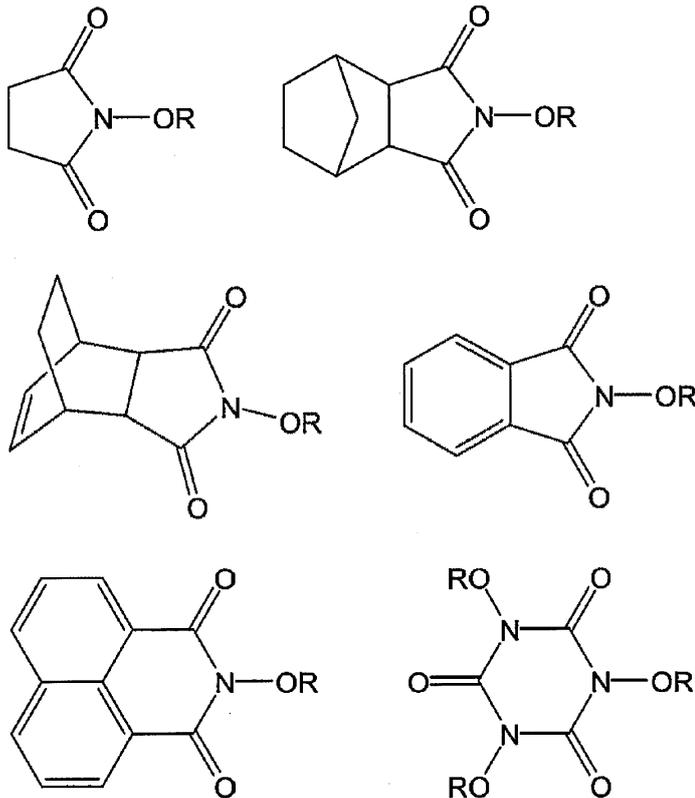


(式(1)中、Rは、水素原子、炭素数3~30の第二級もしくは第三級のアルキル基、炭素数5~12の環状アルキル基、アリル基、炭素数7~30のアラルキル基または炭素数2~30のアシル基である。「*」は結合手であることを示す。)

【請求項2】

(E) 成分が、下記式のいずれかで表される化合物である、請求項1に記載のカラーフィルタの着色層形成用感放射線性組成物。

【化 2】



10

20

(上記式中、Rは式(1)におけるRと同義である。)

【請求項3】

(E)成分が、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-アセトキシフタルイミド、N-ベンゾイルオキシフタルイミド、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミドまたはトリヒドロキシイミドシアヌル酸である、請求項2に記載のカラーフィルタの着色層形成用感放射線性組成物。

30

【請求項4】

請求項1～3に記載のカラーフィルタの着色層形成用感放射線性組成物を用いて形成された着色層を備えてなるカラーフィルタ。

【請求項5】

請求項4に記載のカラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色層形成用感放射線性組成物、カラーフィルタおよびカラー液晶表示素子に関わり、より詳しくは、透過型あるいは反射型のカラー液晶表示装置、カラー撮像管素子等に用いられるカラーフィルタに有用な着色層の形成に用いられる感放射線性組成物、当該感放射線性組成物から形成された着色層を有するカラーフィルタ、並びに当該カラーフィルタを具備するカラー液晶表示素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来、着色感放射線性組成物を用いてカラーフィルタを製造するに当たっては、基板上あるいは予め所望のパターンの遮光層を形成した基板上に、着色感放射線性組成物を塗布して乾燥したのち、乾燥塗膜を所望のパターン形状に放射線を照射(以下、「露光」という。)し、現像することにより、各色の画素を得る方法(例えば、特許文献1、特許文献

50

【 0 0 1 1 】

本発明は、第三に、
前記カラーフィルタを具備してなるカラー液晶表示素子、からなる。

【 0 0 1 2 】

以下、本発明について詳細に説明する。

着色層形成用感放射線性組成物

本発明の着色層形成用感放射線性組成物（以下、単に「感放射線性組成物」ということがある。）における「着色層」とは、カラーフィルタに用いられる画素および/またはブラックマトリックスからなる層を意味する。

以下、本発明の着色層形成用感放射線性組成物の構成成分について説明する。

10

【 0 0 1 3 】

- (A) 着色剤 -

本発明における(A)着色剤としては、特に限定されるものではなく、有機顔料、無機顔料のいずれでもよい。

有機顔料としては、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挙げるができる。

【 0 0 1 4 】

C. I. ピグメントイエロー12、C. I. ピグメントイエロー13、C. I. ピグメントイエロー14、C. I. ピグメントイエロー17、C. I. ピグメントイエロー20、C. I. ピグメントイエロー24、C. I. ピグメントイエロー31、C. I. ピグメントイエロー55、C. I. ピグメントイエロー83、C. I. ピグメントイエロー93、C. I. ピグメントイエロー109、C. I. ピグメントイエロー110、C. I. ピグメントイエロー138、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150、C. I. ピグメントイエロー153、C. I. ピグメントイエロー154、C. I. ピグメントイエロー155、C. I. ピグメントイエロー166、C. I. ピグメントイエロー168、C. I. ピグメントイエロー180、C. I. ピグメントイエロー211；

20

【 0 0 1 5 】

C. I. ピグメントオレンジ5、C. I. ピグメントオレンジ13、C. I. ピグメントオレンジ14、C. I. ピグメントオレンジ24、C. I. ピグメントオレンジ34、C. I. ピグメントオレンジ36、C. I. ピグメントオレンジ38、C. I. ピグメントオレンジ40、C. I. ピグメントオレンジ43、C. I. ピグメントオレンジ46、C. I. ピグメントオレンジ49、C. I. ピグメントオレンジ61、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ68、C. I. ピグメントオレンジ70、C. I. ピグメントオレンジ71、C. I. ピグメントオレンジ72、C. I. ピグメントオレンジ73、C. I. ピグメントオレンジ74；

30

【 0 0 1 6 】

C. I. ピグメントレッド1、C. I. ピグメントレッド2、C. I. ピグメントレッド5、C. I. ピグメントレッド17、C. I. ピグメントレッド31、C. I. ピグメントレッド32、C. I. ピグメントレッド41、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド123、C. I. ピグメントレッド144、C. I. ピグメントレッド149、C. I. ピグメントレッド166、C. I. ピグメントレッド168、C. I. ピグメントレッド170、C. I. ピグメントレッド171、C. I. ピグメントレッド175、C. I. ピグメントレッド176、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド178、C. I. ピグメントレッド179、C. I. ピグメントレッド180、C. I. ピグメントレッド185、C. I. ピグメントレッド187、C. I. ピグメントレッド202、C. I. ピグメントレッド206、C. I. ピグメントレッド207、C. I. ピグメントレッド209、C. I. ピグメントレッド214、C

40

50

． I ． ピグメントレッド 220、 C ． I ． ピグメントレッド 221、 C ． I ． ピグメント
 レッド 224、 C ． I ． ピグメントレッド 242、 C ． I ． ピグメントレッド 243、 C
 ． I ． ピグメントレッド 254、 C ． I ． ピグメントレッド 255、 C ． I ． ピグメント
 レッド 262、 C ． I ． ピグメントレッド 264、 C ． I ． ピグメントレッド 272 ；
 【 0017 】

C ． I ． ピグメントバイオレット 1、 C ． I ． ピグメントバイオレット 19、 C ． I ．
 ピグメントバイオレット 23、 C ． I ． ピグメントバイオレット 29、 C ． I ． ピグメン
 トバイオレット 32、 C ． I ． ピグメントバイオレット 36、 C ． I ． ピグメントバイオ
 レット 38 ；

C ． I ． ピグメントブルー 15、 C ． I ． ピグメントブルー 15 : 3、 C ． I ． ピグメン
 トブルー 15 : 4、 C ． I ． ピグメントブルー 15 : 6、 C ． I ． ピグメントブルー 60
 、 C ． I ． ピグメントブルー 80 ；

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 58 ；

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 ． ピグメントブラック 1、 C ． I ． ピグメントブラック 7。

【 0018 】

本発明において、有機顔料は、再結晶法、再沈殿法、溶剤洗浄法、昇華法、真空加熱法
 や、これらの組み合わせにより精製して使用することもできる。

【 0019 】

また、上記無機顔料としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、
 亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、
 紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラ
 ック等を挙げることができる。

【 0020 】

これらの着色剤は、所望により、その粒子表面をポリマーで改質して使用してもよい。
 顔料の粒子表面を改質するポリマーとしては、例えば特開平 8 - 259876 号公報に記載
 されたポリマーや、市販の各種の顔料分散用のポリマー又はオリゴマー等を挙げること
 ができる。カーボンブラック表面のポリマー被覆方法については、例えば特開平 9 - 71
 733 号公報、特開平 9 - 95625 号公報、特開平 9 - 124969 号公報等に開示され
 ている。

前記着色剤は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0021 】

本発明の感放射線性組成物を画素の形成に用いる場合、画素には高精細な発色と耐熱性
 が求められることから、(A)着色剤としては、発色性が高く且つ耐熱性の高い着色剤、
 特に耐熱分解性の高い着色剤が好ましく、具体的には有機着色剤が好ましく、特に有機顔
 料が好ましく用いられる。

一方、本発明の感放射線性組成物をブラックマトリックスの形成に用いる場合、ブラッ
 クマトリックスには遮光性が要求されることから、(A)着色剤としては有機顔料または
 カーボンブラックが好ましく用いられる。

【 0022 】

本発明の感放射線性組成物は、着色剤の含有量が、感放射線性組成物の全固形分中、3
 0 重量%以上となる場合であっても、水ムラのない画素を形成することができる。また、
 本発明において、着色剤の含有量の上限は、現像性を確保する観点から、感放射線性組成
 物の全固形分中、好ましくは 70 重量%以下、特に好ましくは 60 重量%以下である。こ
 こで、固形分とは、後述する溶媒以外の成分である。

【 0023 】

本発明における着色剤は、所望により、分散剤、分散助剤と共に使用することができる
 。

上記分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系や両性等の適宜の分

10

20

30

40

50

散剤を使用することができるが、ポリマー分散剤が好ましい。具体的には、変性アクリル系共重合体、アクリル系共重合体、ポリウレタン、ポリエステル、高分子共重合体のアルキルアンモニウム塩又はリン酸エステル塩、カチオン性櫛型グラフトポリマー等を挙げることができる。ここで、カチオン性櫛型グラフトポリマーとは、複数の塩基性基（カチオン性の官能基）を有する幹ポリマー1分子に、2分子以上の枝ポリマーがグラフト結合した構造のポリマーをいい、例えば、幹ポリマー部がポリエチレンイミン、枝ポリマー部が

- カプロラク톤の開環重合体で構成されるポリマーが挙げられる。これら分散剤の中で、変性アクリル系共重合体、ポリウレタン、カチオン性櫛型グラフトポリマーが好ましい。

【0024】

このような分散剤は商業的に入手することができる、例えば、変性アクリル系共重合体として、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001（以上、ビッケミー（BYK）社製）、ポリウレタンとして、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182（以上、ビッケミー（BYK）社製）、ソルスパス76500（ルーブリゾール（株）社製）、カチオン性櫛型グラフトポリマーとして、ソルスパス24000（ルーブリゾール（株）社製）、アジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB880（味の素ファインテクノ株式会社製）等を挙げることができる。

【0025】

これらの分散剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。分散剤の含有量は、（A）着色剤100重量部に対して、通常、100重量部以下、好ましくは0.5～100重量部、さらに好ましくは1～70重量部、特に好ましくは10～50重量部である。この場合、分散剤の含有量が100重量部を超えると、現像性等が損なわれるおそれがある。

【0026】

上記分散助剤としては、例えば青色顔料誘導体、黄色顔料誘導体等を挙げることができ、具体的には、例えば銅フタロシアニン誘導体等を挙げることができる。

【0027】

-（B）アルカリ可溶性樹脂-

本発明における（B）アルカリ可溶性樹脂としては、着色層を形成する際の現像処理工程において用いられるアルカリ現像液に対して可溶性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、通常、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有する重合体である。なかでも、カルボキシル基を有する重合体が好ましく、特に、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、「カルボキシル基含有不飽和単量体」という。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、「共重合性不飽和単量体」という。）との共重合体（以下、「カルボキシル基含有共重合体」という。）が好ましい。

【0028】

カルボキシル基含有不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、
- クロルアクリル酸、けい皮酸の如き不飽和モノカルボン酸；
マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、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、メサコン酸の如き不飽和ジカルボン酸またはその無水物；
こはく酸モノ〔2-（メタ）アクリロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-（メタ）アクリロキシエチル〕の如き2価以上の多価カルボン酸のモノ〔（メタ）アクリロキシアルキル〕エステル；

- カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート
の如き両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

前記カルボキシル基含有不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。

本発明において、カルボキシル基含有不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロキシエチル〕、 ϵ -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等が好ましく、特に(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0029】

カルボキシル基含有共重合体において、カルボキシル基含有不飽和単量体の共重合割合は、好ましくは5~50重量%、さらに好ましくは10~40重量%である。この場合、該共重合割合が5重量%未満では、得られる感放射線性組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、一方50重量%を超えると、アルカリ現像液に対する溶解性が過大となり、アルカリ現像液により現像する際に、画素の基板からの脱落や画素表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

10

【0030】

また、共重合性不飽和単量体としては、例えば、マレイミド；

N-フェニルマレイミド、N-o-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-m-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-p-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(アクリジニル)マレイミドの如きN-位置換マレイミド；

20

スチレン、 α -メチルスチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエン、p-クロルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-ビニルフェノール、m-ビニルフェノール、p-ビニルフェノール、p-ヒドロキシ α -メチルスチレン、o-ビニルベンジルメチルエーテル、m-ビニルベンジルメチルエーテル、p-ビニルベンジルメチルエーテル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルの如き芳香族ビニル化合物；

インデン、1-メチルインデンの如きインデン類；

【0031】

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、i-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-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、3-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、3-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、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングルコール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド変性(メタ)アクリレートの如き不飽和カルボン酸エステル；

30

40

【0032】

グリシジル(メタ)アクリレートの如き不飽和カルボン酸グリシジルエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニルの如きカルボン酸ビニルエステル；

50

ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテルの如き他の不飽和エーテル；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデンの如きシアン化ビニル化合物；

(メタ)アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドの如き不飽和アミド；

1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンの如き脂肪族共役ジエン；

ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリシロキサンの如き重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー等を挙げることができる。

10

これらの共重合性不飽和単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0033】

本発明において、共重合性不飽和単量体としては、N-位置換マレイミド、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸エステル、重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー等が好ましく、特にN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、スチレン、 α -メチルスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、メチル(メタ)アクリレート、n-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、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド変性(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等が好ましい。

20

【0034】

本発明においては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する共重合性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性樹脂に、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート等の不飽和イソシアネート化合物を反応させることにより、アルカリ可溶性樹脂の側鎖に重合性不飽和結合を導入することができる。

【0035】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、溶出溶媒：テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」ということがある。)は、好ましくは1,000~45,000、特に好ましくは3,000~30,000である。

30

また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、溶出溶媒：テトラヒドロフラン)で測定したポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)は、通常、1,000~45,000、好ましくは3,000~30,000である。

また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂のMwとMnの比(Mw/Mn)は、好ましくは1~5、より好ましくは1~4である。

この場合、Mwが1,000未満であると、得られる被膜の残膜率等が低下したり、パターン形状、耐熱性等が損なわれたり、また電気特性が悪化するおそれがあり、一方45,000を超えると、解像度が低下したり、パターン形状が損なわれたり、またスリットノズル方式による塗布時に乾燥異物が発生し易くなるおそれがある。

40

【0036】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、例えば、その構成成分となる不飽和単量体を、適当な溶媒中、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)等のラジカル重合開始剤の存在下で重合することにより製造することができる。

【0037】

50

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、上記のように不飽和単量体をラジカル重合した後、極性の異なる有機溶媒を2種以上用いる再沈殿法を経て精製することにより製造することができる。即ち、重合後の良溶媒中の溶液を、必要に応じて過あるいは遠心分離などによって不溶な不純物を除去したのち、大量（通常は、ポリマー溶液体積の5～10倍量）の沈殿剤（貧溶媒）中に注いで、共重合体を再沈殿させることにより精製する。その際、共重合体溶液中に残っている不純物のうち、沈殿剤に可溶性不純物は液相に残り、精製されたアルカリ可溶性樹脂から分離される。

この再沈殿法に使用される良溶媒／沈殿剤の組み合わせとしては、例えば、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート／n-ヘキサン、メチルエチルケトン／n-ヘキサン、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート／n-ヘプタン、メチルエチルケトン／n-ヘプタン等を挙げることができる。

【0038】

また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、その構成成分となる各不飽和単量体を、上記ラジカル重合開始剤、およびピラゾール-1-ジチオカルボン酸シアノ（ジメチル）メチルエステル、ピラゾール-1-ジチオカルボン酸ベンジルエステル、テトラエチルチウラムジスルフィド、ビス（ピラゾール-1-イルチオカルボニル）ジスルフィド、ビス（3-メチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル）ジスルフィド、ビス（4-メチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル）ジスルフィド、ビス（5-メチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル）ジスルフィド、ビス（3,4,5-トリメチル-ピラゾール-1-イルチオカルボニル）ジスルフィド、ビス（ピロール-1-イルチオカルボニル）ジスルフィド、ビスチオベンゾイルジスルフィド等のイニフィーターとして作用する分子量制御剤の存在下、不活性溶媒中で、反応温度を、通常、0～150、好ましくは50～120として、リビングラジカル重合することにより製造することができる。

【0039】

さらに、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、その構成成分となる各不飽和単量体を、上記ラジカル重合開始剤、及び連鎖移動剤として作用する多価チオール化合物の存在下、適当な溶媒中でラジカル重合することにより製造することができる。ここで、多価チオール化合物とは、1分子中に2個以上のチオール基を有する化合物をいい、例えば、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（3-メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（3-メルカプトプロピオネート）、ペンタエリスリトールテトラキス（チオグリコレート）、1,4-ビス（3-メルカプトブチルオキシ）ブタン、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）、1,3,5-トリス（3-メルカプトブチルオキシエチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン等を挙げることができる。

【0040】

本発明において、アルカリ可溶性樹脂は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明において、アルカリ可溶性樹脂の含有量は、（A）着色剤100重量部に対して、通常、10～1,000重量部、好ましくは20～500重量部である。この場合、アルカリ可溶性樹脂の含有量が10重量部未満では、例えば、アルカリ現像性が低下したり、未露光部の基板上あるいは遮光層上に残渣や地汚れが発生するおそれがあり、一方1,000重量部を超えると、相対的に顔料濃度が低下するため、薄膜として目的とする色濃度を達成することが困難となるおそれがある。

【0041】

-（C）多官能性単量体-

本発明における多官能性単量体は、2個以上の重合性不飽和結合を有する単量体である。

このような多官能性単量体としては、例えば、

エチレングリコール、プロピレングリコールの如きアルキレングリコールのジ（メタ）

10

20

30

40

50

アクリレート；

ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの如きポリアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート；

グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールの如き3価以上の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレートやそのジカルボン酸変性物；

ポリエステル、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、シリコーン樹脂、スピラン樹脂の如きオリゴ(メタ)アクリレート；

両末端ヒドロキシポリ-1,3-ブタジエン、両末端ヒドロキシポリイソプレン、両末端ヒドロキシポリカプロラク톤の如き両末端ヒドロキシル重合体のジ(メタ)アクリレート；

トリス〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕フォスフェートや、
イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート
等を挙げる事ができる。

【0042】

これらの多官能性単量体のうち、3価以上の多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類やそれらのジカルボン酸変性物、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートとはく酸とのモノエステル化物、ペンタエリスリトールトリメタクリレートとはく酸とのモノエステル化物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとはく酸とのモノエステル化物、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレートとはく酸とのモノエステル化物等が好ましく、特に、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートとはく酸とのモノエステル化物およびジペンタエリスリトールペンタアクリレートとはく酸とのモノエステル化物が、着色層の強度が高く、着色層の表面平滑性に優れ、かつ未露光部の基板上および遮光層上に地汚れ、膜残り等を発生し難い点で好ましい。

前記多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0043】

本発明における多官能性単量体の含有量は、(B)アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、5~500重量部、好ましくは20~300重量部である。この場合、多官能性単量体の使用量が5重量部未満では、画素の強度や表面平滑性が低下する傾向があり、一方500重量部を超えると、例えば、アルカリ現像性が低下したり、未露光部の基板上あるいは遮光層上に地汚れ、膜残り等が発生しやすくなる傾向がある。

【0044】

本発明においては、多官能性単量体の一部を、1個の重合性不飽和結合を有する単官能性単量体で置き換えることもできる。

前記単官能性単量体としては、例えば、こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕の如き2価以上の多価カルボン酸のモノ〔(メタ)アクリロイロキシル〕エステル； -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートの如き両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート；N-ビニルサクシニミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルフタルイミド、N-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル- -カプロラクタム、N-ビニルピロール、N-ビニルピロリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルイミダゾリジン、N-ビニルインドール、N-ビニルインドリン、N-ビニルベンズイミダゾール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピペリジン、N-ビニルピペラジ

10

20

30

40

50

ン、N - ビニルモルフォリン、N - ビニルフェノキサジン等のN - ビニル含窒素複素環式化合物；N - (メタ)アクリロイルモルフォリンのほか、市販品として、M - 5400、M - 5600 (商品名、東亜合成(株)製)等を挙げることができる。

これらの単官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0045】

本発明における単官能性単量体の含有割合は、多官能性単量体と単官能性単量体の合計に対して、好ましくは90重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。この場合、単官能性単量体の使用割合が90重量%を超えると、画素の強度や表面平滑性が低下する傾向がある。

10

【0046】

- (D) 光重合開始剤 -

本発明における光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の露光により、前記(C)多官能性単量体および場合により使用される単官能性単量体の重合を開始しうる活性種を発生する化合物である。

このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系化合物、ビミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O - アシルオキシム系化合物、オニウム塩系化合物、ベンゾイン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 α - ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、ジアゾ系化合物等を挙げることができる。

20

【0047】

本発明において、光重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、本発明における光重合開始剤としては、アセトフェノン系化合物、ビミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、O - アシルオキシム系化合物の群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0048】

本発明において、光重合開始剤の一般的な含有量は、(C)多官能性単量体100重量部に対して、通常、0.01~120重量部、好ましくは1~100重量部である。この場合、光重合開始剤の含有量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方120重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

30

【0049】

本発明における好ましい光重合開始剤のうち、アセトフェノン系化合物の具体例としては、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル)ブタン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシル・フェニルケトン、2,2 - ジメトキシ - 1,2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、1,2 - オクタンジオン等を挙げることができる。

これらのアセトフェノン系化合物のうち、特に、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル)ブタン - 1 - オン、1,2 - オクタンジオン等が好ましい。

40

前記アセトフェノン系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0050】

本発明において、光重合開始剤としてアセトフェノン系化合物を使用する場合の含有量は、(C)多官能性単量体100重量部に対して、通常、0.01~80重量部、好ましくは1~70重量部、さらに好ましくは1~60重量部である。この場合、アセトフェノン系化合物の含有量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれ

50

があり、一方80重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0051】

また、前記ビイミダゾール系化合物の具体例としては、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、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-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール等を挙げることができる。

10

【0052】

これらのビイミダゾール系化合物のうち、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、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-1, 2'-ビイミダゾール等が好ましく、特に、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾールが好ましい。

20

【0053】

これらのビイミダゾール系化合物は、溶剤に対する溶解性に優れ、未溶解物、析出物等の異物を生じることがなく、しかも感度が高く、少ないエネルギー量の露光により硬化反応を十分進行させるとともに、未露光部で硬化反応が生じることがないため、露光後の塗膜は、現像液に対して不溶性の硬化部分と、現像液に対して高い溶解性を有する未硬化部分とに明確に区分され、それにより、アンダーカットのない着色層パターンが所定の配列に従って配置された高精細なカラーフィルタを形成することができる。

30

前記ビイミダゾール系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0054】

本発明において、光重合開始剤としてビイミダゾール系化合物を使用する場合の含有量は、(C)多官能性単量体合計100重量部に対して、通常、0.01~40重量部、好ましくは1~30重量部、さらに好ましくは1~20重量部である。この場合、ビイミダゾール系化合物の含有量が0.01重量部未満では、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方40重量部を超えると、現像する際に、形成された着色層の基板からの脱落や着色層表面の膜あれを来しやすくなる傾向がある。

40

【0055】

本発明においては、光重合開始剤としてビイミダゾール系化合物を用いる場合、下記する水素供与体を併用することが、感度をさらに改良することができる点で好ましい。

ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビイミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味する。

本発明における水素供与体としては、下記で定義するメルカプタン系化合物、アミン系化合物等が好ましい。

【0056】

前記メルカプタン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結

50

合したメルカプト基を1個以上、好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個有する化合物(以下、「メルカプタン系水素供与体」という。)からなる。

前記アミン系化合物は、ベンゼン環あるいは複素環を母核とし、該母核に直接結合したアミノ基を1個以上、好ましくは1～3個、さらに好ましくは1～2個有する化合物(以下、「アミン系水素供与体」という。)からなる。

なお、これらの水素供与体は、メルカプト基とアミノ基とを同時に有することもできる。

【0057】

以下、水素供与体について、より具体的に説明する。

メルカプタン系水素供与体は、ベンゼン環あるいは複素環をそれぞれ1個以上有することができ、またベンゼン環と複素環との両者を有することができ、これらの環を2個以上有する場合、縮合環を形成しても形成しなくてもよい。

また、メルカプタン系水素供与体は、メルカプト基を2個以上有する場合、少なくとも1個の遊離メルカプト基が残存する限りでは、残りのメルカプト基の1個以上がアルキル、アラルキルまたはアリール基で置換されていてもよく、さらには少なくとも1個の遊離メルカプト基が残存する限りでは、2個の硫黄原子がアルキレン基等の2価の有機基を介在して結合した構造単位、あるいは2個の硫黄原子がジスルフィドの形で結合した構造単位を有することができる。

さらに、メルカプタン系水素供与体は、メルカプト基以外の箇所で、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、置換フェノキシカルボニル基、ニトリル基等によって置換されていてもよい。

【0058】

このようなメルカプタン系水素供与体の具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、2-メルカプト-2,5-ジメチルアミノピリジン等を挙げることができる。

これらのメルカプタン系水素供与体のうち、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾールが好ましく、特に2-メルカプトベンゾチアゾールが好ましい。

【0059】

また、アミン系水素供与体は、ベンゼン環あるいは複素環をそれぞれ1個以上有することができ、またベンゼン環と複素環との両者を有することができ、これらの環を2個以上有する場合、縮合環を形成しても形成しなくてもよい。

また、アミン系水素供与体は、アミノ基の1個以上がアルキル基または置換アルキル基で置換されてもよく、またアミノ基以外の箇所で、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、置換フェノキシカルボニル基、ニトリル基等によって置換されていてもよい。

【0060】

このようなアミン系水素供与体の具体例としては、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノベンゾニトリル等を挙げることができる。

これらのアミン系水素供与体のうち、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましく、特に4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましい。

なお、アミン系水素供与体は、ピイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤の場合においても、増感剤としての作用を有するものである。

【0061】

本発明において、水素供与体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ

10

20

30

40

50

るが、1種以上のメルカプタン系水素供与体と1種以上のアミン系水素供与体とを組み合わせ使用することが、形成された着色層が現像時に基板から脱落し難く、また着色層強度および感度も高い点で好ましい。

メルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との組み合わせの具体例としては、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール/4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等を挙げることができ、さらに好ましい組み合わせは、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2-メルカプトベンゾオキサゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンであり、特に好ましい組み合わせは、2-メルカプトベンゾチアゾール/4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンである。

10

メルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との組み合わせにおけるメルカプタン系水素供与体とアミン系水素供与体との重量比は、通常、1:1~1:4、好ましくは1:1~1:3である。

【0062】

本発明において、水素供与体をピイミダゾール系化合物と併用する場合の含有量は、(C)多官能性単量体合計100重量部に対して、好ましくは0.01~40重量部、さらに好ましくは1~30重量部、特に好ましくは1~20重量部である。この場合、水素供与体の含有量が0.01重量部未満であると、感度の改良効果が低下する傾向があり、一方40重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

20

【0063】

なお、アミン系水素供与体は、アセトフェノン系化合物等のピイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤と併用する場合には増感剤として機能することができる。アミン系水素供与体を増感剤として使用する場合、その含有量は、ピイミダゾール系化合物以外の光重合開始剤100重量部に対して、通常300重量部以下、好ましくは200重量部以下、さらに好ましくは100重量部以下であるが、かかる含有量が少なすぎると十分な効果が得難くなることから、含有量の下限を好ましくは2重量部、さらに好ましくは5重量部とするのが望ましい。

30

【0064】

また、前記トリアジン系化合物の具体例としては、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-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)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-エトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-プトキシフェニル)-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系化合物を挙げることができる。

40

【0065】

これらのトリアジン系化合物のうち、特に、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが好ましい。

前記トリアジン系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0066】

本発明において、光重合開始剤としてトリアジン系化合物を使用する場合の含有量は、

50

(C)多官能性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~40重量部、さらに好ましくは1~30重量部、特に好ましくは1~20重量部である。この場合、トリアジン系化合物の含有量が0.01重量部未満であると、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方40重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

【0067】

また、O-アシルオキシム系化合物としては、例えば、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-オクタン-1,2-ジオン 2-(O-ベンゾイルオキシム)、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-ノナン-1,2-ノナン-2-オキシム-O-ベンゾアート、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-ノナン-1,2-ノナン-2-オキシム-O-アセタート、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-ペンタン-1,2-ペンタン-2-オキシム-O-アセタート、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9H-カルバゾール-3-イル]-オクタン-1-オンオキシム-O-アセタート、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]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾアート、1-[9-エチル-6-(1,3,5-トリメチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾアート、1-[9-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾアート、エタノン、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]-, 1-(O-アセチルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-[2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソラニル)メトキシベンゾイル]-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)等を挙げることができる。

【0068】

これらのO-アシルオキシム系化合物のうち、特に、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-オクタン-1,2-ジオン 2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン、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]-, 1-(O-アセチルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-[2-メチル-4-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサソラニル)メトキシベンゾイル]-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)等が好ましい。

前記O-アシルオキシム系化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0069】

本発明において、光重合開始剤としてO-アシルオキシム系化合物を使用する場合の含有量は、(C)多官能性単量体100重量部に対して、好ましくは0.01~60重量部、さらに好ましくは1~50重量部、特に好ましくは1~40重量部である。この場合、O-アシルオキシム系化合物の含有量が0.01重量部未満であると、露光による硬化が不十分となり、着色層パターンが所定の配列に従って配置されたカラーフィルタを得ることが困難となるおそれがあり、一方60重量部を超えると、形成された着色層が現像時に基板から脱落しやすくなる傾向がある。

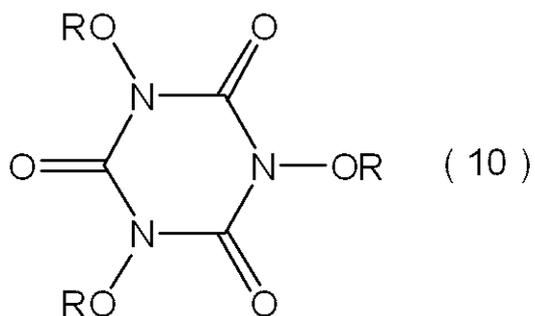
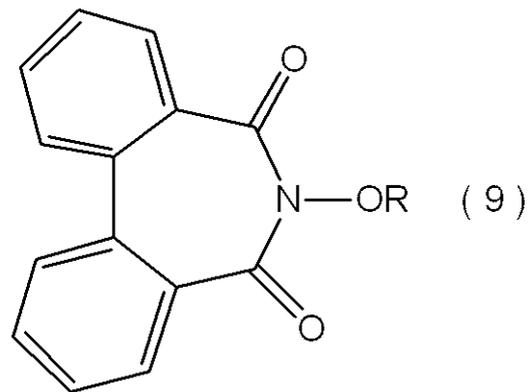
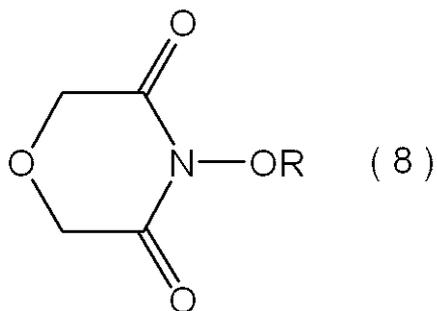
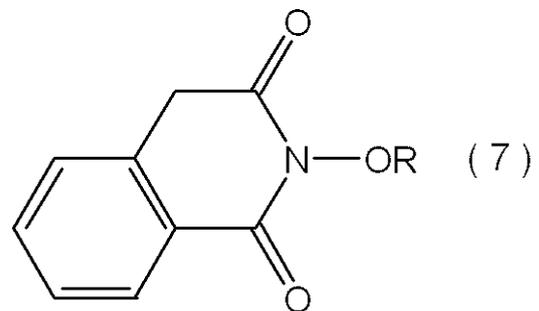
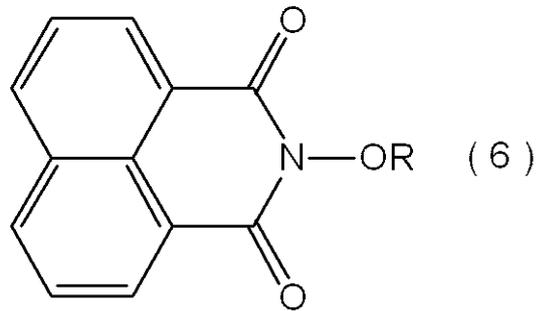
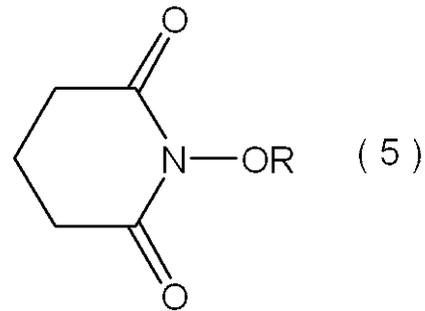
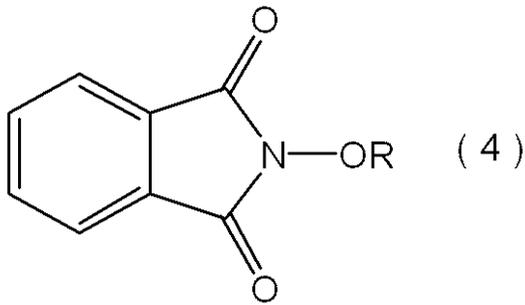
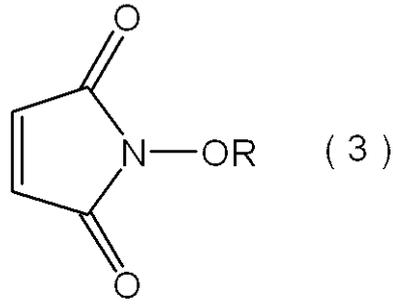
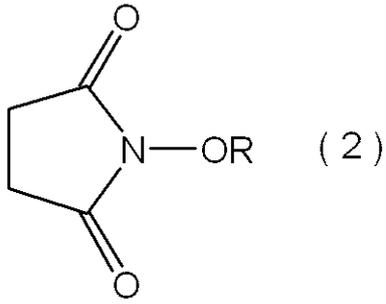
【0070】

- (E)成分 -

本発明の感放射線性樹脂組成物において(E)成分を含有せしめることにより、感放射線性樹脂組成物の放射線感度をきわめて高くすることができ、さらに水ムラの発生を防止することができる。かかる(E)成分は、上記式(1)で表される構造を有する化合物であるが、下記式(2)~(10)で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

【0071】

【化 2】



【0072】

(式中、Rは式(1)におけるRと同義である。)

【0073】

かかる化合物としては、上記式(2)で表される構造を有する化合物として例えば下記式(2-1)~(2-10)で表される化合物など、上記式(3)で表される構造を有する化合物として例えば下記式(3-1)~(3-3)で表される化合物など、上記式(4)

10

20

30

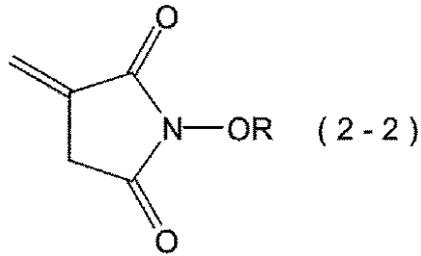
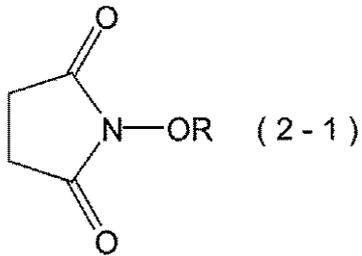
40

50

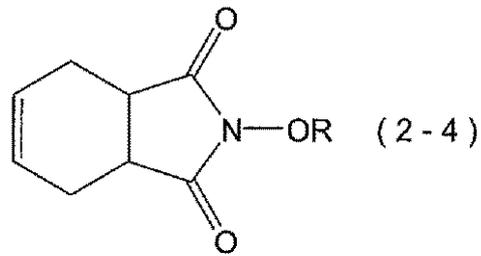
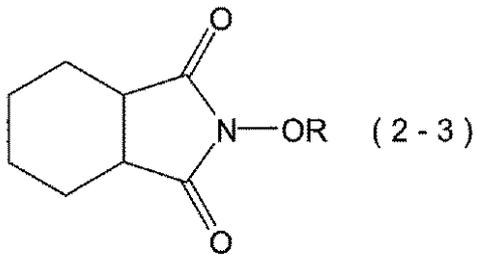
で表される構造を有する化合物として例えば下記式(4-1)~(4-7)で表される化合物など、上記式(5)で表される構造を有する化合物として例えば下記式(5-1)~(5-2)で表される化合物などを、それぞれ挙げるができる。

【0074】

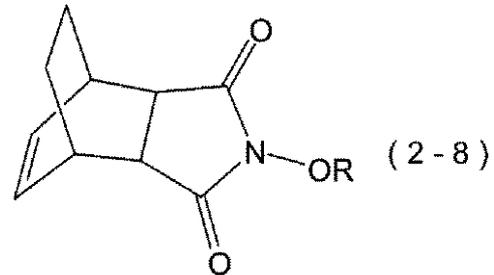
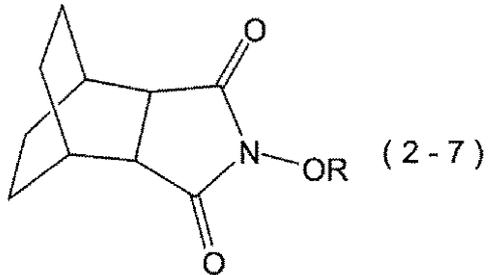
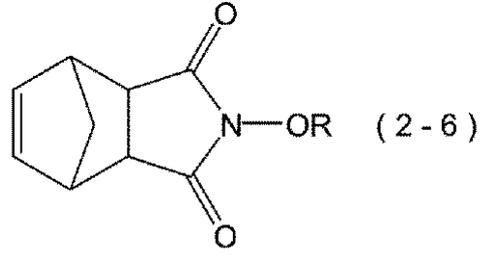
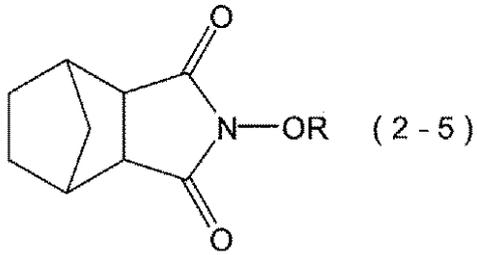
【化3】



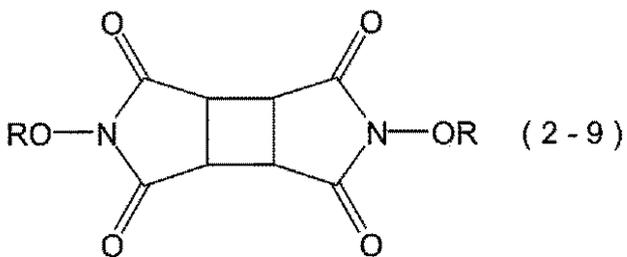
10



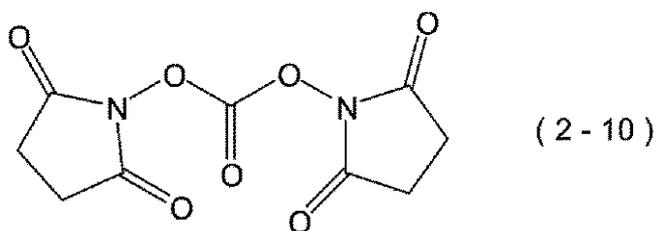
20



30

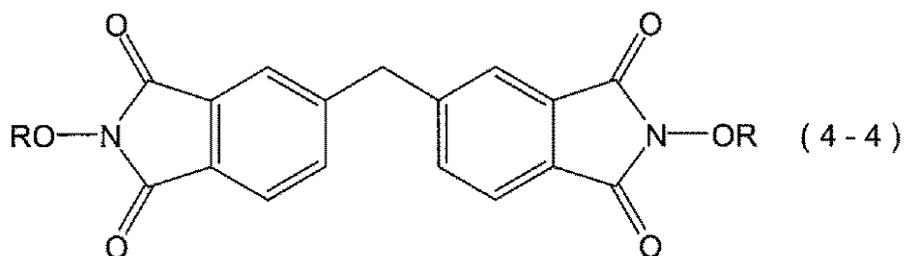
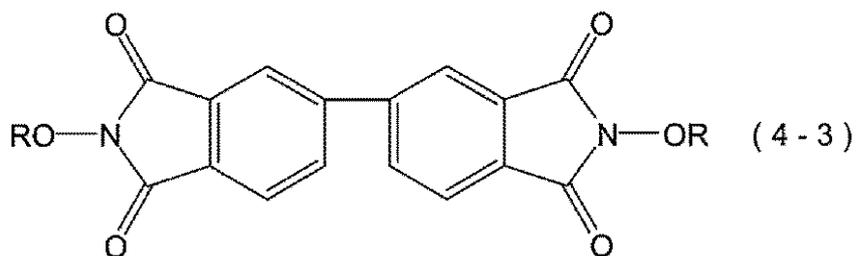
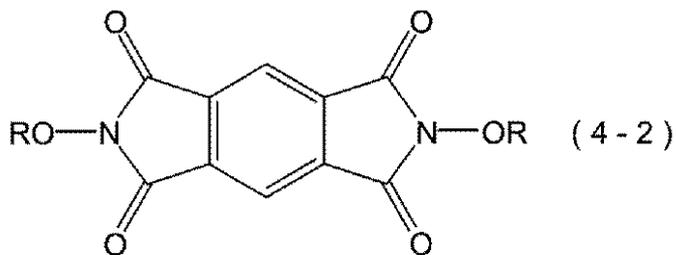
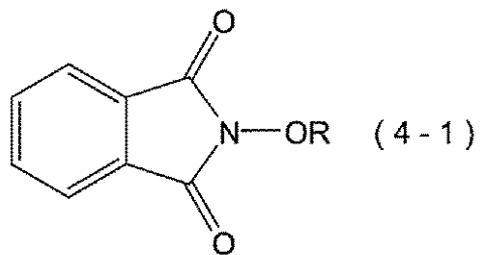
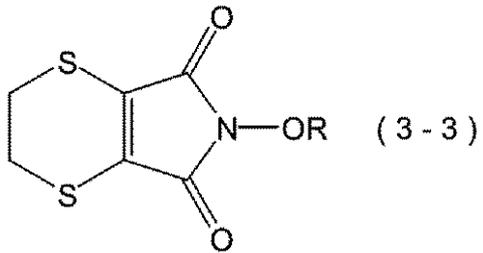
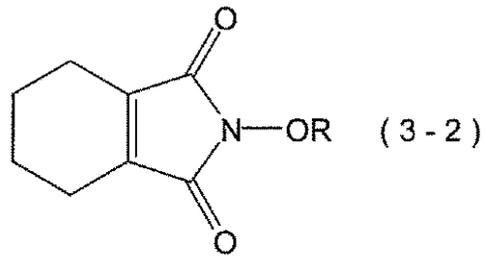
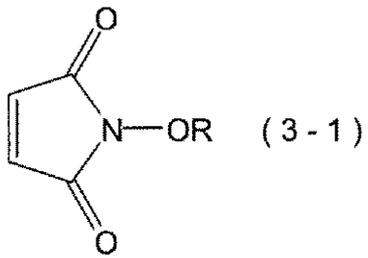


40



【0075】

【化4】



【0076】

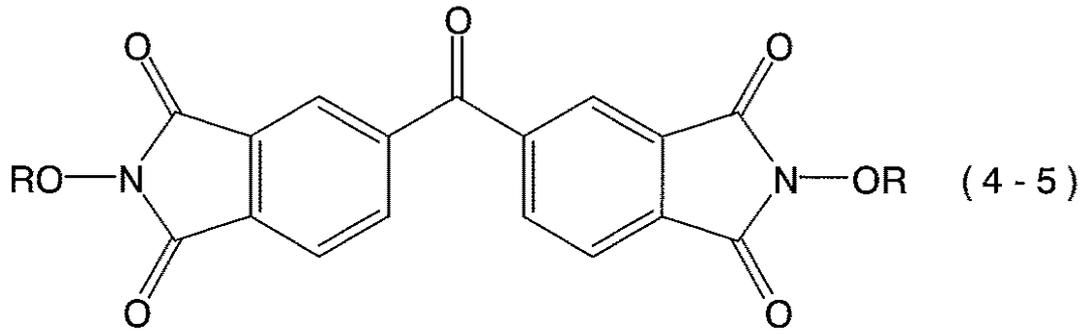
10

20

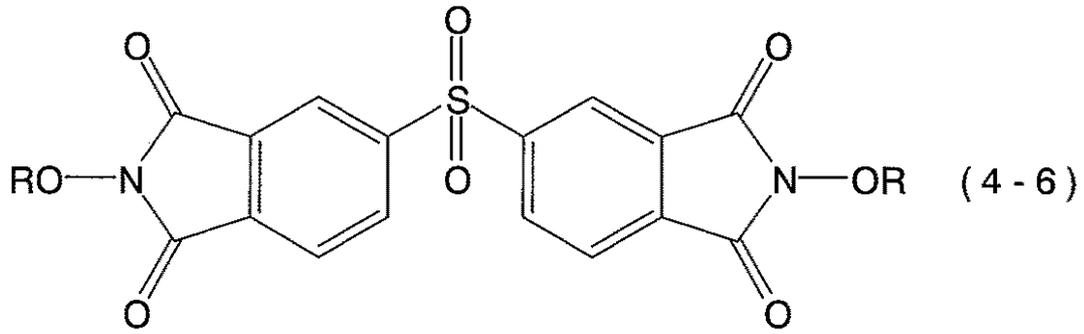
30

40

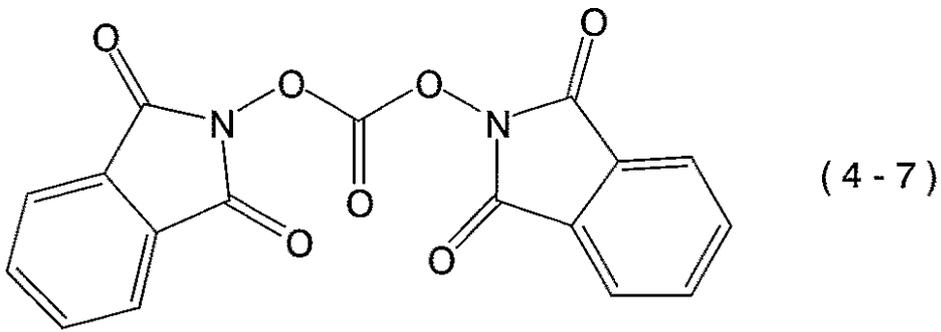
【化5】



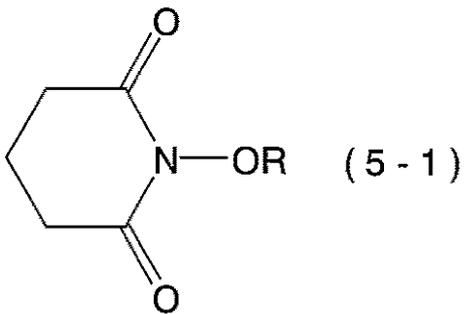
10



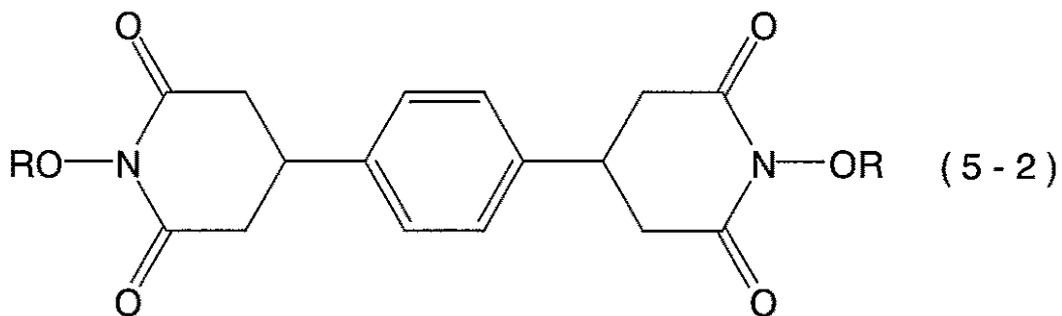
20



30

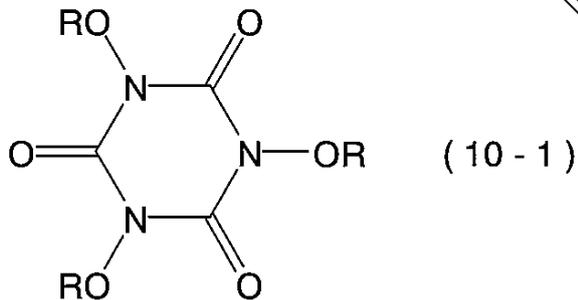
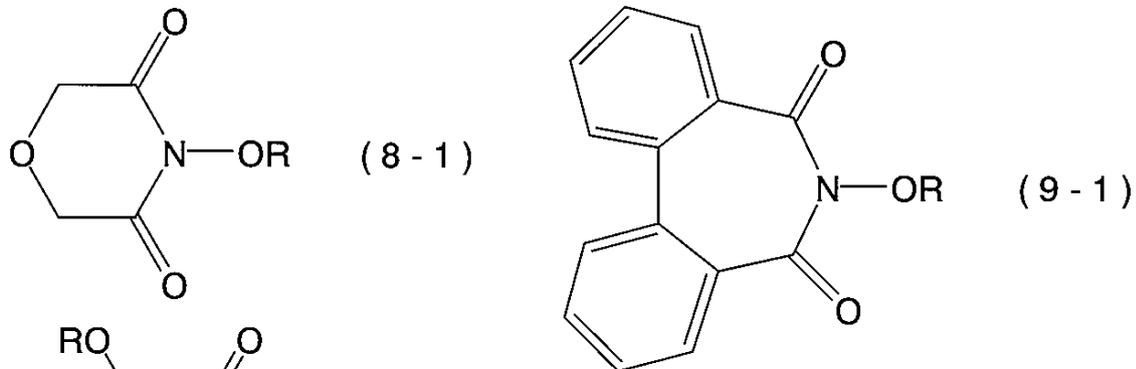
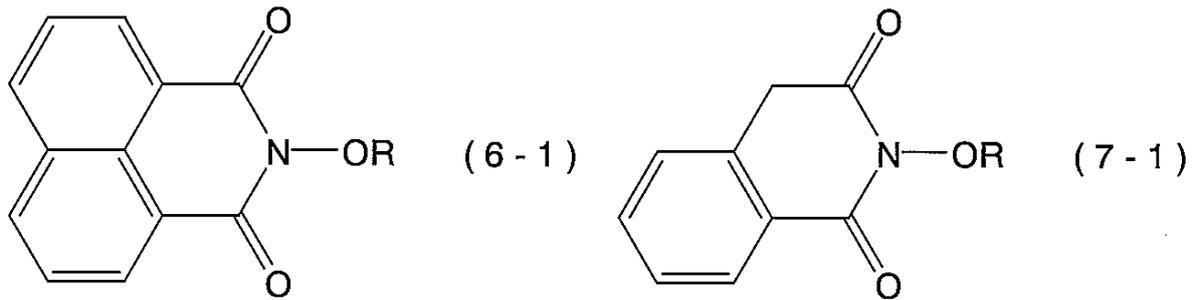


40



【0077】

【化6】



【0078】

(上記式中、Rは式(1)におけるRと同義である。)

上記式におけるRで表される炭素数3～30の第二級もしくは第三級のアルキル基としては例えばイソプロピル基、2-ブチル基、t-ブチル基、2-ペンチル基、t-ペンチル基など；

炭素数5～12の環状アルキル基としては例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基など；

炭素数7～30のアラルキル基としては例えばベンジル基、-メチルベンジル基、シナミル基など；

炭素数2～30のアシル基としては例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、ベンゾイル基、アセチルアセチル基(アセトニルカルボニル基)、シクロヘキシルカルボニル基、アクリロイル基、メトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などを、それぞれ挙げることができる。上記式におけるRとしては、水素原子、アセチル基、ベンゾイル基、アリル基、ベンジル基またはt-ブチル基が好ましい。

【0079】

本発明の感放射線性樹脂組成物に含有される(E)成分としては、上記式(2-1)、(2-5)、(2-8)、(4-1)、(6-1)または(10-1)で表される化合物が好ましく使用でき、N-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-アセトキシフタルイミド、N-ベンゾイルオキシフタルイミド、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミドまたはトリヒドロキシイミドシアヌル酸を使用することがより好ましく、特にN-ヒドロキシコハク酸イミド、N-ヒドロキシフタルイミド、N-アセトキシフタルイミド、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミドまたはトリヒドロキシイミドシアヌル酸が好ましい

。本発明の感放射線性樹脂組成物において、(E)成分は1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の感放射線性樹脂組成物における(E)成分の含有量は、(B)アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05~20重量部であり、より好ましくは0.2~10重量部である。このような割合で(E)成分を使用することにより、感放射線性樹脂組成物の放射線感度および水ムラの防止効果をより高めることができ、しかも感放射線性樹脂組成物の溶媒に対する溶解性を好適な範囲に保つことができ、好ましい。

【0080】

- 添加剤 -

本発明の感放射線性組成物は、上記(A)~(E)成分を含有するものであるが、必要に応じて他の添加剤をさらに含有することもできる。

前記他の添加剤としては、例えば、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリ(フロオロアルキルアクリレート)類等の高分子化合物；ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等の界面活性剤；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-メタクリロイ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類等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤；マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸等のアルカリ溶解性改善剤等を挙げることができる。

【0081】

溶媒

本発明の着色層形成用感放射線性組成物は、前記(A)~(E)成分を必須成分とし、必要に応じて前記添加剤成分を含有するが、通常、溶媒を配合して液状組成物として調製される。

前記溶媒としては、感放射線性組成物を構成する(A)~(E)成分や添加剤成分を分散または溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。

【0082】

このような溶媒としては、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、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；

10

【0083】

乳酸メチル、乳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-アミル、酢酸i-アミル、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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸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；

20

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミドまたはラクタム類
等を挙げることができる。

【0084】

これらの溶媒のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、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、3-メトキシブチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、乳酸エチル、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、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ぎ酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸エチル等が好ましい。

30

前記溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0085】

また、前記溶媒と共に、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カブロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶媒を併用することもできる。

40

これらの高沸点溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0086】

溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、得られる感放射線性組成物の塗布性、安定性等の観点から、当該組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、通常、5~50重量%、好ましくは10~40重量%となる量が望ましい。

【0087】

カラーフィルタの形成方法

50

次に、本発明の感放射線性組成物を用いて、本発明のカラーフィルタを形成する方法について説明する。

カラーフィルタを形成する方法は、通常、少なくとも下記(1)～(4)の工程を含んでいる。

(1) 基板上に本発明の感放射線性組成物の塗膜を形成する工程。

(2) 前記塗膜の少なくとも一部に露光する工程。

(3) 露光後の塗膜を現像する工程。

(4) 現像後の塗膜をポストバークする工程。

以下、これらの工程について順次説明する。

【0088】

- (1) 工程 -

まず、基板の表面上に、必要に応じて、画素を形成する部分を区画するように遮光層(ブラックマトリックス)を形成して、この基板上に、例えば、赤色の(A)着色剤を含有する本発明の感放射線性組成物を、通常、液状組成物として塗布したのち、プレバークして溶媒を蒸発除去することにより、塗膜を形成する。

この工程で使用される基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホンのほか、環状オレフィンの開環重合体やその水素添加物等を挙げることができる。

また、これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

液状組成物を基板に塗布する際には、回転塗布法、流延塗布法、ロール塗布法、スリットダイコーターを用いる塗布法等の適宜の塗布法を採用することができるが、回転塗布法、スリットダイコーターを用いる塗布法が好ましい。

プレバークの条件は、通常、70～110℃で2～4分程度である。なお、本発明の感放射線性組成物によれば、プレバーク工程を省いても画素及びブラックマトリックスを形成することができる。

塗布厚さは、溶媒除去後の膜厚として、通常、1.0～10μm、好ましくは1.0～6.0μm、特に好ましくは1.0～4.0μmである。

【0089】

- (2) 工程 -

その後、形成された塗膜の少なくとも一部に露光する。この場合、塗膜の一部に露光する際には、通常、所定のパターンを有するフォトマスクを介して露光する。

露光に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を使用することができるが、波長が190～450nmの範囲にある放射線が好ましい。

放射線の露光量は、通常、10～10,000J/m²である。本発明の感放射線性組成物によれば、400J/m²以下の露光量でも水ムラのない画素を形成することができる。

【0090】

- (3) 工程 -

その後、現像液、好ましくはアルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去する。

前記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、1,8-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシクロ-[4.3.0]-5-ノネン等の水溶液が好ましい。

前記アルカリ現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。本発明の感放射線性組成物によれば、水洗後、画素上に水ムラが発生しない画素を形成すること

10

20

30

40

50

ができる。

現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。

現像条件は、常温で10～300秒程度が好ましい。

【0091】

-（4）工程-

その後、現像後の塗膜をポストベークすることにより、感放射線性組成物の硬化物からなる赤色の画素パターンが所定の配列で配置された基板を得ることができる。

ポストベークの条件は、180～230 で20～40分程度が好ましい。

このようにして形成された画素の膜厚は、通常、0.5～5.0 μm、好ましくは1.0～3.0 μmである。

【0092】

また、緑色の（A）着色剤を含有する緑色感放射線性組成物を用いて、前記（1）～（4）工程を繰り返すことにより、緑色の画素パターンを同一基板上に形成し、さらに青色の（A）着色剤を含有する青色感放射線性組成物を用いて、前記（1）～（4）工程を繰り返すことにより、青色の画素パターンを同一基板上に形成することによって、赤色、緑色および青色の三原色の画素パターンが所定の配列で配置された画素アレイを基板上に形成することができる。但し、各色の画素パターンの形成順は任意に選択することができる。

。 黒色の（A）着色剤を含有する緑色感放射線性組成物を用いて、前記（1）～（4）工程を行うことにより、ブラックマトリックスを形成することができる。

【0093】

カラーフィルタ

本発明のカラーフィルタは、本発明の感放射線性組成物から上記のように形成された画素および/またはブラックマトリックスを有するものである。

【0094】

カラー液晶表示素子

本発明のカラー液晶表示素子は、本発明のカラーフィルタを具備するものである。

また、本発明のカラー液晶表示素子の1つの形態として、本発明の着色層形成用感放射線性組成物を用いて、薄膜トランジスタ基板アレイ上に、前述したようにして画素および/またはブラックマトリックスを形成することにより、特に優れた特性を有するカラー液晶表示素子を作製することができる。

【発明の効果】

【0095】

本発明の感放射線性組成物によれば、低露光量であっても水ムラを生じず、しかも現像時に欠けや剥がれを生じることなく、高品質な画素を形成することができる。

したがって、本発明の感放射線性組成物は、電子工業分野におけるカラー液晶表示素子用カラーフィルタを始めとする各種のカラーフィルタの製造に極めて好適に使用することができる。

【実施例】

【0096】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

顔料分散液の調製

調製例1

（A）着色剤としてC.I.ピグメントグリーン36を9重量部、C.I.ピグメントイエロー150を6重量部、分散剤としてソルスパース35100（ルーブリゾール社製）を5重量部（固形分換算）、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを固形分濃度が20%となるようういて、ビーズミルにより12時間混合・分散して、顔料分散液（M-1）を調製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 7 】

調製例 2

(A) 着色剤として C . I . ピグメントグリーン 5 8 (大日本インキ化学工業株式会社製) を 9 重量部、C . I . ピグメントイエロー 1 5 0 を 6 重量部、分散剤として P B 8 8 0 (味の素ファインテクノ株式会社製) を 5 重量部 (固形分換算)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを固形分濃度が 2 0 % となるよう用いて、ビーズミルにより 1 2 時間混合・分散して、顔料分散液 (M - 2) を調製した。

【 0 0 9 8 】

調製例 3

(A) 着色剤として C . I . ピグメントレッド 2 5 4 (チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名 B K - C F) を 1 5 重量部、分散剤としてソルスパー S 7 6 5 0 0 (ループリゾール社製) を 5 重量部 (固形分換算)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを固形分濃度が 2 0 % となるよう用いて、ビーズミルにより 1 2 時間混合・分散して、顔料分散液 (M - 3) を調製した。

10

【 0 0 9 9 】

調製例 4

(A) 着色剤としてカーボンブラックを 1 8 重量部、分散剤として E F K A 4 0 4 6 (チバスペシャリティケミカルズ社製) を 2 重量部 (固形分換算)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを固形分が 2 0 % となるように用いて、ビーズミルにより 1 2 時間混合・分散して、顔料分散液 (M - 4) を調製した。

20

【 0 1 0 0 】

(B) アルカリ可溶性樹脂の合成

合成例 1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル 3 重量部およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 2 0 0 重量部を仕込み、引き続きメタクリル酸 1 5 重量部、N - フェニルマレイミド 2 0 重量部、ベンジルメタクリレート 5 5 重量部、スチレン 1 0 重量部および分子量調節剤として 2, 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン (日本油脂 (株) 製、商品名: ノフマー M S D) 5 重量部を仕込んで、窒素置換した。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を 8 0 °C に上昇させ、この温度を 5 時間保持して重合することにより、樹脂溶液 (固形分濃度 = 3 3 . 3 重量%) を得た。得られた樹脂は、Mw = 1 2 , 0 0 0、Mn = 5 , 5 0 0 であった。この樹脂溶液を「樹脂溶液 (B - 1)」とする。

30

【 0 1 0 1 】

実施例 1

(A) 着色剤として顔料分散液 (M - 1) 1 0 0 重量部、(B) アルカリ可溶性樹脂として樹脂溶液 (B - 1) 1 0 重量部 (固形分換算)、(C) 多官能性単量体としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (商品名 M - 4 0 2、東亜合成株式会社製) 1 0 重量部、(D) 光重合開始剤として 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 (商品名 イルガキュア 3 6 9、チバ・スペシャリティケミカルズ社製) 3 重量部、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 1 重量部および (E) 成分として N - ヒドロキシフタルイミド 1 重量部、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを混合して、固形分濃度 2 5 % の液状組成物 (S - 1) を調製した。

40

液状組成物 (S - 1) について、下記の手順にしたがって評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

【 0 1 0 2 】

現像耐性の評価

液状組成物 (S - 1) を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止する SiO₂ 膜が形成されたソーダガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、9 0 °C のホットプレートで 4 分間プレベークを行って、プレベーク後の膜厚が 2 . 5 μm となる 5 枚の塗膜を

50

形成した。次いで、これらの基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、塗膜に365nm、405nmおよび436nmの各波長を含む放射線を100、200、300、500、800J/m²の露光量で露光した。その後、これらの基板に対して23の0.04重量%水酸化カリウム水溶液からなる現像液を現像圧1kgf/cm²(ノズル径1mm)で80秒間吐出することにより、シャワー現像を行ったのち、さらに220で30分間ポストバークを行って、基板上に200×200μmのドットパターンを形成した。

その結果、ドットパターンの現像前後での膜厚比(現像後の膜厚×100/現像前の膜厚)が95%以上である場合を○、現像前後での膜厚比が95%未満であるか、あるいはドットパターンの一部に欠けが認められる場合を△、現像後にパターンが全て基板から剥がれる場合を×、として評価した。

10

【0103】

水ムラの評価

液状組成物(S-1)を、ガラス基板の表面上に、スピコートを用いて塗布したのち、90のホットプレートで4分間プレバークを行って、膜厚1.3μmの塗膜を形成した。次いで、この基板を室温に冷却したのち、基板上の塗膜に、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介して、400J/m²の露光量で露光した。その後、基板上の塗膜に、23の0.04重量%水酸化カリウム水溶液を1.5kgf/cm²の現像圧(ノズル径1mm)で、未露光部の塗膜が完全に剥離しさらに5秒経過するまで吐出することによりシャワー現像を行った。次いで、超純水を1.5kgf/cm²のリンス圧(ノズル径1mm)で60秒間吐出することによりリンス処理を行って、200×200μmのドットパターンを形成した。

20

エアブローによりドットパターンが形成された基板表面上の水分を除去した後、光学顕微鏡を用いて、20個のドットパターンを観察した。20個のパターンのうち10個以上のパターンに水ムラが観察される場合を×、1~9個のパターンに水ムラが観察される場合を△、水ムラが全く観察されない場合を○として評価した。

【0104】

実施例2~9および比較例1~5

実施例1において、表1に示すように各成分の種類および含有量を変更した以外は実施例1と同様にして、液状組成物(S-2)~(S-14)を調製した。

30

次いで、液状組成物(S-1)に代えてそれぞれ液状組成物(S-2)~(S-14)を用いた以外は、実施例1と同様にして各種評価を行った。結果を表2に示す。

【0105】

表 1 において、各成分は下記のとおりである。

C - 1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (商品名 M - 4 0 2、東亜合成株式会社製)

C - 2 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとはく酸とのモノエステル化物、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートならびにジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物 (商品名 T O - 1 3 8 2、東亜合成株式会社製)

D - 1 : 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 (商品名 イルガキュア 3 6 9、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

D - 2 : 2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルフォリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン (商品名 イルガキュア 3 7 9、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

D - 3 : 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン (商品名 イルガキュア 9 0 7、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

D - 4 : エタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム) (商品名 I R G A C U R E O X 0 2、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

D - 5 : 2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 5 , 4 ' , 5 ' - テトラフェニル - 1 , 2 ' - ビイミダゾール

D - 6 : 2 - メルカプトベンゾチアゾール

D - 7 : 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

D - 8 : 2 , 4 - ジエチルチオキサントン

E - 1 : N - ヒドロキシフタルイミド

E - 2 : N - ヒドロキシコハク酸イミド

E - 3 : N - ヒドロキシ - 1 , 8 - ナフタルイミド

E - 4 : N - アセトキシフタルイミド

E - 5 : トリヒドロキシイミノシアヌル酸

【 0 1 0 7 】

【 表 2 】

| | 液状組成物 | 現像耐性 | | | | | 水ムラ |
|-------|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----|
| | | 100J/m ² | 200J/m ² | 300J/m ² | 500J/m ² | 800J/m ² | |
| 実施例 1 | S-1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 | S-2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 3 | S-3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 | S-4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 5 | S-5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 6 | S-6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 7 | S-7 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 8 | S-8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 9 | S-9 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 1 | S-10 | × | × | △ | ○ | ○ | × |
| 比較例 2 | S-11 | × | × | △ | ○ | ○ | × |
| 比較例 3 | S-12 | × | × | △ | △ | ○ | × |
| 比較例 4 | S-13 | × | × | △ | ○ | ○ | × |
| 比較例 5 | S-14 | × | × | × | △ | ○ | × |

フロントページの続き

- (72)発明者 森下 聡
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 浜口 仁
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2006-030550(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | |
|------|--------|
| G03F | 7/031 |
| G02B | 5/20 |
| G02F | 1/1335 |
| G03F | 7/004 |