

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年8月20日(20.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/122286 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/20 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
C09B 67/22 (2006.01) G02F 1/1335 (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01) C09B 47/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052491
- (22) 国際出願日: 2015年1月29日(29.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-026459 2014年2月14日(14.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 村上 陽祐(MURAKAMI Yousuke); 〒4210396 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 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COLORING COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, PATTERN FORMING METHOD, METHOD FOR PRODUCING COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子、および、画像表示装置

(57) Abstract: Provided is a coloring composition which is capable of forming a cured film that is suppressed in the formation of needle-like crystals. Also provided are: a cured film which utilizes the coloring composition; a color filter; a pattern forming method; a method for producing a color filter; a solid-state imaging element; and an image display device. A coloring composition which contains a coloring agent and a compound having an epoxy group, and wherein: the coloring agent contains a halogenated zinc phthalocyanine pigment; the content of phthalimide relative to the total solid content in the coloring composition is 0.01-5% by mass; the content of the coloring agent relative to the total solid content in the coloring composition is 60-80% by mass; and the content of the halogenated zinc phthalocyanine pigment relative to the total solid content in the coloring composition is 35-80% by mass.

(57) 要約: 針状結晶の発生が抑制された硬化膜を形成しうる着色組成物を提供する。また、着色組成物を利用した硬化膜、カラーフィルタ、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子、および、画像表示装置を提供する。着色剤と、エポキシ基を有する化合物とを含む着色組成物であって、着色剤は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含有し、着色組成物中の全固形分に対するフタルイミドの含有量が0.01~5質量%であり、着色組成物中の全固形分に対する着色剤の含有量が60~80質量%であり、着色組成物中の全固形分に対するハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の含有量が35~80質量%である、着色組成物。

WO 2015/122286 A1

明 細 書

発明の名称：

着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子、および、画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、着色組成物に関する。また、着色組成物を利用した硬化膜、カラーフィルタ、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子、および、画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータ、特に大画面液晶テレビの発達に伴い、液晶ディスプレイ（LCD）、とりわけカラー液晶ディスプレイの需要が増加する傾向にある。更なる高画質化の要求から有機ELディスプレイの普及も待ち望まれている。一方、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話の普及から、CCD（Charge Coupled Device）イメージセンサーなどの固体撮像素子も需要が大きく伸びている。

これらのディスプレイや光学素子のキーデバイスとしてカラーフィルタが使用されており、更なる高画質化の要求とともにコストダウンへの要求が高まっている。このようなカラーフィルタは、通常、赤（R）、緑（G）、および青（B）の3原色の着色パターンを備えており、表示デバイスや撮像素子において、通過する光を3原色へ分画する役割を果たしている。

[0003] また、カラーフィルタの緑色画素部を形成するための着色剤としては、例えば、C. I. ピグメントグリーン36の様な臭素原子を含むハロゲン化銅フタロシアニン顔料がよく知られている。

最近では、より広い色域を確保して、液晶ディスプレイの色再現性を高めるために、中心金属に亜鉛を用いたハロゲン化フタロシアニン顔料である、C. I. ピグメントグリーン58（ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料）の使用が提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1, 2には、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含有する着色組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-244028号公報

特許文献2：特開2013-54080号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] カラーフィルタは、薄膜にすることでクロストーク（光の混色）が軽減されることが知られている。分光の形を維持したまま、カラーフィルタを薄膜化するには、着色組成物の全固形分中の着色剤濃度を高める必要がある。しかしながら、着色組成物中の着色剤濃度を高めると、相対的にリソグラフィ成分量の含有量が少なくなり、フォトリソグラフィ法でのパターン形成が困難となる。そのため、着色剤濃度の高い着色組成物を用いて、ドライエッチング法によりパターン形成することが行われている。

本発明者が検討したところ、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、全固形分中の着色剤濃度の高い着色組成物を使用して着色パターン等の硬化膜を形成すると、高温加熱時に隣接する着色パターンとの混色に基づく針状結晶が発生することがあることが分かった。

[0007] よって、本発明の目的は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料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硬化膜を形成しうる着色組成物を提供することを目的とする。また、前述した着色組成物を利用した、硬化膜、カラーフィルタ、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子、および、画像表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

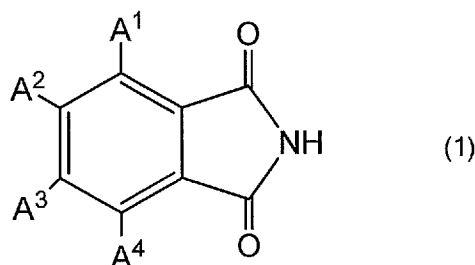
[0008] 本発明者らは詳細に検討した結果、エポキシ基を有する化合物と、フタルイミドとを併用することにより、針状結晶の発生をより効果的に抑制できる

ことを見出し、本発明に至った。具体的には、下記手段＜1＞により、好ましくは、＜2＞～＜13＞により、上記課題は解決された。

＜1＞ 着色剤と、エポキシ基を有する化合物とを含む着色組成物であって、着色剤は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含有し、着色組成物中の全固形分に対するフタルイミドの含有量が0.01～5質量％であり、着色組成物中の全固形分に対する着色剤の含有量が60～80質量％であり、着色組成物中の全固形分に対するハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の含有量が35～80質量％である、着色組成物。

＜2＞ フタルイミドは、下記一般式（1）で表される化合物である、＜1＞に記載の着色組成物；

[化1]



一般式（1）において、A¹～A⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、メチル基を表す。

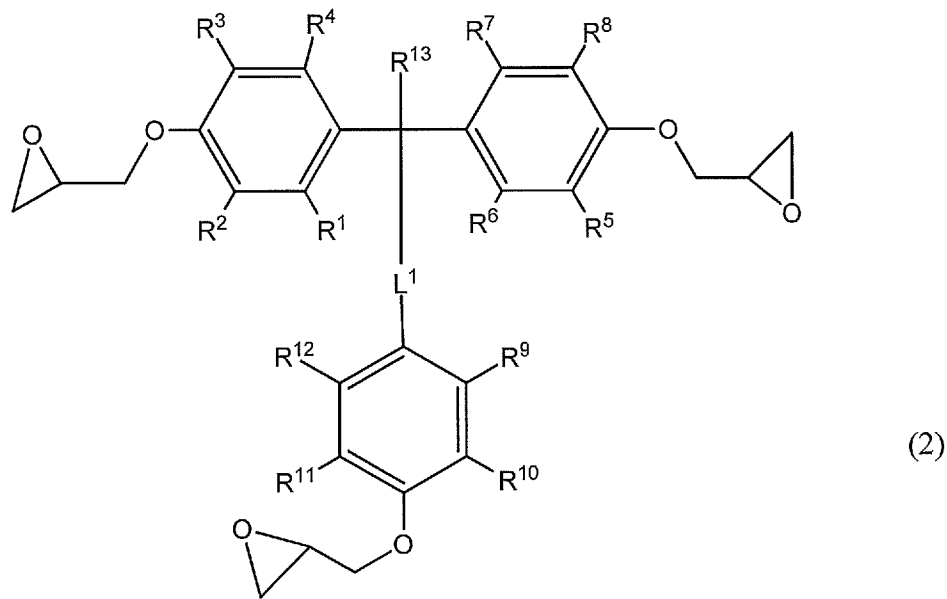
＜3＞ フタルイミドは、一般式（1）のA¹～A⁴の少なくとも一つが、塩素原子、および、臭素原子から選ばれる、＜2＞に記載の着色組成物。

＜4＞ エポキシ基を有する化合物が、1分子内にエポキシ基を2つ以上有する、＜1＞～＜3＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜5＞ エポキシ基を有する化合物が、少なくとも2つのベンゼン環が炭化水素基で連結した構造を有する、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜6＞ エポキシ基を有する化合物が、下記一般式（2）で表される、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の着色組成物；

[化2]



一般式（２）において、 $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、 L^1 は、単結合、または、２価の連結基を表す。

< ７ > カラーフィルタの着色層形成に用いる、< １ > ～ < ６ > のいずれかに記載の着色組成物。

< ８ > < １ > ～ < ７ > のいずれかに記載の着色組成物を硬化してなる硬化膜。

< ９ > < ８ > に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ。

< １０ > < １ > ～ < ９ > のいずれかに着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程と、着色層上にフォトリソレジスト層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトリソレジスト層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程と、レジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングする工程とを含むパターン形成方法。

< １１ > < １０ > に記載のパターン形成方法を含む、カラーフィルタの製造方法。

< １２ > < ９ > に記載のカラーフィルタまたは< １１ > に記載のカラーフ

フィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する固体撮像素子。

< 1 3 > < 9 >に記載のカラーフィルタまたは< 1 1 >に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する画像表示装置。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、針状結晶の発生が抑制された硬化膜を形成しうる着色組成物を提供することが可能となった。また、上記着色組成物を利用した、硬化膜、カラーフィルタ、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子、および、画像表示装置の提供が可能となった。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]第1着色層の概略断面図である。

[図2]第1着色層の上にフォトリソ層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図3]第1着色層の上にレジストパターンが形成された状態を示す概略断面図である。

[図4]エッチングによって第1着色層に貫通孔群が設けられることにより、第1着色パターンが形成された状態を示す概略断面図である。

[図5]図4におけるレジストパターンが除去された状態を示す概略断面図である。

[図6]第2着色パターンおよび第2着色感放射線性層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図7]図6における第2着色感放射線性層と、第2着色パターンを構成する第2着色画素の一部とが、除去された状態を示す概略断面図である。

[図8]第3着色パターンおよび第3着色感放射線性層が形成された状態を示す概略断面図である。

[図9]図8における第3着色感放射線性層が除去された状態を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書に

において「～」とはその前後に記載される数値を下限值および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機ＥＬとは、有機エレクトロルミネッセンスのことをいう。

[0012] 本明細書において、全固形分とは、着色組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。また、固形分とは、２５℃における固形分をいう。

[0013] 本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0014] 本明細書中における「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ光）、Ｘ線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、Ｘ線、ＥＵＶ光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0015] 本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

[0016] 本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本明細書における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が２，０００以下の化合物をいう。本明細書において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。

[0017] 本明細書において、化学式中のＭｅはメチル基を、Ｅｔはエチル基を、Ｐｒはプロピル基を、Ｂｕはブチル基を、Ｐｈはフェニル基をそれぞれ示す。

[0018] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0019] 本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）は、例えば、HLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H（東ソー（株）製、6.0mm ID×15.0cmを、溶離液として10mmol/L リチウムブロミドNMP（N-メチルピロリジノン）溶液を用いることによって求めることができる。

[0020] 本発明に用いられる顔料は、溶剤に溶解しにくい不溶性の色素化合物を意味する。典型的には、組成物中に粒子として分散された状態で存在する色素化合物を意味する。ここで、溶剤とは、任意の溶剤が挙げられ、例えば後述する溶剤の欄で例示する溶剤が挙げられる。

[0021] <着色組成物>

本発明の着色組成物は、着色剤と、エポキシ基を有する化合物とを含む着色組成物であって、着色剤は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含有し、着色組成物中の全固形分に対するフタルイミドの含有量が0.01～5質量%であり、着色組成物中の全固形分に対する着色剤の含有量が60～80質量%であり、着色組成物中の全固形分に対するハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の含有量が35～80質量%である。

[0022] ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含み、全固形分中の着色剤濃度の高い着色組成物を使用して硬化膜を形成すると、高温加熱時に隣接する着色パターンとの混色に基づく針状結晶が発生することがあったが、本発明の着色組成物により形成される硬化膜は、高温加熱を行っても、隣接する着色パターンとの混色に基づく針状結晶の発生を抑制することができる。このような本発明の効果が得られる理由は、以下によるものであると推測される。アミン化合物は、エポキシ基を有する化合物の反応を促進するが、フタルイミド

は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に類似した構造を有しているため、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の近傍に存在し易い。そのため、エポキシ基を有する化合物の反応が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の近傍で生じ、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の昇華や熱移動を効率よく抑制でき、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の熱拡散を抑制できたためであると推測される。

以下、本発明の着色組成物について詳細に説明する。

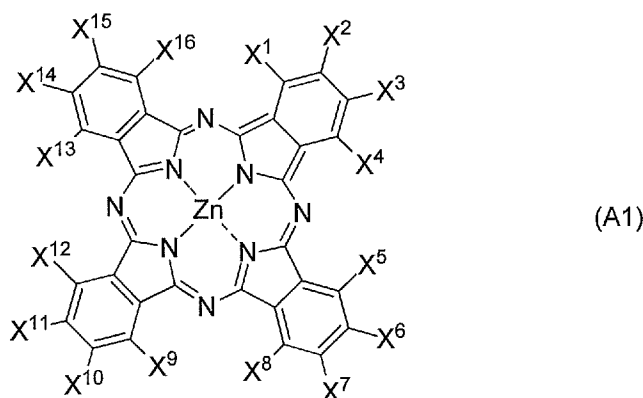
[0023] <<着色剤>>

<<<ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料>>>

本発明の着色組成物は、着色剤としてハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いる。

ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、亜鉛を中心金属として有するハロゲン化フタロシアニン顔料であって、下記一般式（A 1）で表されるように、中心金属の亜鉛が、イソインドール環の4個の窒素で囲まれた領域内に位置する平面構造をとる。

[0024] [化3]



[0025] 一般式（A 1）において、 $X^1 \sim X^{16}$ のうちの任意の8～16か所はハロゲン原子を表し、残りは水素原子又は置換基を表すことが好ましい。 $X^1 \sim X^{16}$ 中、ハロゲン原子は8～12個であることが好ましい。また、 $X^1 \sim X^{16}$ は、塩素原子、臭素原子、水素原子を1個以上含むものであることが好ましい。また、塩素原子が0～4個、臭素原子が8～12個、水素原子が0～4個であるこ

とが好ましい。

$X^1 \sim X^{16}$ のうちのハロゲン原子で表されるものは、すべて同一のハロゲン原子であってもよい。

[0026] ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子が挙げられ、特に、臭素原子、塩素原子が好ましい。

[0027] 置換基としては、特開2013-209623号公報の段落番号0025～0027の記載を参照でき、を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0028] ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、例えば、特開2007-284592号公報の段落番号0013～0039、0084～0085の記載を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0029] ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、例えば、カラーインデックス (C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 発行) においてピグメント (Pigment) に分類されている化合物として、C. I. ピグメントグリーン58を挙げることができる。C. I. ピグメントグリーン58の平均組成は、 $X^1 \sim X^{16}$ のうち、9.8個が臭素原子であり、3.1個が塩素原子であり、3.1個が水素原子である。

[0030] 本発明の着色組成物において、着色組成物中の全固形分に対するハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の含有量は、35～80質量%が好ましく、37.5～75質量%がより好ましく、40～70質量%が特に好ましい。

また、着色剤全量中におけるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の含有量は、50～100質量%が好ましく、52.5～90質量%がより好ましく、55～80質量%が特に好ましい。

ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、1種であってもよいし、2種類以上であってもよい。また、上記一般式 (A1) の $X^1 \sim X^{16}$ が、異なる組み合わせの化合物を2種以上含むものであってもよい。2種以上含む場合は、合計量が上記範囲となる。

[0031] <<他のハロゲン化フタロシアニン顔料>>

本発明の着色組成物は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料以外のハロゲン化フタロシアニン顔料（以下、第2のハロゲン化フタロシアニン顔料という）を含有させてもよい。

第2のハロゲン化フタロシアニン顔料としては、Al、Ti、Fe、Sn、Pb、Ga、V、Mo、Ta、および、Nbからなる群から選ばれる1種を中心金属として有するハロゲン化フタロシアニン顔料、ならびに、中心金属を有さないハロゲン化フタロシアニン顔料から選ばれる1種以上が挙げられる。着色組成物中に第2のハロゲン化フタロシアニン顔料を含有させることで、混色が生じにくい硬化膜を得ることができる。この理由は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料中に、第2のハロゲン化フタロシアニン顔料が存在することにより、顔料の結晶構造（特に顔料の最表面）に不均一性が生じて、元来疎水的な顔料がわずかに親水化するため、現像液等との親和性が向上して残渣が低減されたためであると推定される。

本発明の着色組成物が第2のフタロシアニン顔料を含有する場合、着色剤全量中における第2のフタロシアニン顔料の含有量は、0.01～1.00質量%が好ましい。第2のフタロシアニン顔料の含有量が上記範囲であれば、混色をより効果的に抑制できる。

[0032] <<<他の着色剤>>>

本発明の着色組成物は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に加えて、他の着色剤を含んでもよく、他の着色剤を含んでいる方が好ましい。他の着色剤としては、黄色着色剤が好ましく用いられる。他の着色剤は、染料および顔料のいずれのでもよく、両者を併用してもよい。

[0033] 顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を挙げることができる。また、無機顔料であれ有機顔料であれ、高透過率であることが好ましいことを考慮すると、平均粒子径がなるべく小さい顔料の使用が好ましく、ハンドリング性をも考慮すると、上記顔料の平均粒子径は、0.01～0.1 μm が好ましく、0.01～0.05 μm がより好ましい。

[0034] 無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げ

ることができ、具体的には、カーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および上記金属の複合酸化物を挙げることができる。

[0035] 本発明において好ましく用いることができる有機顔料として、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されるものではない。

C. 1. ピグメントイエロー 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等、

C. 1. ピグメントオレンジ 2, 5, 13, 16, 17 : 1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73等、

C. 1. ピグメントレッド 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1, 57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185

, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279

C. I. ピグメントグリーン 7, 10, 36, 37

C. I. ピグメントバイオレット 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42

C. I. ピグメントブルー 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80

C. I. ピグメントブラック 1

これら有機顔料は、単独若しくは色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。

なかでも、C. I. ピグメントイエロー139、150、185が好ましく、C. I. ピグメントイエロー150、185が特に好ましい。

[0036] 本発明の着色組成物に使用できる染料としては、例えば特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、米国特許5667920号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等に記載されている色素を使用できる。化学構造として区分すると、ピラゾールアゾ化合物、ピロメテン化合物、アニリノアゾ化合物、トリフェニルメタン化合物、アントラキノン化合物、ベンジリデン化合物、オキシノール化合物、ピラゾロトリアゾールアゾ化合物、ピリドンアゾ化合物、シアニン化合物、フェノチアジン化合物、ピロロピラゾールアゾメチン化合物等を使用できる。また、染料としては色素多量体を用いてもよい。色素多量体としては、特開2011-213925号公報、特開2013-041097号公報に記載されている化合物が挙げられる。

[0037] 本発明の着色組成物に、他の着色剤を含有させる場合、他の着色剤の含有

量は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の100質量部に対し、10～90質量部が好ましく、25～80質量部がより好ましい。

また、他の着色剤として、C. I. ピグメントイエロー139、C. I. ピグメントイエロー150およびC. I. ピグメントイエロー185から選ばれる1種以上を含有させる場合は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の100質量部に対し、20～90質量部が好ましく、30～80質量部がより好ましい。上記範囲であれば、色再現性上好ましい分光特性が得られる。

[0038] 本発明の着色組成物は、着色組成物中の全固形分に対する着色剤の含有量は、60～80質量%が好ましく、62.5～77.5質量%がより好ましく、65～75質量%が特に好ましい。着色剤の含有量を60～80質量%とすることにより、固形分中の着色剤濃度が高くなり、カラーフィルタを薄膜化した際におけるクロストーク（光の混色）を軽減できる。また、本発明の着色組成物を用いてドライエッチングを行った場合において、ドライエッチングによるパターン形成時のエッチングレートが遅くなる。これにより、パターンの上部及び下部のエッチングレートの差が小さくなるため、基板に対するパターンの垂直性が高くなり矩形性が向上する。更に、これに伴い、エッチングにより形成される着色パターンの膜厚均一性が高くなり、平坦化処理時の表面荒れが抑制される。また、着色剤濃度が高いことで着色層の強度が高くなり、CMP処理等の研磨処理による平坦化処理によって生じる表面荒れも軽減することができる。このため、ドライエッチング用の着色組成物として好ましく用いることができる。

他の着色剤は、1種であってもよく、2種以上であってもよい。2種以上含む場合は、合計が上記範囲となることが好ましい。

[0039] <<フタルイミド>>

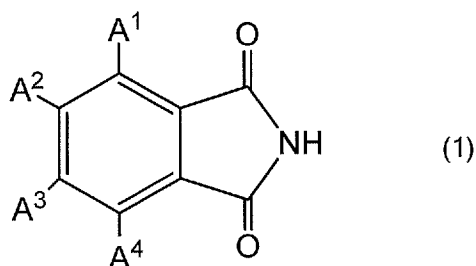
本発明の着色組成物は、フタルイミドを含有する。

フタルイミドは、アミン化合物の一種であって、エポキシ基を有する化合物の硬化反応を促進することができる。また、上述したように、フタルイミドは、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料に類似した構造を有しているため

、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の近傍に存在し易い。そのため、エポキシ基を有する化合物の反応が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の近傍で生じ、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の昇華や熱移動を効率よく抑制でき、高温加熱時における針状結晶の発生をより効果的に抑制できる。

本発明で用いるフタルイミドは、下記一般式（１）で表される化合物であることが好ましい。

[0040] [化4]



[0041] 一般式（１）において、 $A^1 \sim A^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、メチル基を表す。

$A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つは、塩素原子、および、臭素原子から選ばれることが好ましく、 $A^1 \sim A^4$ の全てが、塩素原子、および、臭素原子から選ばれることがより好ましい。 $A^1 \sim A^4$ の少なくとも一つが、塩素原子、および、臭素原子から選ばれる構造のフタルイミドは、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の構造により類似するため、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料がフタルイミドに適度な距離で近接でき、上記効果がより効果的に得られやすくなる。

また、 $A^1 \sim A^4$ は、上記一般式（Ａ１）で表されるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の $X^1 \sim X^4$ と同じであるか、あるいは、 $X^5 \sim X^8$ と同じであるか、あるいは、 $X^9 \sim X^{12}$ と同じであるか、あるいは、 $X^{13} \sim X^{16}$ と同じであることも好ましい。この態様によれば、フタルイミドの構造が、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の構造に類似するため、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料がフタルイミドに適度な距離で近接でき、上記効果がより効果的に得られやすくなる。

[0042] 本発明の着色組成物において、着色組成物中の全固形分に対するフタルイミドの含有量は、0.01～5質量%であり、0.1～4質量%が好ましく、0.5～3.5質量%がより好ましい。フタルイミドの含有量が上記範囲内であれば、針状結晶の析出を効果的に抑制できる。

また、本発明の着色組成物は、固形分換算で、エポキシ基を有する化合物100質量部に対し、フタルイミドを0.1～50質量部含有することが好ましく、1～25質量部含有することがより好ましい。

また、本発明の着色組成物は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料100質量部に対し、フタルイミドを0.1～10質量部含有することが好ましく、1～5質量部含有することがより好ましい。

フタルイミドは、1種であってもよく、2種以上であってもよい。2種以上含む場合は、合計が上記範囲となることが好ましい。

[0043] <<エポキシ基を有する化合物>>

本発明の着色組成物は、エポキシ基を有する化合物を含有する。本発明で用いられるエポキシ基を有する化合物としては、1分子内にエポキシ基を2つ以上有するものが好ましい。1分子内にエポキシ基を2つ以上有する化合物を用いることにより、本発明の効果をより効果的に達成することができる。エポキシ基は、1分子内に2～10個が好ましく、2～5個がより好ましく、3個が特に好ましい。

[0044] 本発明においてエポキシ基を有する化合物は、2つのベンゼン環が炭化水素基で連結した構造を有するものが好ましく用いられる。炭化水素基は、炭素数1～6のアルキレン基が好ましい。

また、エポキシ基は、連結基を介して連結していることが好ましい。連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-NR'-$ (R' は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい) で表される構造、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ および $-S-$ から選ばれる少なくとも一つを含む基が挙げられる。

かかる構造の化合物は、ハロゲン化亜鉛フタルイミド顔料－エポキシ基を有する化合物間の相互作用が起こり、ハロゲン化亜鉛フタルイミド顔料の近傍に存在しやすい。このため、ハロゲン化亜鉛フタルイミド顔料の近傍でエポキシ基を有する化合物の反応が生じやすく、ハロゲン化亜鉛フタルイミド顔料の昇華や熱移動を効率よく抑制できる。

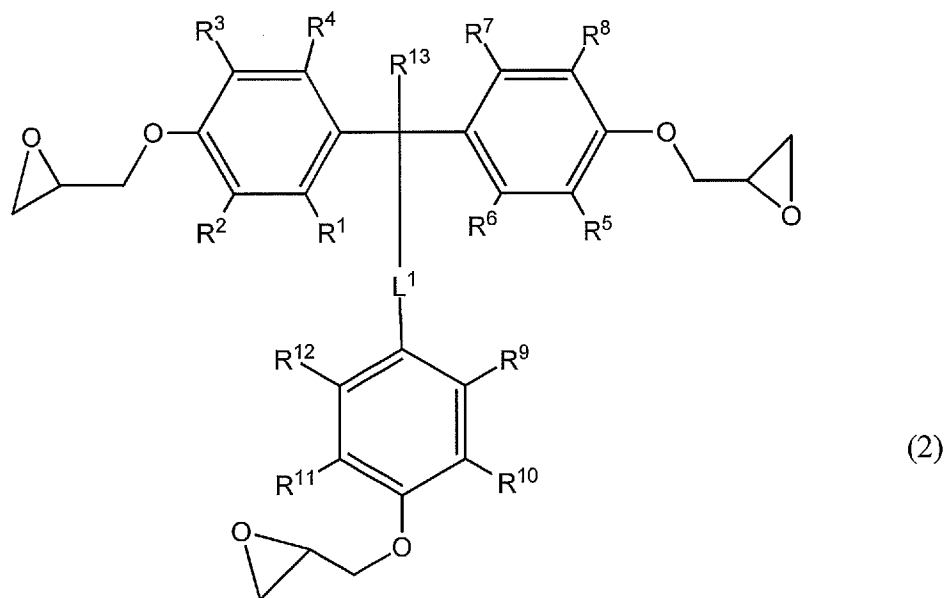
[0045] エポキシ基を有する化合物は、エポキシ当量（＝エポキシ基を有する化合物の分子量／エポキシ基の数）が500g／eq以下であることが好ましく、100～400g／eqであることがより好ましく、100～300g／eqであることがさらに好ましい。エポキシ基を有する化合物のエポキシ当量の上限値を500g／eq以下とすることにより、上記効果が得られる。また、エポキシ基を有する化合物のエポキシ当量の下限値を100g／eq以上とすることが、実用上の安定性から好ましい。

[0046] エポキシ基を有する化合物は、低分子化合物（例えば、分子量2000未満、さらには、分子量1000未満）でもよいし、高分子化合物（macromolecule）（例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1000以上）のいずれでもよい。エポキシ基を有する化合物の重量平均分子量は、200～100000が好ましく、500～50000がより好ましい。

[0047] 2つのベンゼン環が炭化水素基で連結した構造の、エポキシ基を有する化合物としては、下記一般式（2）で表される化合物が好ましく用いられる。

[0048]

[化5]



[0049] 一般式(2)において、 $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、 L^1 は、単結合、または、2価の連結基を表す。

[0050] 一般式(2)の $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表す。

[0051] $R^1 \sim R^{13}$ におけるアルキル基は、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、炭素数1～12のアルキル基がより好ましい。

アルキル基は、直鎖、分岐及び環状の何れにも限定されないが、直鎖または分岐が好ましく、直鎖が特に好ましい。

アルキル基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。無置換が好ましい。

アルキル基が有してもよい置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24の、直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル基で、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-ノルボルニル、1-アダマンチル）、

アルケニル基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～18のアルケニル基で、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニル等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリール基で、例えば、フェニル、ナフチル）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル、4-ピリジル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-1-イル）、シリル基（好ましくは炭素数3～38、より好ましくは炭素数3～18のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリブチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、tert-ヘキシルジメチルシリル）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のアルコキシ基、さらに好ましくは炭素数1～3のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、1-ブトキシ、2-ブトキシ、イソプロポキシ、tert-ブトキシ、ドデシルオキシ、シクロアルキルオキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、1-ナフトキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシ）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ、ピバロイルオキシ、2-エチルヘキサノイルオキシ基、2-メチルプロパノイルオキシ基

、オクタノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、2-メチルブタノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ、ドデカノイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ、*tert*-ブトキシカルボニルオキシ、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基で、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~48、よりこの好ましくは炭素数1~24のカルバモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N-ブチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ、N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のスルファモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジエチルスルファモイルオキシ、N-プロピルスルファモイルオキシ)、アルキルスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1~38、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルホニルオキシ基で、例えば、メチルスルホニルオキシ、ヘキサデシルスルホニルオキシ、シクロヘキシルスルホニルオキシ)、アリールスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ)、アシル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアシル基で、例えば、ホルミル、アセチル、ピバロイル、ベンゾイル、テトラデカノイル、シクロヘキサノイル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24

のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル、N,N-ジエチルカルバモイル、N-エチル-N-オクチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-メチル-N-フェニルカルバモイル、N,N-ジシクロヘキシルカルバモイル)、アミノ基(好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のアミノ基で、例えば、アミノ、メチルアミノ、N,N-ジブチルアミノ、テトラデシルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、シクロヘキシルアミノ)、アニリノ基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは6~24のアニリノ基で、例えば、アニリノ、N-メチルアニリノ)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは1~18のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ)、カルボンアミド基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは2~24のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、ピバロイルアミド、シクロヘキサナアミド)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のウレイド基で、例えば、ウレイド、N,N-ジメチルウレイド、N-フェニルウレイド)、イミド基(好ましくは炭素数36以下、より好ましくは炭素数24以下のイミド基で、例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、オクタデシルオキシカルボニルアミノ、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、ベン

ゼンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、シクロヘキサンスルホンアミド)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のスルファモイルアミノ基で、例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ、N-エチル-N-ドデシルスルファモイルアミノ)、アゾ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ、3-ピラゾリルアゾ)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアルキルチオ基で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、オクチルチオ、シクロヘキシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~18のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2-ピリジルチオ、1-フェニルテトラゾリルチオ)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル)、アリールスルフィニル基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソプロピルスルホニル、2-エチルヘキシルスルホニル、ヘキサデシルスルホニル、オクチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル)、スルファモイル基(好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル、N、N-ジプロピルスルファモイル、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル、N-エチル-N-フェニルスルファモイル、N-シクロヘキシルスルファモイル)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数1~32

、より好ましくは炭素数 1 ～ 24 のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、ホスフィノイルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ～ 32、より好ましくは炭素数 1 ～ 24 のホスフィノイルアミノ基で、例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ)、等が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。また置換基が二つ以上ある場合は、同一でも異なっているてもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成しているてもよい。

[0052] $R^1 \sim R^{13}$ におけるアルコキシ基は、炭素数 1 ～ 30 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基が特に好ましい。

アルコキシ基は、置換基を有しているてもよく、無置換であってもよい。無置換が好ましい。置換基の具体例としては、アルキル基が有しているてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0053] $R^1 \sim R^{13}$ におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0054] $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基又はメトキシ基のいずれかが好ましい。また、 R^{13} は、メチル基が好ましい。また、 $R^1 \sim R^{12}$ は、水素原子が好ましい。

[0055] 一般式(2)の L^1 は、単結合、または、2価の連結基を表す。好ましくは2価の連結基である。

2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、 $-NR'$ 、 $-(R')$ (R' は、水素原子、置換基を有しているてもよいアルキル基または置換基を有しているてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい)で表される構造、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ および $-S-$ から選ばれる少なくとも一つを含む基が挙げられる。これらは、置換基を有しているてもよい。置換基としては、上述した $R^1 \sim R^{13}$ におけるアルキル基が有しているてもよい置換基で説明したものと同様のものが挙げられる。

アルキレン基の炭素数は、1 ～ 30 が好ましく、1 ～ 12 がより好ましい

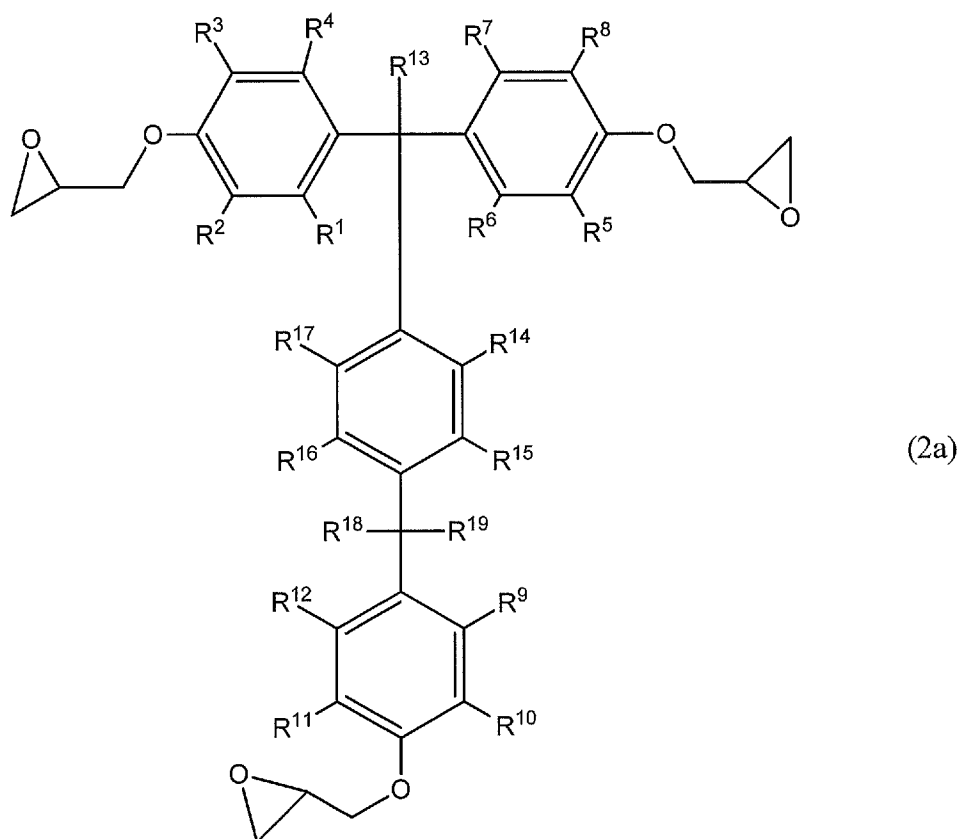
。

アリーレン基の炭素数は、6～30が好ましく、6～12がより好ましい

。

[0056] 上記一般式(2)で表される化合物は、下記一般式(2a)で表される化合物がより好ましい。

[0057] [化6]



[0058] 一般式(2a)において、 $R^1 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表す。

一般式(2a)の $R^1 \sim R^{19}$ は、上記一般式(2)の $R^1 \sim R^{13}$ と同義である。

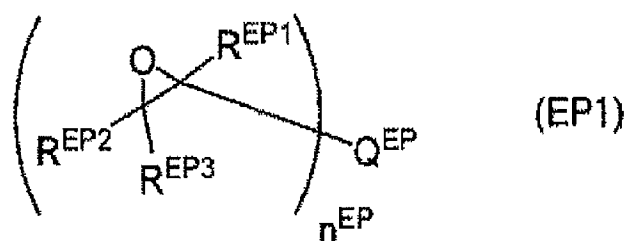
特に、 $R^1 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、メチル基、エチル基またはメトキシ基のいずれかが好ましい。また、より好ましくは、 R^{13} 、 R^{18} および R^{19} から選ばれる1以上がメチル基である。更に好ましくは、 R^{13} 、 R^{18} および R^{19} がメチル基で、 $R^1 \sim R^{12}$ 、 $R^{14} \sim R^{17}$ が水素原子である。

[0059] 上記一般式(2a)で表される化合物としては、例えば、1-[4-(1

ーヒドロキシー１－メチルーエチル）－フェニル］エタノンとフェノール類（無置換もしくは、炭素数１～１２のアルキル基、炭素数１～１２のアルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有するフェノール類）との反応により得られるフェノール樹脂とエピハロヒドリン（エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリンから選ばれる少なくとも１種）との反応により、主成分として得られる化合物が挙げられる。市販品としては、株式会社プリンテック製VG-3101L、日本化薬株式会社製NC-6000及びNC-6300等が挙げられる。

[0060] エポキシ基を有する化合物は、上述した化合物の他に、例えば、下記一般式（EP1）で表される化合物を用いることができる。

[0061] [化7]



[0062] 式（EP1）中、 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表し、アルキル基は、環状構造を有するものであってもよく、また、置換基を有していてもよい。また R^{EP1} と R^{EP2} 、 R^{EP2} と R^{EP3} は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。アルキル基が有していてもよい置換基としては例えば、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルホン基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、アルキルアミド基、などが挙げられる。

Q^{EP} は単結合若しくは n^{EP} 価の有機基を表す。 $R^{EP1} \sim R^{EP3}$ は、 Q^{EP} とも結合して環構造を形成していても良い。

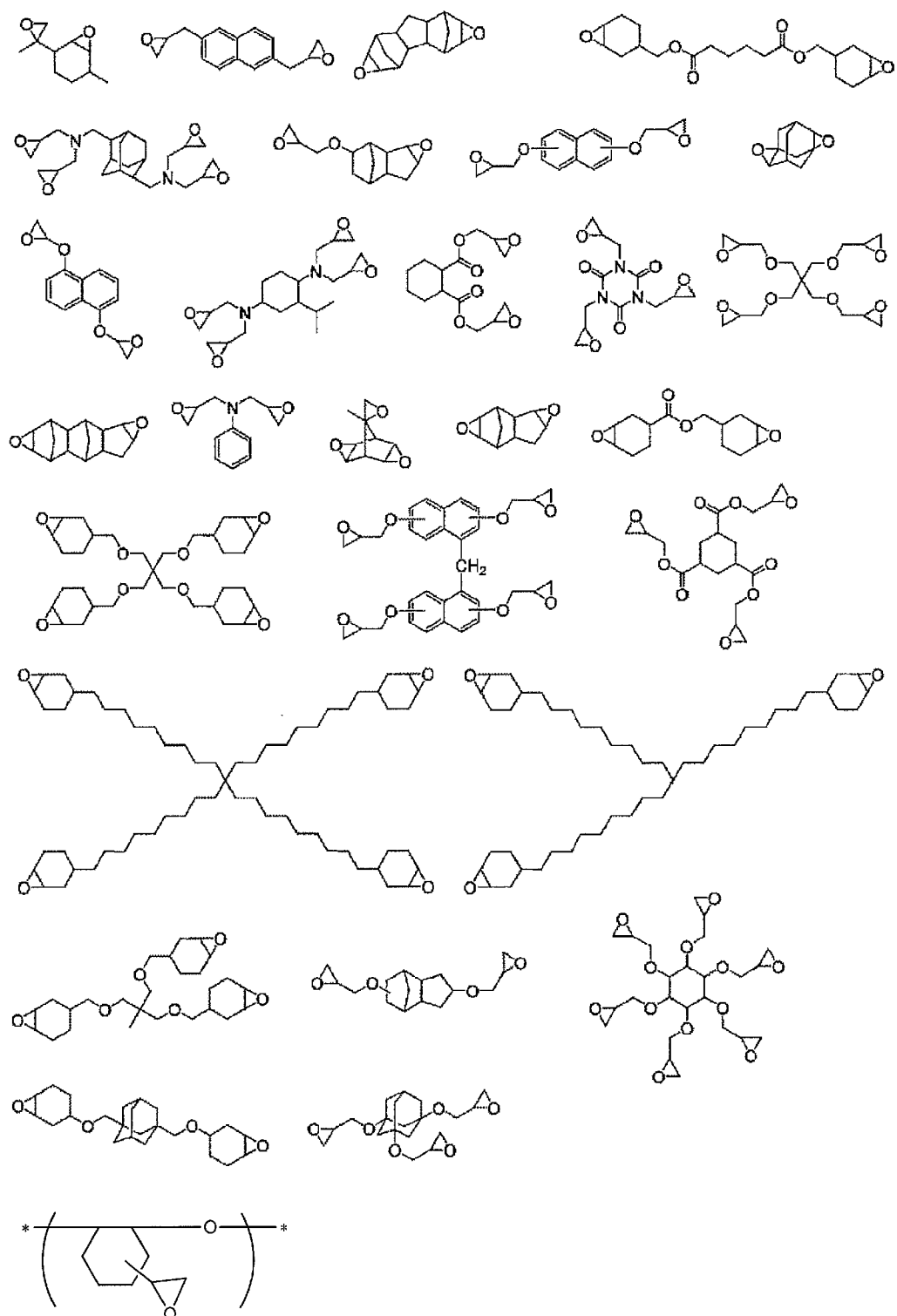
n^{EP} は２以上の整数を表し、好ましくは２～１０、更に好ましくは２～６である。但し Q^{EP} が単結合の場合、 n^{EP} は２である。

[0063] Q^{EP} が n^{EP} 価の有機基の場合、鎖状若しくは環状の n^{EP} 価の飽和炭化水素基（炭素数2～20が好ましい）、 n^{EP} 価の芳香環基（炭素数6～30が好ましい）、又は鎖状若しくは環状の飽和炭化水素若しくは芳香族炭化水素に、エーテル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、アルキレン基（炭素数1～4が好ましく、メチレン基がより好ましい）等の2価の連結基、 $-N()_2$ 等の3価の連結基又はこれらの組み合わせが連結した構造を有する n^{EP} 価の有機基などが好ましい。

[0064] 以下に具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0065]

[化8]



[0066] エポキシ基を有する化合物としては、側鎖にエポキシ基を有するオリゴマーやポリマーも好ましく用いることができる。このような化合物としては、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、フェ

ノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

これらの化合物は、市販品を用いてもよいし、ポリマーの側鎖へエポキシ基を導入することによっても得られる。

[0067] 市販品としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、JER827、JER828、JER834、JER1001、JER1002、JER1003、JER1055、JER1007、JER1009、JER1010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、JER806、JER807、JER4004、JER4005、JER4007、JER4010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、JER152、JER154、JER157S70、JER157S65（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上、DIC（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020（以上、日本化薬（株）製）等であり、脂肪族エポキシ樹脂としては、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE3150、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール EX-212L

、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス(株)製）等である。その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、(株)ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、(株)ADEKA製）、JER1031S（ジャパンエポキシレジン(株)製）等が挙げられる。

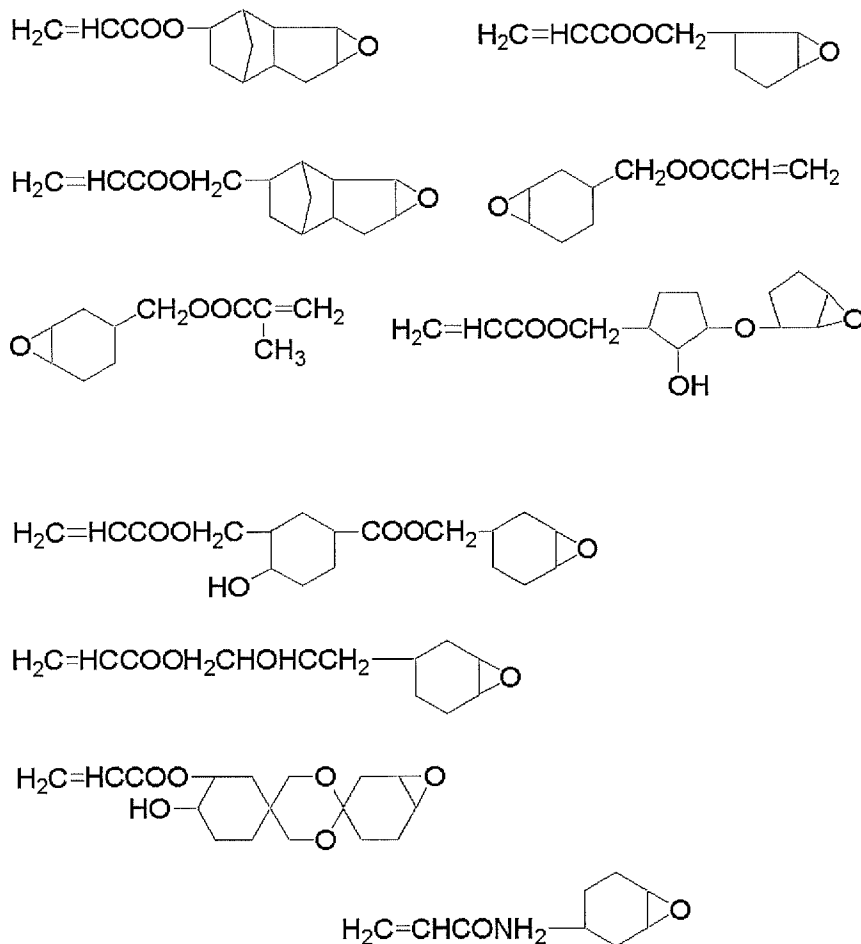
また、エポキシ基を有する化合物の市販品としては、JER1031S（三菱化学(株)製）、JER1032H60（三菱化学(株)製）、EPICLON HP-4700（DIC(株)社製）、EPICLON N-695（DIC(株)社製）等も好ましく用いることができる。

[0068] ポリマー側鎖へ導入して合成する場合、導入反応は、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等の3級アミン、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、等の4級アンモニウム塩、ピリジン、トリフェニルフォスフィン等を触媒として有機溶剤中、反応温度50～150℃で数～数十時間反応させることにより行える。脂環式エポキシ不飽和化合物の導入量は得られるポリマーの酸価が5～200KOH・mg/gを満たす範囲になるように制御すると好ましい。

エポキシ不飽和化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレートやアリルグリシジルエーテル等のエポキシ基としてグリシジル基を有するものも使用可能であるが、脂環式エポキシ基を有する不飽和化合物であることが好ましい。このようなものとしては、例えば以下の化合物を例示することができる。

[0069]

[化9]



[0070] 本発明において、エポキシ基を有する化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。エポキシ基を有する化合物は、実質的に、一般式(2)で表される化合物のみで構成されていることが好ましい。なお、「実質的に、一般式(2)で表される化合物のみで構成されている」とは、エポキシ基を有する化合物の全量中に、一般式(2)で表される化合物以外のエポキシ基を有する化合物の含有量が3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下がより好ましく、0.01質量%以下がさらに好ましく、含有しないことが最も好ましい。

[0071] 本発明の着色組成物中におけるエポキシ基を有する化合物の総含有量としては、低分子化合物を配合するか、高分子化合物を配合するかにもよるが、着色組成物の全固形分(質量)に対して、5～40質量%が好ましく、5～

35質量%がより好ましく、5～30質量%が特に好ましい。

[0072] <<他の硬化性化合物>>

本発明の着色組成物は、上述したエポキシ基を有する化合物の他に、さらに他の硬化性化合物を含んでもよい。他の硬化性化合物としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性化合物を用いることができる。

他の重合性化合物としては、例えば、特開2013-54080号公報の段落番号0104～0137、0228～0262の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

本発明の着色組成物は、他の硬化性化合物を含有しなくてもよいが、他の硬化性化合物を含有する場合、硬化性成分全体に対するエポキシ基を有する化合物の含有量は50～100質量%で、他の硬化性化合物の含有量は、0～50質量%が好ましい。エポキシ基を有する化合物の含有量は、75～100質量%がより好ましく、80～100質量%が特に好ましい。他の硬化性化合物の含有量は、0～25質量%がより好ましく、0～20質量%が特に好ましい。

[0073] <<樹脂>>

本発明の着色組成物は、樹脂を含むことが好ましい。樹脂は、通常、着色組成物中にて顔料を分散させる分散剤として働く。

分散剤として働く樹脂は、実質的に酸性型の樹脂または塩基性型の樹脂のみで構成されていることが好ましい。分散剤として働く樹脂が、酸性型の樹脂または塩基性型の樹脂のみで構成されていることにより、顔料の分散性をより向上させることができる。なかでも、分散剤として働く樹脂は、実質的に酸性型の樹脂のみで構成されているものが特に好ましい。なお、「実質的に酸性型の樹脂のみで構成されている」とは、樹脂中における酸性型の樹脂以外の樹脂の含有量が5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましく、含有しないことが特に好ましい。また、「実質的に塩基性型の樹脂のみで構成されている」とは、樹脂中における塩基性型の樹脂以外の樹脂の含有量が5質量%

以下であることが好ましく、3質量以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましく、含有しないことが特に好ましい。

ここで、酸性型の樹脂とは、酸基の量が塩基性基の量よりも多いものを表す。酸性型の樹脂は、樹脂中の酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、酸基の量が70モル%以上を占めるものが好ましく、実質的に酸基のみからなるものがより好ましい。酸性型の樹脂が有する酸基は、カルボキシル基が好ましい。酸性型の樹脂の酸価は、40～105 mg KOH/g が好ましく、50～105 mg KOH/g がより好ましく、60～105 mg KOH/g がさらに好ましい。

また、塩基型の樹脂とは、塩基性基の量が酸基の量よりも多いものを表す。塩基型の樹脂は、樹脂中の酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、塩基性基の量が50モル%以上を占めるものが好ましい。塩基性型の樹脂が有する塩基性基は、アミンが好ましい。

[0074] 本発明に用いる樹脂としては、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〕、及び、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、アルカノールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、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。

[0075] 高分子分散剤は顔料の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。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。

[0076] 顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子としては、例えば、特開平3-112992号公報、特表2003-533455号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開2002-273191号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平9-77994号公報

等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子などが挙げられる。

また、特開2007-277514号公報に記載の高分子末端に2個以上の顔料表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

[0077] 顔料表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子としては、例えば、ポリエステル系分散剤等が挙げられ、具体的には、特開昭54-37082号公報、特表平8-507960号公報、特開2009-258668号公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルの反応生成物、特開平9-169821号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開平10-339949号公報、特開2004-37986号公報、国際公開パンフレットWO2010/110491等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開2003-238837号公報、特開2008-9426号公報、特開2008-81732号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開2010-106268号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。特に、特開2009-203462号公報に記載の塩基性基と酸性基を有する両性分散樹脂は、顔料分散物の分散性、分散安定性、および顔料分散物を用いた着色組成物が示す現像性の観点から特に好ましい。

[0078] 顔料表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーAA-6（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、AS-6（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、AN-6S（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルの共重合体）、AB-6（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、ダイセル化学工業（株）製のプラセルFM5（メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン5モル当量付加品）、FA10L（アクリル酸2-ヒドロキシエチルの ϵ -

カプロラクトン10モル当量付加品)、および特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性且つ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、顔料分散物の分散性、分散安定性、および顔料分散物を用いた着色組成物が示す現像性の観点から特に好ましく、更に、特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが最も好ましい。

[0079] 顔料表面へのアンカー部位を有するブロック型高分子としては、特開2003-49110号公報、特開2009-52010号公報等に記載のブロック型高分子が好ましい。

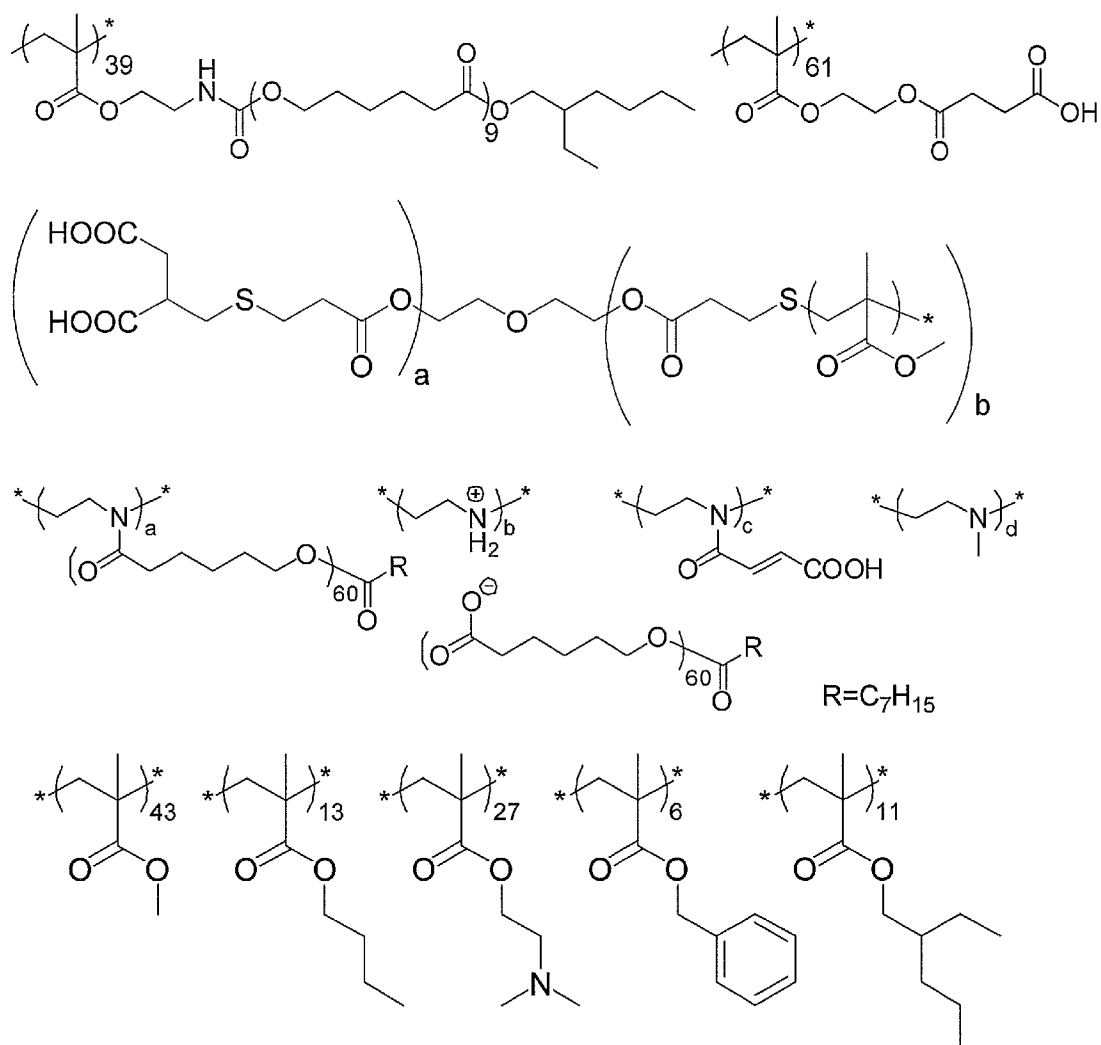
[0080] 本発明に用いる樹脂は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、楠本化成株式会社製「DA-7301」、BYK Chemie社製「Disperbyk-101 (ポリアミドアミン燐酸塩)、107 (カルボン酸エステル)、110 (酸基を含む共重合体)、111 (リン酸系分散剤)、130 (ポリアミド)、161、162、163、164、165、166、170 (高分子共重合体)」、「BYK-P104、P105 (高分子量不飽和ポリカルボン酸)、EFKA社製「EFKA4047、4050~4010~4165 (ポリウレタン系)、EFKA4330~4340 (ブロック共重合体)、4400~4402 (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、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレンTG-710 (ウレタンオリゴマー)」、「ポリフローNo. 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ノ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)」、日本ルーブリゾール(株)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)」、日光ケミカル者製「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-1EX(ポリオキシエチレンモノステアレート)」、川研ファインケミカル(株)製 ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業(株)製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商(株)製「W001: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」等のアニオン系界面活性剤、森下産業(株)製「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」、サンノプコ(株)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」等の高分子分散剤、(株)ADEKA製「アデカプルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、および三洋化成(株)製「イオネット(商品名)S-20」等が挙げられる。

また、樹脂としては、アクリベースFFS-6752、アクリベースFF

S-187、アクリキュア-RD-F8、サイクロマーPを用いることもできる。また、以下の樹脂を用いることもできる。

[0081] [化10]



[0082] また、ジチオカルボニル化合物などの可逆的付加開裂連鎖移動剤 (reversible addition-fragmentation chain transfer、RAFT 剤) およびラジカル開始剤の存在下に重合性不飽和化合物をラジカル重合することにより得られる、ブロック共重合体や分子量分布の狭い共重合体を、分散剤として用いてもよい。そのような樹脂の具体例としては、特開2008-242081号公報の段落番号0053～0129および特開2008-176218号公報の段落番号0049～0117等に記載された樹脂が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。また、このようなブロック共重合体や分

子量分布の狭い共重合体をアルカリ可溶性樹脂として用いてもよい。

[0083] その他、樹脂としては、特開 2013-54081 号公報の段落 0094～0216 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0084] これらの樹脂は、単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせで使用してもよい。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。

[0085] 本発明の着色組成物における樹脂の含有量は、本発明の着色組成物の全固形分に対して、10～40 質量%が好ましく、より好ましくは 20～40 質量%であり、さらに好ましくは 25～35 質量%である。

また、樹脂の含有量は、顔料 100 質量部に対して、20～100 質量部が好ましく、30～85 質量部がより好ましく、40～70 質量部が特に好ましい。

樹脂は、本発明の着色組成物中に 1 種のみ含まれていても良いし、2 種以上含まれていても良い。2 種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

樹脂は、使用する顔料毎に同一でも異なってもよいが、使用する顔料毎に同一であることが好ましい。

[0086] <<顔料誘導体>>

本発明の着色組成物は、顔料誘導体を含有することが好ましい。顔料誘導体とは、有機顔料の一部分を、酸性基、塩基性基又はフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物である。顔料誘導体としては、分散性及び分散安定性の観点から、酸性基又は塩基性基を有する顔料誘導体が好ましい。特に好ましくは、塩基性基を顔料誘導体である。また、上述した樹脂（分散剤）と、顔料誘導体の組み合わせは、樹脂が酸基を有する酸性型の樹脂で、顔料誘導体が塩基性基を有する組み合わせが好ましい。

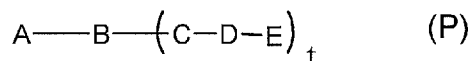
[0087] 顔料誘導体を構成するための有機顔料としては、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チ

オインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料等が挙げられる。

また、顔料誘導体が有する酸性基としては、スルホン酸基、カルボン酸基及びその4級アンモニウム塩基が好ましく、カルボン酸基及びスルホン酸基がさらに好ましく、スルホン酸基が特に好ましい。顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましく、特に三級アミノ基が好ましい。

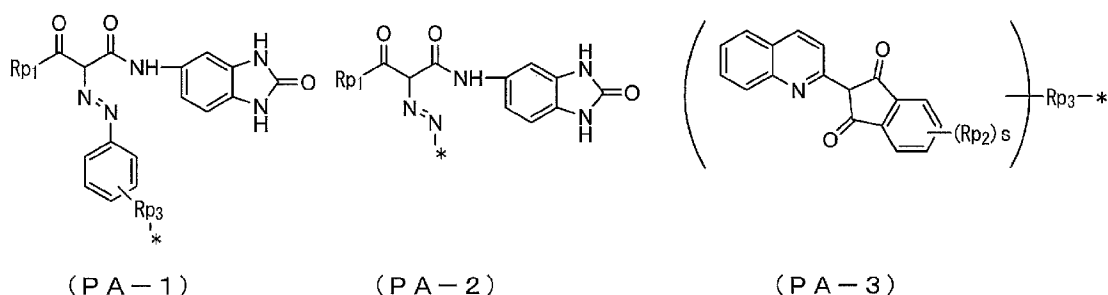
[0088] 顔料誘導体としては、特に、キノリン系、ベンズイミダゾロン系およびイソインドリン系の顔料誘導体が好ましく、キノリン系およびベンズイミダゾロン系の顔料誘導体がさらに好ましい。特に、下記構造を有する顔料誘導体が好ましい。

[0089] [化11]



[0090] 一般式 (P) 中、Aは、下記一般式 (PA-1) ~ (PA-3) から選ばれる部分構造を表す。Bは単結合、または (t + 1) 価の連結基を表す。Cは、単結合、-NH-、-CONH-、-CO₂-、-SO₂NH-、-O-、-S-またはSO₂-を表す。Dは、単結合、アルキレン基、シクロアルキレン基またはアリーレン基を表す。Eは、-SO₃H、-SO₃M (Mはアルカリ金属原子を表す)、-CO₂HまたはN(R_{pa})(R_{pb})を表す。R_{pa}およびR_{pb}は、各々独立して、アルキル基またはアリール基を表し、R_{pa}およびR_{pb}は互いに連結して環を形成してもよい。tは1~5の整数を表す。

[0091] [化12]

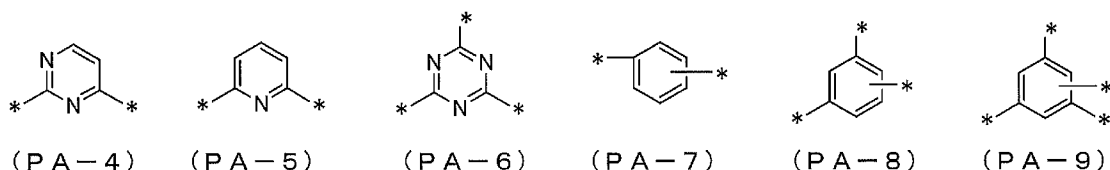


[0092] 一般式 (PA-1) および (PA-2) 中、 R_{p1} は、炭素数 1～5 のアルキル基またはアリール基を表す。一般式 (PA-3) 中、 R_{p2} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、またはヒドロキシル基を表す。 s は、1～4 の整数を表す。 s が 2 以上の場合、複数の R_{p2} は、互いに同じであっても、異なってもよい。一般式 (PA-1) および一般式 (PA-3) 中、 R_{p3} は、単結合、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ または SO_2- を表す。 $*$ は B との連結部を表す。

[0093] 一般式 (P) 中、 R_{p1} は、特にメチル基またはフェニル基が好ましく、メチル基が最も好ましい。一般式 (PA-3) 中、 R_{p2} は、水素原子またはハロゲン原子が好ましく、水素原子または塩素原子が最も好ましい。

[0094] 一般式 (P) 中、B で表される $(t+1)$ 価の連結基としては、例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基が挙げられる。これらのうちでも、特に、下記構造式 (PA-4) ～ (PA-9) で表される連結基が好ましい。

[0095] [化13]



[0096] 構造式 (PA-4) ～ (PA-9) のうちでも、特に B として、構造式 (PA-5) または (PA-8) で表される連結基を有する顔料誘導体が、分散性により優れることから好ましい。

[0097] 一般式 (P) 中、D で表されるアルキレン基、シクロアルキレン基およびアリーレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、デシレン、シクロプロピレン、シクロブチレン、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、シクロオクチレン、シクロデシレン、フェニレン、ナフチレン等が挙げられる。これらのうちでも、D としては、特にアルキレン基が好ましく、炭素数 1～5 のアルキレンがより好ましい。

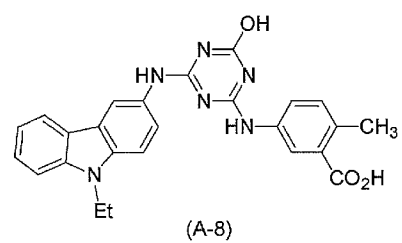
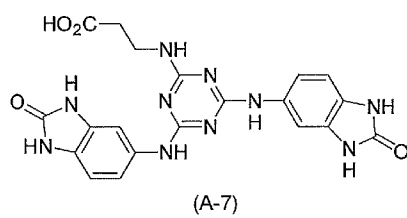
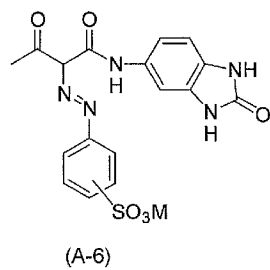
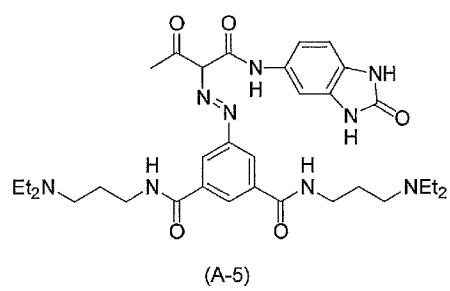
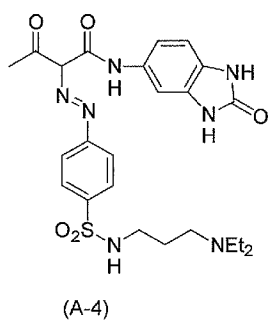
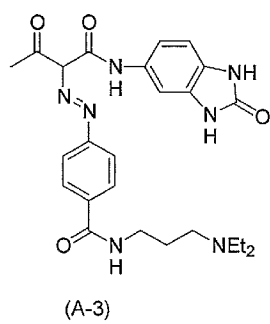
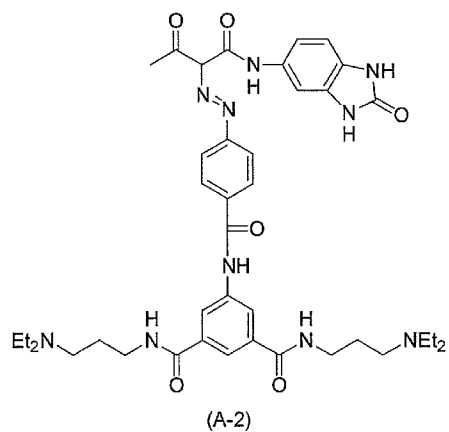
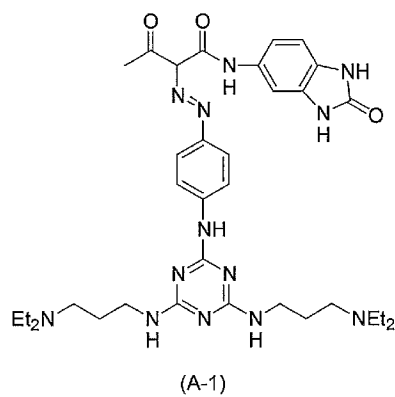
[0098] 一般式 (P) 中、E が $-N(R_{pa})(R_{pb})$ を表す場合に、 R_{pa} および R_{pb} におけるアルキル基およびアリール基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、フェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。 R_{pa} および R_{pb} としては、特にアルキル基が好ましく、炭素数 1～5 のアルキル基が最も好ましい。上記 t は 1 または 2 が好ましい。

[0099] 以下に、顔料誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

その他、顔料誘導体としては、特開 2011-252065 号公報の段落 0162～0183 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

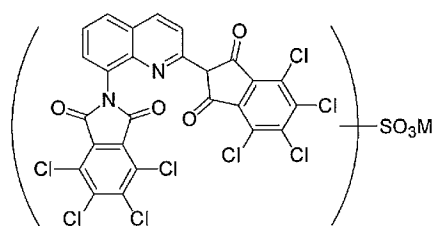
[0100]

[化14]

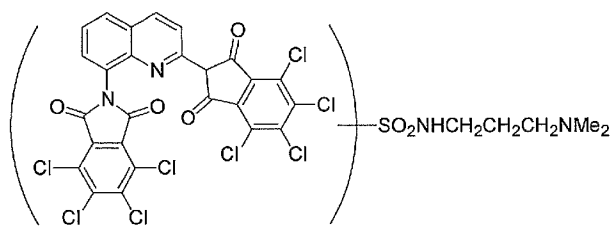


[0101]

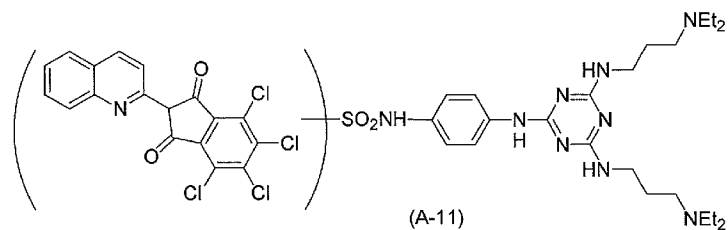
[化15]



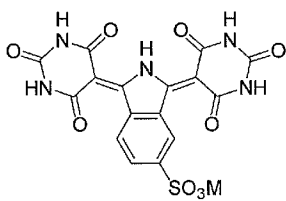
(A-9)



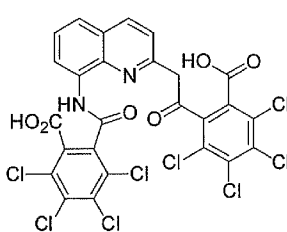
(A-10)



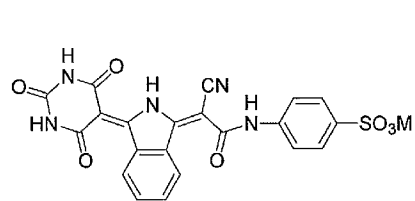
(A-11)



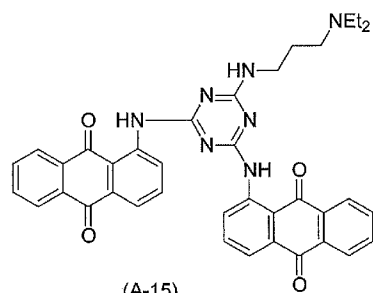
(A-12)



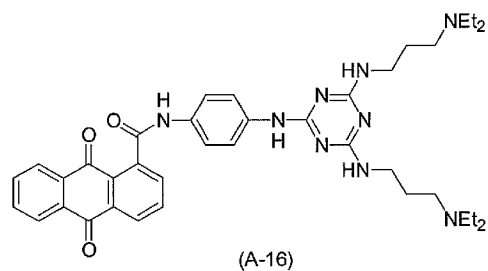
(A-13)



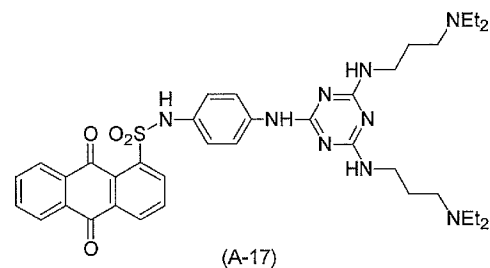
(A-14)



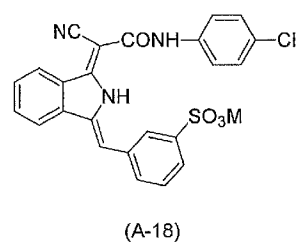
(A-15)



(A-16)



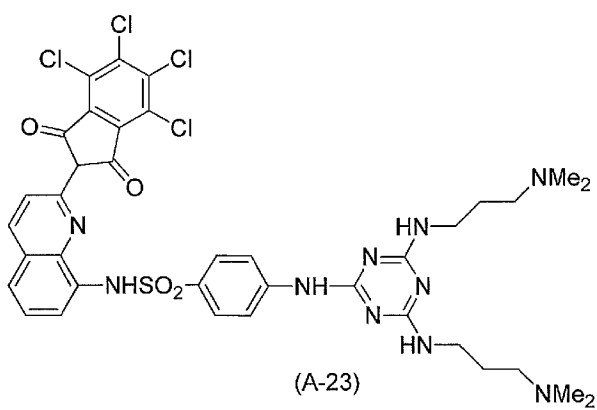
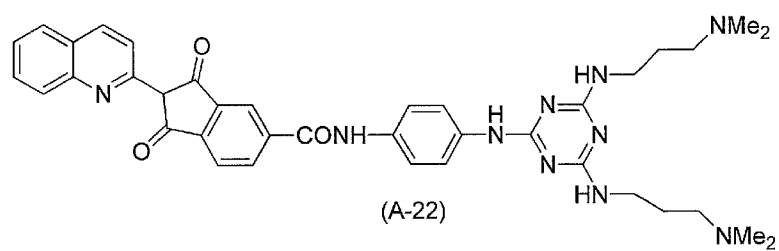
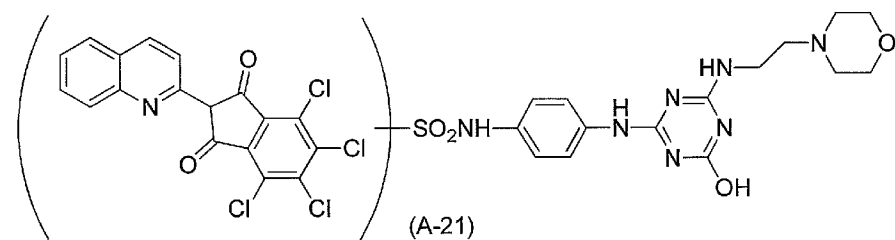
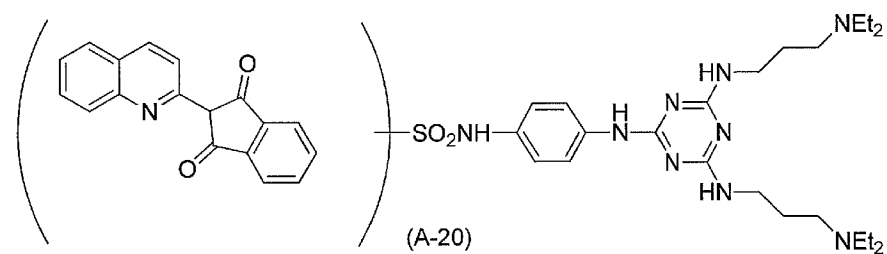
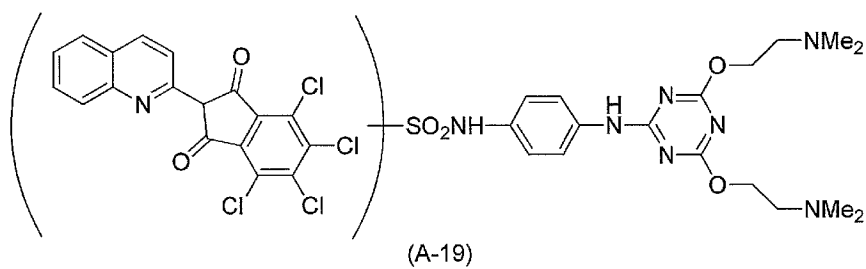
(A-17)



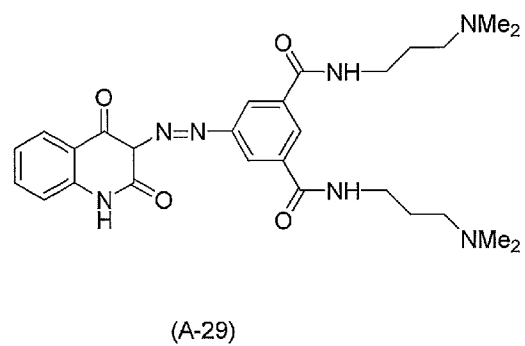
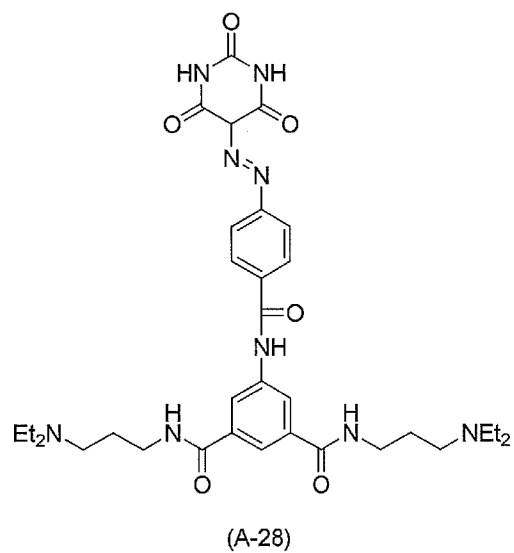
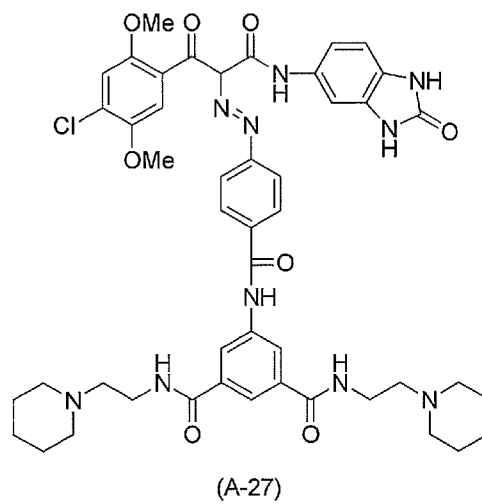
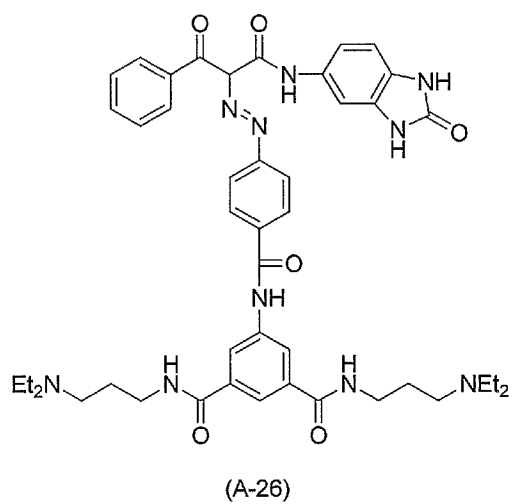
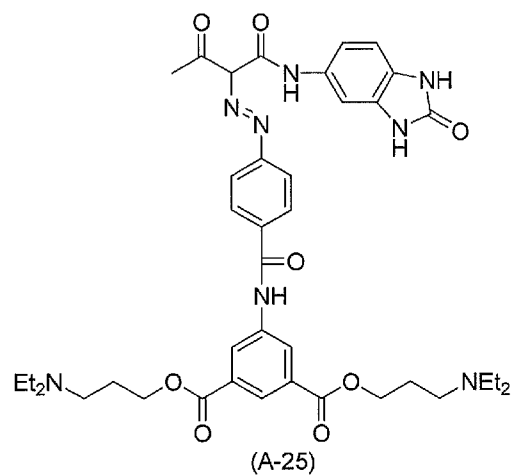
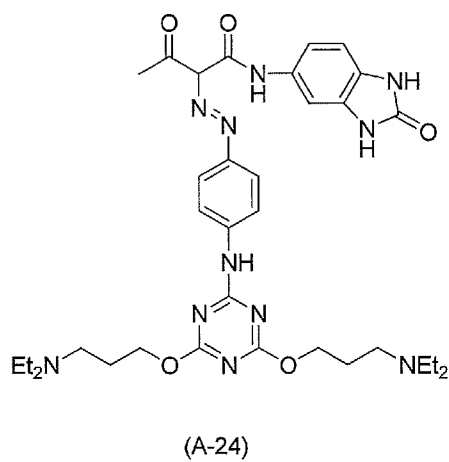
(A-18)

[0102]

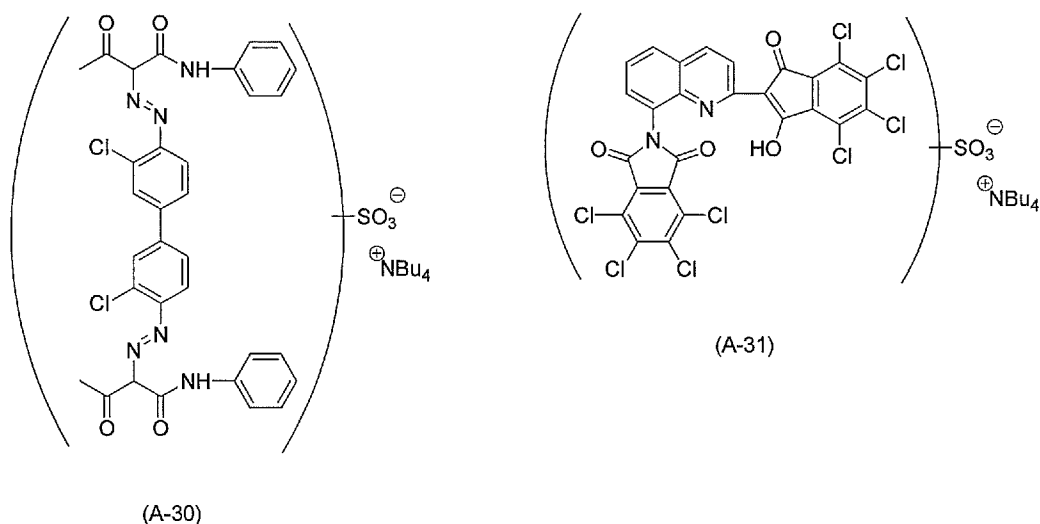
[化16]



[0103] [化17]



[0104] [化18]



[0105] 本発明の着色組成物における顔料誘導体の含有量は、顔料の全質量に対し、1～30質量%が好ましく、3～20質量%がさらに好ましい。顔料誘導体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0106] <<有機溶剤>>

本発明の着色組成物は、有機溶剤を含有することが好ましい。

有機溶剤は、各成分の溶解性や着色組成物の塗布性を満足すれば特に制限はないが、エポキシ基を有する化合物、フタルイミド、樹脂（分散剤）等の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

[0107] 有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸シクロヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、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、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：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（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-オキシプロ

ロピオン酸アルキルエステル類（例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等（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および2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、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、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール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、並びに、ケトン類として、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、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0108] これらの有機溶剤は、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液であり、特に、シクロヘキ

サノン、3-エトキシプロピオン酸エチルおよびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートで構成される混合溶液が好ましい。

本発明において、有機溶剤は、過酸化物の含有率が0.8 mm m p l / L以下であることが好ましく、過酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。

[0109] 本発明の着色組成物中における有機溶剤の含有量は、塗布性の観点から、着色組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～60質量%となる量がより好ましく、10～50質量%となる量が更に好ましく、10～40質量%となる量が特に好ましい。

[0110] <<他の成分>>

本発明の組成物は、上述の各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに、界面活性剤、酸無水物、硬化剤、硬化触媒、光重合開始剤、第2族元素イオン、アルカリ可溶性樹脂等を配合することができる。

[0111] <<<界面活性剤>>>

本発明の着色組成物は、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いることが好ましい。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。

[0112] 特に、本発明の着色組成物は、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）がより向上することから、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組成物を適用した塗布液を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 μ m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える点で有効である。

[0113] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、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、着色組成物中における溶解性も良好である。

[0114] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF 1 7 1、同F 1 7 2、同F 1 7 3、同F 1 7 6、同F 1 7 7、同F 1 4 1、同F 1 4 2、同F 1 4 3、同F 1 4 4、同R 3 0、同F 4 3 7、同F 4 7 5、同F 4 7 9、同F 4 8 2、同F 5 5 4、同F 7 8 0、同F 7 8 1（以上、D I C（株）製）、フロラードFC 4 3 0、同FC 4 3 1、同FC 1 7 1（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-3 8 2、同SC-1 0 1、同SC-1 0 3、同SC-1 0 4、同SC-1 0 5、同SC 1 0 6 8、同SC-3 8 1、同SC-3 8 3、同S 3 9 3、同KH-4 0（以上、旭硝子（株）製）、PF 6 3 6、PF 6 5 6、PF 6 3 2 0、PF 6 5 2 0、PF 7 0 0 2（OMN OVA社製）等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2 0 1 1-8 9 0 9 0号公報に記載された化合物が挙げられる。

[0115] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、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（B A S F社製のプルロニックL 1 0、L 3 1、L 6 1、L 6 2、1 0 R 5、1 7 R 2、2 5 R 2、テトロニック3 0 4、7 0 1、7 0 4、9 0 1、9 0 4、1 5 0 R 1）、ソルスパース2 0 0 0 0（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。

[0116] 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（共栄社化学（株）製）、W 0 0 1（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0117] 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。

[0118] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコン DC 3 P A」、「トーレシリコン SH 7 P A」、「トーレシリコン DC 1 1 P A」、「トーレシリコン SH 2 1 P A」、「トーレシリコン SH 2 8 P A」、「トーレシリコン SH 2 9 P A」、「トーレシリコン SH 3 0 P A」、「トーレシリコン SH 8 4 0 0」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「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 6 0」、「T S F - 4 4 5 2」、信越シリコン株式会社製「K P 3 4 1」、「K F 6 0 0 1」、「K F 6 0 0 2」、ビックケミー社製「B Y K 3 0 7」、「B Y K 3 2 3」、「B Y K 3 3 0」等が挙げられる。

[0119] 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。

[0120] 本発明の着色組成物は、界面活性剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、界面活性剤の含有量は、着色組成物の全固形分に対して、0. 0 0 1 ~ 2. 0 質量%が好ましく、より好ましくは 0. 0 0 5 ~ 1. 0 質量%である。

[0121] <<<酸無水物>>>

本発明の着色組成物は、酸無水物を含有しても良い。酸無水物を含有することにより、エポキシ基を有する化合物の硬化による架橋性を向上させることができる。

[0122] 酸無水物としては、例えば、フタル酸無水物、ナジック酸無水物、マレイン酸無水物、琥珀酸無水物などが挙げられる。中でも、酸無水物は、顔料分

散への影響が少ない点で、フタル酸無水物が好ましい。

[0123] 着色組成物中における酸無水物の含有量としては、エポキシ基を有する化合物の質量に対して、10～40質量%の範囲が好ましく、15～30質量%の範囲がより好ましい。酸無水物の含有量は、10質量%以上であるとエポキシ化合物の架橋密度が向上し、機械的強度を高めることができ、30質量%以下であると塗膜中の熱硬化成分が抑制され、着色剤の濃度を高めるのに有利である。

[0124] <<<硬化剤>>>

本発明の着色組成物は、硬化剤を含有してもよい。硬化剤は、種類が非常に多く、性質、可使時間、粘度、硬化温度、硬化時間、発熱などが種類によって非常に異なるため、使用目的、使用条件、作業条件などによって適当な硬化剤を選ぶことが好ましい。硬化剤に関しては、垣内弘編「エポキシ樹脂（昭晃堂）」第5章に詳しく解説されている。以下、硬化剤の例を示す。

[0125] 触媒的に作用するものとしては、第三アミン類、三フッ化ホウ素－アミンコンプレックス、エポキシ基と化学量論的に反応するものとして、ポリアミン、酸無水物等；また、常温硬化のものとして、ジエチレントリアミン、ポリアミド樹脂、中温硬化のものの例としてジエチルアミノプロピルアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール；高温硬化の例として、無水フタル酸、メタフェニレンジアミン等がある。また化学構造別にみるとアミン類では、脂肪族ポリアミンとしてはジエチレントリアミン；芳香族ポリアミンとしてはメタフェニレンジアミン；第三アミンとしてはトリス（ジメチルアミノメチル）フェノール；酸無水物としては無水フタル酸、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、三フッ化ホウ素－モノエチルアミンコンプレックス；合成樹脂初期縮合物としてはフェノール樹脂、その他ジシアンジアミド等が挙げられる。

[0126] これら硬化剤は、加熱によりエポキシ基と反応し、重合することによって架橋密度が上がり硬化するものである。薄膜化のためには、バインダー、硬化剤とも極力少量の方が好ましく、特に硬化剤に関してはエポキシ基を有す

る化合物に対して35質量%以下、好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下とすることが好ましい。

[0127] <<<硬化触媒>>>

本発明の着色組成物は、硬化触媒を含有してもよい。着色剤濃度の高い組成を実現するためには、硬化剤との反応による硬化のほか、主としてエポキシ基同士の反応による硬化が有効である。このため、硬化剤は用いず、硬化触媒を使用することもできる。硬化触媒の添加量としては、エポキシ当量が150～200程度のエポキシ樹脂に対して、質量基準で1/10～1/1000程度、好ましくは1/20～1/500程度さらに好ましくは1/30～1/250程度のわずかな量で硬化させることが可能である。

[0128] <<<光重合開始剤>>>

本発明の着色組成物は、さらなる感度向上の観点から光重合開始剤を含有させてもよい。

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

光重合開始剤としては、例えば、特開2013-54080号公報の段落番号0178～0226の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0129] 本発明の着色組成物は、光重合開始剤を含有しなくてもよいが、光重合開始剤の含有量は、本発明の着色組成物の全固形分に対し0～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20質量%である。

また、本発明の着色組成物がトライエッチングプロセス用の場合には、本発明の着色組成物は、光重合開始剤を実質的に含有しないことが好ましい。

光重合開始剤を実質的に含有しない場合、光重合開始剤の含有量は、本発明の着色組成物の全固形分に対し、1質量%以下が好ましく、0.1質量%以下がより好ましく、0質量%が特に好ましい。

[0130] <<第2族元素イオン>>

本発明の着色組成物は、第2族元素イオンを含有することが好ましい。本発明の着色組成物に、第2族元素イオンを含有させることにより、着色組成物の粘度安定性を向上できる。さらには、高温加熱時における針状結晶の析出を抑制することもできる。

第2族元素イオンとしては、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン等が挙げられる。マグネシウムイオン、または、カルシウムイオンが好ましく、カルシウムイオンが特に好ましい。カルシウムイオンは、粘度安定性の向上に特に優れている。

本発明の着色組成物が第2族元素イオンを含有する場合、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の質量に対する第2族元素イオンの含有量は30～300質量ppmであることが好ましい。第2族元素イオンの含有量が上記範囲内であれば、粘度安定性が良好である。更には、針状結晶が析出しにくい着色組成物とすることができる。

[0131] <<<アルカリ可溶性樹脂>>>

本発明の着色組成物は、アルカリ可溶性樹脂を含有してもよい。

アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、特に定めるものではないが、 M_w が5000～100,000であることが好ましい。また、 M_n は1000～20,000であることが好ましい。

[0132] 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、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミ

ド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

[0133] アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられるが、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く、（メタ）アクリル酸が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0134] 重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するモノマー、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。これら酸基を導入するための単量体は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。アルカリ可溶性樹脂に酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび／または重合後に酸基を付与しうるモノマー（以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。）を、単量体成分として重合するようにすればよい。

なお、重合後に酸基を付与しうるモノマーを単量体成分として酸基を導入する場合には、重合後に例えば後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

[0135] 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、ラジカル開始剤の種類およびその量、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。

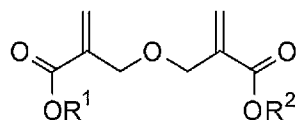
[0136] アルカリ可溶性樹脂として用いられる線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共

重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、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挙げられる。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、アルカリ可溶性樹脂として好適である。(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)アクリレートおよびアリール(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、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、特開平10-300922号公報に記載のN位置置換マレイミドモノマーとして、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。なお、これらの(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0137] アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式(ED)で示される化合物(以下「エーテルダイマー」と称することもある。)を必須とする単量体成分を重合してなるポリマーを含むことも好ましい。

[0138]

[化19]



一般式 (E D)

[0139] 一般式 (E D) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、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。

[0140] これにより、本発明の着色組成物は、耐熱性ととも透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。エーテルダイマーを示す一般式 (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、*tert*-ブチル、*tert*-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、*tert*-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。これらの中でも特に、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。

[0141] 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 (*tert*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス

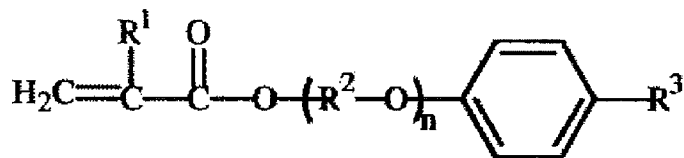
(メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (t e r t -アミル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (ステアリル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (ラウリル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (2-エチルヘキシル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (1-メトキシエチル) -2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (1-エトキシエチル) -2, 2' - [オキシビス (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 e r 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は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。一般式 (E D) で示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させてもよい。

[0142] また、アルカリ可溶性樹脂は、下記式 (X) で示されるエチレン性不飽和

単量体に由来する構造単位を含んでもよい。

一般式 (X)

[0143] [化20]



(式 (X) において、 R^1 は、水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数 2 ～ 10 のアルキレン基を表し、 R^3 は、水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 n は 1 ～ 15 の整数を表す。)

[0144] 上記式 (X) において、 R^2 のアルキレン基の炭素数は、2 ～ 3 であることが好ましい。また、 R^3 のアルキル基の炭素数は 1 ～ 20 であるが、より好ましくは 1 ～ 10 であり、 R^3 のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。 R^3 で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル(イソ)プロピル基等を挙げることができる。

[0145] また、本発明における着色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することが好ましい。このようなアルカリ可溶性樹脂を用いると耐溶剤性が向上する傾向にある。さらに、耐光性や耐熱性も向上する傾向にある。重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂としては、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アルカリ可溶性樹脂等が有用である。上述の重合性基を含有するポリマーの例としては、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン株式会社製)、Photomer 6173 (COOH含有 polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co.Ltd., 製)、ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業株式会社製)、サイクロマーPシリーズ、プラクセル CF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業株式会社製)、Ebecryl 3800(ダイセルユーシービー株式会社製)などが挙げられる。これら重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、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およ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、特開2002-229207号公報および特開2003-335814号公報に記載される α 位または β 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を、塩基性処理することで得られる樹脂などが好ましい。

[0146] アルカリ可溶性樹脂としては、特に、（メタ）アクリル酸ベンジル／（メタ）アクリル酸共重合体や（メタ）アクリル酸ベンジル／（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。この他、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと共重合した（メタ）アクリル酸ベンジル／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、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、特に好ましくはメタクリル酸ベンジル／メタクリル酸の共重合体等が挙げられる。

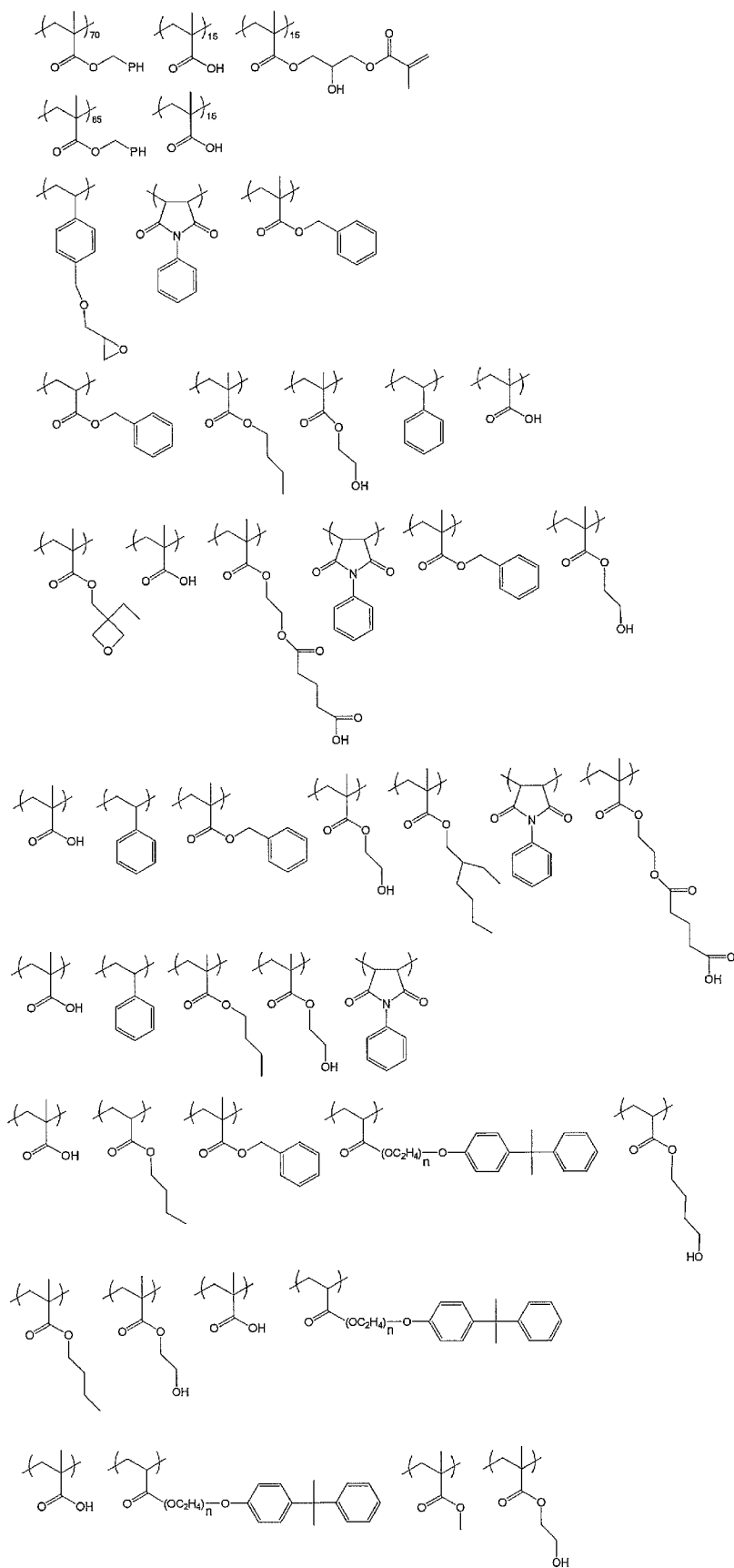
[0147] アルカリ可溶性樹脂としては、特開2012-208494号公報段落0558～0571（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0685]～[0700]）以降の記載を参酌でき、これらの内容

は本願明細書に組み込まれる。

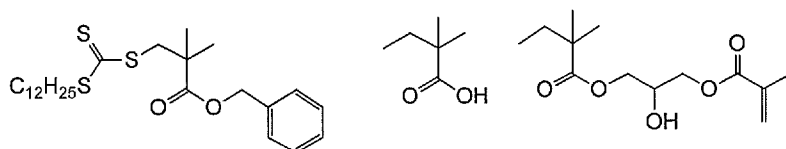
さらに、特開２０１２－３２７６７号公報に記載の段落番号００２９～００６３に記載の共重合体（Ｂ）および実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開２０１２－２０８４７４号公報の段落番号００８８～００９８に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１２－１３７５３１号公報の段落番号００２２～００３２に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１３－０２４９３４号公報の段落番号０１３２～０１４３に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１１－２４２７５２号公報の段落番号００９２～００９８および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開２０１２－０３２７７０号公報の段落番号００３０～００７２の記載のバインダー樹脂を用いること好ましい。これらの内容は本願明細書に組み込まれる。より具体的には、下記の樹脂が好ましい。

[0148]

[化21]



[0149] [化22]



[0150] アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは $30 \text{ mg KOH/g} \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $50 \text{ mg KOH/g} \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $70 \text{ mg KOH/g} \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ であることが特に好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量 (M_w) としては、 $2,000 \sim 50,000$ が好ましく、 $5,000 \sim 30,000$ がさらに好ましく、 $7,000 \sim 20,000$ が特に好ましい。

[0151] 本発明の着色組成物は、アルカリ可溶性樹脂を含有しなくてもよいが、含有する場合、アルカリ可溶性樹脂の含有量としては、着色組成物の全固形分に対して、 $1 \text{ 質量}\% \sim 15 \text{ 質量}\%$ が好ましく、より好ましくは、 $2 \text{ 質量}\% \sim 12 \text{ 質量}\%$ であり、特に好ましくは、 $3 \text{ 質量}\% \sim 10 \text{ 質量}\%$ である。

本発明の着色組成物は、アルカリ可溶性樹脂を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0152] その他、本発明の着色組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開2004-295116号公報の段落0155～0156に記載のものを挙げることができる。

本発明の着色組成物においては、特開2004-295116号公報の段落0078に記載の増感剤や光安定剤、同公報の段落0081に記載の熱重合防止剤を含有することができる。

[0153] <着色組成物の製造方法>

本発明の着色組成物は、上述した各成分を混合することで調製することができる。

なお、本発明の着色組成物の調製に際しては、着色組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・分散して着色組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

[0154] 本発明の着色組成物は、顔料を樹脂によって分散させたものを他の成分に配合することが好ましい。

[0155] 本発明の着色組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過することが好ましい。

[0156] フィルタろ過に用いるフィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に限定されることなく用いることができる。

フィルタの材質の例としては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂；ナイロンー6、ナイロンー6，6等のポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）；等が挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

[0157] フィルタの孔径には特に限定はないが、例えば0.01～20.0 μ m程度であり、好ましくは0.01～5 μ m程度であり、さらに好ましくは0.01～2.0 μ m程度である。

フィルタの孔径を上記範囲とすることにより、微細な粒子をより効果的に取り除くことができ、濁度をより低減することができる。

ここで、フィルタの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

[0158] フィルタろ過では、2種以上のフィルタを組み合わせ用いてもよい。

例えば、まず第1のフィルタを用いてろ過を行い、次に、第1のフィルタとは孔径が異なる第2のフィルタを用いてろ過を行うことができる。

その際、第1のフィルタでのフィルタリング及び第2のフィルタでのフィルタリングは、それぞれ、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。

[0159] <用途>

ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含む着色組成物を用いて形成した硬化膜を高温加熱すると、他の着色パターンとの境界に針状結晶が発生しやすかった。特に、青色顔料を含む着色パターン、さらには、青色顔料としてC. 1. ピグメントブルー15:6などを含む着色パターンとの境界に針状結晶が発生しやすかった。

本発明の着色組成物によれば、C. 1. ピグメントブルー15:6等の青色顔料を含む着色組成物を用いて形成した硬化膜を隣接させた状態で高温加熱を行っても、針状結晶の発生を抑制することができ、分光特性の良い着色パターンを形成できる。また、着色組成物の全固形分中における着色剤の含有量が高いので、着色パターンの薄膜化が可能である。

このため、本発明の着色組成物は、カラーフィルタの着色パターンを形成するために好適に用いられる。また、本発明の着色組成物は、固体撮像素子（例えば、CCD、CMOS等）や、液晶表示装置（LCD）などの画像表示装置に用いられるカラーフィルタなどの着色パターン形成用として好適に用いることができる。なかでも、CCDおよびCMOS等の固体撮像素子用のカラーフィルタを作製用途として好適に用いることができる。また、本発明の着色組成物は、ドライエッチング用着色組成物として好ましく用いることができる。

[0160] <硬化膜、パターン形成方法、カラーフィルタおよびカラーフィルタの製造方法>

次に、本発明における硬化膜、パターン形成方法およびカラーフィルタに

ついて、その製造方法を通じて詳述する。また、本発明のパターン形成方法を用いたカラーフィルタの製造方法についても説明する。

本発明の硬化膜は、本発明の着色組成物を硬化してなる。かかる硬化膜はカラーフィルタに好ましく用いられる。

[0161] 本発明のパターン形成方法は、本発明の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、不要部分を除去して、着色パターンを形成する。

本発明のパターン形成方法は、カラーフィルタが有する着色パターン（画素）の形成に好適に適用することができる。

本発明の着色組成物は、ドライエッチング法によってパターンを形成してもよいし、いわゆるフォトリソグラフィ法でパターン形成によって、カラーフィルタを製造してもよい。

すなわち、本発明のパターン形成方法の第一の実施形態として、着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程、着色層上にフォトレジスト層を形成する工程、露光および現像することによりフォトレジスト層をパターニングしてレジストパターンを得る工程、およびレジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングする工程を含む、パターン形成方法が例示される。本発明の着色組成物が、ドライエッチングする工程を含むパターン形成方法に用いられる場合は、光硬化性組成物であっても熱硬化性組成物であってもよい。

また、本発明のパターン形成方法の第二の実施形態として、着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、着色組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程とを含むパターン形成方法が例示される。この場合は、着色組成物にアルカリ可溶性樹脂などのアルカリ可溶性成分を含有させる。

このようなパターン形成方法は、カラーフィルタの着色層の製造に用いられる。すなわち、本発明では、本発明のパターン形成方法を含むカラーフィルタの製造方法についても開示する。

以下、これらの詳細を述べる。

[0162] 以下、本発明のパターン形成方法における各工程については、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法を通じて詳細に説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。以下、固体撮像素子用カラーフィルタを単に「カラーフィルタ」ということがある。

本発明のカラーフィルタの製造方法について、図1～9を用い、具体例を挙げて説明する。

[0163] 先ず、図1の概略断面図に示すように、図示しない支持体上に、本発明の着色組成物（第1の着色組成物とも言う）を用いて第1着色層11を形成する。

[0164] 第1着色層11の形成は、着色組成物を支持体上に回転塗布、スリット塗布、スプレー塗布等の塗布方法により塗布し、乾燥させて着色層を形成することにより行なえる。

[0165] 第1着色層11の厚みとしては、0.3～1.0 μm の範囲が好ましく、0.35～0.8 μm の範囲がより好ましく、0.35～0.7 μm の範囲がより好ましい。

[0166] 硬化方法としては、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により、第1着色層11を加熱して、硬化させることが好ましい。加熱温度は、120℃～250℃であることが好ましく、160℃～230℃であることがより好ましい。加熱時間は、加熱手段により異なるが、ホットプレート上で加熱する場合、通常3～30分間程度であり、オーブン中で加熱する場合、通常、30～90分間程度である。

[0167] 次いで、第1着色層11に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターンニングする。

[0168] 第1着色パターンは、支持体上に第1色目として設けられる着色パターンでもよいし、場合によっては、既設のパターンを有する支持体上に例えば第2色目あるいは第3色目以降のパターンとして設けられる着色パターンでもよい。

[0169] ドライエッチングは、第1着色層11を、パターンニングされたフォトレジ

スト層をマスクとしてエッチングガスを用いて行うことができる。例えば、図2の概略断面図に示すように、先ず、第1着色層11の上にフォトレジスト層51を形成する。

[0170] 具体的には、着色層上にポジ又はネガ型の感放射線性組成物を適用（好ましくは塗布）し、これを乾燥させることによりフォトレジスト層を形成する。フォトレジスト層51の形成においては、更にプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトレジストの形成プロセスとしては、露光後の加熱処理（PEB）、現像後の加熱処理（ポストベーク処理）を実施する形態が望ましい。

[0171] フォトレジストとしては、例えば、ポジ型の感放射線性組成物が用いられる。このポジ型の感放射線性組成物としては、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマレーザー等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するポジ型フォトレジスト用に好適なポジ型レジスト組成物が使用できる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。キノンジアジド化合物及びアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型の感放射線性組成物は、500nm以下の波長の光照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、結果としてアルカリ不溶状態からアルカリ可溶性になることを利用するものである。このポジ型フォトレジストは解像力が著しく優れているので、ICやLSI等の集積回路の作製に用いられている。キノンジアジド化合物としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。

[0172] フォトレジスト層51の厚みとしては、0.1～3μmが好ましく、0.2～2.5μmがより好ましく、0.3～2μmが更に好ましい。なお、フォトレジスト層51の塗布は、既述の第1着色層11における塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0173] 次いで、図3の概略断面図に示すように、このフォトレジスト層51を露

光、現像することにより、レジスト貫通孔群 5 1 A が設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）5 2 を形成する。

レジストパターン 5 2 の形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光、現像によりフォトレジスト層 5 1 に、レジスト貫通孔群 5 1 A が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターン 5 2 が、第 1 着色層 1 1 上に設けられる。

[0174] フォトレジスト層 5 1 の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型又はネガ型の感放射線性組成物に、g 線、h 線、i 線等、好ましくは i 線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

[0175] 現像液としては、着色剤を含む第 1 着色層には影響を与えず、ポジレジストの露光部及びネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能であり、例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が 0.001～10 質量%、好ましくは 0.01～5 質量%となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、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、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-ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0176] 次に、図 4 の概略断面図に示すように、レジストパターン 5 2 をエッチングマスクとして、第 1 着色層 1 1 に貫通孔群 1 2 0 が形成されるようにドライエッチングによりパターニングする。これにより、第 1 着色パターン 1 2

が形成される。ここで、貫通孔群 120 は、第 1 貫通孔部分群 121 と第 2 貫通孔部分群 122 とを有している。

貫通孔群 120 は、第 1 着色層 11 に、市松状に設けられている。よって、第 1 着色層 11 に貫通孔群 120 が設けられてなる第 1 着色パターン 12 は、複数の四角形状の第 1 着色画素を市松状に有している。

[0177] 具体的には、ドライエッチングは、レジストパターン 52 をエッチングマスクとして、第 1 着色層 11 をドライエッチングする。ドライエッチングの代表的な例としては、特開昭 59-126506 号、特開昭 59-46628 号、同 58-9108 号、同 58-2809 号、同 57-148706 号、同 61-41102 号などの公報に記載の方法がある。

[0178] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

フッ素系ガスと酸素ガス (O_2) との混合ガスを用い、支持体が露出しない領域（深さ）までエッチングを行なう第 1 段階のエッチングと、この第 1 段階のエッチングの後に、窒素ガス (N_2) と酸素ガス (O_2) との混合ガスを用い、好ましくは支持体が露出する領域（深さ）付近までエッチングを行なう第 2 段階のエッチングと、支持体が露出した後に行なうオーバーエッチングとを含む形態が好ましい。以下、ドライエッチングの具体的手法、並びに第 1 段階のエッチング、第 2 段階のエッチング、及びオーバーエッチングについて説明する。

[0179] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

(1) 第 1 段階のエッチングにおけるエッチングレート (nm/min) と、第 2 段階のエッチングにおけるエッチングレート (nm/min) とをそれぞれ算出する。

(2) 第 1 段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間と、第 2 段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間とをそれぞれ算出する。

(3) 上記(2)で算出したエッチング時間に従って第1段階のエッチングを実施する。(4) 上記(2)で算出したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施する。あるいはエンドポイント検出でエッチング時間を決定し、決定したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施してもよい。

(5) 上記(3)および(4)の合計時間に対してオーバーエッチング時間を算出し、オーバーエッチングを実施する。

[0180] 第1段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガス及び酸素ガス(O_2)を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。

また、第2段階のエッチング工程及びオーバーエッチング工程は、第1段階のエッチング工程でフッ素系ガス及び酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガス及び酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0181] 第1段階のエッチング工程でのエッチング量と、第2段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第1段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量(第1段階のエッチング工程でのエッチング量と第2段階のエッチング工程でのエッチング量との総和)中における後者の比率は、0%より大きく50%以下である範囲が好ましく、10~20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚のことをいう。

[0182] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定で

きるが、フォトリソのエッチング耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の30%以下であることが好ましく、5～25%であることがより好ましく、10～15%であることが特に好ましい。

[0183] 次いで、図5の概略断面図に示すように、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）52を除去する。レジストパターン52の除去は、レジストパターン52上に剥離液又は溶剤を付与して、レジストパターン52を除去可能な状態にする工程と、レジストパターン52を洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0184] レジストパターン52上に剥離液又は溶剤を付与し、レジストパターン52を除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液又は溶剤を少なくともレジストパターン52上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液又は溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0185] また、レジストパターン52を洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式又はシャワー式の噴射ノズルからレジストパターン52に洗浄水を噴射して、レジストパターン52を除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターン52を除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを2回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターン52を除去することができる。

[0186] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶剤を更に含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、1)炭化水素系化合物、2)ハロゲン化炭化水素系化合物、3)アルコール系化合物、4)エーテル又はアセタール系化合物、5)ケトン又はアルデヒド系化合物、6)エステル系化合物、7)

多価アルコール系化合物、 8) カルボン酸又はその酸無水物系化合物、 9) フェノール系化合物、 10) 含窒素化合物、 11) 含硫黄化合物、 12) 含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0187] 非環状含窒素化合物としては、水酸基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、N-エチルモルホリン、 ϵ -カプロラクタム、キノリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニルモルホリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジンなどが挙げられ、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルモルホリンであり、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。

[0188] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、及びトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種と、環状含窒素化合物として、N-メチル-2-ピロリドン及びN-エチルモルホリンから選ばれる少なくとも1種とを含むことがより好ましく、モノエタノールアミンとN-メチル-2-ピロリドンとを含むことが更に好ましい。

[0189] 剥離液で除去するときには、第1着色パターン12の上に形成されたレジストパターン52が除去されていればよく、第1着色パターン12の側壁に

エッチング生成物であるデポ物が付着している場合でも、デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が着色層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0190] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液 100 質量部に対して 9 質量部以上 11 質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液 100 質量部に対して 65 質量部以上 70 質量部以下であるものが望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

[0191] 次いで、図 6 の概略断面図に示すように、第 1 貫通孔部分群 121 及び第 2 貫通孔部分群 122 における各貫通孔の内部に第 2 着色感放射線性組成物を埋設させて、複数の第 2 着色画素が形成されるように、第 1 着色層（すなわち、第 1 着色層 11 に貫通孔群 120 が形成されてなる第 1 着色パターン 12）上に第 2 着色感放射線性組成物により第 2 着色感放射線性層 21 を積層する。これにより、第 1 着色層 11 の貫通孔群 120 の中に、複数の第 2 着色画素を有する第 2 着色パターン 22 が形成される。ここで、第 2 着色画素は四角形状の画素となっている。第 2 着色感放射線性層 21 の形成は、既述の第 1 着色層 11 を形成する方法と同様にして行なえる。

第 2 着色感放射線性層 21 の厚みとしては、0.3～1 μm の範囲が好ましく、0.35～0.8 μm の範囲がより好ましく、0.35～0.7 μm の範囲がより好ましい。

[0192] そして、第 2 着色感放射線性層 21 の、第 1 着色層 11 に設けられた第 1 貫通孔部分群 121 に対応する位置 21A を露光し、現像することによって、第 2 着色感放射線性層 21 と、第 2 貫通孔部分群 122 の各貫通孔の内部に設けられた複数の第 2 着色画素 22R とを除去する（図 7 の概略断面図を参照）。

[0193] 次いで、図 8 の概略断面図に示すように、第 2 貫通孔部分群 122 における各貫通孔の内部に第 3 着色感放射線性組成物を埋設させて、複数の第 3 着色画素が形成されるように、第 1 着色層（すなわち、第 1 貫通孔部分群 12

1の中に第2着色パターン22が形成されてなる第1着色パターン12)上に第3着色感放射線性組成物により第3着色感放射線性層31を形成する。これにより、第1着色層11の第2貫通孔部分群122の中に、複数の第3着色画素を有する第3着色パターン32が形成される。ここで、第3着色画素は四角形状の画素となっている。第3着色感放射線性層31の形成は、既述の第1着色層11を形成する方法と同様にして行なえる。

第3着色感放射線性層31の厚みとしては、0.3~1 μ mの範囲が好ましく、0.35~0.8 μ mの範囲がより好ましく、0.35~0.7 μ mの範囲がより好ましい。

[0194] そして、第3着色感放射線性層31の、第1着色層11に設けられた第2貫通孔部分群122に対応する位置31Aを露光し、現像することによって、第3着色感放射線性層31を除去することで、図9の概略断面図に示すように、第1着色パターン12と、第2着色パターン22と、第3着色パターン32とを有するカラーフィルタ100が製造される。

[0195] 上述した第2着色感放射線性組成物、及び、第3着色感放射線性組成物は、それぞれ、着色剤を含有する。着色剤は、本発明の着色組成物において上述したものを同様に挙げることができるが、第2着色画素及び第3着色画素は、一方が赤色透過部であり、他方が青色透過部であることが好ましい形態である。赤色透過部を形成するための着色組成物に含有される着色剤は、特開2012-172003号公報の段落番号0037、0039に記載のものから選択される1種以上であることが好ましく、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。青色透過部を形成するための着色組成物に含有される着色剤は、C. I. ピグメントバイオレット 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42、及び、C. I. ピグメントブルー 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80から選択される1種以上であることが好ましい。

[0196] 第2着色感放射線性組成物、及び、第3着色感放射線性組成物の各々において、着色剤の組成物の全固形分に対する含有量は、30質量%以上である

ことが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましい。また、着色剤の組成物の全固形分に対する含有量は、通常、90質量%以下であり、80質量%以下であることが好ましい。

[0197] また、第2着色感放射線性組成物、及び、第3着色感放射線性組成物は、それぞれ、ネガ型の感放射線性組成物が用いられることが好ましい。このネガ型の感放射線性組成物としては、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマレーザー等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するネガ型感放射線性組成物が使用できる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

[0198] 具体的には、ネガ型の感放射線性組成物として、光重合開始剤、重合成分（重合性化合物）、及び、バインダー樹脂（アルカリ可溶性樹脂等）などを含有する組成物が好ましく、例えば、特開2005-326453号公報の段落番号[0017]～[0064]に記載のものを挙げることができる。このようなネガ型の感放射線性組成物は、放射線の照射により、光重合開始剤が、重合性化合物の重合反応を開始させ、結果として、アルカリ可溶状態から、アルカリ不溶性になることを利用するものである。

[0199] 第2着色感放射線性層21及び第3着色感放射線性層31に対する露光は、g線、h線、i線等、好ましくはi線で露光を施すことにより行なうことができる。

また、露光後に実施される現像は、通常、現像液で現像処理することにより行われる。

現像液としては、フォトレジスト層51に対する露光、現像において既述した現像液と同様のものを挙げることができる。

また、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0200] 第1着色画素、第2着色画素及び第3着色画素における一辺の長さ（画素が長方形である場合は短辺の長さであり、画素が正方形である場合は一辺の

長さを指す)は、画像解像度の観点から、 $0.5 \sim 1.7 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.6 \sim 1.5 \mu\text{m}$ がより好ましい。

[0201] <着色組成物層をフォトリソグラフィ法でパターン形成する方法>

本発明のカラーフィルタの製造方法では、着色組成物層をフォトリソグラフィ法でパターン形成することもできる。フォトリソグラフィ法の詳細については、特開2013-227497号公報の段落番号0173~0188を参照でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0202] 本発明のカラーフィルタは、着色剤濃度の高い着色組成物により形成されるため、着色パターンの厚みを極めて薄くできる(例えば、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下)。また、表面に他色が残留しにくく、混色が生じにくいため、クロストーク(光の混色)が抑制されたカラーフィルタとすることができる。

[0203] 本発明のカラーフィルタは、CCD、CMOS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やCMOS等に好適である。本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、例えば、CCDまたはCMOS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。

[0204] 本発明のカラーフィルタにおける着色パターン(着色画素)の膜厚としては、 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。本発明では、着色パターンにおける着色剤の濃度を高めることができるので、このような薄膜化が可能になる。

また、着色パターン(着色画素)のサイズ(パターン幅)としては、 $2.5 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.7 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0205] <固体撮像素子>

本発明の固体撮像素子は、本発明のカラーフィルタを備える。本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明におけるカラーフィルタが備えられた構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例

えば、以下のような構成が挙げられる。

[0206] 支持体上に、固体撮像素子（ＣＣＤイメージセンサー、ＣＭＯＳイメージセンサー、等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

さらに、デバイス保護層上であってカラーフィルタの下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。

[0207] <画像表示装置>

本発明のカラーフィルタは、固体撮像素子のみならず、液晶表示装置や有機ＥＬ表示装置などの、画像表示装置に用いることができ、特に液晶表示装置の用途に好適である。本発明のカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、表示画像の色合いが良好で表示特性に優れた高画質画像を表示することができる。

[0208] 表示装置の定義や各表示装置の詳細については、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、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。

[0209] 本発明のカラーフィルタは、カラーＴＦＴ方式の液晶表示装置に用いてもよい。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。

さらに、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、およびR-OCB等にも適用できる。

また、本発明におけるカラーフィルタは、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っては、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要求特性に加えて、層間絶縁膜に対する要求特性、すなわち低誘電率および剥離液耐性が必要とされることがある。本発明のカラーフィルタにおいては、色相に優れた色素を用いることから、色純度、光透過性などが良好で着色パターン(画素)の色合いに優れるので、解像度が高く長期耐久性に優れたCOA方式の液晶表示装置を提供することができる。なお、低誘電率の要求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。

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ー(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。

[0210] 本発明におけるカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、本発明における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様々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。

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。

[0211] 本発明における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、さらに、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

[0212] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体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。

[0213] (合成例1) ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の合成

フタロニトリル、アンモニア、塩化亜鉛を原料として亜鉛フタロシアニンを製造した。この1-クロロナフタレン溶液は、750~850nmに光の吸収を有していた。

亜鉛フタロシアニンのハロゲン化は、塩化スルフリル45.5部、無水塩化アルミニウム54.5部、塩化ナトリウム7部を40℃で混合し、亜鉛フタロシアニン顔料15部を加えた。これに臭素35部を滴下して加え、19.5時間かけて130℃まで昇温し1時間保持した。その後反応混合物を水に取り出し、ハロゲン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、60℃の湯洗浄、1%硫酸水素ナトリウム水洗浄、60℃の湯洗浄を行い、90℃で乾燥させ、2.7部の精製されたハロゲン化亜鉛フタロシアニン粗顔料Aを得た。

精製したハロゲン化亜鉛フタロシアニン粗顔料A1部、粉碎した塩化ナトリウム10部、ジエチレングリコール1部を双腕型ニーダーに仕込み、100℃で8時間混練した。混練後80℃の水100部に取り出し、1時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎しハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を得た。

得られたハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料は、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、平均組成ZnPcB

$r_{9.8}C_{13.1}H_{3.1}$ であった。なお、Pcはフタロシアニンの略語である。

[0214] (実施例1)

<Green顔料分散液の調製>

合成例1で得られたハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料(顔料1) 50部と、ピグメントイエロー150(顔料2) 15部と、顔料誘導体として誘導体A 5部と、樹脂として分散剤A 20部と、溶剤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(PGMEA) 360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1を調製した。

[0215] <Green顔料含有着色組成物(塗布液)の調製>

上記のGreen顔料分散液1を用い、下記組成となるように混合、攪拌してGreen顔料含有着色組成物を調製した。

<組成>

- ・顔料分散液: Green顔料分散液1 89.2部
- ・エポキシ基を有する化合物: エポキシ化合物A 2.16部
- ・溶剤: PGMEA 5.64部
- ・界面活性剤: F-781(DIC(株)製)(高分子型界面活性剤: 質量平均分子量30000, 固形分酸価0mg KOH/g)のPGMEA 0.2%溶液) 3.0部

[0216] (実施例2~16、比較例1~6)

着色剤、エポキシ基を有する化合物、および、フタルイミドを表1に示す割合に変更した以外は、実施例1と同様にしてGreen顔料含有着色組成物を調製した。

[0217] <Blue顔料分散液の調製>

顔料としてピグメントブルー15:6 9.5部と、ピグメントバイオレット23 2.4部と、樹脂としてBYK-161(BYK社製) 5.6部と、溶剤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(PGMEA) 82.5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、B l u e 顔料分散液を調製した。

[0218] <B l u e 顔料含有着色組成物（塗布液）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B l u e 顔料含有着色組成物（B l u e 着色感放射線性組成物）を調製した。

<組成>

- ・顔料分散液：B l u e 顔料分散液 5 1. 2 部
- ・光重合開始剤：I R G A C U R E O X E - 0 1 （B A S F （株）製）
0. 8 7 部
- ・重合性化合物：K A Y A R A D R P - 1 0 4 0 （日本化薬（株）製）
4. 7 部
- ・バインダー：A C A 2 3 0 A A （ダイセル化学工業（株）製）
7. 4 部
- ・重合禁止剤：p - メトキシフェノール 0. 0 0 2 部
- ・ノニオン系界面活性剤：パイオニンD - 6 1 1 2 - W （竹本油脂（株）製）
0. 1 9 部
- ・シランカップリング剤：K B M - 6 0 2 （信越化学（株）製）のシクロヘキサノン0. 9 % 溶液 1 0. 8 部
- ・有機溶剤：P G M E A 1 4. 3 部
- ・有機溶剤：シクロヘキサノン 6. 4 部
- ・フッ素系界面活性剤：F - 7 8 1 （D I C （株）製）のシクロヘキサノン
0. 2 % 溶液 4. 2 部

[0219] <カラーフィルタの製造>

（ドライエッチング工程）

2 0 0 m m （8 インチ）シリコンウエハ基板上にスピンコートにて、G r e e n 顔料含有着色組成物を膜厚0. 5 μ m の塗布膜となるように塗布した後、ホットプレートを使用して、2 0 0 °C で5 分間の加熱を行い、塗布膜の硬化を行って第1 の着色層（緑色層）を形成した。この第1 の着色層（緑色

層)の膜厚は $0.5\mu\text{m}$ であった。

[0220] (マスク用レジストの塗布)

次いで、ポジ型フォトレジスト「FHi622BC」(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)を塗布し、プリベークを実施し、膜厚 $0.8\mu\text{m}$ のフォトレジスト層を形成した。

次いで、フォトレジスト層の温度又は雰囲気温度が 90°C となる温度で1分間、加熱処理を行なった。その後、現像液「FHD-5」(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)で1分間の現像処理を行ない、更に 110°C で1分間のポストベーク処理を実施した。

[0221] (ドライエッチング)

次に、ドライエッチングを以下の手順で行った。

ドライエッチング装置(日立ハイテクノロジーズ社製、U-621)にて、RFパワー： 800W 、アンテナバイアス： 400W 、ウエハバイアス： 200W 、チャンバーの内部圧力： 4.0Pa 、基板温度： 50°C 、混合ガスのガス種及び流量を、 CF_4 ： $80\text{mL}/\text{min}$ 、 O_2 ： $40\text{mL}/\text{min}$ 、 Ar ： $800\text{mL}/\text{min}$ として、80秒の第1段階のエッチング処理を実施した。

[0222] 次いで、同一のエッチングチャンバーにて、RFパワー： 600W 、アンテナバイアス： 100W 、ウエハバイアス： 250W 、チャンバーの内部圧力： 2.0Pa 、基板温度： 50°C 、混合ガスのガス種及び流量を N_2 ： $500\text{mL}/\text{min}$ 、 O_2 ： $50\text{mL}/\text{min}$ 、 Ar ： $500\text{mL}/\text{min}$ とし($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}=10/1/10$)、28秒の第2段階エッチング処理、オーバーエッチング処理を実施した。

[0223] 上記条件でドライエッチングを行った後、フォトレジスト剥離液「MS230C」(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製)を使用して120秒間、剥離処理を実施してレジストを除去し、更に純水による洗浄、スピン乾燥を実施した。その後、 100°C で2分間の脱水ベーク処理を行った。以上により、第1の着色層(緑色層)を得た。

[0224] <第2の着色層の形成>

上記で得られた第1の着色層（緑色層）に、上記のBlue顔料含有着色組成物を、乾燥及びポストバーク後の厚みが $0.40\mu\text{m}$ になるように塗布し、乾燥して、第1の着色層（緑色層）上に、第2の着色層（青色層）が形成された、積層カラーフィルタを得た。

次いで、得られた積層カラーフィルタを、スピン・シャワー現像機（DW-30型、（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の60%希釈液を用いて 23°C で60秒間パドル現像を行った。

現像後のシリコンウエハを真空チャック方式で水平回転テーブルに固定し、回転装置によってシリコンウエハ回転数 50rpm 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い、その後スプレー乾燥し、2層目の着色層を現像除去した。

次いで、 220°C で5分間のポストバーク処理を実施した。

[0225] <針状結晶発生度評価>

第2の着色層のポストバーク後の基板と、さらに $240\sim 260^{\circ}\text{C}$ にて5分追加バークしたシリコンウエハを、測長SEM（（株）日立製作所製 S-9260走査電子顕微鏡）を用いて20000倍に拡大して観察し、針状の結晶の発生度合いを以下の基準で判断した。以下の評価で3～5が実用的である。

5：ポストバーク後（ $220^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ ）及び、 $260^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ での追加バーク後でも発生しない

4：ポストバーク後（ $220^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ ）及び、 $250^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ での追加バーク後でも発生しないが、 $260^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ での追加バーク後は針状結晶が発生する。

3：ポストバーク後（ $220^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ ）及び、 $240^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ での追加バーク後でも発生しないが、 $250^{\circ}\text{C}/5\text{分}$ での追加バーク後は針状結晶が発生する。

2 : ポストベーク後 (220℃ / 5 分) は針状結晶が発生しないが、240℃ / 5 分での追加ベーク後は針状結晶が発生する。

1 : ポストベーク後 (220℃ / 5 分) に針状結晶が発生する。

[0226] 針状結晶発生度の評価結果を、下記表に示す。なお、表中のカッコ内に数値は、着色組成物の全固形分中における各成分の含有量 (質量%) を表す。

[0227] 表 1 に掲載した略号、実施例及び比較例で使用した化合物は、次の通りである。

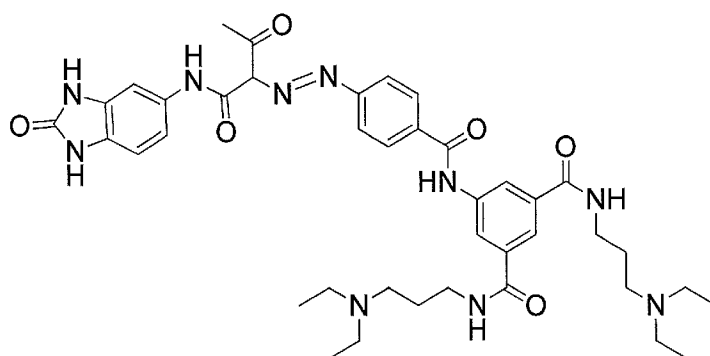
(着色剤)

- ・ PG58 : ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料
- ・ PG36 : C. I. ピグメントグリーン 36 (ハロゲン化銅フタロシアニン顔料)
- ・ PY150 : C. I. ピグメントイエロー 150
- ・ PY185 : C. I. ピグメントイエロー 185

(顔料誘導体)

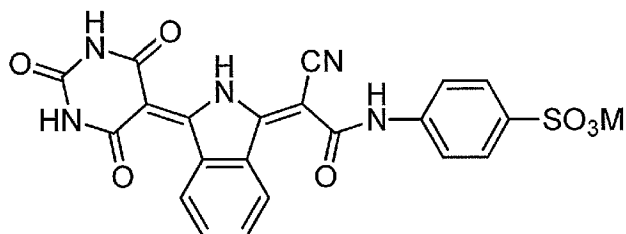
- ・ 顔料誘導体 A : 以下に示す構造

[化23]



- ・ 顔料誘導体 B : 以下に示す構造

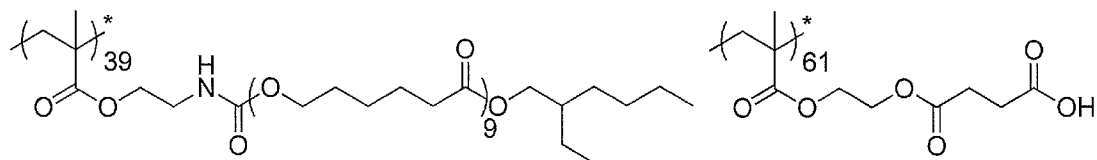
[化24]



(樹脂)

・分散剤 A：以下に示す構造（各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、各構造単位の含有量〔質量％〕を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、繰り返し部位の繰り返し数を示す。）

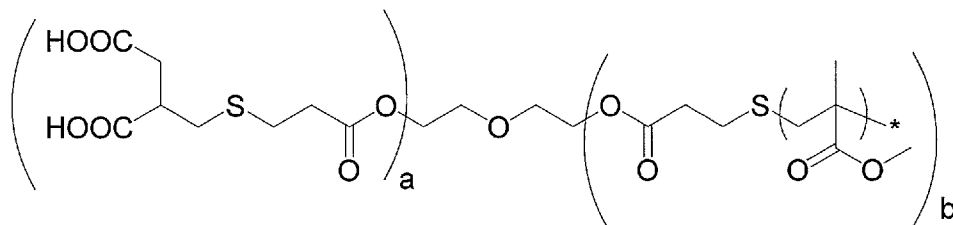
[化25]



酸価 = 50 mg KOH / g、Mw = 24000

・分散剤B：以下に示す構造（各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、各構造単位の含有量〔質量％〕を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、繰り返し部位の繰り返し数を示す。）

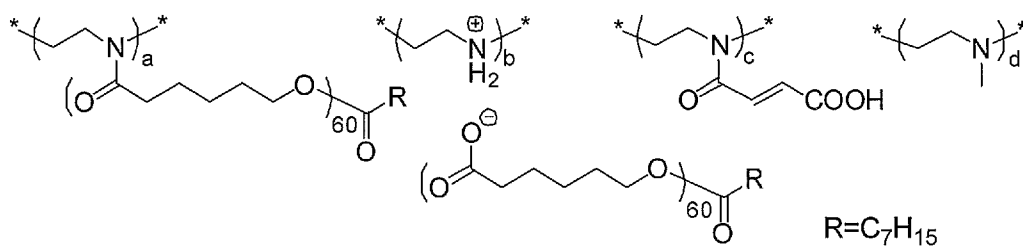
[化26]



$a=3.5$ 、 $b=2.5$ 、酸価 $=30\text{mg KOH/g}$ 、 $M_w=20000$

・分散剤C：以下に示す構造（各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、各構造単位の含有量〔質量％〕を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、繰り返し部位の繰り返し数を示す。）

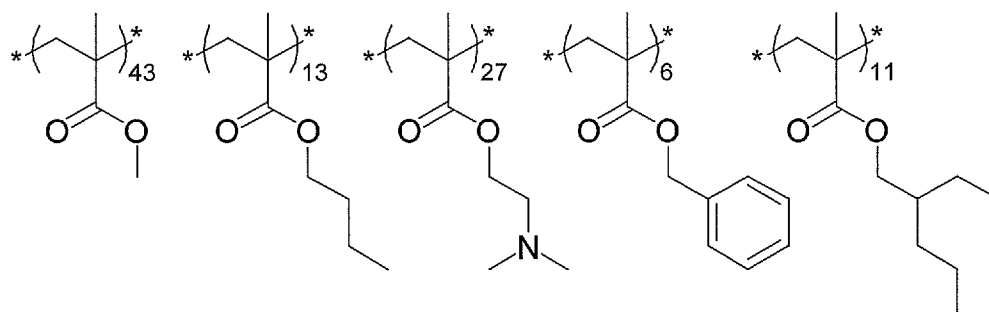
[化27]



$a = 41$ 、 $b = 4$ 、酸価 $= 30 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 21000$

・分散剤D：以下に示す構造（各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、各構造単位の含有量〔質量%〕を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、繰り返し部位の繰り返し数を示す。）

[化28]

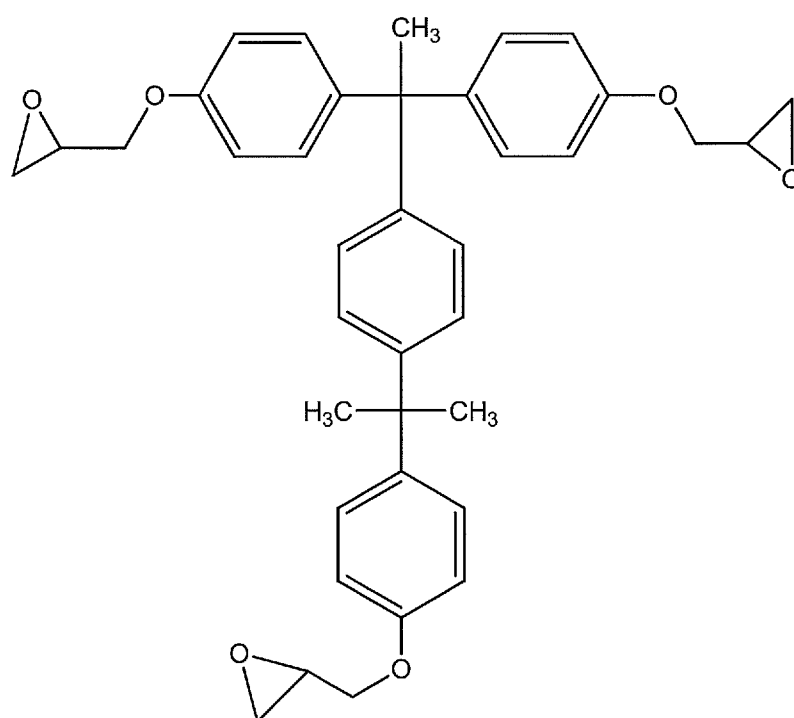


酸価 $= 0 \text{ mg KOH/g}$ 、 $M_w = 4250$

（エポキシ基を有する化合物）

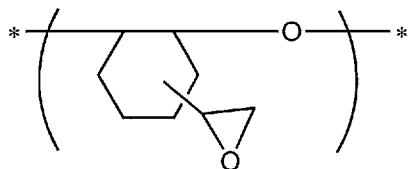
・エポキシ化合物A：以下に示す構造（特開2013-11869号公報の段落番号0083記載の方法に従って合成した。）

[化29]



- ・エポキシ化合物B：以下に示す構造、2，2ービス（ヒドロキシメチル）ー1ーブタノールの1，2ーエポキシー4ー（2ーオキシラニル）シクロヘキサン付加物（ダイセル社製 EHPE3150、Mw23000、）

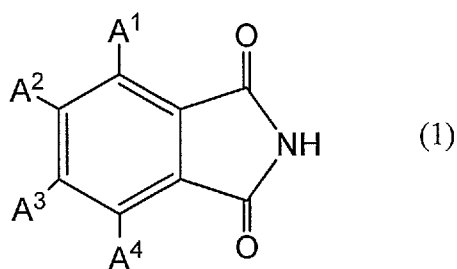
[化30]



（アミン化合物）

- ・臭素化フタルイミド：下記一般式（1）におけるA¹～A⁴の全てが臭素原子で表される化合物
- ・塩素化フタルイミド：下記一般式（1）におけるA¹～A⁴の全てが塩素原子で表される化合物
- ・臭素化塩素化フタルイミド：下記一般式（1）におけるA¹～A⁴のうち、2個が臭素原子で、2個が塩素原子で表される化合物
- ・メチル化フタルイミド：下記一般式（1）におけるA¹～A⁴の全てがメチル基で表される化合物
- ・ブチル化フタルイミド：下記一般式（1）におけるA¹～A⁴の全てがnーブチル基で表される化合物
- ・無置換フタルイミド：下記一般式（1）におけるA¹～A⁴の全てが水素原子で表される化合物

[化31]



- ・イミド化合物A：エトスクシイミド（東京化成株式会社）

・ DMAP : 4-ジメチルアミノピリジン (東京化成株式会社)

[0228] [表1]

	着色剤			樹脂	エポキシ基を有する化合物	アミン化合物	顔料1の100質量部 に対するアミン化合物 の含有量	針状結晶発生度
	顔料1	顔料2	顔料誘導体					
実施例1	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	5
実施例2	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	5
実施例3	PG58 (50質量%)	PY185 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	5
実施例4	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	5
実施例5	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	無置換フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例6	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	メチル化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例7	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	フェニル化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例8	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (9.98質量%)	臭素化フタルイミド (0.02質量%)	0.04質量部	3
実施例9	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (5.5質量%)	臭素化フタルイミド (4.5質量%)	9質量部	3
実施例10	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物B (8.5質量%)	臭素化塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例11	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤B (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例12	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体B (5質量%)	分散剤C (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例13	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体B (5質量%)	分散剤D (20質量%)	エポキシ化合物A (9.4質量%)	臭素化塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例14	PG58 (50質量%)	PY139 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	4
実施例15	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (9.4質量%)	臭素化フタルイミド (0.6質量%)	1.2質量部	5
実施例16	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (7.75質量%)	臭素化フタルイミド (2.25質量%)	4.5質量部	5
比較例1	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (10質量%)	なし	-	1
比較例2	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (9.995質量%)	臭素化フタルイミド (0.005質量%)	0.01質量部	2
比較例3	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (4質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化フタルイミド (7.5質量%)	15質量部	2
比較例4	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	イソト化合物A (1.5質量%)	3質量部	2
比較例5	PG58 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	DMAP (1.5質量%)	3質量部	1
比較例6	PG36 (50質量%)	PY150 (15質量%)	顔料誘導体A (5質量%)	分散剤A (20質量%)	エポキシ化合物A (8.5質量%)	臭素化塩素化フタルイミド (1.5質量%)	3質量部	2

[0229] 上記結果から明らかなように、エポキシ基を有する化合物と、フタルイミドとを含有し、着色組成物中の全固形分に対するフタルイミドの含有量が0.01～5質量%である実施例1～16は、針状結晶の発生を効率よく抑制できた。

一方、フタルイミドを含有しない比較例1、フタルイミドを含むのもの本発明の下限值未満である比較例2、フタルイミドを含むのもの本発明の上限値を超える比較例3、フタルイミド以外のアミン化合物を使用した比較例4

および5、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料以外のハロゲン化フタロシアニン顔料を使用した比較例6は、針状結晶が発生しやすかった。

符号の説明

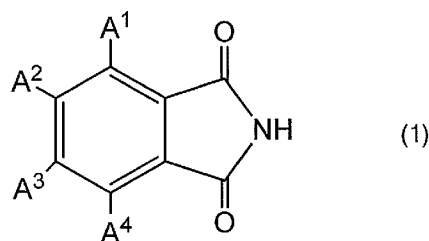
- [0230] 1 1 : 着色層
1 2 : 着色パターン
2 1、3 1 : 着色感放射線性層
2 2、3 2 : 着色パターン
5 1 : フォトレジスト層
5 1 A : レジスト貫通孔群
5 2 : レジストパターン
1 0 0 : カラーフィルタ
1 2 0 : 貫通孔群
1 2 1、1 2 2 : 貫通孔部分群

請求の範囲

- [請求項1] 着色剤と、エポキシ基を有する化合物とを含む着色組成物であって、
- 前記着色剤は、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を含有し、
- 着色組成物中の全固形分に対するフタリイミドの含有量が0.01～5質量％であり、
- 着色組成物中の全固形分に対する着色剤の含有量が60～80質量％であり、
- 着色組成物中の全固形分に対する前記ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料の含有量が35～80質量％である、着色組成物。

- [請求項2] 前記フタリイミドは、下記一般式（1）で表される化合物である、請求項1に記載の着色組成物；

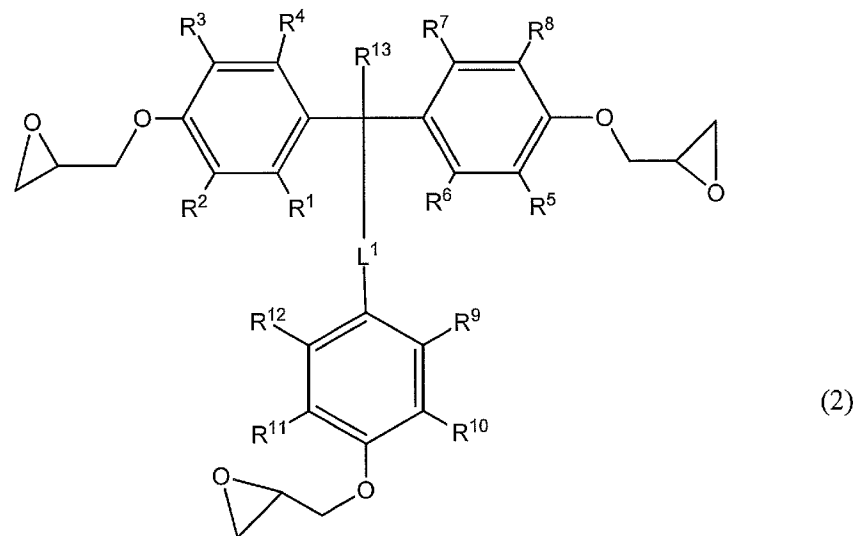
[化1]



- 一般式（1）において、A¹～A⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、または、メチル基を表す。
- [請求項3] 前記フタリイミドは、前記一般式（1）のA¹～A⁴の少なくとも一つが、塩素原子、および、臭素原子から選ばれる、請求項2に記載の着色組成物。
- [請求項4] 前記エポキシ基を有する化合物が、1分子内にエポキシ基を2つ以上有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の着色組成物。
- [請求項5] 前記エポキシ基を有する化合物が、少なくとも2つのベンゼン環が炭化水素基で連結した構造を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色組成物。

[請求項6] 前記エポキシ基を有する化合物が、下記一般式（２）で表される、請求項１～５のいずれか１項に記載の着色組成物；

[化2]



一般式（２）において、 $R^1 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、または、ハロゲン原子を表し、 L^1 は、単結合、または、２価の連結基を表す。

[請求項7] カラーフィルタの着色層形成に用いる、請求項１～６のいずれか１項に記載の着色組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載の着色組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項9] 請求項８に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ。

[請求項10] 請求項１～９のいずれか１項に着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程と、前記着色層上にフォトリソ層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトリソ層をパターニングしてレジストパターンを得る工程と、前記レジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングする工程とを含むパターン形成方法。

[請求項11] 請求項１０に記載のパターン形成方法を含む、カラーフィルタの製造方法。

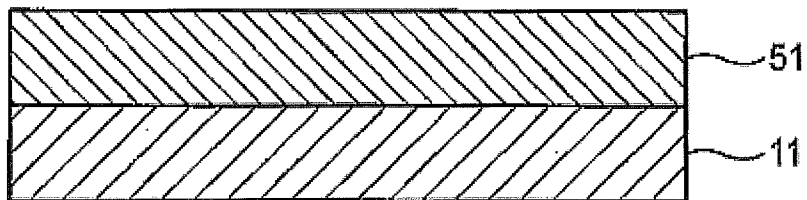
[請求項12] 請求項9に記載のカラーフィルタまたは請求項11に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する固体撮像素子。

[請求項13] 請求項9に記載のカラーフィルタまたは請求項11に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する画像表示装置。

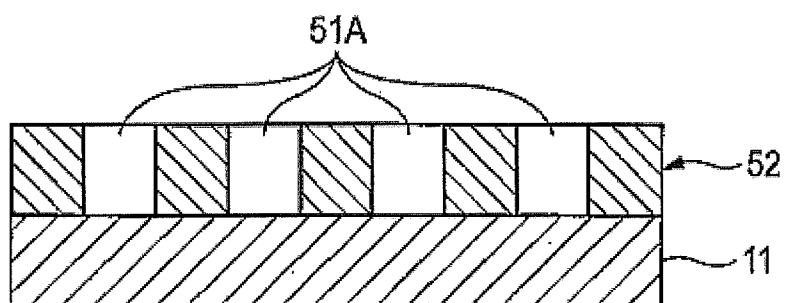
[図1]



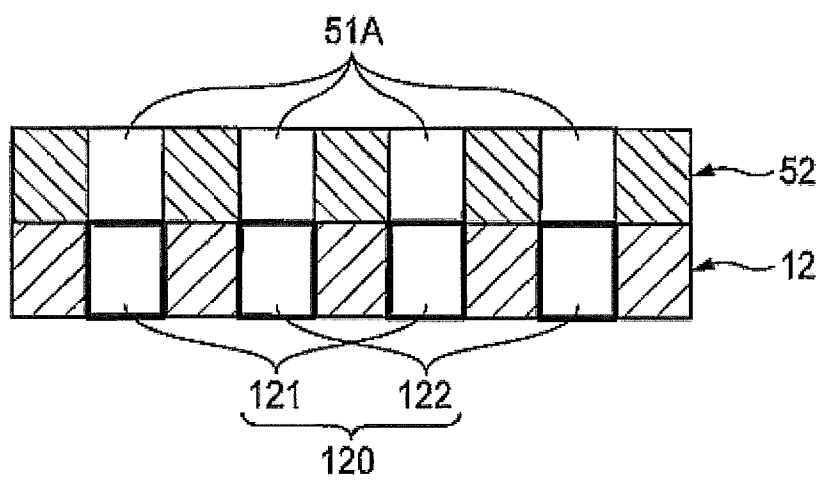
[図2]



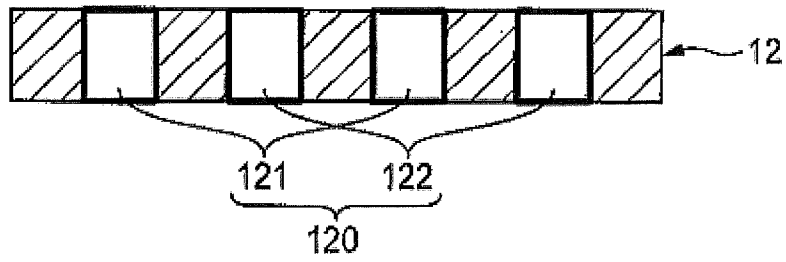
[図3]



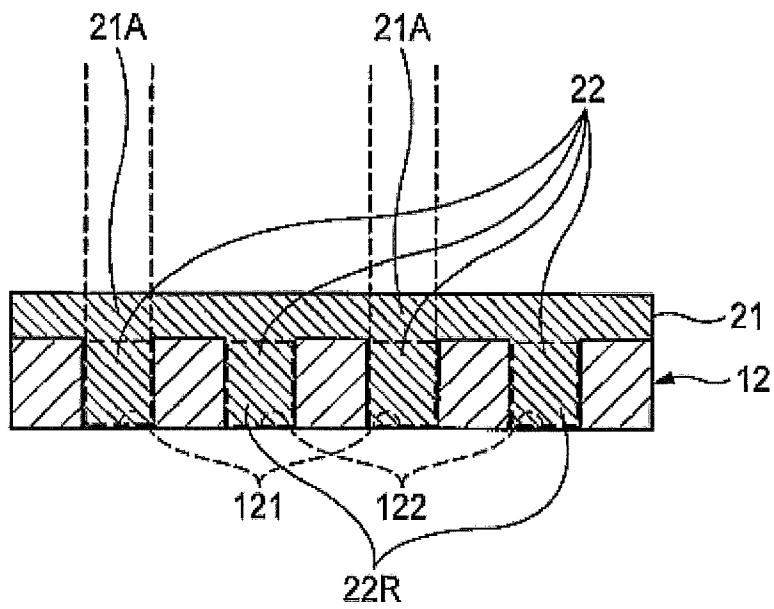
[図4]



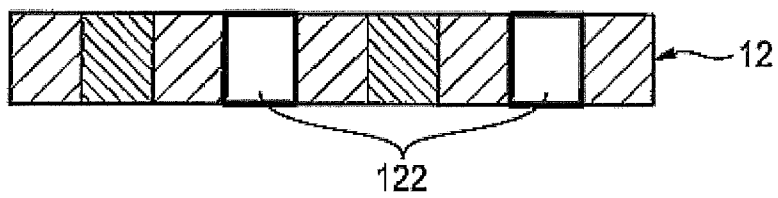
[図5]



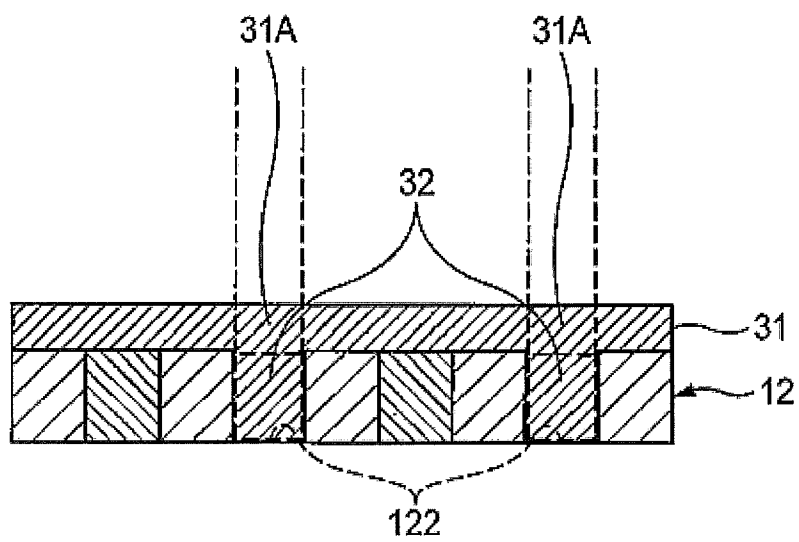
[図6]



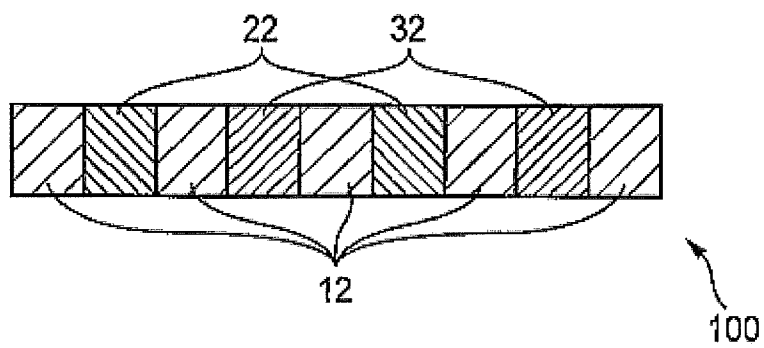
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/20(2006.01)i, C09B67/22(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, C09B47/10(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B67/20, C09B67/22, C09B67/46, G02B5/20, G02F1/1335, C09B47/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-126984 A (Seiko Epson Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims; paragraphs [0133] to [0178] & US 2009/0135350 A1	1-13
A	JP 2011-099974 A (Fujifilm Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claims; paragraphs [0147] to [0171] (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 April 2015 (15.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B67/20(2006.01)i, C09B67/22(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G02F1/1335(2006.01)i, C09B47/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B67/20, C09B67/22, C09B67/46, G02B5/20, G02F1/1335, C09B47/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-126984 A (セイコーエプソン株式会社) 2009.06.11, 特許請求の範囲, 段落 0133-0178 & US 2009/0135350 A1	1-13
A	JP 2011-099974 A (富士フイルム株式会社) 2011.05.19, 特許請求の範囲, 段落 0147-0171 (ファミリーなし)	1-13

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村守 宏文

4 H

9 7 2 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 1