

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-145604
(P2012-145604A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H048
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 101	2H125
G02B 5/22 (2006.01)	G02B 5/22	2H191
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	3K107
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 E	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 44 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-1435 (P2011-1435)
(22) 出願日 平成23年1月6日 (2011.1.6)

(71) 出願人 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 佐竹 亮
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(72) 発明者 岡部 孝太郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
最終頁に続く

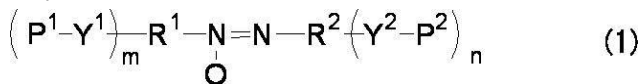
(54) 【発明の名称】 着色感光性組成物、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、液晶表示装置、及び有機EL表示装置

(57) 【要約】

【課題】 良好なパターン形成性を維持したまま、優れた耐光性および耐熱性が得られる着色感光性組成物を提供する。

【解決手段】 (A) フタロシアニン骨格を有する色材、(B) 溶剤、(C) 重合性モノマー、(D) バインダー樹脂、(E) 光重合開始剤、及び(F) 下記一般式(1)で表される化合物、を含有する着色感光性組成物。一般式(1)において、R¹、及びR²は各々独立に、2~4個の連結基を表し、Y¹、及びY²は各々独立に、2個の連結基を表す。P¹、及びP²は各々独立に、重合性基を表す。m、及びnは、各々独立に1以上3以下の整数を表す。

【化1】



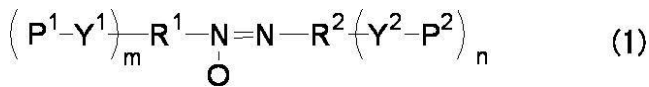
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) フタロシアニン骨格を有する色材、(B) 溶剤、(C) 重合性モノマー、(D) バインダー樹脂、(E) 光重合開始剤、及び(F) 下記一般式(1)で表される化合物、を含有する着色感光性組成物。

【化 1】



〔一般式(1)において、R¹、及びR²は各々独立に、2～4価の連結基を表し、Y¹、及びY²は各々独立に、単結合、酸素原子、エステル基、炭素数2以上30以下のアルキレン基、炭素数6以上30以下の2価の芳香族基、ポリエチレングリコール基、又はこれらを複数種組み合わせる2価の連結基を表す。P¹、及びP²は各々独立に、重合性基を表す。m、及びnは、各々独立に1以上3以下の整数を表す。〕

10

【請求項 2】

前記(F)一般式(1)で表される化合物の含有量が、組成物の全固形分に対して0.1質量%以上5.0質量%以下である請求項1に記載の着色感光性組成物。

【請求項 3】

前記一般式(1)においてP¹およびP²で表される重合性基の少なくとも一方が、アクリロイル基及びメタクリロイル基から選択される重合性基である請求項1または請求項2に記載の着色感光性組成物。

20

【請求項 4】

前記(A)フタロシアニン骨格を有する色材が、分子内に金属を含有する色材を含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

【請求項 5】

前記(A)フタロシアニン骨格を有する色材が、緑色顔料を含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

【請求項 6】

前記(A)フタロシアニン骨格を有する色材が、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36、またはC.I.ピグメントグリーン58を含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

30

【請求項 7】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の着色感光性組成物を基板上に付与して着色層を形成する工程と、

前記着色層をパターン状に露光した後、未硬化部を現像液で現像除去して着色パターンを形成する工程と、

を含むカラーフィルタの製造方法。

【請求項 8】

請求項7に記載の製造方法により製造されたカラーフィルタ。

【請求項 9】

請求項8に記載のカラーフィルタを具備してなる液晶表示装置。

40

【請求項 10】

請求項8に記載のカラーフィルタを具備してなる有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色感光性組成物に関し、該着色感光性組成物を用いてなるカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、並びに該カラーフィルタを具備する液晶表示装置、及び有機EL表示装置に関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

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

近年、液晶表示装置、有機EL表示装置の大型化が、パーソナルコンピュータの表示モニター、テレビ等の用途で進み、これらの表示装置では、RGB色再現が重視されている。そのためカラーフィルタの色材には、従来の輝度向上に加え、より高度な画質、すなわち、コントラスト、色純度の向上が求められている。

【 0 0 0 3 】

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

その中の緑色着色パターンには、色調および堅牢性の観点から、一般に塩素化銅フタロシアニン顔料(C. I. PIGMENT Green 7)や塩素化臭素化銅フタロシアニン顔料(C. I. PIGMENT Green 36)等の緑色顔料が使用されている。近年、顔料の彩度(色純度および色濃度)を挙げる目的で、中心金属が銅でなく、アルミニウム、チタン、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、鉛等のポリハロゲン化金属フタロシアニン顔料が検討されてきており、特に彩度が高いポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料(C. I. PIGMENT Green 58等)について種々の顔料が提案されている。例えば、Br、Clの置換度(例えば、特許文献1、2参照。)や、ベタイン型界面活性剤を用いた顔料処理法、種々の結晶形等の詳細な研究が進み、X線回折スペクトルにおいて、Cu-K線に対するブラッグ角($2 \pm 0.2^\circ$)が 26.4° や 25.5° に最大回折ピークを有するポリハロゲン化銅フタロシアニンが、高彩度(色純度および色濃度)であり、かつ経時安定性に優れ、有用であることが報告されている(例えば、特許文献3参照。)。また、これらの顔料を用いて、透明性が高く、色純度の高いカラーフィルタが得られることが提案されている。

【 0 0 0 4 】

一方、カラーフィルタはバックライトの光や照射熱で褪色・変色しないために各種信頼性を備えることが必要である。信頼性向上のため、色材自体の改良を行った着色感光性組成物(例えば、特許文献4~6参照。)や、消光剤や光安定剤といった化合物を添加した着色感光性組成物が報告されてきた(例えば、特許文献7、8参照。)。そして、加工プロセスにおける消光剤や光安定剤のロスを軽減するため、信頼性向上の機能を有する重合性モノマーや重合体も報告されている(例えば、特許文献9、10参照。)

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 3 - 1 6 1 8 2 3 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 4 5 9 2 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 2 4 7 4 3 号 公 報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 8 - 1 3 8 0 3 7 号 公 報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 9 - 1 4 9 7 7 9 号 公 報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 9 - 2 1 5 3 8 0 号 公 報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 0 - 2 1 4 5 8 0 号 公 報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 0 4 - 1 3 9 0 5 0 号 公 報

【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 4 - 1 5 5 8 1 2 号 公 報

【 特許文献 1 0 】 特開 2 0 1 0 - 5 4 8 0 8 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

一般的に染料は顔料に比較すると耐熱・耐光性が劣るため、染料に関しては特に活発に信頼性の改良が重ねられてきている。しかし、顔料であっても輝度向上のために微細化すると信頼性は悪化することが知られており、上記のような顔料について、透明性が高く、色純度の高い特性を維持したまま信頼性を向上する必要があった。

【 0 0 0 7 】

本発明は上記した問題に鑑みてなされたものであり、本発明の課題とするところは、良好なパターン形成性を維持したまま、優れた耐光性および耐熱性が得られる着色感光性組成物を提供することである。また、前記着色感光性組成物を用いて、色特性の良好なカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、並びに該カラーフィルタを具備する液晶表示装置、及び有機EL表示装置を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

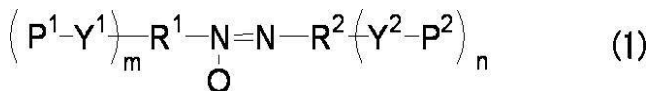
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下記的手段により、上記課題が著しく改善されることを見出し本発明に到達した。

< 1 > (A) フタロシアニン骨格を有する色材、(B) 溶剤、(C) 重合性モノマー、(D) バインダー樹脂、(E) 光重合開始剤、及び(F) 下記一般式(1)で表される化合物、を含有する着色感光性組成物。

【 0 0 0 9 】

【化1】

20



【 0 0 1 0 】

〔一般式(1)において、R¹、及びR²は各々独立に、2～4価の連結基を表し、Y¹、及びY²は各々独立に、単結合、酸素原子、エステル基、炭素数2以上30以下のアルキレン基、炭素数6以上30以下の2価の芳香族基、ポリエチレングリコール基、又はこれらを複数種組み合わせる2価の連結基を表す。P¹、及びP²は各々独立に、重合性基を表す。m、及びnは、各々独立に1以上3以下の整数を表す。〕

【 0 0 1 1 】

30

< 2 > 前記(F)一般式(1)で表される化合物の含有量が、組成物の全固形分に対して0.1質量%以上5.0質量%以下である< 1 >に記載の着色感光性組成物。

【 0 0 1 2 】

< 3 > 前記一般式(1)においてP¹およびP²で表される重合性基の少なくとも一方が、アクリロイル基及びメタクリロイル基から選択される重合性基である< 1 >または< 2 >に記載の着色感光性組成物。

【 0 0 1 3 】

< 4 > 前記(A)フタロシアニン骨格を有する色材が、分子内に金属を含有する色材を含む< 1 >～< 3 >のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

【 0 0 1 4 】

40

< 5 > 前記(A)フタロシアニン骨格を有する色材が、緑色顔料を含む< 1 >～< 4 >のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

【 0 0 1 5 】

< 6 > 前記(A)フタロシアニン骨格を有する色材が、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36、またはC.I.ピグメントグリーン58を含む< 1 >～< 5 >のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

【 0 0 1 6 】

< 7 > < 1 >～< 6 >のいずれか1項に記載の着色感光性組成物を基板上に付与して着色層を形成する工程と、前記着色層をパターン状に露光した後、未硬化部を現像液で現像除去して着色パターンを形成する工程と、を含むカラーフィルタの製造方法。

50

【 0 0 1 7 】

< 8 > < 7 > に記載の製造方法により製造されたカラーフィルタ。

< 9 > < 8 > に記載のカラーフィルタを具備してなる液晶表示装置。

< 1 0 > < 8 > に記載のカラーフィルタを具備してなる有機 E L 表示装置。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、良好なパターン形成性を維持したまま、優れた耐光性および耐熱性が得られる着色感光性組成物を提供することができる。また、前記着色感光性組成物を用いて、色特性の良好なカラーフィルタの製造方法、カラーフィルタ、並びに該カラーフィルタを具備する液晶表示装置、及び有機 E L 表示装置を提供することができる。

10

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

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

【 0 0 2 0 】

< 着色感光性組成物 >

本発明の着色感光性組成物は少なくとも、(A) フタロシアニン骨格を有する色材、(B) 溶剤、(C) 重合性モノマー、(D) バインダー樹脂、(E) 光重合開始剤、(F) 一般式 (1) で表される化合物を含有することを特徴とする。

以下、本発明の着色感光性組成物に含有される各成分について記述する。

20

【 0 0 2 1 】

< (A) フタロシアニン骨格を有する色材 >

本発明の着色感光性組成物では、色材としてフタロシアニン骨格を有する色材を用いるため、色純度やコントラストの高いカラーフィルタが得られる。

フタロシアニン骨格を有する色材は、フタロシアニン環中に 1 6 個の水素原子を有しているため、これらの水素原子を、最大 1 6 個まで臭素原子及び / 又は塩素原子で置換することができる。これらハロゲン原子は、全て同一であっても、それぞれ異なっている場合もよい。

【 0 0 2 2 】

ハロゲン原子の置換数としては、8 以上 1 6 以下であることが好ましく、より好ましくは、1 0 以上 1 6 以下の範囲である。

30

【 0 0 2 3 】

本発明におけるフタロシアニン骨格を有する色材として、フタロシアニン骨格を有する緑色顔料は、8 個以上の臭素原子で置換されることによって、黄味を帯びた明度の高い緑色を呈し、カラーフィルタの緑色画素部パターンへの使用に適するようになる。特に、臭素原子の置換数が 1 0 ~ 1 6 個であるものはより明度が高いため、本発明に好適に使用される。

また、本発明ではフタロシアニン骨格を有する色材として、フタロシアニン骨格を有する青色顔料も好ましい態様である。

【 0 0 2 4 】

40

本発明では、特に輝度が高い色を得る観点から、分子内に金属を含有するフタロシアニン顔料を用いることが望ましい。

金属としては、色材の安定性を保持できるものであれば特に限定されないが、銅、アルミニウム、チタン、コバルト、ニッケル、亜鉛、錫、鉛等が好ましく、さらに彩度の観点から、亜鉛を含有するものが好ましい。

【 0 0 2 5 】

フタロシアニン顔料は、例えば、クロルスルホン酸法、ハロゲン化フタロニトリル法、熔融法等の様な公知の製造方法で製造できる。より具体的な製造方法については、特開 2 0 0 8 - 1 9 3 8 3 号公報、特開 2 0 0 7 - 3 2 0 9 8 6 号公報、特開 2 0 0 4 - 7 0 3 4 2 号公報等に詳細に記載されている。

50

これらの中で、製造工程が簡単な特開2004-70342号公報に開示のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が、コストの観点で好ましい。また、安定性の点では、他の添加剤や、後工程の組み方にもよるが、特開2008-19383号公報に開示の結晶変換したハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が好ましい。また特に、分散性の向上には、特開2007-320986号公報に開示の樹脂被覆したハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が好ましい態様である。

【0026】

本発明のフタロシアニン骨格を有する色材として、緑色顔料としては、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などが挙げられ、また、青色顔料としてはC.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：1、ピグメントブルー15：2、ピグメントブルー15：3、ピグメントブルー15：6などが挙げられる。フタロシアニン骨格を有する色材は2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、フタロシアニン骨格を有する色材が、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36、またはC.I.ピグメントグリーン58を含むことが好ましい。

【0027】

本発明のフタロシアニン顔料の平均一次粒子径は、10nm～100nmの範囲が好ましく、10nm～70nmの範囲がより好ましい。この範囲の平均一次粒子径のフタロシアニン系顔料を用いることにより、分散性安定性や着色力に優れ、かつ、輝度が高く、コントラストの高いカラーフィルタ用着色感光性組成物を得ることができる。

【0028】

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

【0029】

本発明のフタロシアニン顔料の一次粒子は、更に縦横のアスペクト比が1～3の範囲であると、各用途分野において粘度特性が向上し、流動性がより高くなる。アスペクト比を求めるには、前記した様な、一次粒子の平均粒子径を求める場合と同様に、透過型電子顕微鏡または走査型電子顕微鏡で視野内の粒子を撮影する。そして、二次元画像上の、凝集体を構成する一次粒子の100個につき長い方の径（長径）と、短い方の径（短径）の平均値を求め、これらの値を用いて算出する。

【0030】

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

【0031】

このソルベントソルトミリングとは、フタロシアニン顔料と、無機塩と、有機溶剤とを混練摩砕することを意味する。粒子径の大きいフタロシアニン系顔料は乾式摩砕してからソルベントソルトミリングを行ってもよい。具体的には、フタロシアニン顔料と、無機塩と、それを溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練摩砕を行う。この際の混練機としては、例えばニーダーやミックスマラー等が使用できる。

【0032】

上記無機塩としては、水溶性無機塩が好適に使用でき、例えば塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等の無機塩を用いることが好ましい。また、平均粒子径0.5～50μmの無機塩を用いることがより好ましい。このような無機塩は、通常は無機塩を微粉砕することにより容易に得られる。

【0033】

10

20

30

40

50

平均一次粒子径が10nm～100nmの範囲であるフタロシアニン顔料を得るに当たっては、ソルベントソルトミリングにおけるフタロシアニン顔料の使用量に対する無機塩使用量の比率を高くするのが好ましい。即ち当該無機塩の使用量は、質量換算でフタロシアニン顔料1部に対して5～20部とするのが好ましく、7～15部とするのがより好ましい。

【0034】

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

10

【0035】

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

20

【0036】

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

【0037】

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

【0038】

洗浄としては、水洗、湯洗のいずれも採用できる。洗浄回数は、1～5回の範囲で繰り返すこともできる。水溶性無機塩及び水溶性有機溶剤を用いた前記混合物の場合は、水洗することで容易に有機溶剤と無機塩を除去することができる。

30

【0039】

上記した濾別、洗浄後の乾燥としては、例えば、乾燥機に設置した加熱源による80～120の加熱等により、顔料の脱水及び/又は脱溶剤をする回分式あるいは連続式の乾燥等が挙げられ、乾燥機としては一般に箱型乾燥機、バンド乾燥機、スプレードライアー等がある。また、乾燥後の粉碎は、比表面積を大きくしたり、一次粒子の平均粒子径を小さくしたりするための操作ではなく、例えば箱型乾燥機、バンド乾燥機を用いた乾燥の場合の様に顔料がランプ状等となった際に顔料を解して粉体化するために行うものであり、例えば、乳鉢、ハンマーミル、ディスクミル、ピンミル、ジェットミル等による粉碎等が挙げられる。

40

【0040】

本発明の(A)フタロシアニン骨格を有する色剤は、例えば上述の方法によって得ることができるが、一般に流通する顔料あるいは顔料分散液を用いることも可能である。

【0041】

このようにして得られた(A)フタロシアニン骨格を有する色剤は、一次粒子の凝集力が弱く、より解れやすい性質を持つため、カバーリングパワーが大きくなり、高コントラストの着色皮膜の作製が容易になる。

【0042】

50

本発明において、これらのフタロシアニン顔料は、単独で使用してもよいが、複数種を併用してもよい。また併用する場合には、臭素化率乃至は塩素化率の異なる他のハロゲン化フタロシアニン顔料や、中心金属が互いに異なる臭素化フタロシアニンなどと混合して用いることができる。臭素化率及び塩素化率を変えることや、中心金属を変えることにより顔料としての色調が変わり、再現できる色相のバリエーションが増えることが期待できる。

【0043】

本発明の着色感光性組成物においては、(A)フタロシアニン骨格を有する色材に、他の色材を組み合わせて、着色感光性組成物の色相を調整し、透過率を大きくすることができる。

10

【0044】

たとえば、緑色画素形成のために、フタロシアニン緑色顔料に対し、黄色顔料や橙色顔料を併用してもよい。黄色顔料の例としては、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、ベンズイミダゾロン系黄色顔料、ニッケルアゾ系黄色顔料などの黄色顔料の他に、ジケトピロロピロール系橙色顔料、ペリノン系橙色顔料などの橙色顔料も必要によって使用可能である。

【0045】

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

20

30

【0046】

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

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

40

【0047】

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

【0048】

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

【0049】

これらの顔料の平均一次粒子径は、10nm~40nmの範囲であることが、透過率が

50

高く、コントラストが高いので好ましい。より好ましくは10nm～30nmの範囲である。平均一次粒子径を小さく、微細にするためにはフタロシアニンと同様にソルトミリング法が有効であり、フタロシアニン顔料と一緒にソルトミリングしてもよいし、別個にソルトミリングしてもよい。

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

【0050】

本発明の着色感光性組成物において、フタロシアニン骨格を有する色材の総量は、本発明の着色感光性組成物中の(B)溶剤を除いた総量(以下、この「着色感光性組成物中の(B)溶剤を除いた総量」を「全固形分」と称する。)に対して、質量換算で5～60%であることが好ましく、10～50%であることがより好ましく、最適には15～45%である。添加量をこの範囲で用いることにより、色特性に優れ、コントラストが高く、輝度の高いカラーフィルタを得ることができる。

10

【0051】

<顔料分散組成物>

本発明の着色感光性組成物の調整に当たって、予め(A)フタロシアニン骨格を有する色材、および他の色材と一緒にあるいは別個に分散して、顔料分散組成物としておくことが好ましい態様である。

顔料分散組成物は、前記顔料と溶剤とを分散させたものであるが、必要によって分散剤、樹脂等を添加して用いる。さらに顔料誘導体など、必要に応じて更に他の成分を用いて構成することができる。

20

【0052】

- 顔料分散組成物の調製 -

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

【0053】

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

30

【0054】

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

【0055】

- 顔料濃度 -

顔料の顔料分散組成物における含有量としては、該組成物の全固形分(質量)に対して、10～60質量%が好ましく、15～50質量%がより好ましい。顔料の含有量が前記範囲内であると、色濃度が充分で優れた色特性を確保するのに有効である。

40

【0056】

- 分散剤 -

顔料分散組成物は、分散剤の少なくとも1種を含有することが好ましい。この分散剤の含有により、顔料の分散性を向上させることができる。

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

【0057】

具体的には、多くの種類の化合物を使用可能であり、例えば、オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1 (信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフロンNo. 75、No. 90、No. 95 (共栄社化学工業(株)製)、W 0 0 1 (裕商(

50

株)社製)等のカチオン系界面活性剤;ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤;W004、W005、W017(裕商(株)社製)等のアニオン系界面活性剤;カルボキシベタイン構造、アミドベタイン構造、スルホベタイン構造、ヒドロキシベタイン構造等を有する両性界面活性剤;メガファックF171、F172、F173(DIC製)等のフッ素系界面活性剤;EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450(いずれもチバ・スペシャルテイケミカル社製)、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100(いずれもサンノブコ社製)等の高分子分散剤;ソルスパース3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパース分散剤(日本ルーブリゾール(株)社製);アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123(旭電化(株)製)及びイソネットS-20(三洋化成(株)製)、Disperbyk 101、103、106、108、109、111、112、116、130、140、142、162、163、164、166、167、170、171、174、176、180、182、2000、2001、2050、2150(ビックケミー(株)社製)が挙げられる。その他、アクリル系共重合体、分子末端もしくは側鎖にN,N-ジ置換アミノ基や酸性基当の極性基を有するオリゴマーもしくはポリマー、3級アミンで変性されたポリウレタン樹脂、特開2009-52010号公報に記載されたAB型、ABA型ブロック共重合体等が挙げられる。

【0058】

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

【0059】

- 顔料誘導体 -

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

【0060】

顔料誘導体は、具体的には有機顔料を母体骨格とし、側鎖に酸性基や塩基性基、芳香族基を置換基として導入した化合物である。有機顔料は、具体的には、キナクリドン系顔料、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノリン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンゾイミダゾロン顔料等が挙げられる。一般に、色素と呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系、トリアジン系、キノリン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含まれる。色素誘導体としては、特開平11-49974号公報、特開平11-189732号公報、特開平10-245501号公報、特開2006-265528号公報、特開平8-295810号公報、特開平11-199796号公報、特開2005-234478号公報、特開2003-240938号公報、特開2001-356210号公報等に記載されているものを使用できる。

【0061】

顔料誘導体の顔料分散組成物における含有量としては、顔料の質量に対して、1~30質量%が好ましく、3~20質量%がより好ましい。顔料誘導体の含有量がこの範囲内であると、顔料分散組成物の粘度を低く抑えながらも、分散を良好に行なえると共に、分

散後の分散安定性を向上させることができる。

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

【0062】

また、更に、顔料分散組成物には後述するアルカリ可溶性樹脂等の高分子化合物等を添加することも可能である。アルカリ可溶性樹脂に含まれる酸基等の極性基は顔料の分散にも有効と考えられ、顔料分散液の分散安定性に有効であることが多い。

【0063】

- 溶剤 -

顔料分散組成物における溶剤としては、一般の顔料分散性組成物に用いられる有機溶剤であれば特に限定されない。例えば、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、n-プロパノール、2-プロパノール、n-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トルエン、キシレンなどの溶剤を挙げることができる。また、後述する(B)溶剤に挙げた溶剤も使用できる。沸点や粘度、顔料の分散性を調整するためにこれらのうち複数を併用することも可能である。

【0064】

顔料分散組成物における溶剤の含有量は、顔料分散組成物の用途などに応じて適宜選択される。顔料分散組成物が後述する着色感光性組成物の調製に用いられる場合には、取り扱い性の観点から、顔料及び顔料分散剤を含む固形分濃度(顔料分散組成物のうち、溶剤を除いた総量を固形分とする。)が5~50質量%となるように含有することができる。

【0065】

本発明の着色感光性組成物中における顔料分散組成物の含有量としては、着色感光性組成物の全固形分(質量)に対して、(A)フタロシアン骨格を有する色材を含む顔料の合計含有量が5~70質量%の範囲となる量が好ましく、15~60質量%の範囲となる量がより好ましい。顔料分散組成物の含有量が前記範囲内であると、色濃度が充分で優れた色特性を確保するのに有効である。

【0066】

<(B)溶剤>

本発明の着色感光性組成物は、着色感光性組成物に含まれる各成分と共に溶剤を用いて好適に調製することができる。

【0067】

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、並びに、3-オキシプロピオン酸メチル及び3-オキシプロピオン酸エチルなどの3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(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)、並びに、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、及び2-オキシプロピオン酸プロピルなどの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)、並びに、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセ

10

20

30

40

50

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；

【0068】

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プロピルエーテルアセテート等；

【0069】

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；

【0070】

芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン；等が挙げられる。

【0071】

これらのうち、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が好適である。

溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0072】

< (C) 重合性モノマー >

本発明では、着色感光性組成物の硬化成分として、重合性モノマーを用いる。

本発明の重合性モノマーは、重合可能であれば特に制限はく、エチレン性二重結合を少なくとも1つ有する低分子化合物、二量体、三量体、オリゴマー等の付加重合可能な化合物を好適に使用することができる。

【0073】

これらのエチレン性二重結合を少なくとも1つ有する化合物としては、例えば、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸とモノヒドロキシ化合物とのエステル、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸のエステル、芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル、不飽和カルボン酸と多価カルボン酸および前述の脂肪酸ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物とのエステル化反応により得られるエステル、ポリイソシアナート化合物と(メタ)アクリロイル含有ヒドロキシ化合物とを反応させたウレタン骨格を有するエチレン性化合物等が挙げられる。

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

なお、本明細書ではアクリレートとメタクリレートとを総称して、(メタ)アクリレートと記載する。

【0074】

[一分子中に一個の重合性基を有する化合物]

ヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、4 - n - ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシルジグリコール(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、2 - クロロエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、3 - メトキシブチル(メタ)アクリレート、2 - (2 - メトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2, 2, 2 - テトラフルオロエチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 2H, 2Hパーフルオロデシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2, 4, 5 - テトラメチルフェニル(メ

10

20

30

40

50

タ) アクリレート、4 - クロロフェニル (メタ) アクリレート、フェノキシメチル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、グリシジロキシブチル (メタ) アクリレート、グリシジロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシドモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、オリゴエチレンオキシドモノメチルエーテル (メタ) アクリレート、ポリエチレンオキシド (メタ) アクリレート、オリゴエチレンオキシド (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、EO 変性フェノール (メタ) アクリレート、EO 変性クレゾール (メタ) アクリレート、EO 変性ニルフェノール (メタ) アクリレート、PO 変性ニルフェノール (メタ) アクリレート、EO 変性 - 2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

10

【0075】

[一分子中に二個の重合性基を有する化合物]

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

20

30

【0076】

[一分子中に三個の重合性基を有する化合物]

例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性トリ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性ジメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ソルビトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等を挙げることができる。

40

【0077】

[一分子中に四個以上の重合性基を有する化合物]

1分子中に重合性基を4個以上有する化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ソルビトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、プロピオン酸ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、

50

ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ソルビトールペンタ(メタ)アクリレート、ソルビトールヘキサ(メタ)アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ(メタ)アクリレート、カプトラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、共栄社化学(株)製のUA-306H、UA-306T、UA-306I等のウレタンアクリレートが挙げられる。

【0078】

重合性モノマーの好ましい配合量は、本発明の着色感光性組成物の全固形分(質量)に対して、5~80質量%、好ましくは10~60質量%、更に好ましくは15~50質量%の範囲である。

10

【0079】

これらの中で、後工程で、溶剤耐性や、ITOスパッタ適性を好適に保つという観点で、同一分子内に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートモノマーが好ましく、3個以上の重合性基を有するものがより好ましい。特に4個以上の重合性基を有するものは有利であり、例えば、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、あるいはそれらの混合物(質量換算の混合比率は、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート=2~4:8~6)が溶剤耐性やITOスパッタ適性の観点で好適に使用される。

【0080】

20

さらに、現像ラチチュードの観点からは、同一分子内に1~3個の親水性基を有するものが有利であり、特に分子内に水酸基やカルボキシル基を有する化合物は現像性向上に寄与が大きい。この観点から、アクリレートモノマーの末端にカルボキシル基等の酸基を有する化合物が好ましい。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸などの不飽和カルボン酸や、多官能アクリレート化合物の末端にカルボキシル基等の酸基を導入した酸基変性化合物(例えば東亜合成(株)製アロニックスM-510、同アロニックスM-520、同アロニックスTO 2349等)が挙げられ、特にアロニックスM-520、アロニックスTO 2349が好適に用いられる。

耐溶剤性やITOスパッタ適性と現像ラチチュードを両立させるためには、3個以上の重合性基と酸基を同一分子内に含有する化合物を使用することのほか、1分子中に3個以上の重合性基を有する化合物と酸基を含有する化合物を併用して使用することも可能である。併用して用いる場合、重合性モノマーを100質量部としたとき、1~50質量%の範囲で使用され、1~40質量%の範囲が好ましく、5~20質量%の範囲が更に好ましい。

30

【0081】

<(D)バインダー樹脂>

本発明の(D)バインダー樹脂としては溶剤に可溶性高分子化合物なら、いずれでも使用できるが、好ましいバインダー樹脂としては、フォトリソ法によるアルカリ現像性を考えるとアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

【0082】

40

アルカリ可溶性樹脂は顔料分散組成物の調整の段階で含有することも可能であり、顔料分散組成物調整および着色感光性組成物の調整の両方の段階で分割して添加することも可能である。

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

【0083】

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

50

開始剤の種類及びその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

【0084】

上記の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が好ましい。例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等が挙げられ、さらに側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。

10

【0085】

これらの中では特に、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。このほか、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルを共重合したもの等も有用なものとして挙げられる。該ポリマーは任意の量で混合して用いることができる。

【0086】

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

20

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

【0087】

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

30

【0088】

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

【0089】

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

40

【0090】

前記ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー、 $\text{CH}_2 = \text{C}^{\text{R}^3 \text{1}} \text{R}^{\text{R}^3 \text{2}}$ 〔ここで、 $\text{R}^{\text{R}^3 \text{1}}$ は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、 $\text{R}^{\text{R}^3 \text{2}}$ は炭素数6~10の芳香族炭

50

化水素環を表す。)、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{COOR}^{33})$ [ここで、 R^{31} は水素原子又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を表し、 R^{33} は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基又は炭素数 6 ~ 12 のアラルキル基を表す。)、等を挙げることができる。

【0091】

これら共重合可能な他の単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。好ましい共重合可能な他の単量体は、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{R}^{32})$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{COOR}^{33})$ 、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート及びスチレンから選択される少なくとも1種であり、特に好ましくは、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{R}^{32})$ 及び/又は $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{31})(\text{COOR}^{33})$ である。これらの、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} はそれぞれ前記したのと同義である。

10

【0092】

本発明において、(D)バインダー樹脂は、単一化合物で用いても複数の化合物を併用してもよい。着色感光性組成物中におけるアルカリ可溶性樹脂等のバインダー樹脂の含有量としては、該組成物の全固形分に対して、1~20質量%が好ましく、より好ましくは2~15質量%であり、特に好ましくは3~12質量%である。

また、(C)重合性モノマー/(D)バインダー樹脂の配合は質量比で0.1~1.0の範囲が好ましく、0.4~8の範囲がより好ましく、0.5~5の範囲がさらに好ましい。

【0093】

<(E)光重合開始剤>

本発明における(E)光重合開始剤は、光照射によって重合を開始する能力のある公知の化合物であれば限定なく広く用いることができる。

20

【0094】

一般に用いられる公知の光重合開始剤としては、例えば、カンファーキノン、ベンゾフェノン、ベンゾフェノン誘導体、アシルホスフィン、アシルホスフィン誘導体、アセトフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば、 α -ヒドロキシシクロアルキルフェニルケトン類又は2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパノン、ジアルコキシアセトフェノン類、 α -ヒドロキシ-又は4-アロイル-1,3-ジオキサラン類、ベンゾインアルキルエーテル類及びベンジルケタール類、例えば、ベンジルジメチルケタール、グリオキサール酸フェニル及びその誘導体、二量体グリオキサール酸フェニル、ペルエステル類、例えば、ベンゾフェノンテトラカルボン酸ペルエステル類(例えば、EP 1126,541に記載されるもの)、ハロメチルトリアジン類、例えば、2-[2-(4-メトキシフェニル)-ビニル]-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-(3,4-ジメトキシフェニル)-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、2-メチル-4,6-ビス-トリクロロメチル[1,3,5]トリアジン、オキシム類、例えば、O-ベンゾイル-4'-(ベンズメルカプト)ベンゾイル-ヘキシル-ケトキシム、O-アセチル-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム、ヘキサアリアルビスイミダゾール/共同開始剤系、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾールと組み合わせたオルト-クロロヘキサフェニル-ビスイミダゾール;フェロセニウム化合物又はチタノセン類(titanocenes)、例えば、ジシクロペンタジエニル-ビス(2,6-ジフルオロ-3-ピロロフェニル)チタン;例えば、GB 2,339,571に記載されるようなO-アシルオキシムエステル化合物との混合物を使用することもできる。共同開始剤として、ホウ酸化合物を使用することもできる。

30

40

【0095】

本発明の着色感光性組成物における光重合開始剤の含有量は、全固形分の、0.05~30質量%程度が好ましく、0.1~20質量%であることがさらに好ましく、0.2~10質量%であることがより好ましい。

【0096】

50

本発明の着色感光性組成物は、共増感剤を含有することも好ましい。本発明において共増感剤は、増感色素や開始剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、あるいは酸素による光重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

【0097】

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

10

【0098】

共増感剤の別の例としてはチオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、-メルカプトナフタレン、ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、エチレンジアミンビス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、等が挙げられる。

20

【0099】

また別の例としては、アミノ酸化合物(例、N-フェニルグリシン等)、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物(例、トリブチル錫アセテート等)、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物(例、トリチアン等)、チオキサントン化合物(2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等)等が挙げられる。

【0100】

共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、着色感光性組成物の全固形分の質量に対し、0.1~30質量%の範囲が好ましく、1~25質量%の範囲がより好ましく、0.5~20質量%の範囲が更に好ましい。

30

【0101】

<(F)一般式(1)で表される化合物>

本発明の着色感光性組成物には、(F)下記一般式(1)で表される化合物(以下、適宜「特定添加剤」と称する。)を含む。

本発明の着色感光性組成物は後述するとおり、カラーフィルタ用として用いた場合に、着色パターンの形成プロセスにおいて、100~250の温度で加熱処理(ポストベーク)が施される。したがって、信頼性向上を目的として添加剤を用いる場合、加熱処理後に効果が失われないことが求められる。特定添加剤は熱によって揮発あるいは分解しにくいことから特に耐熱性にすぐれており、本発明の態様において顕著な効果を発揮する。

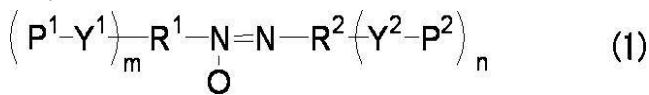
40

【0102】

本発明の着色感光性組成物は、(F)下記一般式(1)で表される化合物を使用することによって、色材の本来の輝度、色純度を損ねることなく、加熱処理後における耐熱性、および耐光性が良好で、かつ現像性・耐溶剤性をも両立することが可能となる。

【0103】

【化2】



【0104】

〔一般式(1)において、 R^1 、及び R^2 は各々独立に、2～4価の連結基を表し、 Y^1 、及び Y^2 は各々独立に、単結合、酸素原子、エステル基、炭素数2以上30以下のアルキレン基、炭素数6以上30以下の芳香族基、ポリエチレングリコール基、又はこれらを複数種組み合わせる2価の連結基を表す。 P^1 、及び P^2 は各々独立に、重合性基を表す。 m 、及び n は、各々独立に1以上3以下の整数を表す。〕

10

【0105】

一般式(1)中の R^1 、 R^2 における2～4価の連結基としては、炭素数2以上10以下の炭化水素基、炭素数6以上10以下の芳香族基が挙げられる。

前記 R^1 、 R^2 における2～4価の炭素数2以上10以下の炭化水素基としては、エチレン基、プロピレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基等のアルキレン基および置換アルキレン基が挙げられ、好ましくはエチレン基、プロピレン基である。

また、 R^1 、 R^2 における2～4価の炭素数6以上10以下の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチレン基、トルイレン基、キシリレン基等のアリーレン基および置換アリーレン基が挙げられ、好ましくはフェニレン基、トルイレン基である。

20

【0106】

一般式(1)中の Y^1 、 Y^2 におけるエステル基としては、カルボン酸エステル、リン酸エステル、スルホン酸エステルが挙げられ、好ましくはカルボン酸エステルである。

また、 Y^1 、 Y^2 における炭素数2以上30以下の脂肪族アルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基等のアルキレン基および置換アルキレン基が挙げられ、好ましくはエチレン基、プロピレン基であり、炭素数6以上30以下の芳香族基としては、フェニレン基、ナフチレン基、トルイレン基、キシリレン基等のアリーレン基および置換アリーレン基が挙げられ、好ましくはフェニレン基、トルイレン基である。

また、 Y^1 、 Y^2 における炭素数2以上30以下のポリエチレングリコール基としては、エチレングリコール残基の繰り返し数としては、1～15であり、1～10がより好ましい。

30

【0107】

一般式(1)中の P^1 、 P^2 における熱あるいは光照射によって重合可能な一価の重合性基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基、マレイミド基、エポキシ基、グリシジル基、等が挙げられ、好ましくは(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基であり、(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

また、 m 及び n としては、それぞれ独立に1以上3以下の整数である。

【0108】

一般式(1)で表される特定添加剤であるアゾキシ化合物の添加による耐光性の改良の機構については正確には解明されていないが、以下のように推定される。フタロシアン骨格を有する色材が光照射によって励起した際に生成するラジカルが、一般式(1)で表されるアゾキシ化合物に捕捉されることで、耐光性試験時の変色が抑制されるものと推察される。

40

特に重合性基を有するアゾキシ化合物は、他の非重合性のアゾキシ化合物と比較して、加熱による揮発・分解が少なく耐熱性に優れるので、ポストバーク後の光照射において最も効果的にラジカルを捕捉するものと推定される。

【0109】

本発明の特定添加剤は、アゾキシ部位(アゾキシ基およびそれに連結した化学構造を含

50

む部位、以下、「アゾキシ部位」と称する。)と重合性部位とからなり、アゾキシ部位と重合性部位とは直接結合していても、両者を結合する連結部位が導入されていてもよい。

また、本発明の着色感光性組成物には、二種類以上の特定添加剤を併用してもよい。

次に本発明の特定添加剤が有する各部位について説明する。

【0110】

アゾキシ部位は、中央部のアゾキシ基と、アゾキシ基(-N=NO-)が連結する化学構造からなり、着色感光性組成物の耐光性を改良させるものである。アゾキシ基に連結する化学構造は一般式(1)で表される化合物を構成すれば、特に制限されないが、たとえば各種炭化水素基、各種の芳香族基などである。このうち、アゾキシ基の活性の観点から芳香族基が好ましく、特にベンゼン環が好ましい。

10

【0111】

重合性部位は、光照射による劣化を抑制する効果を発揮するアゾキシ化合物の揮発・分解等を防ぐ効果、および耐熱性改良効果を担う。本発明の特定添加物の重合性部位としては、熱あるいは光照射によって重合反応が進行する構造であれば、一般に知られる重合性基を特に制限無く用いることができる。具体的な重合基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、ビニル基、ビニルオキシ基、マレイミド基、エポキシ基、グリシジル基、等が挙げられる。これらの重合性基はさらに一部が置換されていてもよい。このうち、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基が合成の簡便性の点で好ましい。

20

【0112】

連結部位は、一般の有機基であれば環状脂肪族基、鎖状脂肪族基、芳香族基等特に制限なく広く用いることができるが、特にアルキレン鎖やポリエチレングリコール鎖が好ましい。前記有機基は分岐を有していてもよく、分岐を有する場合はそれぞれの末端に複数の重合性部位あるいはアゾキシ部位を有していてもよい。

前記アルキレン鎖としては、エチレン基、プロピレン基、プロパン-1,3-ジイル基、プロパン-2,2-ジイル基が挙げられる。

該アルキレン鎖の炭素数としては、1~30が好ましく、1~10がより好ましい。ポリエチレングリコール鎖に関して好ましい炭素数の範囲は、アルキレン鎖の場合と同様である。

30

【0113】

本発明における(F)一般式(1)で表される化合物の含有量は、着色感光性組成物の全固形分に対して、0.1~5.0質量%程度が好ましく、0.2~4.0質量%であることがさらに好ましく、0.5~2.0質量%であることがより好ましい。

この範囲とすることにより、アゾキシ部位の効果が十分に発揮され、露光に対する感度が高く、カラーフィルタとして用いる際に所望のパターンが形成できるので、表面荒れやカケが発生したりといった問題が生じない。

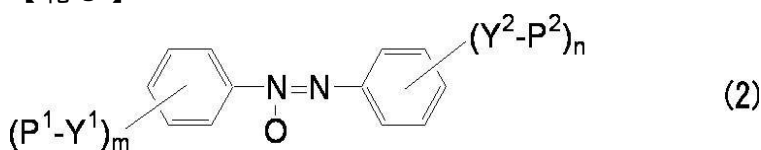
【0114】

(F)一般式(1)で表される化合物のうち、化合物の安定性、アゾキシ基の活性、および取扱い容易性の観点から、下記一般式(2)の構造を有する化合物が好ましい。

40

【0115】

【化3】



【0116】

一般式(2)中、Y¹、Y²、P¹、P²、m、およびnは、それぞれ一般式(1)におけるY¹、Y²、P¹、P²、m、およびnと同義である。

【0117】

一般式(2)におけるP¹、およびP²は、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリ

50

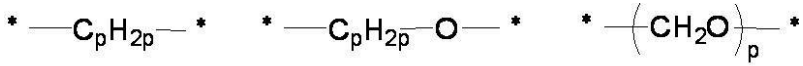
ロイルオキシ基であることが好ましい。一般式(2)における Y^1 、および Y^2 は、単結合又は下記で表される連結基であることが好ましい。一般式(2)における m 及び n は各々独立に1以上3以下の整数である。

【0118】

下記の連結基において、*は、アゾキシ部位に連結する芳香環又は重合性部位との連結位置を表す。 p は各々独立に30以下の整数を表し、3以上15以下の整数であることが好ましく、3以上10以下の整数であることがより好ましい。

【0119】

【化4】



10

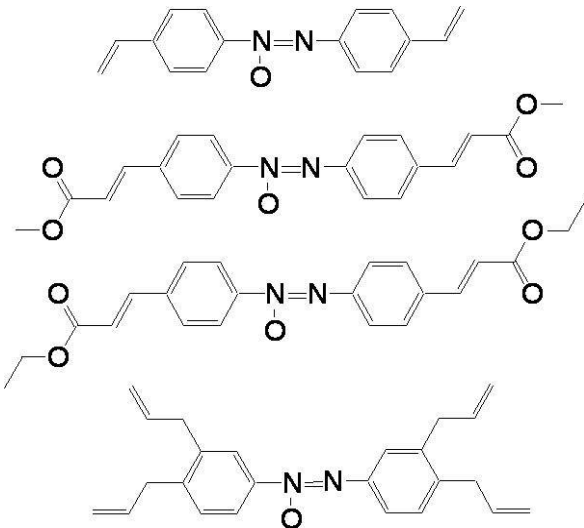


【0120】

一般式(1)および(2)で表される化合物の具体例を以下に示すが、本発明における特定添加剤はこれらの化合物に限定されない。

【0121】

【化5】

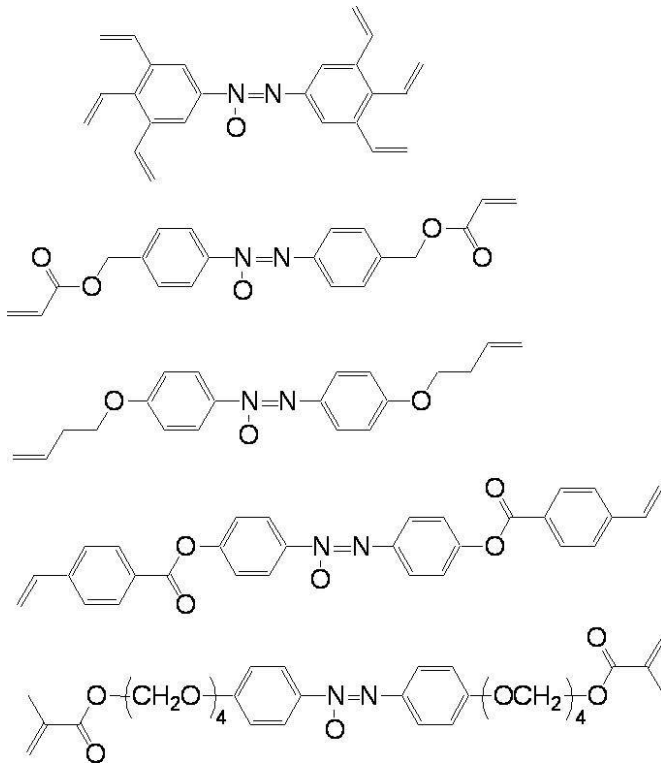


20

30

【0122】

【化6】

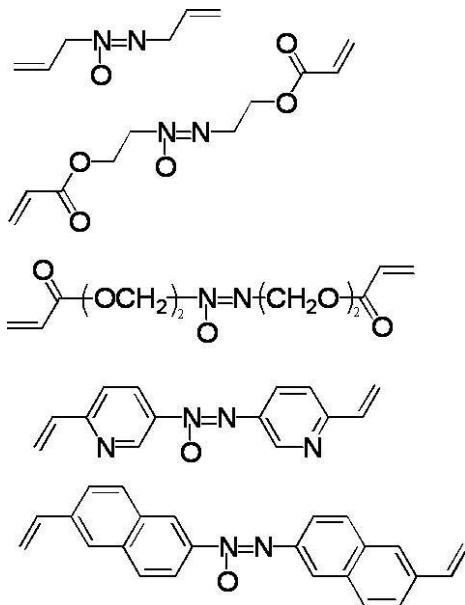


10

20

【0123】

【化7】



30

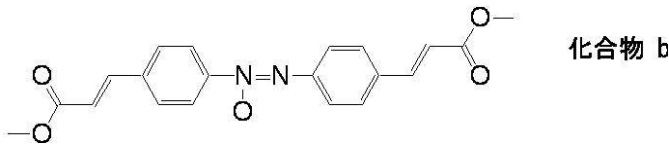
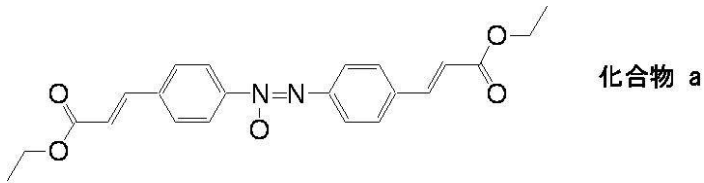
40

【0124】

一般式(1)で表される化合物のなかでも、特に4,4'-アゾキシスチレン、4,4'-アゾキシケイ皮酸アルキルエステル化合物(たとえば、下記の化合物a、b)等が好適に使用される。

【0125】

【化 8】



10

【0126】

< その他の添加剤 >

本発明の着色感光性組成物には、必要に応じて、紫外線吸収剤、熱重合開始剤、界面活性剤、現像促進剤、熱重合防止剤、充填剤、分散剤、凝集防止剤などの各種添加物を含有することができる。

【0127】

< 紫外線吸収剤 >

前記(F)一般式(1)で表される化合物に対し、弊害を及ぼさない範囲で、重合性基を含まない通常の紫外線吸収剤を加えてもよい。この場合、(F)一般式(1)で表される化合物と相溶性が良好な有機系の紫外線吸収剤を用いると相乗効果が期待できるので好ましい。特に、主骨格がヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系、ジエノエート系である化合物の誘導体が好ましい。更に側鎖にこれら紫外線吸収剤の残基を含有するビニルポリマーなどの重合体でもよい。

20

【0128】

具体的には、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ベンジロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジエトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジプロポキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジブトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-プロポキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシ-4'-ブトキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2-(2-ヒドロキシ-5-t-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4,6-ジフェニルトリアジン、オクチル-5-N,N-ジエチルアミノ-2-フェニルスルホニル-2,4-ペンタジエノエート、2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロキシエトキシ)ベンゾフェノンの(共)重合体、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの(共)重合体などが挙げられる。これらの有機系紫外線吸収剤は2種以上併用してもよい。

30

40

【0129】

< 熱重合開始剤 >

本発明の着色感光性組成物には、熱重合開始剤を含有させることも有効である。熱重合開始剤としては、例えば、各種のアゾ系化合物、過氧化物系化合物が挙げられ、前記アゾ系化合物としては、アゾビス系化合物を挙げることができ、前記過氧化物系化合物として

50

は、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネートなどを挙げることができる。

【0130】

<界面活性剤>

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

10

【0131】

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

【0132】

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

20

【0133】

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

【0134】

フッ素系以外の界面活性剤の例としては、フタロシアニン誘導体（市販品E F K A - 745（森下産業社製））、オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業社製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ-No. 75、No. 90、No. 95（共栄社油脂化学工業社製）、W 0 0 1（裕商社製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（B A S F社製 プルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1等のノニオン系界面活性剤；W004、W005、W017（裕商社製）等のアニオン系界面活性剤；が挙げられる。

30

40

【0135】

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

【0136】

<現像促進剤>

また、未硬化部のアルカリ溶解性を促進し、着色感光性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、着色感光性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なうことができる。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

50

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。

【0137】

<熱重合防止剤>

本発明の着色感光性組成物には、さらに熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、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。

【0138】

<分散剤、充填剤、凝集防止剤>

上記以外に、着色感光性組成物には、EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450(以上森下産業社製)、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100(サンノブコ社製)等の高分子分散剤；

ソルスパース3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパース分散剤(ゼネカ社製)；

ガラス、アルミナ等の充填剤；及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤；を添加してもよい。

【0139】

本発明の着色感光性組成物は、既述の本発明の(B)溶剤を含む(A)フタロシアニン骨格を有する色材の溶液あるいは分散液に、(C)重合性モノマー、(D)バインダー樹脂、(E)光重合開始剤、(F)一般式(1)で表される化合物を(好ましくは(B)溶剤と共に)含有させ、これに必要な応じて界面活性剤等その他の添加剤を混合することによって調製することができる。

【0140】

<カラーフィルタ及びその製造方法>

本発明のカラーフィルタの製造方法は、既述の本発明の着色感光性組成物を基板上に付与して着色層を形成する工程と、前記着色層をパターン状に露光した後、未硬化部を現像液で現像除去して着色パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

即ち、本発明の着色感光性組成物をガラスなどの基板上に、直接又は他の層を介して、例えば、回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、インクジェット塗付等の方法により付与して着色層を形成し、形成された着色層に、所定のマスクパターンを介して露光する等の方法により露光し、露光後に未硬化部を現像液で現像除去することにより各色(例えば3色あるいは4色)の着色パターン(例えば着色画素)を形成することによって、最も好適にカラーフィルタを作製することができる。

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

この際、露光に用いる放射線としては、特にg線、h線、i線、j線等の紫外線が好ましい。

【0141】

10

20

30

40

50

また、露光においては、一般のプロキシミティ露光方式のほか、レーザー光源を用いた露光方式も好適に使用できる。レーザー露光方式では、光源として紫外光レーザーを用いる。レーザーは英語の Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation (誘導放出により光の増幅)の頭文字である。反転分布をもった物質中でおきる誘導放出の現象を利用し、光波の増幅、発振によって干渉性と指向性が一層強い単色光を作り出す発振器および増幅器、励起媒体として結晶、ガラス、液体、色素、気体などがあり、これらの媒質から固体レーザー、液体レーザー、気体レーザー、半導体レーザーなどの公知の紫外光に発振波長を有するレーザーを用いることができる。その中でも、レーザーの出力および発振波長の観点から、固体レーザー、ガスレーザーが好ましい。

10

【0142】

本発明に用いることのできる波長としては、300nm～380nmの範囲である波長の範囲の紫外光レーザーが好ましく、さらに好ましくは300nm～360nmの範囲の波長である紫外光レーザーがレジストの感光波長に合致しているという点で好ましい。

【0143】

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

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

20

【0144】

本発明に使用可能な露光装置としては、特に制限はないが市販されているものとしては、LE5565A(日立ハイテクノロジーズ社製)、Callisto(ブイテクノロジー株式会社製)やEGIS(ブイテクノロジー株式会社製)やDF2200G(大日本スクリーン株式会社製)などが使用可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

【0145】

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

30

【0146】

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

40

【0147】

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

【0148】

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

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

50

【0149】

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

【0150】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001~10質量%、好ましくは0.01~1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。

10

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

【0151】

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

ポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱であり、通常約200~250の加熱（ハードバーク）を行なう。このポストバーク処理は、現像後の着色層を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行なうことができる。

20

【0152】

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

【0153】

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

【0154】

基板としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等、並びにプラスチック基板が挙げられる。これらの基板には、各画素を隔離するブラックストライプが形成されていてもよい。

30

【0155】

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

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

【0156】

<液晶表示装置、有機EL表示装置>

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

40

【0157】

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

50

、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

【0158】

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

【0159】

また、本発明のカラーフィルタは、明るく高精細なCOA (Color-filter On Array) 方式にも供することが可能である。COA方式の液晶表示装置にあつては、カラーフィルタ層に対する要求特性は前述のような通常のリクエスト特性に加え、層間絶縁膜に対する要求特性、即ち低誘電率及び剥離液耐性が必要である。本発明のカラーフィルタは、紫外光レーザーによる露光方法に加え、本発明が規定する画素の色相や膜厚を選択することによって、露光光である紫外光レーザーの透過性を高めるものと考えられる。これによって、着色画素の硬化性が向上し、欠けや剥がれ、ヨレのない画素を形成できるので、TFT基板上に直接または間接的に設けた着色層の特に剥離液耐性が向上し、COA方式の液晶表示装置に有用である。低誘電率のリクエスト特性を満足するためには、カラーフィルタ層の上に樹脂被膜を設けてもよい。

【0160】

さらにCOA方式により形成される着色層には、着色層上に配置されるITO電極と着色層の下方の駆動用基板の端子とを導通させるために、一辺の長さが1~15 μ m程度の矩形のスルーホールあるいはコの字型の窪み等の導通路を形成する必要であり、導通路の寸法（即ち、一辺の長さ）を特に5 μ m以下にすることが好ましいが、本発明を用いることにより、5 μ m以下の導通路を形成することも可能である。

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

【0161】

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

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

【0162】

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

【0163】

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

【実施例】

【0164】

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

【0165】

- フタロシアニン顔料の合成 -

フタロジニトリル、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。

ハロゲン化は、塩化スルフリル 3 . 1 部、無水塩化アルミニウム 3 . 7 部、塩化ナトリウム 0 . 4 6 部、亜鉛フタロシアニン 1 部を 4 0 で混合し、臭素 2 . 2 部を滴下して行った。8 0 で 1 5 時間反応し、その後、反応混合物を水に投入し、部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を析出させた。この水性スラリーを濾過し、8 0 の湯洗浄を行い、9 0 で乾燥させ、2 . 6 部の精製された部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料を得た。

【0166】

この部分臭素化亜鉛フタロシアニン粗顔料 1 部、粉碎した塩化ナトリウム 7 部、ジエチレングリコール 1 . 6 部、キシレン 0 . 0 9 部を双腕型ニーダーに仕込み、1 0 0 で 6 時間混練した。混練後 8 0 の水 1 0 0 部に取り出し、1 時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎した部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料を得た。

得られた部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料は、質量分析によるハロゲン含有量分析から、平均組成は $Zn P c B r_{10} C l_4 H_2$ で (Pc ; フタロシアニン)、1 分子中に平均 1 0 個の臭素および 4 個の塩素を含有するものであった。

なお、透過型電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製 J E M - 2 0 1 0) で測定した平均一次粒子径は 6 5 n m であった。

【0167】

- キノフタロン化合物の合成 -

キノフタロン顔料 (4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロ - 2 - [2 - (4 , 5 , 6 , 7 - テトラクロロ - 2 , 3 - ジヒドロ - 1 , 3 - ジオキソ - 1 H - インデン - 2 - イル) - 8 - キノリニル] - 1 H - イソインドール - 1 , 3 (2 H) - ジオン) (B A S F 社製 “ パリオトール ” イエロー K 0 9 6 1 H D) 1 0 g を攪拌しながら 1 5 の発煙硫酸 (2 5 % $S O_3$) 1 3 0 g 中に投入した。3 時間攪拌した後、氷 2 5 0 g 上加えた。3 0 分間放置後、生じた懸濁液を濾過し、得られた生成物を 5 0 m l の水で水洗した。

【0168】

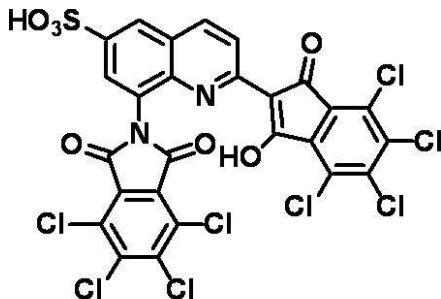
水 3 3 0 m l 中へ前記生成物を投入し、アンモニア水溶液で中和 (p H が 7 になるまでアンモニア水溶液を添加) した。塩化アンモニウム 7 5 g を添加して 8 0 で 3 0 分間攪拌し、析出した沈殿物を 6 0 で濾過した。得られたウェット結晶を水で洗浄した後、8 0 で乾燥し、1 7 g のキノフタロン誘導体スルホン化物のアンモニウム塩 (3) を得た。

【0169】

このキノフタロン誘導体スルホン化物のアンモニウム塩 (3) を 1 8 0 で 3 時間熱処理し、アンモニウム塩が除去されたキノフタロン誘導体スルホン化物 (下記の化合物 (4)) を 1 6 g (収率 9 4 %) 得た。

【0170】

【化 9】



化合物(4)

【0171】

上記で得た化合物 (4) 1 0 g にクロロホルム中、氷冷下で塩化オキサリル (和光純薬

10

20

30

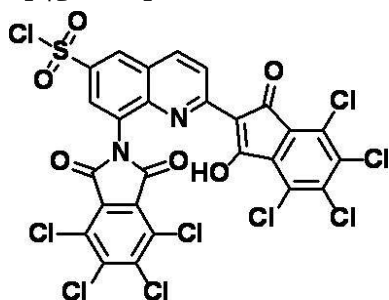
40

50

社製) 2.2 g、N,N-ジメチルホルムアミド(和光純薬社製) 1 mLを添加して、50 で2時間攪拌した。反応混合液を氷浴中で水150 mLに加え、析出した結晶をろ過してスルホン酸クロリド化合物(下記の化合物(5)) 7.4 gを得た。(収率72%)

【0172】

【化10】



化合物(5)

10

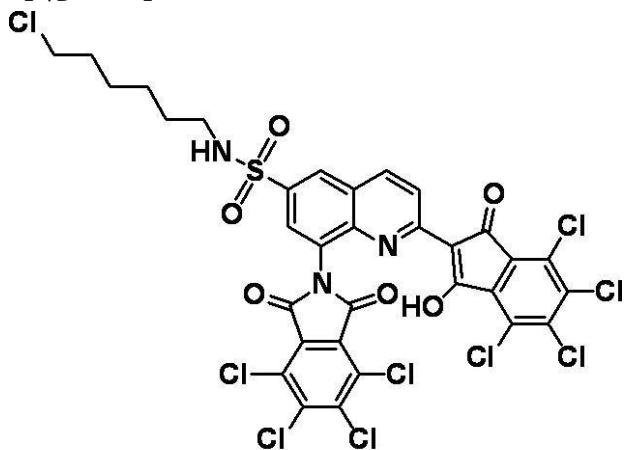
【0173】

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

20

【0174】

【化11】



化合物(6)

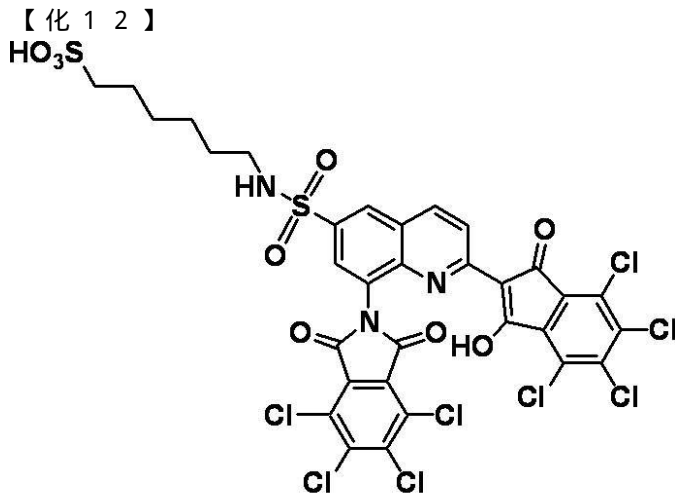
30

【0175】

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

40

【0176】



化合物(7)

10

【 0 1 7 7】

- 樹脂 (J - 1) の合成 -

(1) 樹脂 (i - 1) の合成

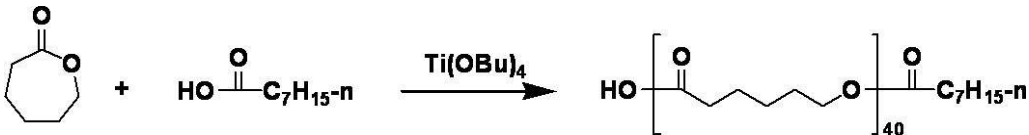
n - オクタン酸 6 . 4 g、 - カプロラクトン 2 0 0 g、チタン (I V) テトラブトキシド 5 g を混合し、 1 6 0 で 8 時間加熱した後、室温まで冷却しポリエステル樹脂 (i - 1) を得た。

20

合成スキームを以下に示す。

【 0 1 7 8】

【化 1 3】



【 0 1 7 9】

(2) 樹脂 (J - 1) の合成

ポリエチレンイミン (S P - 0 1 8、数平均分子量 1 , 8 0 0、日本触媒製) 1 0 g 及びポリエステル樹脂 (i - 1) 1 0 0 g を混合し、 1 2 0 で 3 時間加熱して、中間体 (J - 1 B) を得た。その後、 6 5 まで放冷し、無水コハク酸 3 . 8 g を含有するプロピレングリコール 1 - モノメチルエーテル 2 - アセテート (以下、 P G M E A とよぶ) 2 0 0 g をゆっくり添加し 2 時間攪拌した。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (以下、 P G M E A と記載することがある。) を添加し、樹脂 (J - 1) の P G M E A 1 0 質量 % 溶液を得た。樹脂 (J - 1) は、ポリエステル樹脂 (i - 1) 由来の側鎖と無水コハク酸由来のカルボキシル基を有するものである。

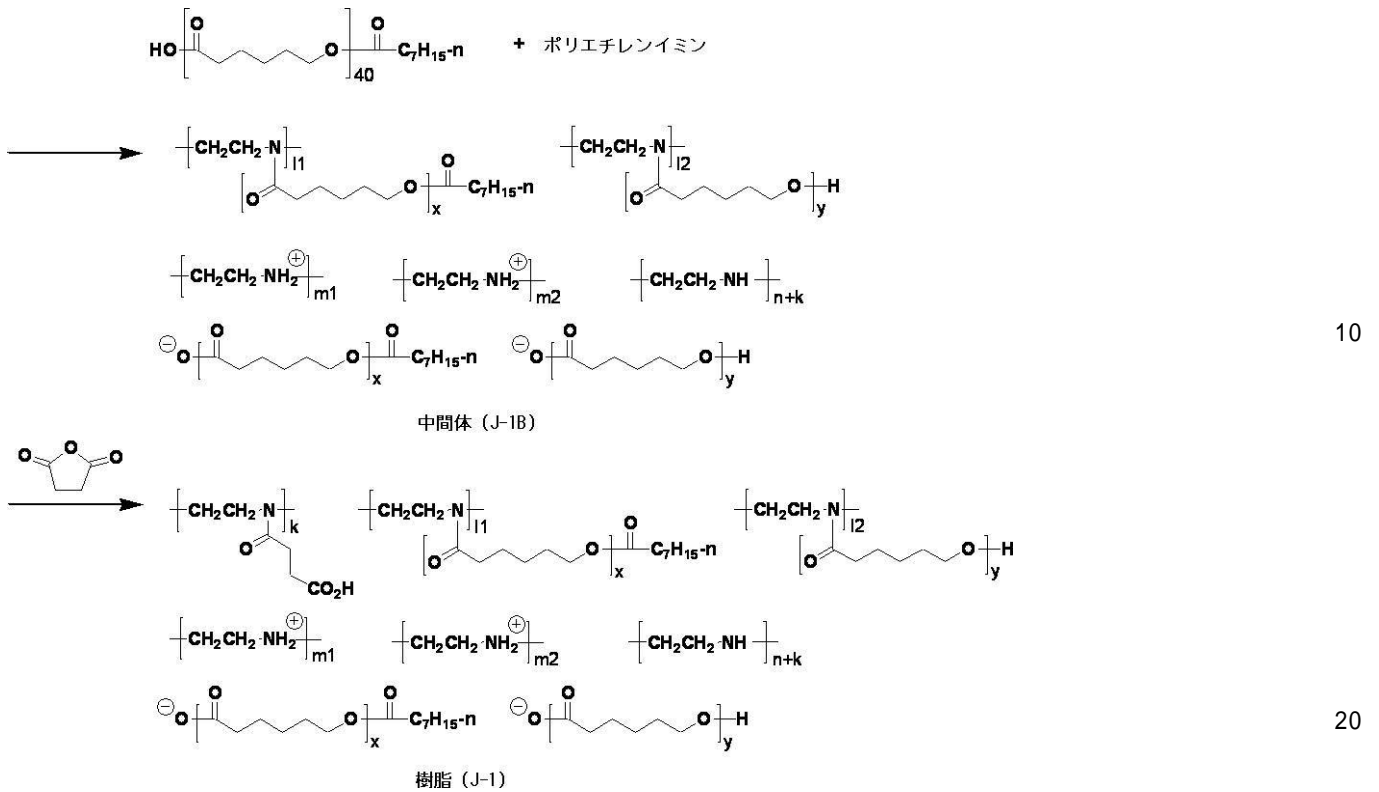
30

合成スキームを以下に示す。

【 0 1 8 0】

40

【化 1 4】



【 0 1 8 1】

- フタロシアニン顔料 P G 5 8 の顔料分散液の調製 -

前記の部分臭素化亜鉛フタロシアニン顔料 (P G 5 8 と称す) 1 1 . 9 部、キノフタロン化合物として化合物 (7) 3 . 1 部、分散剤としてソルスパス 2 4 0 0 0 G R (日本ルーブリゾール社製) 9 . 0 部、溶剤として P G M E A 7 6 部を混合した後、サンドグラインダーミルにて 3 時間分散することで P G 5 8 の顔料分散液を得た。得られた P G 5 8 の顔料分散液の粘度を E 型粘度計にて測定したところ、 9 . 2 m P a ・ s と非常に安定しており、良好な分散性が得られていることが確認された。

【 0 1 8 2】

- 黄色顔料 P Y 1 5 0 を含む顔料分散液 P Y 1 5 0 の調製 -

黄色顔料として C . I . ピグメントイエロー 1 5 0 (P Y 1 5 0) を 4 0 部 (平均一次粒子径 6 0 n m) と、前記樹脂 (J - 1) の P G M E A 1 0 質量 % 溶液 2 2 3 部 (固形分換算で 2 2 . 3 部) との混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ 0 . 3 m m 径) により 3 時間混合・分散して、黄色顔料 P Y 1 5 0 を含む顔料分散液を調製した。

【 0 1 8 3】

- 黄色顔料 P Y 1 3 8 を含む顔料分散液の調製 -

黄色顔料として C . I . ピグメントイエロー 1 3 8 (P Y 1 3 8) を 4 0 部 (平均一次粒子径 6 0 n m) と、前記樹脂 (J - 1) の P G M E A 1 0 質量 % 溶液 2 2 3 部 (固形分換算 2 2 . 3 部) との混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ 0 . 3 m m 径) により 3 時間混合・分散して、黄色顔料 P Y 1 3 8 を含む顔料分散液を調製した。

【 0 1 8 4】

- 緑色顔料 P G 3 6 を含む顔料分散液の調製 -

緑色顔料として C . I . ピグメントグリーン 3 6 (P G 3 6) を 4 0 部 (平均一次粒子径 6 0 n m) と、樹脂 (J - 1) の P G M E A 1 0 質量 % 溶液 2 0 0 部 (固形分換算 2 0 部) との混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ 0 . 3 m m 径) により 3 時間混合・分散して、緑色顔料 P G 3 6 を含む顔料分散液を調製した。

得られた顔料分散液について、顔料の平均 1 次粒子径を動的光散乱法 (M i c r o t r a c N a n o t r a c U P A - E X 1 5 0 (日機装社製) を用いて、測定したところ

、25 nmであった。

【0185】

- 光重合開始剤である化合物1の合成 -

(1) 化合物Aの合成

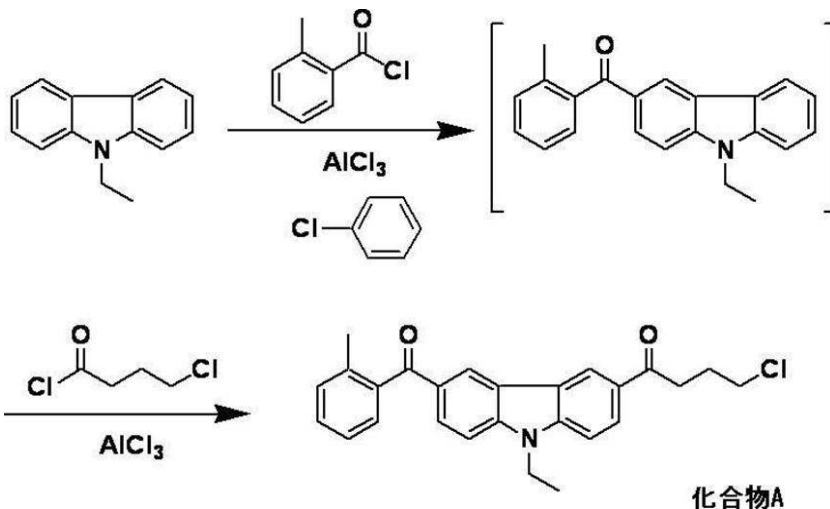
まず、下記のスキームで化合物Aを合成した。

エチルカルbazol(100.0 g、0.512 mol)をクロロベンゼン260 mlに溶解し、0 に冷却後、塩化アルミニウム(70.3 g、0.527 mol)を加える。続いて、o-トルイルクロリド(81.5 g、0.527 mol)を40分かけて滴下し、室温に昇温して3時間攪拌した。次に、0 に冷却後、塩化アルミニウム(75.1 g、0.563 mol)を加えた。4-クロロブチリルクロリド(79.4 g、0.563 mol)を40分かけて滴下し、室温に昇温して3時間攪拌した。35%塩酸水溶液156 mlと蒸留水392 mlとの混合溶液を0 に冷却し、反応溶液を滴下した。析出した固体を吸引濾過後、蒸留水とメタノールで洗浄し、アセトニトリルで再結晶後、下記構造の化合物A(収量164.4 g、収率77%)を得た。

10

【0186】

【化15】



20

【0187】

30

(2) 化合物Bの合成

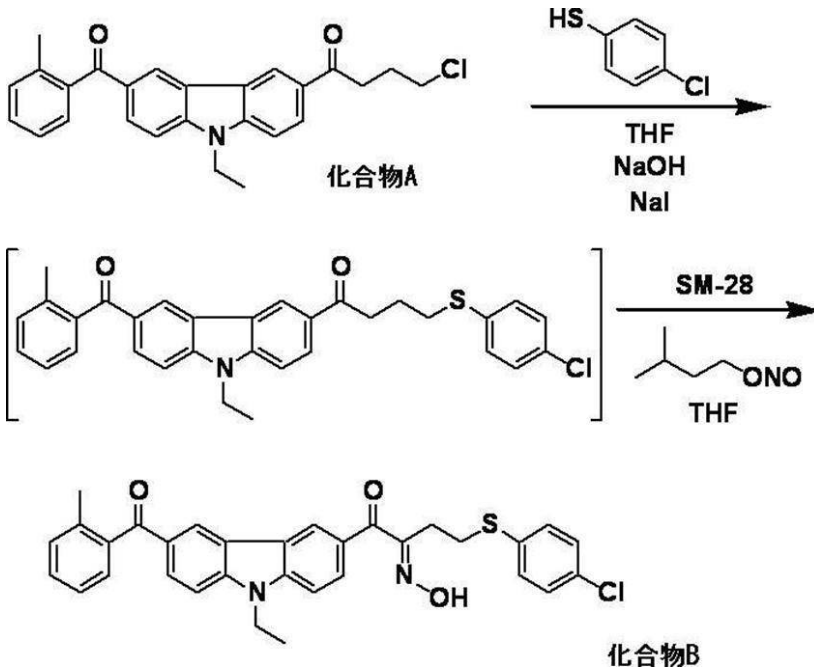
次に、化合物Aを用いて下記のスキームで化合物Bを合成した。

化合物A(20.0 g、47.9 mmol)をテトラヒドロフラン(THF)64 mlに溶解し、4-クロロベンゼンチオール(7.27 g、50.2 mmol)とヨウ化ナトリウム(0.7 g、4.79 mmol)を加えた。続いて反応液に水酸化ナトリウム(2.0 g、50.2 mmol)を加え、2時間還流した。次に、0 に冷却後、ソジウムメチレート28%メタノール溶液(日本触媒(株)製: SM-28)(11.1 g、57.4 mmol)を20分かけて滴下し、室温に昇温して2時間攪拌した。次に、0 に冷却後、亜硝酸イソペンチル(6.73 g、57.4 mmol)を20分かけて滴下し、室温に昇温して3時間攪拌した。反応液をアセトン120 mlに希釈し、0 に冷却した0.1 N塩酸水溶液に滴下した。析出した固体を吸引濾過後、蒸留水で洗浄した。続いて、アセトニトリルで再結晶し、下記構造の化合物B(収量17.0 g、収率64%)を得た。

40

【0188】

【化16】



10

【0189】

(3) 化合物1の合成

20

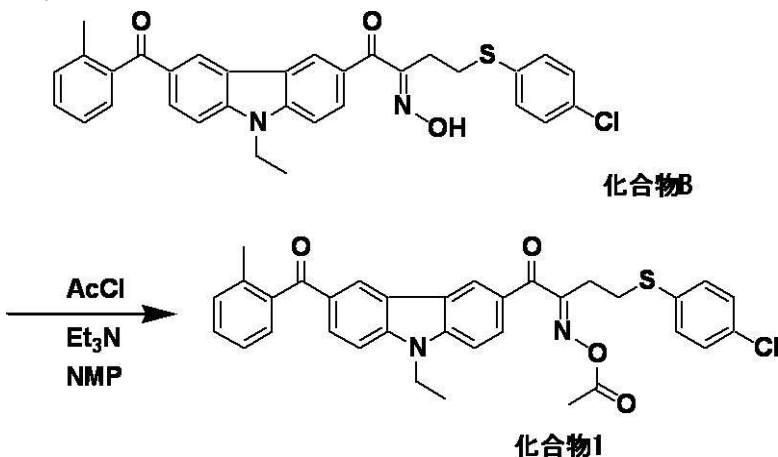
続いて、化合物Bを用いて下記のスキームで化合物1を合成した。

化合物B (18.0 g、32.4 mmol) を90 mlのN-メチルピロリドンに溶解し、トリエチルアミン (3.94 g、38.9 mmol) を加えた。次に、0℃に冷却後、アセチルクロライド (3.05 g、38.9 mmol) を20分かけて滴下後、室温に昇温して2時間攪拌した。反応液を0℃に冷却した蒸留水150 mlに滴下し、析出した固体を吸引濾過後、0℃に冷却したイソプロピルアルコール200 mlで洗浄し、乾燥後、下記構造の化合物1 (収量19.5 g、収率99%) を得た。

【0190】

【化17】

30



40

【0191】

(実施例1)

< 着色感光性組成物の調製 >

下記組成1に示す成分を攪拌混合して、実施例1の着色感光性組成物を調製した。

(組成1)

- | | |
|---------------------------------|-------|
| ・ (A) 顔料分散液1 : 緑色顔料PG58を含む顔料分散液 | 36.6部 |
| ・ 顔料分散液2 : 黄色顔料PY150を含む顔料分散液 | 12.6部 |
| ・ (B) 溶剤 : PGMEA | 25.8部 |
| ・ (B) 溶剤 : 3-エトキシエチルプロピオネート | 16.7部 |

50

- ・ (D) バインダー樹脂 (アリルメタクリレート - メタクリル酸 (= 共重合モル比 8 : 2) 共重合体、重量平均分子量 30000) 1.76部
- ・ (C) 重合性モノマー : アロニックス M-520 (東亜合成(株)製、酸変性多官能アクリレート化合物) 3.77部
- ・ (E) 光重合開始剤 1 : IRGACURE OXE-01 (CIBA(株)製) 0.71部
- ・ (E) 光重合開始剤 2 : 2-クロロフェニル-4,5-ビスフェニルイミダゾール二量体 (保土ヶ谷化学(株)製、B-CIM) 0.35部
- ・ 光増感剤 : 下記の化合物III 0.49部
- ・ 光増感剤 : N-フェニルメルカプトベンズイミダゾール 0.11部
- ・ (F) 特定添加剤 : 4,4'-アゾキシスチレン 1.80部
- ・ 界面活性剤 : フッ素系界面活性剤、DIC社製、メガファックF781-F 0.033部

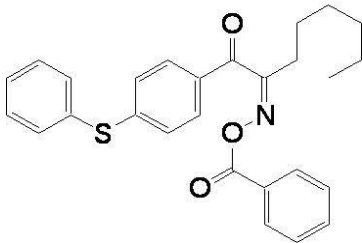
【0192】

上記で用いた IRGACURE OXE-01、化合物IIIの構造を下記に示す。

【0193】

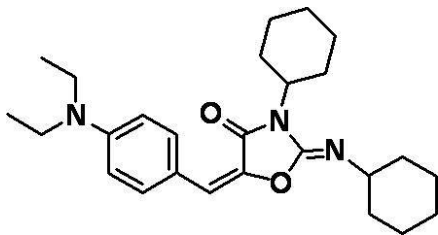
【化18】

OXE-01



【0194】

【化19】



化合物III

【0195】

< 着色感光性組成物を用いた着色パターンの形成 >

上記により得られた着色感光性組成物を用いて、以下の如くガラス基板上に着色パターンを形成した。

【0196】

- 着色感光性組成物層の形成 -

得られた着色感光性組成物を、ガラス基板 (コーニング社製ミレニアム、0.7mm厚) に塗布した。具体的には、ポストバーク後の着色感光性組成物層の乾燥後の膜厚が約 2.4 μm となるようにスリットノズルと基板との間隔、吐出量を調節して、塗布速度 120 mm / 秒で塗布した。

【0197】

- プリバーク工程 -

次いで、着色感光性組成物層を、真空乾燥装置にて真空度が 66 Pa に到達するまで乾燥した後、ホットプレートを用いて、90 °C で 120 秒間加熱 (プリバーク処理) を行った。

【0198】

- 露光工程（プロキシミティ露光） -

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

【0199】

- 現像工程、ベーク（ポストベーク）工程 -

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

十分に乾燥後、230のオープン中で40分ポストベークした。

【0200】

（実施例2～25、比較例1～14）

実施例1の組成1において、顔料分散液の種類、光重合開始剤1、2の種類、特定添加剤の種類及び添加量を表1に記載されるように変更し、それ以外は実施例1と同様にして、実施例2～25、及び比較例1～14の各着色感光性組成物を調製した。更に、得られた各着色感光性組成物を用いて、露光工程における露光方式を表1に記載されるように変更した以外は、実施例1と同様にして、着色パターンを作製した。

【0201】

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

【0202】

- 露光工程（レーザー露光） -

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

【0203】

10

20

【 表 1 】

実施例	顔料分散液	光重合開始剤1	光重合開始剤2	光増感剤	一般式(1)の添加剤			対固形分	その他の添加剤	露光方式	画素
					化合物名	重合性基	添加量				
実施例 1	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 2	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	レー ザ-	G
実施例 3	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	0.40部	0.1%	-	プロ キシ	G
実施例 4	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	17.3部	4.8%	-	プロ キシ	G
実施例 5	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ ケイ皮酸エチル	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 6	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ ケイ皮酸メチル	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 7	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 8	PG58/ PY150	化合物1	-	-	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 9	PG58/ PY150	化合物2	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 10	PG58/ PY150	化合物2	-	-	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 11	PG58/ PY150	化合物2	-	ブタンジオールビス(3-メ ルカプトブチレート)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 12	PG58/ PY150	化合物2	-	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)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 13	PG58/ PY150	化合物2	-	ブタンジオールビス(3-メ ルカプトブチレート)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	オクチル-5-NN-ジエチルアミ ノ-2-フェニルスルホニル- 2,4-ペンタジエノエート	プロ キシ	G
実施例 14	PG58/ PY150	化合物3	-	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 15	PG58/ PY150	化合物3	-	-	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G

【 0 2 0 4 】

10

20

30

40

【 表 2 】

	顔料分散液	光重合開始剤1	光重合開始剤2	光増感剤	一般式(1)の添加剤			露光方式	画素		
					化合物名	重合性基	添加量				
実施例 16	PG58/ PY150	化合物3	-	ブタンジオールビス(3-メ ルカプトブチレート)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 17	PG58/ PY150	化合物3	-	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)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 18	PG58/ PY150	化合物3	-	ブタンジオールビス(3-メ ルカプトブチレート)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	オクチル-5-N,N-ジエチルアミ ノ-2-フェニルスルホニル- 2,4-ペンタジエノエート	プロ キシ	G
実施例 19	PG36/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 20	PG58/ PY138	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 21	PG58/ PY138	化合物1	-	-	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 22	PG58/ PY138	化合物2	-	ブタンジオールビス(3-メ ルカプトブチレート)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 23	PG58/ PY138	化合物3	-	ブタンジオールビス(3-メ ルカプトブチレート)	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 24	PG36	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
実施例 25	PB15:6	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	4,4'-アゾキシ スチレン	あり	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	B
比較例 1	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	-	-	-	-	-	プロ キシ	G
比較例 2	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	アゾキシ ベンゼン	なし	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G
比較例 3	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	アゾキシ ベンゼン	なし	1.80部	0.5%	-	レー ザー	G
比較例 4	PG58/ PY150	化合物2	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾ イミダゾール、化合物III	アゾキシ ベンゼン	なし	1.80部	0.5%	-	プロ キシ	G

【 0 2 0 5 】

10

20

30

40

【 表 3 】

	顔料分散液	光重合開始剤1	光重合開始剤2	光増感剤	一般式(1)の添加剤				露光方式	画素
					化合物名	重合性基	添加量	対固形分		
比較例 5	PG58/ PY150	化合物2	-	ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)	アゾキシベンゼン	なし	1.80部	0.5%	プロキシ	G
比較例 6	PG58/ PY150	化合物2	-	ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)	-	-	-	-	プロキシ	G
比較例 7	PG58/ PY150	化合物3	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、化合物III	アゾキシベンゼン	なし	1.80部	0.5%	プロキシ	G
比較例 8	PG58/ PY150	化合物3	-	ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)	アゾキシベンゼン	なし	1.80部	0.5%	プロキシ	G
比較例 9	PG58/ PY150	化合物3	-	ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)	-	-	-	-	プロキシ	G
比較例 10	PG58/ PY150	化合物1	-	-	アゾキシベンゼン	あり	1.80部	0.5%	プロキシ	G
比較例 11	PG58/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、化合物III	アゾキシフェネトール	なし	1.80部	0.5%	プロキシ	G
比較例 12	PG36/ PY150	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、化合物III	-	-	-	-	プロキシ	G
比較例 13	PG58/ PY138	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、化合物III	-	-	-	-	プロキシ	G
比較例 14	PB15:6	IRGACURE OXE01	B-CIM	N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、化合物III	-	-	-	-	プロキシ	B

10

20

30

40

【 0 2 0 6 】

表 1 ~ 3 中、顔料分散液の欄の PG 5 8、PG 3 6、PB 1 5 : 6、PY 1 5 0、および PY 1 3 8 とあるのは、それぞれの顔料を含む上記した顔料分散液を表す。2 種類記載したものは、実施例 1 における PG 5 8 の顔料分散液、および PY 1 5 0 の顔料分散液とそれぞれ同量を用いた。また、実施例 1 9 および比較例 1 2 においては PG 3 6 の顔料分

50

散液を実施例 1 における P G 5 8 の顔料分散液に置き換えて用いた。また、実施例 2 0 ~ 2 3 および比較例 1 3 においては P Y 1 3 8 の顔料分散液を実施例 1 における P Y 1 5 0 の顔料分散液に置き換えて用いた。さらに実施例 7、実施例 2 4、実施例 2 5、及び比較例 1 4 においては、単独の顔料の顔料分散液を用いたことを表し、顔料分が質量で実施例 1 の顔料分の合計と同じになるように合わせた。

また、表 1 ~ 3 中、「 - 」は添加なしを表し、G はグリーン着色感光性組成物、B はブルー着色感光性組成物をそれぞれ示す。

光増感剤の欄で 2 種の光増感剤を使用したものは、実施例 1 における光増感剤と同じであるが、1 種のみを使用した実施例 1 1 ~ 1 3、1 6 ~ 1 8、2 2、および 2 3 においては、光増感剤の量は実施例 1 における N - フェニルメルカプトベンズイミダゾールの添加量と同じである。

また、実施例 1 3、および 1 8 におけるその他の添加剤（紫外線吸収剤：オクチル-5-N, N-ジエチルアミノ-2-フェニルスルホニル-2, 4-ペンタジエノエート）の使用量は、0.27 質量部である。

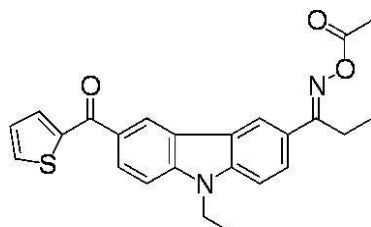
なお、実施例、および比較例で用いた 4, 4'-アゾキシスチレン、4, 4'-アゾキシケイ皮酸エチル、4, 4'-アゾキシケイ皮酸メチルは重合性基を有し、本発明の特定添加剤に該当し、アゾキシベンゼン、アゾキシフェネトールは重合性基を有さないものであり、本発明の特定添加剤には該当しない。

また、光重合開始剤である化合物 2、および化合物 3 の構造を下記に示す。

【0207】

20

【化20】

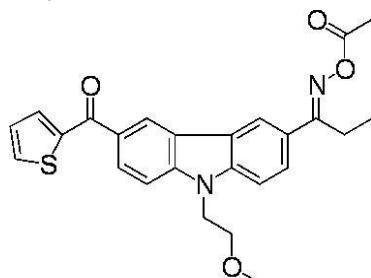


化合物2

【0208】

30

【化21】



化合物3

【0209】

40

< 評価 >

得られた各着色パターンについて、形状、耐光性、耐熱性、耐溶剤性の各項目について評価した。評価方法及び評価基準を以下に示す。

評価結果はまとめて、表 4 に示す。

【0210】

1 - 1 . 着色パターン形状の評価 (1) 直線性

着色パターン形状の評価は、着色パターンのエッジ部の直線性およびカケにより評価した。光学顕微鏡を用いて反射モード 200 倍で、着色パターンのエッジ部分を写真にとり、5 センチメートル × 5 センチメートルの写真内で画素エッジ部分を観察し、以下の基準により評価した。

50

- 直線性評価基準 -

：着色パターンのエッジ部分が直線的に見える

×：着色パターンの一部、あるいは全体がギザギザになっている、

【0211】

着色パターンのエッジ部分は、直線的であることが好ましい。

即ち、着色パターンのエッジ部分が残膜やアンダーカットやその他に起因してギザギザになると、本発明の着色感光性組成物によりカラーフィルタの着色パターン（画素パターン）を形成する場合において、ブラックマトリクスとの重なりを大きくする必要があり、ブラックマトリクスの幅を広げ開口率を下げてしまう。また、ブラックマトリクスとの重なりを大きくしない場合は、ブラックマトリクスのエッジ付近で、着色パターンが無く白く抜ける部分ができる恐れがある。さらに、着色パターンのエッジ部分がギザギザである場合、その上に形成された透明電極が断線して抵抗値が高くなるなどの実用上の問題が生じうる。

10

【0212】

1-2. 着色パターン形状の評価(2)カケ

着色パターンのカケは、上記により得られた各着色パターンについて、光学顕微鏡を用いて反射モード200倍で着色パターンのエッジ部分を写真にとり、カケを下記の基準により評価した。ここで、カケについては、(A)半月状にエッジ部分がなくなっている形状、(B)(A)よりも細長い場合もみられるが、周囲より線幅が不連続に細くなり、欠けていると認識される形状、のいずれかが1つでも観察された場合とした。本評価においては、カケが1つでも見られる場合に、カケ有りとした。

20

カケが発生すると、その部分は白く光が抜けるので、実用上好ましくない。

- カケ評価基準 -

：(1)着色パターンの形状が順テーパ又は矩形であり、且つ(2)カケが見られないもの。

×：上記(1)および(2)の項目中、少なくとも一項目が該当しないもの。

【0213】

1-3. 着色パターン形状の評価(3)総合評価

上記直線性およびカケの二項目を考慮し、形状の評価を以下の評価基準で総合評価した。

30

- パターン形状 総合評価基準 -

：直線性、カケの両方で 評価のもの

：直線性、カケのいずれか一項目が 評価のもの

×：直線性、カケの両方でいずれも 評価に該当しないもの

【0214】

2-1. 信頼性の評価(1)耐光性

現像工程終了後の着色パターンが形成されたガラス基板を、コンベクションオープンにて230 × 30分ポストバークを行なった。基板の色度をOSP-SP100：オリンパス(株)にて測定し、その後窒素置換下にて脱気し、セル中に封入した。

封入した基板を、キセノンウェザーメータ「SX-75」：スガ試験機(株)に投入し、温度30、湿度50%、ブラックパネル温度63の条件下においてガラス面側から180W120時間の照射を行った。

40

その後、基板の色度をOSP-SP100：オリンパス(株)にて測定し、照射前後における着色パターンの色度から、 E^*ab を求めた。

本評価においては、 E^*ab が3.0以下であるものを耐光性に優れると評価した。

【0215】

2-2. 信頼性評価(2)耐熱性

前記耐光性の評価と同様にポストバークを行った後の着色パターンを有するガラス基板を、さらにコンベクションオープンにて230 × 40分の再加熱を行った。

その後、基板の色度をOSP-SP100：オリンパス(株)にて測定し、再加熱工程

50

前後における着色パターンの色度から、 $E^* a b$ を求めた。

本評価においては、 $E^* a b$ が3.0以下であるものを耐熱性に優れると評価した。

【0216】

3. 耐溶剤性の評価

前記信頼性の評価と同様にポストベークを行った後の着色パターンを有するガラス基板の色度をOSP-SP100：オリンパス（株）にて測定し、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略称する。）に23℃で30分浸漬して、浸漬前後の着色パターンの色度から $E^* a b$ を求めた。色度は、OSP-SP100：オリンパス（株）にて測定した。更に、光学顕微鏡観察により、NMPへの浸漬前後における着色パターンとの形状の変化について観察した。

$E^* a b$ が3以上のものや形状変化を生じるものは、液晶表示装置の作製等において、パネル処理に用いられる各種耐溶剤性が不足することになり、実用上問題になる。

得られた結果について、下記の評価基準により評価した。

- 評価基準 -

○：（1） $E^* a b$ が3.0以下であり、且つ（2）着色パターンの形状に変化が見られないもの。

×：上記（1）及び（2）の項目中、少なくとも一項目が該当しないもの。

【0217】

【表 4】

	パターン形状			耐光性 (ΔE^*ab)	耐熱性 (ΔE^*ab)	耐溶剤性	総合評価
	直線性	カケ	総合				
実施例1	○	○	○	1.77	2.05	○	○
実施例2	○	○	○	1.81	1.97	○	○
実施例3	○	○	○	2.91	2.86	○	○
実施例4	○	○	○	0.89	0.74	○	○
実施例5	○	○	○	2.34	1.60	○	○
実施例6	○	○	○	2.47	1.86	○	○
実施例7	○	○	○	2.05	2.13	○	○
実施例8	○	○	○	2.86	1.13	○	○
実施例9	○	○	○	2.12	2.49	○	○
実施例10	○	○	○	1.32	1.60	○	○
実施例11	○	○	○	2.15	1.11	○	○
実施例12	○	○	○	1.99	1.64	○	○
実施例13	○	○	○	1.03	2.66	○	○
実施例14	○	○	○	2.32	2.55	○	○
実施例15	○	○	○	1.37	1.69	○	○
実施例16	○	○	○	2.24	1.21	○	○
実施例17	○	○	○	2.06	1.67	○	○
実施例18	○	○	○	1.18	2.75	○	○
実施例19	○	○	○	1.97	1.60	○	○
実施例20	○	○	○	1.57	2.14	○	○
実施例21	○	○	○	1.85	1.09	○	○
実施例22	○	○	○	1.34	1.38	○	○
実施例23	○	○	○	1.45	1.20	○	○
実施例24	○	○	○	1.65	1.85	○	○
実施例25	○	○	○	1.50	2.12	○	○
比較例1	○	○	○	6.21	1.17	○	×
比較例2	○	×	△	2.89	5.76	×	×
比較例3	○	×	△	2.68	6.22	×	×
比較例4	×	○	△	2.75	5.44	○	×
比較例5	○	×	△	3.04	5.12	○	×
比較例6	○	○	○	7.46	1.56	○	×
比較例7	×	○	△	2.89	5.42	○	×
比較例8	○	×	△	3.14	5.15	○	×
比較例9	○	○	○	7.50	1.72	○	×
比較例10	○	○	○	1.99	5.37	○	×
比較例11	×	○	△	3.40	4.58	×	×
比較例12	○	○	○	6.63	7.33	○	×
比較例13	○	○	○	5.70	4.21	○	×
比較例14	○	○	○	4.11	1.85	○	×

【0218】

表4に示されるように、実施例の着色感光性組成物を用いて得られた各着色パターンは、直線性に優れ、形状も良好で、カケがなく、また、各種信頼性及び耐溶剤性についても良好であった。これに対し、比較例1～14の着色感光性組成物を用いて得られた各着色パターンは、耐光性あるいは耐熱性前後での E^*ab が3.0を超え、信頼性に劣るのであった。

比較例2～5、7、8、10、11より、重合性基を有さず本発明の特定添加剤に該当しないアゾキシ化合物は、耐光性改良効果を有するものの、加熱プロセスにおいて変色や分解を伴うため、耐熱性に劣る結果であった。一方、本発明における特定添加剤であるアゾキシ化合物は耐光性が改良されるとともに耐熱性の向上にも効果があり、トータルでの信頼性を実現することができることとわかった。

【0219】

また、実施例2と実施例1との対比によれば、いずれの実施例も同様の良好な結果が得

10

20

30

40

50

られており、このことは、レーザー露光機によるパターン露光を適用した場合についても、高圧水銀灯による露光と同様に、本発明の優れた効果が得られることがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/1335 (2006.01)	G 0 3 F 7/004 5 0 5	
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	G 0 2 F 1/1335 5 0 5	
	C 0 9 B 67/20 G	

(72)発明者 福重 裕一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H048 BA02 BA45 BA48 BB32 BB41 BB42 CA04 CA19 CA26
 2H125 AC00 AC03 AC31 AC72 AD06 AD24 AM61P AM62P AM92P AM95P
 AN37P AN39P AN51P AN65P AN72P AN74P AN86P AN88P AN93P AN94P
 BA08P BA10P BA11P BA16P BA32P BA35P CA17 CB02 CC01 CC13
 2H191 FA02Y FB02 FB22 HA06 HA09 HA11 HA13 HA15 HA20 HA32
 LA01 LA04
 3K107 AA01 BB01 CC07 CC22 CC24 CC45 EE22 EE23 FF14