

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5535692号
(P5535692)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014.5.9)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

G O 3 F 7/027 (2006.01)

G O 3 F 7/027 5 O 2

G O 3 F 7/032 (2006.01)

G O 3 F 7/032 5 O 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

H O 1 L 27/14 (2006.01)

H O 1 L 27/14 D

請求項の数 11 (全 36 頁)

(21) 出願番号 特願2010-48425 (P2010-48425)
 (22) 出願日 平成22年3月4日 (2010.3.4)
 (65) 公開番号 特開2010-244028 (P2010-244028A)
 (43) 公開日 平成22年10月28日 (2010.10.28)
 審査請求日 平成24年6月18日 (2012.6.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-65053 (P2009-65053)
 (32) 優先日 平成21年3月17日 (2009.3.17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 高桑 英希
 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 田口 泰史
 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】 着色硬化性組成物、カラーフィルタ、及びカラーフィルタの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、光重合開始剤、重合性化合物、及び、エポキシ化合物を含有し、前記重合性化合物が、多官能アルコールにエチレンオキシド構造またはプロピレンオキシド構造を少なくとも1つ付加させた後、(メタ)アクリレート化した構造を有するモノマーであり、前記光重合開始剤がオキシム系化合物であり、前記エポキシ化合物が分子内に5個～50個のエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂であり、かつ、前記エポキシ化合物の含有量が固形分換算で1.0質量%以上15.0質量%以下である固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 2】

前記重合性化合物がエチレンオキシド構造を5個以上有する重合性化合物である請求項1に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 3】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料及び黄色顔料C.I.ピグメント イエロー 139、光重合開始剤、重合性化合物、並びに、エポキシ化合物を含有し、前記ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と前記黄色顔料C.I.ピグメント イエロー 139の含有質量比率(ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料/黄色顔料)が100/50～100/60であり、前記エポキシ化合物がノブラック型エポキシ樹脂及びEHP E 3150(登録商標)から選択される少なくとも1種である固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 4】

10

20

前記重合性化合物がエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド構造を含む重合性化合物である請求項 3 に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 5】

前記エポキシ化合物の含有量が、固形分換算で 1 . 0 質量 % 以上 1 5 . 0 質量 % 以下である請求項 3 又は請求項 4 に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 6】

前記エポキシ化合物が、分子内にエポキシ基を 1 0 個以上 5 0 個以下含有する多官能エポキシ樹脂である請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 7】

全固形分中の顔料の総量が 4 0 ~ 8 0 質量 % である請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 8】

黄色顔料 C . I . ピグメント イエロー 1 3 9 を含み、前記ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と前記黄色顔料 C . I . ピグメント イエロー 1 3 9 の含有質量比率（ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料 / 黄色顔料）が 1 0 0 / 5 0 ~ 1 0 0 / 6 0 である請求項 1 又は請求項 2 に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 9】

前記光重合開始剤が 1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル) - オクタン - 1 , 2 - ジオン - 2 - オキシム - O - ベンゾアートである請求項 1 から請求項 8 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

【請求項 1 0】

支持体上に、請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物を用いてなる着色パターンを有する固体撮像素子用カラーフィルタ。

【請求項 1 1】

支持体上に、請求項 1 から請求項 9 のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物を塗布して着色硬化性組成物層を形成する工程と、前記着色硬化性組成物層をパターン露光する工程と、露光後の前記着色硬化性組成物層を現像して着色パターンを形成する工程と、を含む固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、固体撮像素子（CCD、CMOS など）に用いられるカラーフィルタを作製するのに好適な着色硬化性組成物、該着色硬化性組成物を用いて得られるカラーフィルタ、及び該カラーフィルタの製造方法に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2】

カラーフィルタは固体撮像素子に不可欠な構成部品である。カラーフィルタの組成として、顔料分散液にアルカリ可溶性樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤とを併用したネガ型硬化性組成物が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。固体撮像素子用カラーフィルタとして近年ではますます高度な画質が求められ、着色剤を高濃度で含有しながら微細パターンを形成できることが要求されており、顔料に換えて着色剤として染料を使用することが提案されているが（特許文献 2 参照）、堅牢性に問題があり、現状では、着色剤として顔料を使用することが主流である。

【 0 0 0 3】

また、固体撮像素子用途に好適な Green 着色剤として、彩度に優れるポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンの使用が知られている（特許文献 3、4 参照）。ところが、このポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンを使用して Green のパターンを形成し、さらに Red、Blue のパターンも形成したところ、Green の着色パターンに針状結晶が発生する問題があることがわかった。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平2-199403号公報

【特許文献2】特開2006-317893号公報

【特許文献3】特開2007-284592号公報

【特許文献4】特開2007-320986号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

10

本発明の目的は、着色剤としてポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンを含む場合であっても、針状結晶の発生が抑制された着色硬化膜を形成しうる固体撮像素子用着色硬化性組成物を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、本発明の硬化性組成物を用いてなる解像力に優れ、高彩度の緑色着色パターンを備える固体撮像素子用カラーフィルタ、及び、該カラーフィルタを高い生産性で製造しうる製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンを少なくとも含む固体撮像素子用緑色硬化性組成物において、エポキシ化合物を含むことにより、針状結晶の析出が抑制

20

【0007】

<1> ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、光重合開始剤、重合性化合物、及び、エポキシ化合物を含む、前記重合性化合物が、多官能アルコールにエチレンオキシド構造またはプロピレンオキシド構造を少なくとも1つ付加させた後、(メタ)アクリレート化した構造を有するモノマーであり、前記光重合開始剤がオキシム系化合物であり、前記エポキシ化合物が分子内に5個～50個のエポキシ基を有する多官能エポキシ樹脂であり、かつ、前記エポキシ化合物の含有量が固形分換算で1.0質量%以上15.0質量%以下である固体撮像素子用着色硬化性組成物。

30

<2> 前記重合性化合物がエチレンオキシド構造を5個以上有する重合性化合物である<1>に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<3> ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料及び黄色顔料C.I.ピグメント イエロー139、光重合開始剤、重合性化合物、並びに、エポキシ化合物を含む、前記ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と前記黄色顔料C.I.ピグメント イエロー139の含有質量比率(ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料/黄色顔料)が100/50～100/60であり、前記エポキシ化合物がノボラック型エポキシ樹脂及びEHP E3150(登録商標)から選択される少なくとも1種である固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<4> 前記重合性化合物がエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド構造を含む重合性化合物であることを特徴とする<3>記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

40

<5> 前記エポキシ化合物の含有量が、固形分換算で1.0質量%以上15.0質量%以下である<3>又は<4>に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<6> 前記エポキシ化合物が、分子内にエポキシ基を10個以上50個以下含有する多官能エポキシ樹脂である<1>～<5>のいずれか1項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<7> 全固形分中の顔料の総量が40～80質量%である<1>から<6>のいずれか1項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<8> 黄色顔料C.I.ピグメント イエロー139を含み、前記ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と前記黄色顔料C.I.ピグメント イエロー139の含有質量比率

50

(ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料／黄色顔料)が100/50～100/60である<1>又は<2>に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<9> 前記光重合開始剤が、オキシム系化合物である<3>から<8>のいずれか1項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<10> 前記光重合開始剤が、後述の一般式(I)で表される化合物である<1>から<9>のいずれか1項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

<11> 前記光重合開始剤が1-(4-フェニルスルファニルフェニル)-オクタン-1,2-ジオン-2-オキシム-O-ベンゾアートである<1>から<10>のいずれか1項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物。

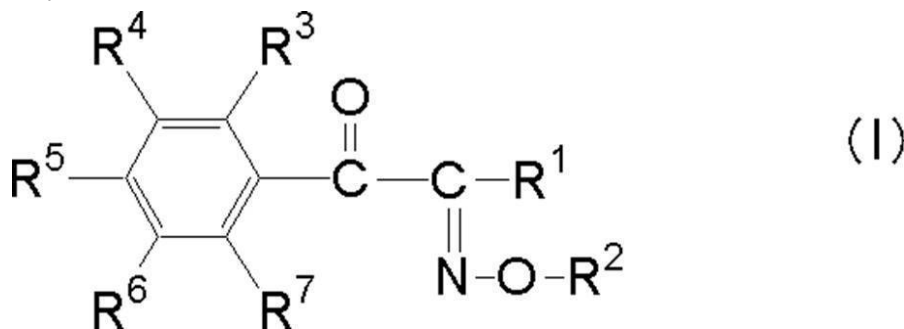
【0008】

<12> 支持体上に、<1>～<11>のいずれか1項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物を用いてなる着色パターンを有する固体撮像素子用カラーフィルタ。

<13> 支持体上に、<1>～<11>のいずれか1項に記載の固体撮像素子用着色硬化性組成物を塗布して着色硬化性組成物層を形成する工程と、前記着色硬化性組成物層をパターン露光する工程と、露光後の前記着色硬化性組成物層を現像して着色パターンを形成する工程と、を含む固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法。

【0010】

【化1】



【0011】

前記一般式(I)中、R¹は置換基を有してもよいアルキル基又はアリール基を表す。R²は置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は、置換基を有してもよいアルキニル基を表す。R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は、互いに独立して、水素原子もしくは1価の有機基を表す。R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は互いに結合して5員環又は6員環を形成してもよい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、着色剤としてポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンを含有する場合であっても、針状結晶の発生が抑制された着色硬化膜を形成しうる固体撮像素子用着色硬化性組成物を提供することができる。

さらに、本発明によれば、薄膜かつ分光良好であり、針状異物の発生が抑制された着色パターンを備える、解像力、分光に優れた固体撮像素子用カラーフィルタ、及び、該カラーフィルタを高い生産性で製造しうる製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の着色硬化性組成物、該着色硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタ及びその製造方法について詳細に説明する。

〔固体撮像素子用着色硬化性組成物〕

本発明の固体撮像素子用着色硬化性組成物は、着色剤として少なくともポリハロゲン

10

20

30

40

50

化亜鉛フタロシアニン顔料を含有し、光重合開始剤及び重合性化合物を含有することを要し、該光重合開始剤としては、オキシム系開始剤であることが好ましい。

先ず、本発明の着色硬化性組成物の必須成分である、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料について説明する。

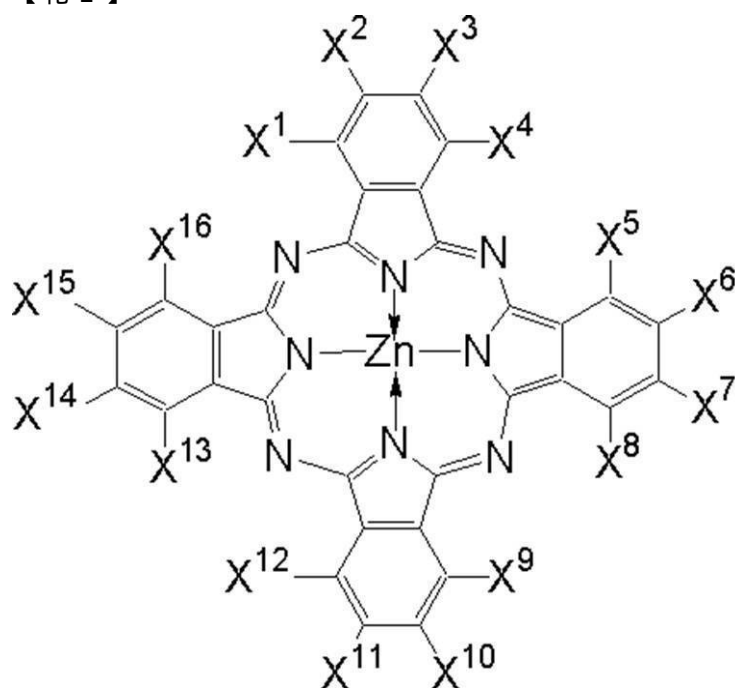
<ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料>

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、フタロシアニン分子（構造）１個当たり、塩素原子及び／又は臭素原子が合計で、少なくとも２個最大で１６個結合した構造の顔料である。分子中に結合した塩素原子及び／又は臭素原子の数が増すと、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の色相は青色から緑色となる。ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が緑色となるためには、分子に結合したハロゲン原子として、臭素原子を８個以上有することが好ましく、なかでも臭素原子を１２個以上有することが、一層黄味を帯びた明度の高い緑色を発色する点でより好ましい。塩素原子に比べて臭素原子がより多く含有されていることが、より黄味の緑色を得る上では好ましい。

【００１４】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンとしては、例えば、下記一般式（Ｆ）で表される化合物が挙げられる。

【化２】



一般式(F)

【００１５】

前記一般式（Ｆ）中、 $X^1 \sim X^{16}$ は、それぞれ独立に塩素原子、臭素原子または水素原子を表し、 $X^1 \sim X^{16}$ の少なくとも２つは塩素原子、又は臭素原子である。

なかでも、 $X^1 \sim X^{16}$ のうち、の８個以上が臭素原子で置換されたものが、明度の高い緑色を呈することから、カラーフィルタの緑色画素（着色パターン）への使用に好適であり、臭素原子の置換数としては、１０～１４個であることがより好ましい。

【００１６】

本発明において用いられるポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、一次粒子の平均粒子径が０．０１～０．３０μmのポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンであることが好ましい。本発明における顔料の一次粒子の平均粒子径は、以下に示す方法により測定した値である。

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、凝集体を構成するハロゲン化亜鉛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。

【 0 0 1 7 】

本発明の着色硬化性組成物には、（Ａ）ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が、１種のみ用いられてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。例えば、前記一般式（Ｆ）において、臭素原子及び塩素原子から選択されるハロゲン原子の置換数が互いに異なる複数種の、特定のハロゲン原子組成のポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を特定割合にて含有するものであってもよい。

好ましい態様としては、臭素原子を１６個含有するポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と、臭素原子を１５個と塩素原子を１個含有するポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料との組み合わせなどが挙げられる。また、両者の割合としては、８０：２０～１００：０の範囲であることが好ましい。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の硬化性組成物に含まれる（Ａ）ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の平均組成は、マスペクトロスコープに基づく質量分析と、フラスコ燃焼イオンクロマトグラフによるハロゲン含有量分析から求められ、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物中の個々の特定ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の含有モル％も、同様に質量分析の結果を解析することにより、容易に求められる。

本発明に好適に用いるポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、特開２００７－３２０９８６公報、特開２００８－１９３８３号公報に記載の方法により製造することができる。

20

【 0 0 1 9 】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンの顔料化方法には特に制限はなく、例えば、顔料化前のポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンを分散媒に分散させると同時に顔料化を行ってもよいが、多量の有機溶剤中でハロゲン化金属フタロシアニンを加熱攪拌するソルベント処理よりも、容易に結晶成長を抑制でき、かつ比表面積の大き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。

【 0 0 2 0 】

このソルベントソルトミリング処理とは、合成直後のポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン、または、その後に磨砕を行い、顔料化を経ていないポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン（粗顔料）と、無機塩と、有機溶剤とを混練磨砕する処理を意味する。

30

このようなソルベントソルトミリング処理を行う場合、合成直後のものを用いるより、後者の粗顔料を用いるほうが好ましい。具体的には、粗顔料と、無機塩と、ミリングに使用する無機塩を溶解しない有機溶剤とを混練機に仕込み、その中で混練磨砕を行う。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。

【 0 0 2 1 】

ソルベントソルトミリング処理に用いる無機塩としては、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、無機塩の平均粒子径としては、０．５μｍ～５０μｍの範囲の粒子径のものを用いることがより好ましい。ソルトミリング処理に適する、所定の粒子径を有する無機塩は、無機塩を微粉砕することにより容易に得られる。

40

【 0 0 2 2 】

本発明では、固体撮像素子用カラーフィルタの着色パターン形成に適するという観点から、一次粒子の平均粒子径が０．０１μｍ～０．１０μｍのポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いるのが好ましく、上記範囲の粒子径となるような条件でソルトミリング処理を行えばよい。

本発明における前記した好ましい粒子径のポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンを得るに当たっては、ソルベントソルトミリング処理における、粗顔料に対する無機塩使用量を高くするのが好ましく、より具体的には、無機塩の使用量は、粗顔料１質量部に対して５～２０質量部とするのが好ましく、７～１５質量部とするのがより好ましい。

50

【 0 0 2 3 】

ソルトミリング処理に用いる有機溶剤としては、前記無機塩を溶解しない溶剤であって、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い。

このような有機溶媒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等を用いることができる。

有機溶剤の使用量は、特に限定されるものではないが、粗顔料 1 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 5 質量部が好ましい。

【 0 0 2 4 】

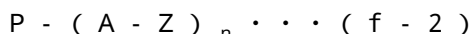
ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物を製造する方法においては、粗顔料のみをソルベントソルトミリングしてもよいが、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンの粗顔料に対し、フタロシアニン誘導体を併用して同時にソルベントソルトミリング処理することもできる。

このフタロシアニン誘導体は、顔料の分散性向上に有用であり、ソルベントソルトミリング処理において適用する添加方法の他、粗顔料の合成時に添加する方法、顔料化の後に添加する方法のいずれの方法で加えてもよいが、ソルベントソルトミリング処理などの顔料化工程の前に加えることが、顔料分散時の粘度上昇をより抑制できる観点で好ましい。フタロシアニン誘導体を加えることによってカラーフィルタ用着色硬化性組成物における粘度特性の向上と顔料の分散安定性の向上が達成できる。

【 0 0 2 5 】

本発明の硬化性組成物に用いるフタロシアニン誘導体としては、公知のものがいずれも使用できるが、下記一般式 (f - 1) または一般式 (f - 2) で示されるフタロシアニン顔料誘導体が好ましい。なお、ここで用いられるフタロシアニン誘導体は、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニンまたはその原料たる亜鉛フタロシアニンに対応するフタロシアニン誘導体であるのが好ましいが、併用する場合の添加量が後述するように少量であるため、ポリハロゲン化銅フタロシアニン誘導体や、銅フタロシアニン誘導体を用いてもよく、この場合も同様に粘度特性や顔料分散性の向上の効果が得られる。

【 0 0 2 6 】



【 0 0 2 7 】

(一般式 (f - 1) 及び一般式 (f - 2) 中、P は中心金属を有さないまたは中心金属を有する無置換またはハロゲン原子により置換されたフタロシアニン環から m 個又は n 個の水素を除いた残基を表す。Y は第 1 級 ~ 第 3 級アミノ基、カルボン酸基、及びスルホン酸基から選択される 1 価の置換基を表し、これらの置換基は、塩基或いは金属との塩の態様をとるものであってもよい。A は二価の連結基を表し、Z は第 1 級アミノ基、第 2 級アミノ基、又は、窒素を含む複素環の窒素原子上の水素の 1 つを除いた残基を表す。m は 1 ~ 4 の整数を表し、n は 1 ~ 4 の整数を表す。)

【 0 0 2 8 】

前記一般式 (f - 1) 及び一般式 (f - 2) における P で表されるフタロシアニン環の残基の中心金属としては Z n が好ましい。

また、Y において、第 1 アミノ基、2 級アミノ基としては、例えば、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等が挙げられる。また、前記カルボン酸基やスルホン酸基と塩を形成する塩基や金属としては、例えばアンモニアや、ジメチルアミン、

ジエチルアミン、トリエチルアミンの様な有機塩基、カリウム、ナトリウム、カルシウム、ストロンチウム、アルミニウムの様な金属が挙げられ、Aで示される二価の連結基としては、例えば炭素数1~3のアルキレン基、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NH(CH_2)-$ 等の二価の連結基が挙げられる。そして、Zとしては、例えばフタルイミド基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基等が挙げられる。

【0029】

粗顔料調製時及び/又はソルベントソルトミリング時に粗顔料に対して添加することができるフタロシアニン誘導体の量は、通常、粗顔料1質量部当たり0.01~0.3質量部である。なお、粗顔料調製時及び/又はソルベントソルトミリング時にフタロシアニン誘導体を添加する場合には、粗顔料とフタロシアニン誘導体との合計量を粗顔料の使用量と見なして、この総量に対する無機塩の使用量を前記した範囲から選択することが好ましい。

10

【0030】

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時間から20時間が好ましく、8~18時間がより好ましい。

【0031】

こうして、一次粒子の平均粒子径が0.01~0.10μmのハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物、無機塩、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、必要に応じてさらに、固形物を洗浄、濾過、乾燥、粉碎等を行うことにより、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を粉体の形態で得ることができる。ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料及び必要に応じて顔料誘導体を含むこの粉体を以下、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物と称する。

20

【0032】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の洗浄としては、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。必要であれば、結晶状態を変化させない様に、酸洗浄、アルカリ洗浄、溶剤洗浄を行ってもよい。

【0033】

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、スプレードライア等がある。特にスプレードライ乾燥はペースト作成時に易分散であるため好ましい。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ように顔料がランプ状等となった際に顔料を解して粉末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。こうして、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物を主成分として含む乾燥粉末が得られる。

30

40

【0034】

このようなポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物は、特に顔料の一次粒子の平均粒子径を0.01μm~0.10μmの範囲となるように調製することにより、顔料凝集も比較的弱く、着色すべき合成樹脂等への分散性がより良好となるために、本発明の硬化性組成物に好適に使用できる。

このようなポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物は、カラーフィルタ用硬化性組成物への顔料分散が容易であり、カラーフィルタ用硬化性組成物を硬化する際に多用される365nmにおける遮光性は低下し、レジストの光硬化感度の低下がなく、現像時の膜ヘリやパターン流れも起こり難くなるので好ましい。近年要求されている鮮明度と明度とのいずれもが高いカラーフィルタ緑色画素部がより簡便に得られる。

50

【 0 0 3 5 】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物の一次粒子は、更に縦横のアスペクト比が1～3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、まず、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50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。

【 0 0 3 6 】

本発明に係るポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物を調製するに際しては、例えば、前記した様なポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の製造工程中の任意工程において、波長725nmでの光線透過率を低下させる物質を混合する方法や、既存の波長725nmでの光線透過率が高いポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料と波長725nmでの光線透過率を低下させる物質とを混合する方法を実施することができる。

10

【 0 0 3 7 】

波長725nmでの光線透過率を低下させる物質としては、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物の使用用途において不都合を生じない物質であることが好ましく、有効成分としては、例えば界面活性剤を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物には、例えば、前記した様な粗顔料調製時及び／又はソルベントソルトミリング時及び／又はソルベントソルトミリング後に、界面活性剤を含めることができる。

20

【 0 0 3 9 】

このとき使用できる界面活性剤としては、例えば両性界面活性剤及び／又は陰イオン性界面活性剤が挙げられる。これら界面活性剤としては、有効成分のできるだけ多く（望ましくは全量）が前記顔料に吸着しそれを被覆する様な、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料への吸着性に優れたものが好ましい。特に、カルボキシベタイン型、アミドベタイン型、スルホベタイン型、ヒドロキシスルホベタイン型、アミドスルホベタイン型、ホスホベタイン型等のベタイン型両性界面活性剤は、725nmの光線透過率のみならず、425nmにおける光線透過率を低減させることができ、カラーフィルタの緑色画素部のパターン形成に用いることでより色純度に優れ、より広いRGB色再現域を達成し得るカラーフィルタが得られるので好適である。

30

【 0 0 4 0 】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物中に含有させることができる界面活性剤の量は、特に制限されるものではないが、質量換算で、通常、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物100部当たり0.1～10部、好ましくは0.5～5部、より好ましくは1～3部とすることができる。

【 0 0 4 1 】

界面活性剤を含有させる方法は、特に制限はないが、好ましくは、ソルベントソルトミリング後の同顔料組成物を水中に分散し、前記した範囲の適量の界面活性剤を加え、室温～140の温度で30～300分間加熱混合することにより行うことができる。この方法を採用した場合には、前記したのと同様に、濾過、洗浄、乾燥、粉碎等を行うことで、本発明のポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物を主成分として含む乾燥粉末が得られる。ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物に含有された、有効成分である、界面活性剤の量（いわゆる歩留まり）は、例えば顔料組成物の溶媒抽出による界面活性剤抽出量から、或いは、仕込み界面活性剤に対する濾液中の流出量から求めることができる。

40

【 0 0 4 2 】

（その他の顔料）

本発明の硬化性組成物には、前記ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に加え、目的に応じて他の顔料を含むことができる。

50

例えば、緑色顔料であるポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の他に、特性を出現させるため調色用に黄色顔料を使用することが好ましい。

ここで併用できる黄色顔料としては、例えばC.I.ピグメントイエロー 83、同110、同138、同139、同150、同180、同185等の黄色有機顔料が挙げられるが、中でもC.I.ピグメントイエロー139と併用することにより、特に塗布膜厚均一性が良好となり、好ましい。

本発明に係るポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物と黄色顔料との併用割合は、前記ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物100質量部当たり、黄色顔料が10～100質量部であってよい。より好ましくは30～70質量部であり、特に好ましくは50～60質量部である。

10

【0043】

また、本発明のポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物を用いれば、黄色顔料を調色のために併用した場合でも、調色のために2種以上の異なる色の顔料を混色する従来の場合に比べて、濁りの少ない、色純度、着色力に優れ、かつ明るいカラーフィルタ緑色画素部を形成することができる。

【0044】

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を硬化性組成物に配合するに際しては、予め顔料分散液を調製し、顔料分散液の形態で硬化性組成物の他の成分と混合することが顔料分散の容易性の観点から好ましい。

顔料分散液の製造方法としては、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物と有機溶剤と必要に応じて分散剤を用いて分散液を調製する方法が一般的である。

20

有機溶剤としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、

【0045】

3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-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、

30

【0046】

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、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等；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、

40

【0047】

プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が好ましい。

【0048】

50

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メチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。中でも、乳酸エチル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートが最も好ましい。

【0049】

<分散剤>

本発明の硬化性組成物においては、顔料の分散性を向上させる観点から、分散剤を添加することが好ましく、分散剤と顔料とを含む顔料分散液を予め調製することが好ましい。

10

【0050】

本発明に用いる分散剤（顔料分散剤）としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、および、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルコールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造からさらに直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

20

【0051】

高分子分散剤は顔料の表面に吸着し、再凝集を防止する様に作用する。そのため、顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。一方で、顔料誘導体は顔料表面を改質することで、高分子分散剤の吸着を促進させる効果を有する。

【0052】

本発明に用いる顔料分散剤は、市販品としても入手可能であり、市販の分散剤の具体例としては、例えば、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（ブロック共重合体）、4400、4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファンテクノ社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社化学社製「フローレントG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフロノ50E、No.300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、ルーブリゾール社製「ソルスパース5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-IEX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」等が挙げられる。

30

40

50

【 0 0 5 3 】

これらの分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本発明においては、特に、顔料誘導体と高分子分散剤とを組み合わせ使用することが好ましい。

【 0 0 5 4 】

本発明における分散剤の含有量としては、顔料に対して、1～100質量%であることが好ましく、3～100質量%がより好ましく、5～80質量%が更に好ましい。

具体的には、高分子分散剤を用いる場合であれば、その使用量としては、顔料に対して、5～100質量%の範囲が好ましく、10～80質量%の範囲がより好ましい。また、顔料誘導体を使用する場合であれば、その使用量としては、顔料に対し1～30質量%の範囲にあることが好ましく、3～20質量%の範囲にあることがより好ましく、5～15質量%の範囲にあることが特に好ましい。

10

【 0 0 5 5 】

本発明の着色硬化性組成物における着色剤の含有量としては、なるべく薄い膜厚にて400～450nmと620～700nmの透過率を抑制することが緑色カラーフィルタとしては重要であることより、着色剤含有量は高いほうが好ましい。ただし、着色剤含有量が高すぎると、露光部の硬化が不十分となる問題がある。

このため硬化性組成物の全固形分中、顔料の総量は40～80質量%であることが好ましく、43.0～75質量%がより好ましく、44.0～70質量%が更に好ましい。

【 0 0 5 6 】

20

< 顔料分散樹脂 >

本発明の着色硬化性組成物は、上記の分散剤の他、さらに顔料分散樹脂を用いて顔料を分散することが、顔料の凝集抑制による経時安定性向上の観点より好ましい。

この顔料分散樹脂としては、一般に知られる線状有機ポリマーを特に制限なく使用することができる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤として機能し、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤の種類に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。

【 0 0 5 7 】

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）重合体ポリフーロンNo. 7 5、No. 9 0、No. 9 5（共栄社化学工業（株）製）、W 0 0 1（裕商（株）社製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7（裕商（株）社製）等のアニオン系界面活性剤；E F K A - 4 6、E F K A - 4 7、E F K A - 4 7 E A、E F K A ポリマー100、E F K A ポリマー400、E F K A ポリマー401、E F K A ポリマー450（いずれもチバ・スペシャルティケミカル社製）、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

30

40

50

る。その他、アクリル系共重合体など、分子末端もしくは側鎖に極性基を有するオリゴマーもしくはポリマーが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

本発明で使用する顔料分散樹脂の重量平均分子量としては、好ましくは5、000以上であり、さらに好ましくは1万～30万の範囲であり、数平均分子量については好ましくは1、000以上であり、さらに好ましくは2、000～25万の範囲である。多分散度（重量平均分子量 / 数平均分子量）は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1～1.0の範囲である。

これらの顔料分散樹脂は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

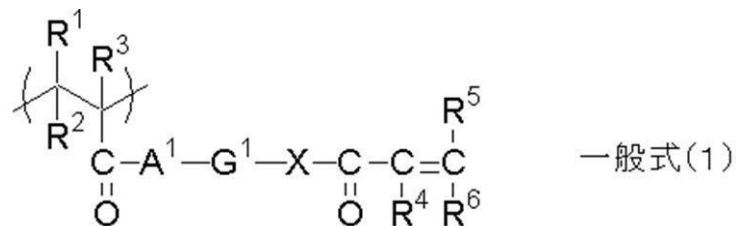
10

【 0 0 5 9 】

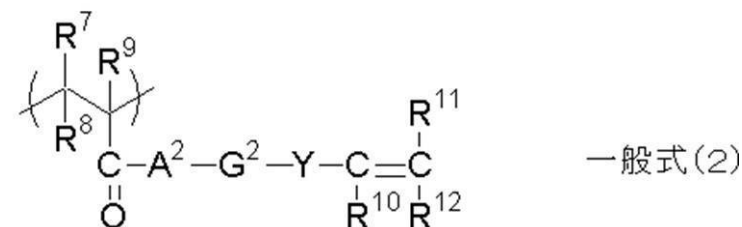
本発明で用いられる顔料分散樹脂は、露光部の硬化性を損なわない性能が最も重要となる。このような顔料分散樹脂として最も好適な顔料分散樹脂は、下記一般式（1）～一般式（3）で表される構造単位から選択される構造単位を含む樹脂である。

【 0 0 6 0 】

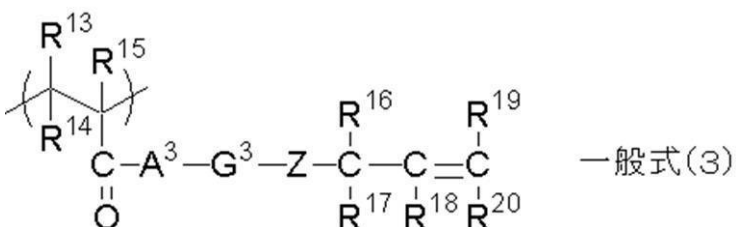
【 化 3 】



20



30



【 0 0 6 1 】

前記一般式（1）～一般式（3）において、 A^1 、 A^2 、及び A^3 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{21})-$ を表し、 R^{21} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 G^1 、 G^2 、及び G^3 は、それぞれ独立に2価の有機基を表す。 X 及び Z は、それぞれ独立に酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{22})-$ を表し、 R^{22} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、置換基を有してもよいフェニレン基、又は $-\text{N}(\text{R}^{23})-$ を表し、 R^{23} は置換基を有してもよいアルキル基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{20}$ は、それぞれ独立に1価の置換基を表す。

40

【 0 0 6 2 】

このような樹脂については、特開2003-262958号公報の段落番号[0006]～[0061]に詳細に記載され、該樹脂の製造方法の詳細及び好ましい態様について

50

は、同公報の段落番号〔００２８〕～〔００３３〕あるいは、特開２００３－３３５８１４号公報に記載されており、これらのポリマーもまた本発明における分散樹脂として好適に使用しうる。

特開２００３－３３５８１４号公報の合成法により得られる樹脂としては、特開２００３－３３５８１４号公報に記載の高分子化合物、具体的には、例えば（ｉ）ポリビニル系高分子化合物、（ｉｉ）ポリウレタン系高分子化合物、（ｉｉｉ）ポリウレア系高分子化合物、（ｉｖ）ポリ（ウレタン－ウレア）系高分子化合物、（ｖ）ポリエステル系高分子化合物、（ｖｉ）ポリアミド系高分子化合物、（ｖｉｉ）アセタール変性ポリビニルアルコール系の高分子化合物、及びこれらの各々の記載から得られる具体的な化合物を好適に挙げることができ、これらの樹脂もまた分散樹脂として好適である。

【００６３】

本発明における顔料分散樹脂は、酸価が５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、より好ましくは７～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、更に好ましくは１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが好ましい。酸価が２００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると現像時におけるパターン剥離が発生する傾向がある。また、５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満ではアルカリ現像性が著しく低下することがある。

【００６４】

本発明において、酸価は、例えば、樹脂分子中における酸基の平均含有量から算出することができる。また、樹脂を構成する酸基を含有するモノマー単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

本発明における顔料分散樹脂の具体的な例としては、以下に示す高分子化合物Ｐ－１～Ｐ－５を挙げることができる。

【００６５】

【化４】

高分子化合物		酸価 (mgKOH/g)	Mw
P-1		54	15000
P-2		49	36000
P-3		34	24000
P-4		44	13000
P-5		43	10000

【００６６】

本発明における樹脂の質量平均分子量は、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、５，０００～３００，０００であることが好ましく、６，０００～２５０，０００であることがより好ましく、７，５００～２００，０００であることが更に好ましい。

尚、前記樹脂の質量平均分子量は、例えば、GPCによって測定することができる。

【0067】

<光重合開始剤>

本発明の着色硬化性組成物は、光重合開始剤を含有する。

本発明における光重合開始剤は、光により分解し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であり、波長300～500nmの領域に吸収を有するものであることが好ましい。また、光重合開始剤は、単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0068】

光重合開始剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルビミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシムエステル化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン（オキシド）化合物が挙げられる。

これらの光重合開始剤としては、特開2008-32803号公報段落番号〔0058〕～〔0078〕に詳細に記載され、ここに記載の各化合物は、本発明にも使用しうる。

【0069】

本発明に用いられる光重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン系化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、ビミダゾール系化合物、オニウム系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリアル置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

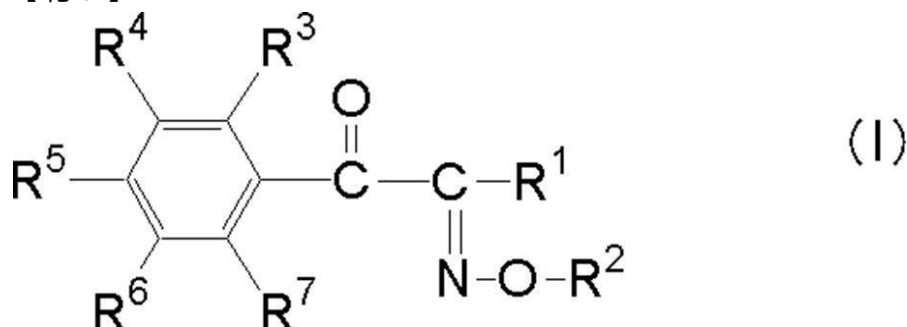
【0070】

より好ましくは、トリハロメチルトリアジン系化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、オキシム系化合物、ビミダゾール系化合物、オニウム系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物であり、トリハロメチルトリアジン系化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム系化合物、ビミダゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が更に好ましい。また、オキシム系化合物が最も好ましい。

本発明の着色硬化性組成物に好ましいオキシム系開始剤として、下記一般式（I）で表される化合物が挙げられる。

【0071】

【化5】



【0072】

前記一般式（I）中、 R^1 は置換基を有してもよいアルキル基又はアリアル基を表す。 R^2 は置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリアル基、置換基を有してもよいアルケニル基、又は、置換基を有してもよい

アルキニル基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、互いに独立して、水素原子もしくは1価の有機基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は互いに結合して5員環又は6員環を形成してもよい。

また、ここで、アルキル基、アリール基及びアシル基に導入可能な置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、クロロ基、プロモ基等が挙げられる。

【0073】

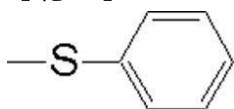
好適な R^1 は炭素数1～12のアルキル基又は4-(炭素数1～4のアルキルチオ)フェニル基である。好適な R^2 はアセチル基等のアシル基である。

また、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 が1価の有機基を表す場合の好ましい有機基としては、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基、チオフェノキシ基が挙げられ、なかでも、フェノキシ基、チオフェノキシ基が好ましい。

なお、 R^3 、 R^4 、 R^6 及び R^7 は水素原子であることが好ましい。 R^5 は $-SR^8$ で示される基であることが好ましく、より好適な R^5 は下記式で表される基である。

【0074】

【化6】

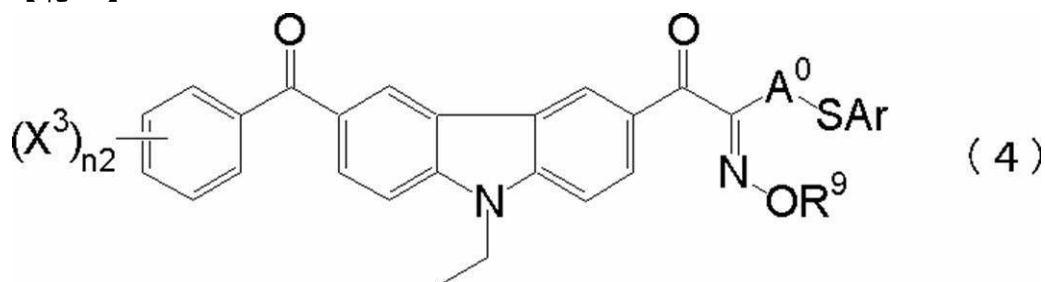


【0075】

また、一般式(I)で表されるオキシム系開始剤のうち、別の好適な開始剤としては下記一般式(4)で表される化合物が挙げられる。

【0076】

【化7】



【0077】

前記一般式(4)中、 R^9 及び X^3 はそれぞれ独立に一価の置換基を表し、 n_2 は1～5の整数である。 n_2 が2～5の整数を表す場合、複数存在する X^3 は同じでも、互いに異なってもよい。 A^0 は二価の有機基を表し、 Ar はアリール基を表す。

【0078】

一般式(4)中、 R^9 で表される一価の有機基としては、高感度化の点から、アシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルイル基が好ましい。

一般式(4)中、 X^3 で表される一価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-プロピル基、*t*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

一般式(4)中、 A^0 で表される二価の有機基としては、炭素数1以上12以下のアルキレン、シクロヘキシレン、アルキニレンが挙げられる。

【0079】

一般式(4)中、Arで表されるアリール基としては、炭素数6以上30以下のアリール基が好ましく、アリール基は置換基を有していてもよい。アリール基に導入可能な置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、i-プロピル基、t-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。

なかでも、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、Arは置換又は無置換のフェニル基が好ましい。

【0080】

本発明において光重合開始剤として好適に用いられるオキシム化合物としては、特開2000-80068号公報に記載の化合物が挙げられ、例えば、1-(4-フェニルスルファニル-フェニル)-ブタン-1,2-ジオン 2-オキシム-O-ベンゾアート、1-(4-フェニルスルファニル-フェニル)-オクタン-1,2-ジオン 2-オキシム-O-ベンゾアート、1-(4-フェニルスルファニル-フェニル)-オクタン-1-オンオキシム-O-アセタート、1-(4-フェニルスルファニル-フェニル)-ブタン-1-オンオキシム-O-アセタート、特に1-(4-フェニルスルファニル-フェニル)-オクタン-1,2-ジオン 2-オキシム-O-ベンゾアートなどが挙げられる。

【0081】

本発明の硬化性組成物に含有される光重合開始剤の含有量は、着色硬化性組成物の全固形分に対し0.1~50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは1~20質量%である。この範囲で、良好な感度とパターン形成性が得られる。

【0082】

<増感剤>

本発明の硬化性組成物は、ラジカル開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。本発明に用いることができる増感剤としては、前記した光重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。

【0083】

本発明に用いることができる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、かつ300nm~450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ330nmから450nm域に吸収波長を有するものを挙げることができる。

例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセンのような多核芳香族類、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガルのようなキサンテン類、チオキサントン類、シアニン類、メロシアニン類、フタロシアニン類、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルーのようなチアジン類、アクリジン類、アントラキノン類、スクアリウム類、クマリン類、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリールオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。

【0084】

より好ましい増感剤の例としては、特開2008-214394公報の段落番号[0085]~[0098]に記載される化合物が挙げられ、これらの化合物も本発明に好適に使用しうる。

増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

本発明の硬化性組成物中における増感剤の含有量は、深部への光吸収効率と開始分解率の観点から、固形分換算で、0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~15

10

20

30

40

50

質量%がより好ましい。

【0085】

<重合性化合物>

本発明の固体撮像素子用着色硬化性組成物には、重合性化合物を含有する。重合性化合物は、ラジカルを開始種として重合硬化する、不飽和二重結合を分子内に少なくとも1つ有する化合物であれば、特に制限はないが、代表的なものとしてラジカル重合性モノマーが挙げられる。

次にラジカル重合性モノマーについて説明する。ラジカル重合性モノマーとしては、常圧下で100以上の沸点を有し、少なくとも1つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましい。

10

【0086】

前記少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100以上である化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げることができる。

20

更に、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

30

【0087】

また、特開平10-62986号公報において一般式(1)及び(2)としてその具体例と共に記載の、前記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も用いることができる。

【0088】

中でも、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、及びこれらのアクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。特に、エチレンオキシド構造を5個以上含有するモノマーがより好ましく、エチレンオキシド構造を7個以上含有するモノマーが特に好ましい。

40

また、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、特公昭62-39418号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、特開平1-105238号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140(山陽国策パルプ社製)、UA-7200(新中村化学社製)、DPHA-40H(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社製

50

）などが挙げられる。

また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるTO-1382などが挙げられる。

【0089】

前記重合性化合物の着色硬化性組成物中における含有量は、組成物の全質量に対して、3.0質量%以上50.0質量%以下の範囲が、未露光部残渣抑制の観点で好ましい。同様の理由から、より好ましくは4.0質量%以上25.0質量%以下であり、最も好ましくは5.0質量%以上20.0質量%以下である

【0090】

<エポキシ化合物>

本発明の固体撮像素子用着色硬化性組成物は、エポキシ化合物を含有することが必須である。本発明におけるエポキシ化合物としては、分子内に少なくとも1個のオキシラン環（エポキシ基）を有するものであれば、特に制限はなく、モノマー、オリゴマー、ポリマー（エポキシ樹脂）のいずれの形態をとるものであってもよい。なかでも好ましくは、分子内に10個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂である。

【0091】

本発明に好適に用いられるエポキシ化合物としてエポキシ樹脂が挙げられる。エポキシ樹脂とは、分子内に2個以上のオキシラン環（エポキシ基）を有する化合物の総称である。こうしたエポキシ樹脂としては例えば「エポキシ樹脂 最近の進歩（昭晃堂、垣内弘編著、1990年刊）」にも記載されているが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格型エポキシ樹脂、ビスフェノール骨格型エポキシ樹脂、三官能型エポキシ樹脂、四官能型エポキシ樹脂、イミド基含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0092】

本発明に使用しうるエポキシ樹脂として市販品を用いることも可能である。具体的には、以下に示す化合物が挙げられる。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、EPICLON 860、1050、1055、2050、3050、4050、7050、HM-091、HM-101（いずれもDIC株式会社製）、アデカレジンEP-4100、EP-4100G、EP-4100E、EP-4100W、EP-4100TX、EP-4300E、EP-4340、EP-4200、EP-4400、EP-4500A、EP-4510、EP-4520、EP-4520S、EP-4520TX、EP-4530（いずれも旭電化社製）等が挙げられる。

ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、EPICLON 830、830-S、835、EXA-830CRP、EXA-830LVP、EXA-835LV（いずれもDIC株式会社製）、アデカレジンEP-4901、EP-4901E、EP-4950（いずれも旭電化社製）等が挙げられる。

【0093】

ノボラック型エポキシ樹脂としては、EPICLON N-660、N-665、N-670、N-673、N-680、N-690、N-695、N-665-EXP、N-672-EXP、N-655-EXP-S、N-662-EXP-S、N-665-EXP-S、N-670-EXP-S、N-685-EXP-S、N-673-80M、N-680-75M、N-690-75M、N-740、N-770、N-775、N-740-80M、N-770-70M、N-865、N-865-80M（いずれもDIC株式会社製）、等が挙げられる。

脂環式エポキシ樹脂としては、セロキサイド2021P、2081、2083、2085、3000、EHPE3150（いずれもダイセル化学工業株式会社製）が挙げられる。

。

10

20

30

40

50

三官能型エポキシ樹脂としては、エポリドGT300（ダイセル化学工業株式会社製）が挙げられる。

四官能型エポキシ樹脂としては、エポリドGT400（ダイセル化学工業株式会社製）が挙げられる。

【0094】

本発明に用いるその他のエポキシ樹脂としては、（メタ）アクリル基とエポキシ基を含有する化合物を重合して得られた樹脂、たとえばグリシジルメタアクリレートホモポリマー等が挙げられる。

【0095】

これらエポキシ樹脂の中でも、特に多官能エポキシ樹脂を使用することが、針状異物の抑制効果が大きく好ましい。即ち、分子内に5個～50個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を使用することが好ましく、分子内に10個～25個のエポキシ基を有するエポキシ化合物を使用することがより好ましい。

多官能エポキシ樹脂としては、具体的には、各種ノボラック型エポキシ樹脂（分子内のオキセタン環の数3～30）、ダイセル化学工業株式会社製EHP E-3150（分子内のオキセタン環の数約15）、（メタ）アクリル基とエポキシ基を含有する化合物を重合して得られた樹脂（分子内のオキセタン環の数3～50）等が挙げられる。

エポキシ樹脂の分子量としては、1500以上100,000以下が好ましい。より好ましい分子量は1750以上10,000以下であり、さらに好ましくは2000以上7000以下である。

【0096】

着色硬化性組成物におけるエポキシ化合物の含有量としては、1質量%以上15質量%以下が好ましい。エポキシ化合物の添加量を1質量%以上とすることで、針状異物の抑制能が十分発揮され、また、一方、エポキシ樹脂の添加量を15質量%以下とすることで、経時による増粘が抑制され、着色硬化性組成物による均一な膜が容易に形成されることになる。エポキシ樹脂のより好ましい添加量は2質量%以上10質量%以下であり、特に好ましい添加量は3質量%以上7.5質量%以下である。

【0097】

< バインダーポリマー >

本発明の硬化性組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、さらにバインダーポリマーを使用することができる。バインダーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような線状有機ポリマーとしては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは、水現像或いは弱アルカリ水現像を可能とするために、水或いは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としての機能、および、水、弱アルカリ水或いは有機溶剤現像剤の種類に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。なお、顔料分散樹脂として前述した樹脂も、バインダーポリマーとして好適に用いることができる。

【0098】

バインダーポリマーの製造には、例えば公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

【0099】

上記の線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するポリマーが好ましく、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基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が、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好適である。（メタ）アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、アルキル（メタ）アクリレ

10

20

30

40

50

ート、アリール（メタ）アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。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（メタ）アクリレート、トリル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等を挙げることができ、ビニル化合物としては、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を挙げるができる。

10

【0100】

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、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを共重合したもの、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

【0101】

また、本発明の着色硬化性組成物の架橋効率を向上させるために、重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂を使用してもよく、重合性基として、アリル基、（メタ）アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有したポリマー等が有用である。これら重合性基を含有するポリマーとしては、予めイソシアネート基とOH基を反応させ、未反応のイソシアネート基を1つ残し、かつ（メタ）アクリロイル基を含む化合物とカルボキシル基を含むアクリル樹脂との反応によって得られるウレタン変性した重合性二重結合含有アクリル樹脂、カルボキシル基を含むアクリル樹脂と分子内にエポキシ基及び重合性二重結合を共に有する化合物との反応によって得られる不飽和基含有アクリル樹脂、酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂、OH基を含むアクリル樹脂と重合性二重結合を有する2塩基酸無水物を反応させた重合性二重結合含有アクリル樹脂、OH基を含むアクリル樹脂とイソシアネートと重合性基を有する化合物を反応させた樹脂、そして特開2002-229207や特開2003-335814に記載されている 位又は 位にハロゲン原子或いはスルホネート基などの脱離基を有するエステル基を側鎖に有する樹脂に、塩基性処理を行うことで得られる樹脂などが好ましい。

30

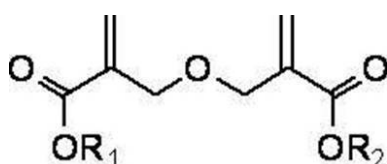
【0102】

本発明におけるバインダーポリマーの別の好ましい例として、下記一般式（ED）で示される化合物（以下、適宜、「エーテルダイマー」と称する。）由来の構造単位を重合成分として含むポリマーが挙げられる。

40

【0103】

【化8】



一般式（ED）

50

【0104】

前記一般式(E D)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基を表す。

エーテルダイマー由来の構造単位を含むバインダーポリマーを用いることにより、本発明の着色硬化性組成物は、耐熱性ととともに透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成するという利点を有することになる。

前記エーテルダイマーを示す前記一般式(E D)中、 R^1 および R^2 で表される置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*t*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらのなかでも、特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい1級または2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

【0105】

前記エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*n*-プロピル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソプロピル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*n*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*t*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*t*-アミル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(ステアリル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(ラウリル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(2-エチルヘキシル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(1-メトキシエチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(1-エトキシエチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジフェニル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*t*-ブチルシクロヘキシル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(ジシクロペンタジエニル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(トリシクロデカニル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソボルニル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジアダマンチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(2-メチル-2-アダマンチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート等が挙げられる。

これらの中でも特に、ジメチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマー由来の構造単位は、バインダーポリマー中に1種のみ含まれてもよく、2種以上含まれていてもよい。

前記一般式(E D)で示される化合物由来の構造単位を含むバインダーポリマーは、一般式(E D)で示される化合物由来の構造単位以外に他の単量体由来の構造単位を含む共重合体であってもよい。併用可能な他の単量体としては、前掲のバインダーポリマーの構

10

20

30

40

50

成分として挙げた単量体が同様に挙げられ、エーテルダイマーの特性を損なわない範囲で適宜、併用される。

【0106】

本発明におけるバインダーポリマー（アルカリ可溶性樹脂）の酸価としては好ましくは30～150mg KOH/g、より好ましくは35～120mg KOH/gであり、また重量平均分子量Mwとしては好ましくは2,000～50,000、より好ましくは3,000～30,000である。

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

【0107】

着色硬化性組成物の全固形分中、バインダーポリマーの含有量は、1質量%以上40質量%以下であることが好ましく、3質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、4質量%以上20質量%以下であることが更に好ましい。

【0108】

<界面活性剤>

本発明の着色硬化性組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、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、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【0109】

特に、本発明の着色硬化性組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、それにより、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する着色硬化性組成物を塗布液として用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、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をより好適に行うことができる。

【0110】

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%～40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、特に好ましくは7質量%～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、着色硬化性組成物中における溶解性も良好である。

【0111】

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F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F479、同F482、同F780、同F781（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）、CW-1（ゼネカ社製）等が挙げられる。

【0112】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、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（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1等）が挙げられる。

【0113】

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：E F K A - 7 4 5、森下産業（株）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（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロー N o . 7 5、N o . 9 0、N o . 9 5（共栄社油脂化学工業（株）製）、W 0 0 1（裕商（株）製）等が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7（裕商（株）社製）等が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコン株式会社製「トーレシリコン D C 3 P A」、「トーレシリコン S H 7 P A」、「トーレシリコン D C 1 1 P A」、「トーレシリコン S H 2 1 P A」、「トーレシリコン S H 2 8 P A」、「トーレシリコン S H 2 9 P A」、「トーレシリコン S H 3 0 P A」、「トーレシリコン S H 8 4 0 0」、東芝シリコン株式会社製「T S F - 4 4 4 0」、「T S F - 4 3 0 0」、「T S F - 4 4 4 5」、「T S F - 4 4 4（4）（5）（6）（7）6」、「T S F - 4 4 6 0」、「T S F - 4 4 5 2」、信越化学工業（株）製「K P 3 4 1」、ビッグケミー社製「B Y K 3 2 3」、「B Y K 3 3 0」等が挙げられる。

界面活性剤は、1 種のみを用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせてもよい。

【 0 1 1 6 】

< 共増感剤 >

本発明の硬化性組成物は、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重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

このような共増感剤の例としては、アミン類、例えば M . R . S a n d e r ら著「J o u r n a l o f P o l y m e r S o c i e t y」第 1 0 巻 3 1 7 3 頁（1 9 7 2）、特公昭 4 4 - 2 0 1 8 9 号公報、特開昭 5 1 - 8 2 1 0 2 号公報、特開昭 5 2 - 1 3 4 6 9 2 号公報、特開昭 5 9 - 1 3 8 2 0 5 号公報、特開昭 6 0 - 8 4 3 0 5 号公報、特開昭 6 2 - 1 8 5 3 7 号公報、特開昭 6 4 - 3 3 1 0 4 号公報、R e s e a r c h D i s c l o s u r e 3 3 8 2 5 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。

【 0 1 1 7 】

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 5 3 - 7 0 2 号公報、特公昭 5 5 - 5 0 0 8 0 6 号公報、特開平 5 - 1 4 2 7 7 2 号公報記載のチオール化合物、特開昭 5 6 - 7 5 6 4 3 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、2 - メルカプト - 4（3 H） - キナゾリン、 - メルカプトナフタレン等が挙げられる。

【 0 1 1 8 】

また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物（例、N - フェニルグリシン等）、特公昭 4 8 - 4 2 9 6 5 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 5 5 - 3 4 4 1 4 号公報記載の水素供与体、特開平 6 - 3 0 8 7 2 7 号公報記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）等が挙げられる。

【 0 1 1 9 】

これら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、硬化性組成物の全固形分の質量に対し、0 . 1 ~ 3 0 質量%の範囲が好ましく、0 . 5 ~ 2 5 質量%の範囲がより好ましく、1 ~ 2 0 質量%の範囲が更に好ましい。

【 0 1 2 0 】

< 重合禁止剤 >

本発明においては、硬化性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を

10

20

30

40

50

添加することが望ましい。

本発明に用いる熱重合防止剤としては、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) 、 N - ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

【 0 1 2 1 】

熱重合防止剤の添加量は、全組成物の質量に対して約 0 . 0 1 質量 % ~ 約 5 質量 % が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約 0 . 5 質量 % ~ 約 1 0 質量 % が好ましい。

10

【 0 1 2 2 】

< その他の添加剤 >

さらに、本発明においては、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、可塑剤、感光層表面のインク着肉性を向上させる感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計質量に対し 1 0 質量 % 以下添加することができる。

20

【 0 1 2 3 】

前記本発明の硬化性組成物は高感度で硬化し、かつ、保存安定性も良好である。また、硬化性組成物を適用する基板などの硬質材料表面への高い密着性を示し、形成された硬化膜は針状結晶の発生が抑制され、明度が高い。従って、本発明の硬化性組成物は、3次元光造形やホログラフィー、カラーフィルタといった画像形成材料やインク、塗料、接着剤、コーティング剤等の分野において好ましく使用することができる。

【 0 1 2 4 】

[カラーフィルタ及びその製造方法]

次に、本発明のカラーフィルタ及びその製造方法について説明する。

30

本発明のカラーフィルタは、支持体上に、本発明の硬化性組成物を用いてなる着色パターンを有することを特徴とする。

以下、本発明のカラーフィルタについて、その製造方法 (本発明のカラーフィルタの製造方法) を通じて詳述する。

【 0 1 2 5 】

支持体上に、本発明の硬化性組成物を塗布して硬化性組成物層を形成する工程 (以下、適宜「硬化性組成物層形成工程」と略称する。) と、前記硬化性組成物層を、パターン露光する工程 (以下、適宜「露光工程」と略称する。) と、露光後の前記硬化性組成物層を現像して着色パターンを形成する工程 (以下、適宜「現像工程」と略称する。) と、を含むことを特徴とする。

40

以下、本発明の製造方法における各工程について説明する。

【 0 1 2 6 】

< 硬化性組成物層形成工程 >

硬化性組成物層形成工程では、支持体上に、本発明の硬化性組成物を塗布して硬化性組成物層を形成する。

【 0 1 2 7 】

本工程に用いる支持体としては、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体 (CMOS) 等が挙げられる。

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

50

【0128】

支持体上への本発明の硬化性組成物の塗布方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができるが、回転塗布が一般的には使用される。

【0129】

硬化性組成物の塗布膜厚としては、 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0130】

基板上に塗布された光硬化性組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オープン等で $50 \sim 140$ の温度で $10 \sim 300$ 秒で行うことができる。

10

【0131】

本発明の硬化性組成物を塗布する前記硬化性組成物層形成工程において、例えば、塗布装置吐出部のノズル、塗布装置の配管部、塗布装置内等に硬化性組成物が付着した場合でも、公知の洗浄液を用いて容易に洗浄除去することができる。この場合、より効率の良い洗浄除去を行うためには、本発明の硬化性組成物に含まれる溶剤と同様の溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。

【0132】

また、特開平7-128867号公報、特開平7-146562号公報、特開平8-278637号公報、特開2000-273370号公報、特開2006-85140号公報、特開2006-291191号公報、特開2007-2101号公報、特開2007-2102号公報、特開2007-281523号公報などに記載の洗浄液も、本発明の硬化性組成物の洗浄除去用の洗浄液として好適に用いることができる。

20

洗浄液としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、又はアルキレングリコールモノアルキルエーテルを用いることが好ましい。

洗浄液として用いるこれら溶剤は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

溶剤を2種以上混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合してなる混合溶剤が好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、 $1/99 \sim 99/1$ 、好ましくは $10/90 \sim 90/10$ 、更に好ましくは $20/80 \sim 80/20$ である。混合溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）とプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）の混合溶剤で、その比率が $60/40$ であることが特に好ましい。

30

なお、硬化性組成物に対する洗浄液の浸透性を向上させるために、洗浄液には、硬化性組成物が含有しうる界面活性剤として前掲した界面活性剤を添加してもよい。

【0133】

<露光工程>

露光工程では、前記硬化性組成物層形成工程において形成された硬化性組成物層を、パターン状に露光する。パターン露光は、走査露光でもよく、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光してもよいが、解像度の観点からマスクパターンを介する露光が好ましい。

40

本工程は、（好ましくは所定のマスクパターンを介して）パターン露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる工程であり、その後、後述する現像工程において、現像液で現像して、着色パターン形成が行なわれる。

露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。照射量は $30\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく $50\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましく、 $80\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ が最も好ましい。

【0134】

<現像工程>

次いでアルカリ現像処理を行う現像工程を実施することにより、上記露光工程における

50

光未照射部分をアルカリ水溶液に溶出させ、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、下地の回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。現像条件は適宜選択されるが、通常、現像温度としては20～30であり、現像時間は20秒～180秒の範囲である。

【0135】

現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、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-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ剤を濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液を現像液として使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

10

次いで、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施した後に加熱処理（ポストバーク）を行う。このように各色ごとに前記工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルタが得られる。

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処理であり、通常100～240の熱硬化処理を行う。基板がガラス基板またはシリコン基板の場合は上記温度範囲の中でも200～240が好ましい。

このポストバーク処理は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

20

【0136】

なお、本発明の製造方法においては、上述した、硬化性組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを加熱及び/又は露光により硬化する硬化工程をさらに含んでもよい。

【0137】

以上説明した、硬化性組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程（更に、必要により硬化工程）を所望の色相数（例えば、3色あるいは4色）だけ繰り返し、着色パターンを形成することにより、所望の色相よりなるカラーフィルタが作製される。

30

【0138】

本発明のカラーフィルタは、前記本発明の着色硬化性組成物を用いているため、形成された着色パターンが支持体基板との高い密着性を示し、露光感度に優れ、露光部の基板との密着性が良好であり、且つ、着色剤としてポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いても、形成される硬化膜における針状結晶の形成が抑制されるため、高解像度で高彩度のパターンを形成することができる。従って、CCD等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS等に好適である。本発明のカラーフィルタは、例えば、CCDを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

【実施例】

40

【0139】

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

【0140】

（実施例1）

<1-1. Green顔料分散液の調製>

- Green顔料分散液P1の調製 -

顔料としてC.I.ピグメント・グリーン58とC.I.ピグメント・イエロー139との100/55（質量比）混合物12.6部と、分散剤としてDisperbyk20

50

01 (ビックケミー (BYK) 社製、固形分濃度 45.1 質量%) 5.2 部と、分散樹脂として P-1 を 2.7 部と、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 78.3 部とからなる混合液を、ビーズミルにより 15 時間混合・分散して、Green 顔料分散液を調製した。

【0141】

< 1-2. Red 顔料分散液の調製 >

- Red 顔料分散液 P2 の調製 -

顔料として C.I. ピグメント・レッド 254 と C.I. ピグメント・イエロー 139 との 100/45 (質量比) 混合物 12.1 部と、分散剤として Disperbyk 2001 (ビックケミー (BYK) 社製、固形分濃度 45.1 質量%) 10.4 部と、分散樹脂として P-2 を 3.8 部と、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 73.7 部とからなる混合液を、ビーズミルにより 15 時間混合・分散して、Red 顔料分散液を調製した。

10

【0142】

< 1-3. Blue 顔料分散液の調製 >

- Blue 顔料分散液 P3 の調製 -

顔料として C.I. ピグメント・ブルー 15:6 と C.I. ピグメント・バイオレット 23 との 100/25 (質量比) 混合物 14 部と、分散剤として Disperbyk 2001 (ビックケミー (BYK) 社製、固形分濃度 45.1 質量%) 4.7 部と、分散樹脂として P-2 を 3.5 部と、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 77.8 部とからなる混合液を、ビーズミルにより 15 時間混合・分散して、Blue 顔料分散液を調製した。

20

【0143】

< 1-4. Green 着色硬化性組成物 (塗布液) A-1 の調製 >

上記で得られた Green 顔料分散液を用い、下記組成となるように混合、攪拌して緑色着色硬化性組成物 A-1 を調製した。

< 組成 >

・前記 Green 顔料分散液	83.3 部	
・アルカリ可溶性樹脂: P-1	1.0 部	
・OXE-01 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製; 光重合開始剤)	1.2 部	30
・モノマー 1: 化合物 M-1	1.4 部	
・モノマー 2: M-305 (東亜合成社製)	1.4 部	
・エポキシ樹脂: EHP E3150 (ダイセル化学工業株式会社製)	1.05 部	
〔分子内に約 15 個のエポキシ基を含むエポキシ化合物〕		
・p-メトキシフェノール	0.001 部	
・ポリエチレングリコールメチルエーテルアセテート	7.4 部	
〔PGMEA (以下、同様に略記する); 溶媒〕		

・界面活性剤	4.2 部	
(商品名: F-781、大日本インキ化学工業 (株) 製の PGMEA 0.2% 溶液)		40

【0144】

< 1-5. Red 着色硬化性組成物 (塗布液) B-1 の調製 >

上記の Red 顔料分散液を用い、下記組成となるように混合、攪拌して赤色着色硬化性組成物 B-1 を調製した。

< 組成 >

・前記 Red 顔料分散液	59.6 部	
・アルカリ可溶性樹脂: P-1	1.2 部	
・OXE-02 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製; 光重合開始剤)	0.7 部	
・モノマー 1: 化合物 M-1	1.6 部	
・モノマー 2: SR-494 (サートマー社製)	1.6 部	50

- ・ p - メトキシフェノール 0 . 0 0 2 部
- ・ P G M E A (溶媒) 3 1 部
- ・ 界面活性剤 4 . 2 部
- (商品名 : F - 7 8 1、大日本インキ化学工業 (株) 製の P G M E A 0 . 2 % 溶液)

【 0 1 4 5 】

< 1 - 6 . B l u e 着色硬化性組成物 (塗布液) C - 1 の調製 >

上記の B l u e 顔料分散液を用い、下記組成となるように混合、攪拌して青色着色硬化性組成物 C - 1 を調製した。

< 組成 >

- ・ 前記 B l u e 顔料分散液 5 0 . 6 部
- ・ アルカリ可溶性樹脂 : P - 1 2 . 1 部
- ・ O X E - 0 1 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 ; 光重合開始剤) 1 . 2 部
- ・ モノマー 1 : 化合物 M - 1 3 . 5 部
- ・ モノマー 2 : S R - 4 9 4 (サートマー社製) 1 . 2 部
- ・ p - メトキシフェノール 0 . 0 0 2 部
- ・ P G M E A (溶媒) 3 6 部
- ・ 界面活性剤 4 . 2 部
- (商品名 : F - 7 8 1、大日本インキ化学工業 (株) 製の P G M E A 0 . 2 % 溶液)

【 0 1 4 6 】

< 1 - 7 . 着色パターンの形成 >

前記において調製された G r e e n 着色硬化性組成物 A - 1 を、あらかじめヘキサメチルジシラザンを噴霧した 8 インチのシリコンウエハの上に塗布し、光硬化性の塗布膜を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜厚が $1 . 0 \mu\text{m}$ になるように、100 のホットプレートを用いて 180 秒間加熱処理 (プリベーク) を行った。次いで、i 線ステッパー露光装置 F P A - 3 0 0 0 i 5 + (C a n o n (株) 製) を使用して、365 nm の波長で $1 . 0 \mu\text{m}$ 四方のベイヤーパターンマスクを通して $50 \sim 1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ にて照射した ($50 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ずつ露光量を変化)。その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハをスピン・シャワー現像機 (D W - 3 0 型 ; (株) ケミトロニクス製) の水平回転テーブル上に載置し、C D - 2 0 0 0 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ (株) 製) の 40 % 希釈液を用いて 23 で 180 秒間パドル現像を行ない、シリコンウエハに緑色着色パターンを形成した。

【 0 1 4 7 】

緑色着色パターンが形成されたシリコンウエハを真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハを回転数 50 r p m で回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、その後スプレー乾燥した。

次に、200 のホットプレートにて 5 分間加熱し、パターンが形成されたカラーフィルタを得た。

【 0 1 4 8 】

さらに、上記 R e d 着色硬化性組成物 B - 1、B l u e 着色硬化性組成物 C - 1 を用い、露光パターンを $1 . 0 \mu\text{m}$ 四方のアイランドパターンマスクを通して露光する以外は G r e e n と同様の工程を繰り返すことにより、赤色 (R)、緑色 (G) 及び青色 (B) のパターンで形成されたカラーフィルタを形成した。

【 0 1 4 9 】

< 1 - 8 . 評価 >

(1 - 8 - 1 . 針状結晶発生の有無)

上記により得たカラーフィルタを 260 のホットプレートにて 5 分加熱し、そのパターンを、走査型電子顕微鏡 (S E M) を用いて 20,000 倍で観察し、下記の評価基準にしたがって針状異物発生の程度を評価した。

< 評価基準 >

- : 針状異物の発生が全く認められない
- : 微小な針状異物の発生が認められるが問題なし
- : 針状異物の発生が認められるが、許容可能

× : 針状異物の発生が多く、許容範囲外であった

【 0 1 5 0 】

(1 - 8 - 2 . 着色硬化性組成物の経時安定性の評価)

上記カラーフィルタの着色パターン形成に用いた着色硬化性組成物 A - 1 を、7 にて6ヶ月間保管し、この保管の前後における粘度変化を確認した。この差が $\pm 1.0 \text{ mPa}$ 以内であれば実用上問題なく使用可能である。 $\pm 2.0 \text{ mPa}$ 以内であれば、問題はあるものの使用可能である。変動範囲が $\pm 2.0 \text{ mPa}$ を超えると好ましくない。

10

【 0 1 5 1 】

(1 - 8 - 3 . Y 値 (輝度) の評価)

前記着色パターンの形成において、露光を、マスクを介さない全面露光に変更した以外は前記と同様にして、ガラス基板全面に着色硬化性組成物を用いた着色硬化膜を形成した。このポストバーク後の着色硬化膜が形成された基板を、分光光度計 (大塚電子 (株) 製 ; M C P D 3 0 0 0) により、輝度 Y 値を測定した。

なお、実施例 1 にて用いた Green 顔料である Pigment Green 58 に変えて、Pigment Green 36 を使用して調製した着色硬化性組成物を用いて、同様にして着色硬化膜を形成し、同様にして測定したところ、輝度 (Y 値) は 55.4 であり、Pigment Green 58 を使用した時よりも劣るものであった。

20

【 0 1 5 2 】

(実施例 2 ~ 7、参考例 8 ~ 9、実施例 10 ~ 19、比較例 1)

実施例 1 において、顔料分散液作成時の各種顔料とその比率、エポキシ化合物の種類と量、開始剤の種類、およびこれらの比率を下記表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして評価を実施した。なお、エポキシ樹脂添加量変化分はアルカリ可溶性樹脂の添加量を変動させることにより調整した。評価結果は下記表 1 に示す。

【 0 1 5 3 】

【表 1】

	Yellow顔料		エポキシ化合物			光重合開始剤	重合性化合物	アルカリ可溶性樹脂	評価結果		
	顔料名	ピグメントグリーン58との比率	化合物	平均官能基数	含有率				針状異物観察結果	経時での粘度変化	Y値
実施例1	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	◎	+0.3	61.1
実施例2	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	0.9%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	△	+0.3	61.1
実施例3	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	1.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	○	+0.3	61.1
実施例4	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	15.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	◎	+1.0	61.1
実施例5	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	15.1%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	◎	+1.2	61.1
実施例6	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	5.0%	イルガキキュア369	M-1/M-305	P-1	△	+0.4	61.1
実施例7	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	5.0%	I-1	M-1/M-305	P-1	○	+0.4	61.1
参考例8	ピグメントイエロー139	100/55	E-1	2	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	△	+0.2	61.1
参考例9	ピグメントイエロー139	100/55	E-2	4	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	△	+0.3	61.1
実施例10	ピグメントイエロー139	100/55	E-3	約9	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	○	+0.5	61.1
実施例11	ピグメントイエロー139	100/55	E-4	約10	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	◎	+0.7	61.1
実施例12	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	○	+0.8	69.7
実施例13	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	○	+1.1	65.0
実施例14	ピグメントイエロー139	100/49	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	○	+1.2	61.2
実施例15	ピグメントイエロー139	100/50	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	◎	+0.5	61.2
実施例16	ピグメントイエロー139	100/60	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	◎	+0.6	61.1
実施例17	ピグメントイエロー139	100/61	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-1	○	+1.1	61.1
実施例18	ピグメントイエロー139	100/50	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	M-1/M-305	P-6	○	+0.4	61.1
実施例19	ピグメントイエロー139	100/55	EHPE-3150	約15	5.0%	OXE-01	DPHA/M-305	P-1	△	0.2	61.1
比較例1	ピグメントイエロー139	100/55	なし	-	-	OXE-01	M-1/M-305	P-1	×	+0.3	61.1

【0154】

上記着色硬化性組成物の調製に用いたアルカリ可溶性樹脂（P - 1）は前記例示高分子化合物（P - 1）であり、アルカリ可溶性樹脂（P - 6）、重合性化合物（M - 1）、（

10

20

30

40

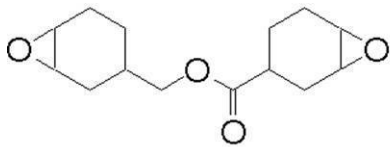
50

M - 305) 及びDPHA (KARAYAD DPHA、日本化薬製)、オキシム系光開始剤 (I - 1) 及び (OXE - 01)、 α -アミノケトン系光開始剤イルガキュア369、及び、エポキシ化合物 (E - 1) ~ (E - 4) 及びEHPE - 3150の構造は以下に示すとおりである。なお、表1中に、使用するエポキシ化合物が分子内に有するエポキシ基の数を「平均官能基数」として併記した。

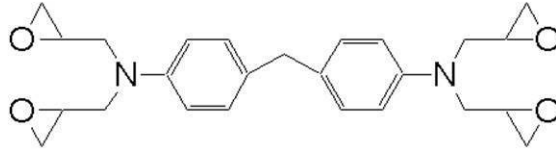
【0155】

【化9】

E-1

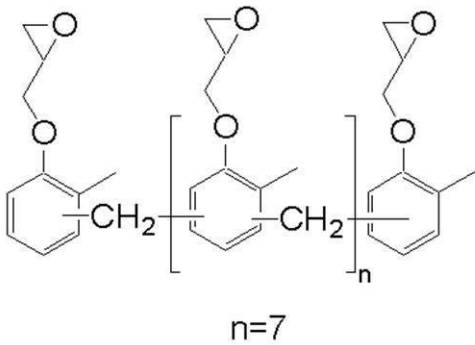


E-2

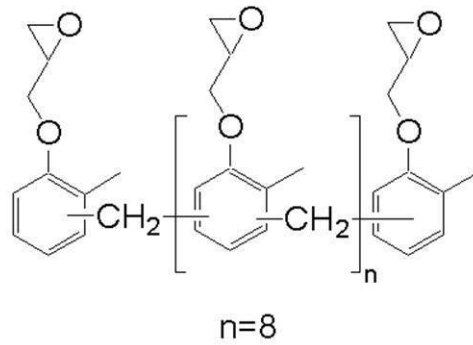


10

E-3

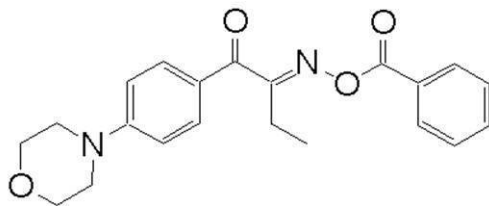


E-4



20

I-1

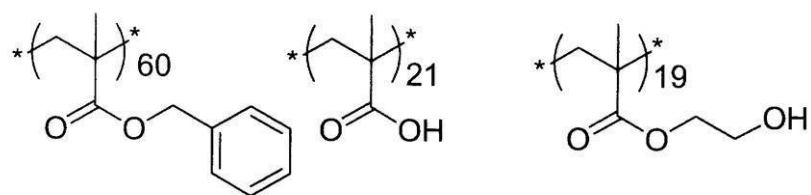


30

【0156】

【化 1 0】

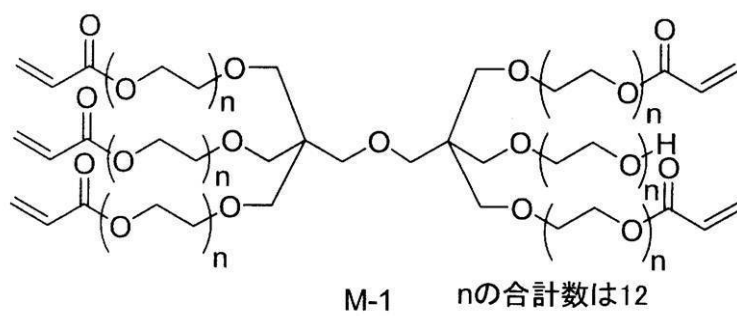
P-6



Mw: 14,000
酸価 79.3mgKOH/g

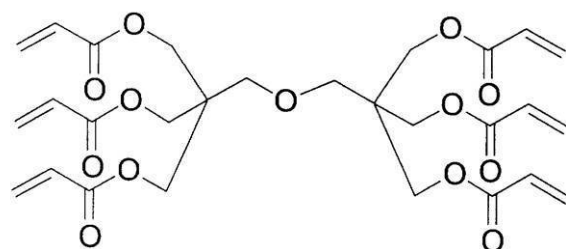
10

M-1



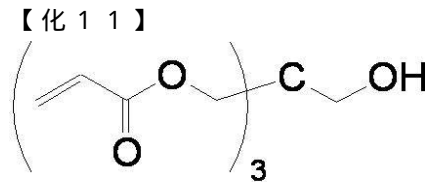
20

DPHA

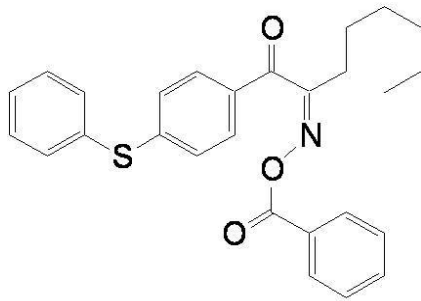


30

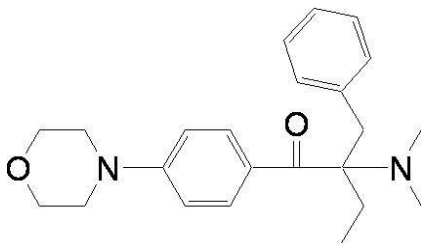
【 0 1 5 7 】



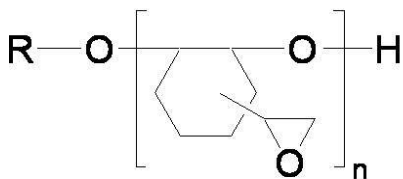
M-305



OXE-01



イルガキュア369



EHPE-3150

【 0 1 5 8 】

上記表 1 に明らかなように、本発明の着色硬化性組成物によれば、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を使用した場合でも、針状異物の発生が抑制された高彩度の緑色着色硬化膜パターンを形成することができる。なお、実施例 1 及び実施例 11 と、参考例 8 ~ 9、実施例 10 との対比において、分子内に 10 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を用いた場合、本発明の効果が特に優れるといえる。

【 0 1 5 9 】

(実施例 20)

< 固体撮像素子の作製 >

以下、固体撮像素子用着色硬化性組成物により、本発明のカラーフィルタの製造方法を用いて固体撮像素子を作製した例を挙げて説明する。

【 0 1 6 0 】

2 - 1 . レジスト液の調製

下記組成の成分を混合して溶解し、レジスト液を調製した。

10

20

30

40

50

<レジスト液の組成>

- ・溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 19.20部
- ・溶剤：乳酸エチル 36.67部
- ・アルカリ可溶性樹脂：メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸／メタクリル酸
 - 2 - ヒドロキシエチル共重合体（モル比 = 60 / 22 / 18、重量平均
 分子量 15,000）の 40% PGMEA 溶液 30.51部
- ・エチレン性不飽和二重結合含有化合物：ジペンタエリスリトール
 ヘキサアクリレート 12.20部
- ・重合禁止剤：p - メトキシフェノール 0.0061部
- ・フッ素系界面活性剤：F - 475、大日本インキ化学工業（株）製 0.83部
- ・光重合開始剤：トリハロメチルトリアジン系の光重合開始剤
 （TAZ - 107、みどり化学社製） 0.586部

【0161】

2 - 2 . 下塗り層付シリコン基板の作製

6 inchシリコンウエハをオーブン中で200 のもと30分加熱処理した。次いで、このシリコンウエハ上に前記レジスト液を乾燥膜厚が1.5 μmになるように塗布し、更に220 のオーブン中で1時間加熱乾燥させて下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハ基板を得た。

【0162】

2 - 3 . カラーフィルタ形成

下塗り層付シリコンウエハ基板上に、実施例1と同様にして、Green着色硬化性組成物A - 1、Red着色硬化性組成物B - 1、及び、Blue着色硬化性組成物C - 1を用いて、露光、現像工程を実施し、赤色（R）、緑色（G）及び青色（B）のパターンで形成されたカラーフィルタを形成した。

2 - 4 . 固体撮像素子の形成と評価

上記本発明の製造方法により得られたカラーフィルタを、公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。本発明のカラーフィルタを備えた固体撮像素子にて画像の取り込みを行ったところ、良好な画像であることが確認された。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 青柳 薫

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

審査官 中山 佳美

(56)参考文献 特開2009-053652(JP,A)

特開2009-116316(JP,A)

特開2008-107773(JP,A)

特開2008-122478(JP,A)

特開2008-024743(JP,A)

国際公開第2008/156148(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20 - 5/28

G03F 7/004

G03F 7/027

G03F 7/032

H01L 27/14