

明 細 書

発明の名称：

着色樹脂組成物およびこれを用いた硬化膜、カラーフィルタおよびその製造方法、固体撮像素子ならびに画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は着色樹脂組成物に関する。特に、カラーフィルタの着色層形成に好ましく用いられる着色樹脂組成物に関する。さらに、上記着色樹脂組成物を用いた硬化膜、カラーフィルタ、固体撮像素子および画像表示装置に関する。また、着色樹脂組成物を用いたカラーフィルタの製造方法にも関する。

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] カラーフィルタに使用されている着色剤には、共通して次のような特性が求められる。

即ち、色再現性上好ましい分光特性を有すること、液晶ディスプレイのコントラスト低下の原因である光散乱や固体撮像素子の色ムラ・ザラツキ感の原因となる光学濃度の不均一性といった光学的な乱れがないこと、使用される環境条件下における堅牢性、例えば、耐熱性、耐光性、耐湿性等が良好であること、モル吸光係数が大きく薄膜化が可能なこと等が必要とされている

。このため、着色剤としては顔料を用いることが一般的である。

特許文献1には、顔料とポリアミド酸を含むカラーフィルタ用着色樹脂組成物が開示されている。特許文献2には、ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-227921号公報

特許文献2：特開2007-284592号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本願発明者が検討したところ、緑色顔料としてC. I. ピグメントグリーン58（以下、「PG58」ともいう。）を用いたカラーフィルタは、高温加熱時に緑色画素と隣接した着色画素との境界領域に針状の異物を形成してしまうことがわかった。

特許文献1には、顔料としてPG58を用いることについて記載されていない。特許文献2に記載の技術では、針状の異物を抑制することが困難である。

本発明はかかる課題を解決するものであって、高温加熱時に緑色画素と隣接した着色画素との境界領域に針状の異物が形成されることを抑制できる着色樹脂組成物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

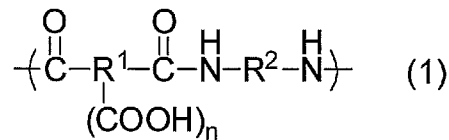
[0006] 上記課題のもと、本願発明者が検討を行った結果、PG58と、特定構造を有するポリアミック酸とを含む着色樹脂組成物を用いることにより、上記課題を解決可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

具体的には、下記手段<1>により、好ましくは、手段<2>～<17>により、上記課題は解決された。

<1>下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸お

よびC. 1. ピグメントグリーン58を含む、着色樹脂組成物；

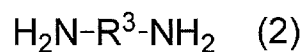
[化1]



一般式(1)中、 R^1 は $n+2$ 価の連結基を表し、 R^2 は2価の連結基を表し、 n は1または2を表す。

<2>下記一般式(2)で表されるジアミン化合物をさらに含む、<1>に記載の着色樹脂組成物；

[化2]



一般式(2)中、 R^3 は2価の連結基を表す。

<3>黄色の着色剤をさらに含む、<1>または<2>に記載の着色樹脂組成物。

<4>黄色の着色剤として、C. 1. ピグメントイエロー129を含む、<3>に記載の着色樹脂組成物。

<5>一般式(1)中、 R^1 は炭素数2～22の $n+2$ 価の連結基を表す、<1>～<4>のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

<6>一般式(1)中、 R^1 は環状構造を含む $n+2$ 価の連結基を表す、<1>～<4>のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

<7>一般式(1A)中、 R^2 は炭素数1～22の2価の連結基を表す、<1>～<6>のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

<8>一般式(1)中、 R^2 は炭化水素基、または、炭化水素基と $-\text{Si}(\text{R}^{2A})_2$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、および $-\text{S}-$ から選択される少なくとも1種との組み合わせからなる基を含む2価の連結基を表す、<1>～<6>のいずれかに記載の着色樹脂組成物；但し、 R^{2A} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基を表し、 $-\text{NR}-$ におけるRは水素原子または

炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。

< 9 > 一般式 (2) 中、 R^3 は炭素数 1 ～ 22 の 2 価の連結基を表す、< 1 > ～ < 8 > のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

< 10 > 一般式 (2) 中、 R^3 は環状構造を含む 2 価の連結基を表す、< 1 > ～ < 8 > のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

< 11 > 一般式 (2) 中の R^3 は、一般式 (1) 中の R^2 と同一の骨格を含む 2 価の連結基を表す、< 1 > ～ < 8 > のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

< 12 > 固体撮像素子用に用いられる、< 1 > ～ < 11 > のいずれかに記載の着色樹脂組成物。

< 13 > < 1 > ～ < 12 > のいずれかに記載の着色樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

< 14 > < 1 > ～ < 12 > のいずれかに記載の着色樹脂組成物を用いた着色層を有するカラーフィルタ。

< 15 > < 1 > ～ < 12 > のいずれかに記載の着色樹脂組成物を基板上に塗布して着色膜を形成する工程、

着色膜を 150 ～ 350℃ で加熱し、硬化させる工程、

硬化された着色膜の上にフォトレジストを塗布する工程、

フォトレジストをパターン露光した後、アルカリ現像することによって、フォトレジストをパターニングする工程、

パターニングされたフォトレジストをエッチングマスクとして、フォトレジストの下層の着色膜をドライエッチングによりパターニングする工程、

パターニング後のフォトレジストを除去する工程、

を含む、カラーフィルタの製造方法。

< 16 > < 14 > に記載のカラーフィルタまたは < 15 > 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。

< 17 > < 14 > に記載のカラーフィルタまたは < 15 > 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

[0007] 本発明によれば、高温加熱時に緑色画素と隣接した着色画素との境界領域に針状の異物が形成されることを抑制できる着色樹脂組成物を提供可能になった。また、上記着色樹脂組成物を用いた硬化膜、カラーフィルタ、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可能になった。

図面の簡単な説明

[0008] [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レジスト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

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

本明細書において、全固形分とは、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、25℃における固形分をいう。

[0010] 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、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）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。

また、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。

[0011] また、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。

また、本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。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。

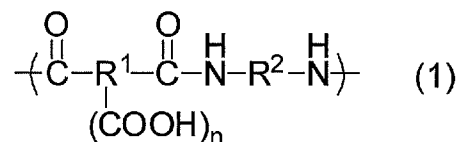
[0012] 本明細書において、化学式中のMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基をそれぞれ示す。

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。

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。

[0013] 本発明の着色樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」ということがある）は、下記一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸およびPG58を含むことを特徴とする。

[化3]



一般式（1）中、R¹はn+2価の連結基を表し、R²は2価の連結基を表し、nは1または2を表す。

例えば、PG58を用いたカラーフィルタは、青色顔料（例えばC. I. ピグメントブルー15：6（以下、「PB15：6」ともいう。））を含む画素を隣接させた状態で高温加熱を行うと、PG58の一部が隣接する青色画素に熱拡散し、熱拡散したPG58と青色顔料との混晶を形成し、青色画素と緑色画素の境界領域に針状の異物が形成されてしまうことがわかった。これに対して、本発明では、PG58と、一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸とを含む着色樹脂組成物を用いることにより、上記課題を解決することができる。また、耐溶剤性も向上させることができる。

このメカニズムは推定であるが、本発明の着色樹脂組成物に含有されるポリアミック酸は、画素パターン形成後のポストバーク工程で脱水反応を伴うイミド環化を起こす。本発明の着色樹脂組成物に含有されるポリアミック酸

は、上記イミド環化によって非常に膜密度が高い緻密な膜を形成するため、PG58をポリイミド膜中に強固に保持することができる。結果として、高温加熱時における針状異物の発生を抑制することができる。

[0014] <一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸>

一般式(1)中、 R^1 は酸無水物に由来する基であり、 $n+2$ 価の連結基を表す。一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸は、着色樹脂組成物中にてPG58を分散させる分散剤としても機能する。また、熱硬化剤としても機能する。

R^1 は、炭素数2~22の $n+2$ 価の連結基であることが好ましい。具体的に、 R^1 は、炭化水素基、または、炭化水素基と、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-S-$ の少なくとも1種との組み合わせからなる $n+2$ 価の連結基が好ましく、炭化水素基、または、炭化水素基と $-CO-$ との組み合わせからなる $n+2$ 価の連結基がより好ましい。 R^1 は、1つの炭化水素基と、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-S-$ との組み合わせからなる $n+2$ 価の連結基であってもよいし、2つ以上の炭化水素基と、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-S-$ から選択される2つ以上の基との組み合わせからなる $n+2$ 価の連結基であってもよい。また、 R^1 が炭化水素基と、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ および $-S-$ の少なくとも1種との組み合わせからなる $n+2$ 価の連結基である場合、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-S-$ は、隣接していないことが好ましい。

上記 $-NR-$ における R は、水素原子または炭素数1~6のアルキル基を表し、水素原子が好ましい。 $n+2$ 価の連結基が有する炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよいが、環状が好ましい。

R^1 は、環状構造を含むことが好ましく、環状の炭化水素基を含むことが好ましい。環状構造は、脂環であっても芳香族環であってもよいが、芳香族環が好ましい。また、環状構造は、単環であっても多環であってもよい。環状構造は、5~8員環を含むことが好ましく、5または6員環を含むことがよ

り好ましい。また、環状構造は、単環であっても複素環であってもよい。環状構造が複素環である場合、複素環を構成するヘテロ原子としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等が挙げられる。

具体的に、 R^1 は炭素数3～22の脂環炭化水素基または炭素数6～22の芳香族炭化水素基を有することが好ましく、炭素数6～22の芳香族炭化水素基を有することがより好ましく、炭素数6～12の芳香族炭化水素基を有することがさらに好ましい。

[0015] 一般式(1)中、 R^2 はジアミンに由来する基であり、2価の連結基を表す。 R^2 は、炭素数1～22の2価の連結基であることが好ましい。具体的に、 R^2 は、炭化水素基、または、炭化水素基と $-Si(R^{2A})_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ から選択される少なくとも1種との組み合わせからなる基を含む2価の連結基が好ましい。

R^2 は、1つの炭化水素基と、 $-Si(R^{2A})_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-S-$ との組み合わせからなる2価の連結基であってもよいし、2つ以上の炭化水素基と、 $-Si(R^{2A})_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、および $-S-$ から選択される2つ以上の基との組み合わせからなる2価の連結基であってもよい。

R^{2A} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基を表し、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。 $-NR-$ における R は、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよい。

R^2 は、環状構造を含むことが好ましく、環状の炭化水素基を含むことが好ましい。環状構造は、上述した一般式(1)中の R^1 が有していてもよい環状構造と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R^2 は、炭素数3～22の脂環炭化水素骨格または炭素数6～22の芳香族炭化水素骨格を有する2価の連結基がより好ましく、炭素数6～18の芳香族炭化水素骨格を有する2価の連結基がさらに好ましく、フェニレン基を有する2価の連結基が特に好ましい。

一般式（１）中、 n は１または２を表し、２が好ましい。２とすることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される。

[0016] 本発明で用いられるポリアミック酸は、一般式（１）中の R^2 が環状構造を含む繰り返し単位（繰り返し単位Ａ）を有することが好ましい。また、本発明で用いられるポリアミック酸は、一般式（１）中の R^2 が炭化水素基と上述した $-Si(R^{2A})_2-$ の部分構造を含む繰り返し単位（繰り返し単位Ｂ）をさらに有していてもよい。ポリアミック酸が、 $-Si(R^{2A})_2-$ の部分構造を含む繰り返し単位を有することにより、着色樹脂組成物を用いて硬化膜を形成したときに、基板との接着性をより向上させることができる。

一般式（１）で表される繰り返し単位の総量を１００モル％とした場合、含んでいてもよい繰り返し単位Ｂの量は、０．５～１５モル％が好ましく、１～１０モル％がより好ましく、３～７モル％がさらに好ましい。

[0017] 一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸は、公知の方法、例えば酸無水物とジアミンを選択的に組み合わせ、溶媒中で反応させることにより合成することができる。

酸無水物としては、トリカルボン酸無水物やテトラカルボン酸無水物を用いることができ、テトラカルボン酸無水物を用いることが好ましい。

トリカルボン酸無水物としては、トリメリット酸無水物、シクロヘキサン-１，２，４-トリカルボン酸-１，２-無水物、１，２，４-ナフタレントリカルボン酸-１，２-無水物、１，３，８-ナフタレントリカルボン酸-１，８-無水物などが挙げられる。

テトラカルボン酸無水物としては、３，３'，４，４'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、３，３'，４，４'-ビフェニルトリフルフロプロパンテトラカルボン酸二無水物、３，４，９，１０-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、１，２，５，６-ナフタレントテトラカルボン酸二無水物、３，３''，４，４''-パラターフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３''，４，４''-メタターフェニルテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、１，２，３，４-シクロペンタン

テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,5-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-ビスシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-（テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル）-ナフト[1,2-C]フラン-1,3-ジオンなどが挙げられる。

[0018] ジアミンの例としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'（または3,3'）-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,3'-（または4,4'）-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、2,5-ジアミノトルエン、o-トリジン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ビス（4-アミノフェノキシ）ビフェニル、2,2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]プロパン、ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]エーテル、2,2-ビス[4-（4-アミノフェノキシ）フェニル]ヘキサフルオロプロパン1,3-（または1,4）-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテルなどが挙げられる。

[0019] ジアミン成分としては、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した繰り返し単位Bを構成するモノマー（例えば、（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（シロキサンジアミン））を併用してもよい。シロキサンジアミンの量は、全ジアミン中の1～20モル%とするのが好ましい。シロキサンジアミンは、1種単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0020] 一般式（1）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸を合成する際に用いることができる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系極性溶媒、また、ラクトン系極性溶媒を混合して使用することができる。ラ

クトン類以外の溶媒としては、上記アミド系極性溶媒の他に、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトールなどを挙げることができる。ラクトン類とは、脂肪族環状エステルで炭素数3～12の化合物をいう。具体的な例として、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられるがこれらに限定されない。とくにポリアミック酸の溶解性の点で、 γ -ブチロラクトンが好ましい。

[0021] 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸は、上述した酸無水物およびジアミン以外の他の酸成分または他のアミン成分を用いて、ポリアミック酸の分子量等を調製してもよい。他の酸成分および他のジアミン成分としては、例えば、単官能性の酸およびアミン成分が挙げられる。単官能性の酸またはアミン成分の例として、モノカルボン酸、カルボン酸二無水物、モノアミン等が挙げられる。具体例として、安息香酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水マレイン酸、アニリンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

他の酸成分もしくは他のアミン成分の量は、ポリアミック酸の合成に使用するカルボン酸二無水物およびジアミンおよび他の酸成分および他のアミン成分の総モル数を基準として、0.5～5モル%が好ましく、0.7～3モル%がより好ましく、0.9～2モル%がさらに好ましい。

[0022] 一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸の重量平均分子量は、5000以上が好ましく、6,000～100,000がより好ましく、8,000～50,000がさらに好ましい。

一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸の分散度(質量平均分子量/数平均分子量)は、1.1～4.0が好ましく、1.5～3.0がより好ましく、1.7～2.5がさらに好ましい。

[0023] 着色樹脂組成物中における一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸の含有量は、着色樹脂組成物の全固形分に対して、5～50質量%が好ましく、7～40質量%がより好ましく、9～30質量%がさら

に好ましい。

着色樹脂組成物中に含まれる樹脂成分の総質量に対する、一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸の量は、９０質量％とすることもでき、９５～１００質量％とすることもできる。

着色樹脂組成物は、一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸を１種のみ含んでいてもよいし、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、その合計量が上記含有量に相当することが好ましい。

[0024] <PG58>

着色樹脂組成物は、PG58を含む。PG58は、例えば特開２００７－２８４５９２号公報の段落００８４～００８５の記載の方法で合成することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

本発明で用いられるPG58の平均一次粒子サイズは、１０nm以上が実際である。上限としては、より良好なコントラストを得る観点から、１μm以下が好ましく、５００nm以下がより好ましく、２００nm以下がさらに好ましく、１００nm以下がさらに好ましく、５０nm以下が特に好ましい。また、粒子の単分散性を表す指標として、本発明においては、特に断りのない限り、体積平均粒径（M_v）と数平均粒径（M_n）の比（M_v/M_n）を用いる。顔料微粒子（一次粒子）の単分散性、つまりM_v/M_nは、１．０～２．０であることが好ましく、１．０～１．８であることがより好ましく、１．０～１．５であることが特に好ましい。なお、本発明において粒子の平均一次粒径は、透過型電子顕微鏡により観察した画像から、円相当直径を求め、その５００個の平均値とする。

[0025] PG58の粒子の調製方法としては通常の方法によればよく、例えば、ミリングにより粉碎して調製しても（ブレイクダウン法）、良溶媒と貧溶媒を用いて析出により調製（ビルドアップ法）してもよい。前者（ブレイクダウン法）については、ビーズミルなどを用いて定法により顔料粒子を微細化することができる。例えば、日本画像学会誌、第４５巻、第５号（２００６）１２－２１頁の「機械的解砕」の項に記載された説明を参照することができ

る。後者（ビルドアップ法）については再沈法などとも呼ばれ、例えば、特開2011-026452号公報、特開2011-012214号公報、特開2011-001501号公報、特開2010-235895号公報、特開2010-2091号公報、特開2010-209160号公報などを参照することができる。

[0026] <他の着色剤>

着色樹脂組成物は、PG58以外の他の着色剤を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。他の着色剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

着色樹脂組成物は、他の着色剤として、黄色の着色剤を含んでいてもよい。黄色の着色剤としては、黄色顔料が好ましく、C. I. ピグメントイエロー129、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から選択される少なくとも1種がより好ましく、C. I. ピグメントイエロー129がさらに好ましい。このような構成とすることにより、本発明の効果をより向上させることができる。

本発明の着色樹脂組成物は、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、および、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種以上のフタロシアニン顔料をさらに含んでいてもよい。このような構成とすることにより、本発明の効果を優れるとともに、他色の混色が生じにくい硬化膜を形成することができる。上記フタロシアニン顔料の含有量は、着色樹脂組成物中のPG58の含有量に対して、5質量%以下が好ましく、0.5～2質量%がより好ましい。

[0027] 本発明の着色樹脂組成物に適宜添加できる他の有機顔料としては、上述したPG58および黄色顔料以外の他の有機顔料、無機顔料、染料等を用いることができる。

本発明の着色樹脂組成物に適宜添加できる他の有機顔料としては、例えば

、

C. I. ピグメントイエロー 11, 24, 31, 53, 83, 93, 99, 108, 109, 110, 138, 147, 151, 154, 155, 167, 180, 199, ;

C. I. ピグメントオレンジ 36, 38, 43, 71 ;

C. I. ピグメントレッド 81, 105, 122, 149, 150, 155, 171, 175, 176, 209, 220, 224, 242, 255, 264, 270 ;

C. I. ピグメントバイオレット 19, 23, 32, 39 ;

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

C. I. ピグメントグリーン 7, 36, 37 ;

C. I. ピグメントブラウン 25, 28 ;

C. I. ピグメントブラック 1 ;

等を挙げることができる。

[0028] 本発明の着色樹脂組成物に適宜添加できる無機顔料としては、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、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、カーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料を挙げることができる。

[0029] 本発明の着色樹脂組成物に適宜添加できる公知の染料としては、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 号公報等が開示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、オキソノール化合物、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。

[0030] 着色樹脂組成物中の PG58 の含有量は、着色樹脂組成物の全固形分に対して、20～80 質量%が好ましく、30～70 質量%がより好ましく、40～60 質量%がさらに好ましい。

着色樹脂組成物が黄色の着色剤をさらに含む場合、着色樹脂組成物中の黄色の着色剤の含有量は、PG58（100 質量部）に対して、10～100 質量部が好ましく、20～85 質量部がより好ましい。また、着色樹脂組成物に含まれる黄色の着色剤の総量に対する、C. I. ピグメントイエロー 129、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 の量は、85 質量%以上であることが好ましく、90 質量%以上であることがより好ましく、95～100 質量%であることがさらに好ましい。

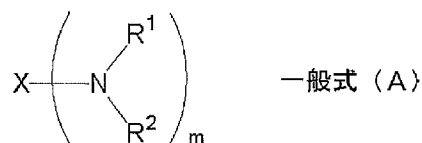
[0031] <顔料誘導体>

本発明の組成物は、顔料誘導体をさらに含んでもよい。顔料誘導体としては、分子内に顔料母核構造とアミノ基とを有する化合物（以下、特定顔料誘導体ともいう。）を用いることが好ましい。

特定顔料誘導体を用いることで、特定顔料誘導体中の顔料母核構造と PG58 との間において相互作用が形成されて両者の吸着性をより効果的に確保することができる。

[0032] 特定顔料誘導体は、下記一般式（A）で表される化合物であることが好ましい。

[化4]



[0033] 一般式 (A) 中、 R^1 および R^2 は、各々独立に水素原子又は1価の有機基を表し、好ましくは炭素数1～20の飽和又は不飽和アルキル基、炭素数3～20の飽和又は不飽和シクロアルキル基又はアリール基である。これらの有機基は、さらに置換基を有していてもよい。さらに有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、チオアリーロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、スルホンアミド基、ウレア基、チオウレア基、アミノ基、アミド基、カルボニル基、ニトロ基或いはこれらの基を有する置換基が挙げられる。

また、 R^1 および R^2 は互いに結合して環を形成してもよい。

[0034] 特に、一般式 (A) で表される化合物は、分子内にアミド構造及びウレア構造の少なくとも1つを有する化合物であることが好ましい。また、一般式 (A) で表される化合物は、ヘテロ環構造を有する化合物であることが好ましい。

[0035] 一般式 (A) 中、Xは顔料母核構造を含むm価の基である。ここで、顔料母核構造としては、有機顔料における発色原子団、その類似構造、或いは部分構造であり、具体的には、アゾ基を有する骨格、ウレア構造を有する骨格、アミド構造を有する骨格、環状アミド構造を有する骨格、ヘテロ原子含有5員環を有する芳香族環、及び、ヘテロ原子含有6員環を有する芳香族環から選択される1種以上の部分構造を含む構造等が挙げられる。Xは、これらの顔料母核構造を含む置換基である。

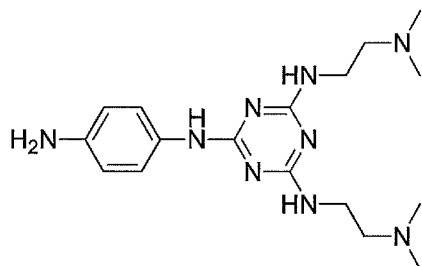
一般式 (A) 中のXとしては、顔料母核構造又は顔料母核構造と芳香環、

或いは含窒素芳香環、或いは含酸素芳香環、或いは含硫黄芳香環を有し、アミノ基が顔料母核構造、芳香環、含窒素芳香環、含酸素芳香環、含硫黄芳香環のいずれかに直接或いは連結基により結合されていることが好ましい。特に、顔料母核構造と芳香環、或いは含窒素芳香環を有し、アミノ基と2価の連結基で結合されていることが好ましい。

一般式(A)中、mは、1～8の整数であり、分散性、分散液の保存安定性の観点から1～6が好ましく、1または2がより好ましい。

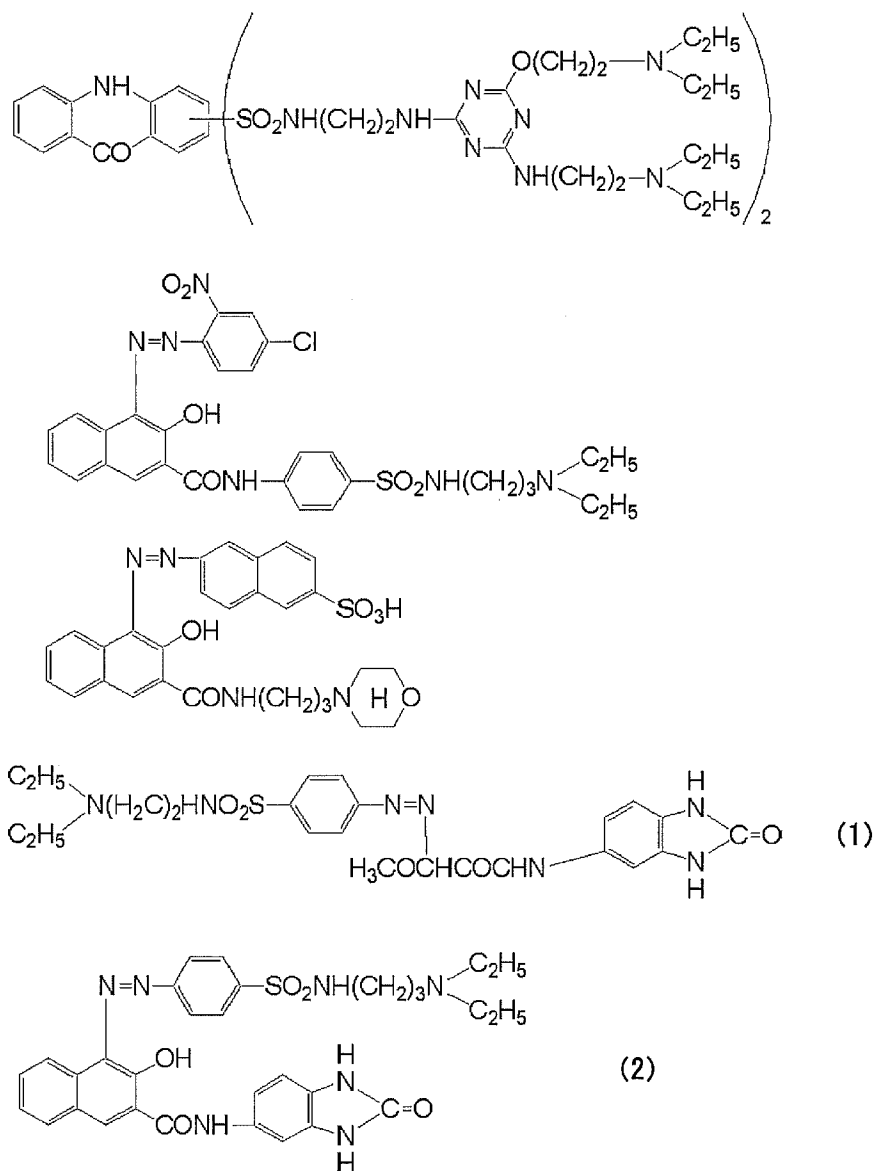
[0036] 以下に、本発明に用いられる顔料誘導体の好ましい具体例を示すが、これらに限定されるものではない。下記に示す顔料誘導体の中でも、顔料母核構造としてベンズイミダゾール骨格を有する誘導体が好ましい。具体的には、下記に示す顔料誘導体のうち、(1)～(12)で表されるベンズイミダゾール骨格含有の顔料誘導体が好ましく、(7)～(12)で表されるベンズイミダゾール骨格含有の顔料誘導体が特に好ましい。

[0037] [化5]



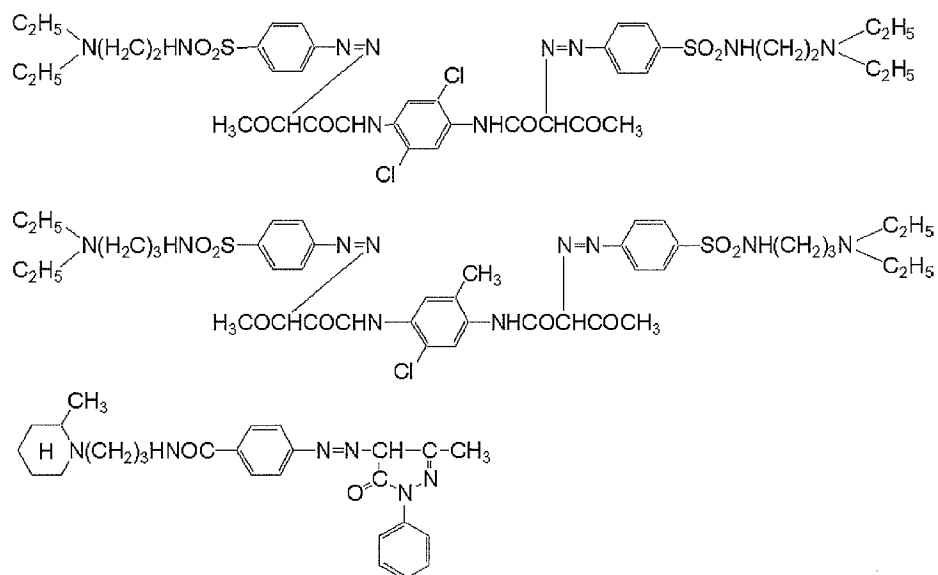
[0038]

[化6]

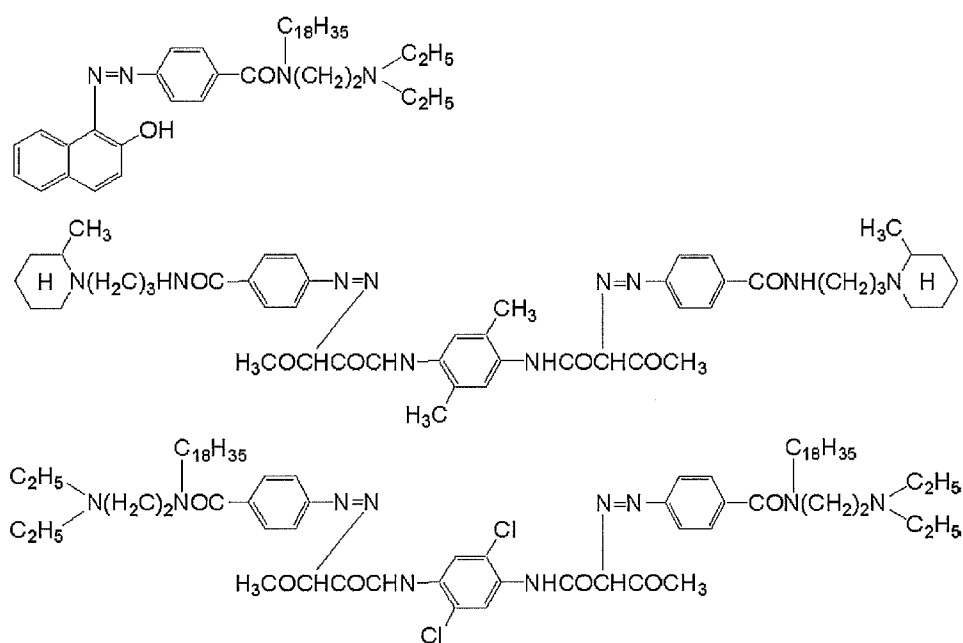


[0039]

[化7]

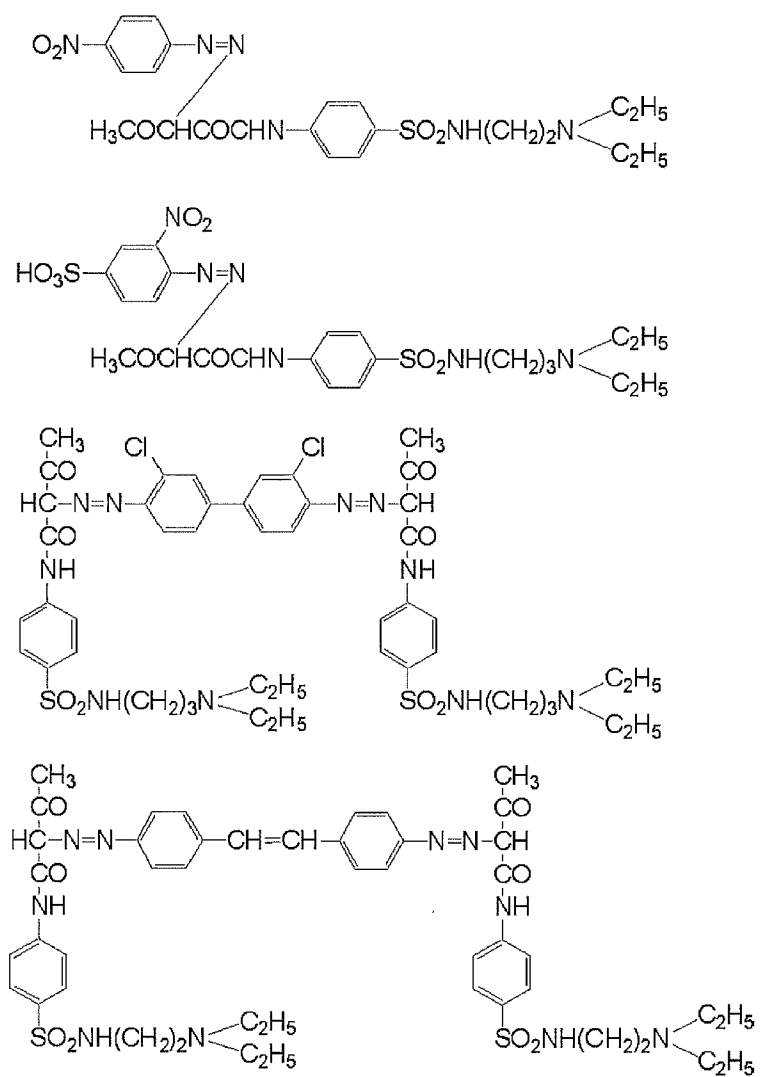


[0040] [化8]



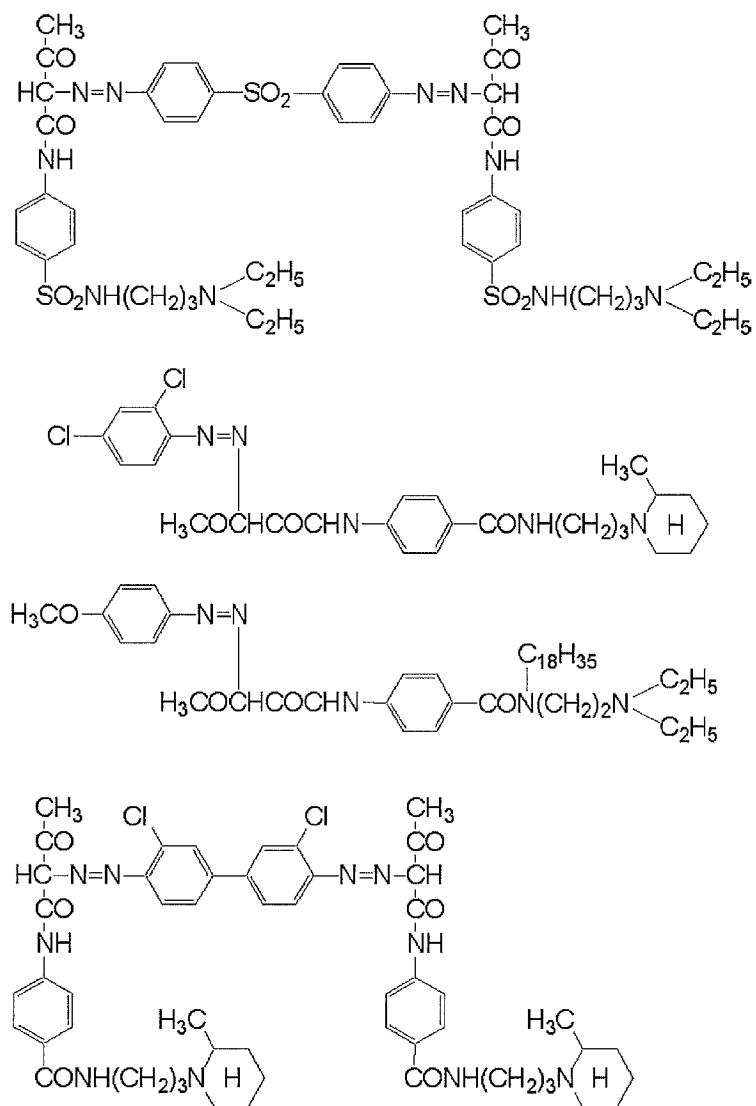
[0041]

[化9]



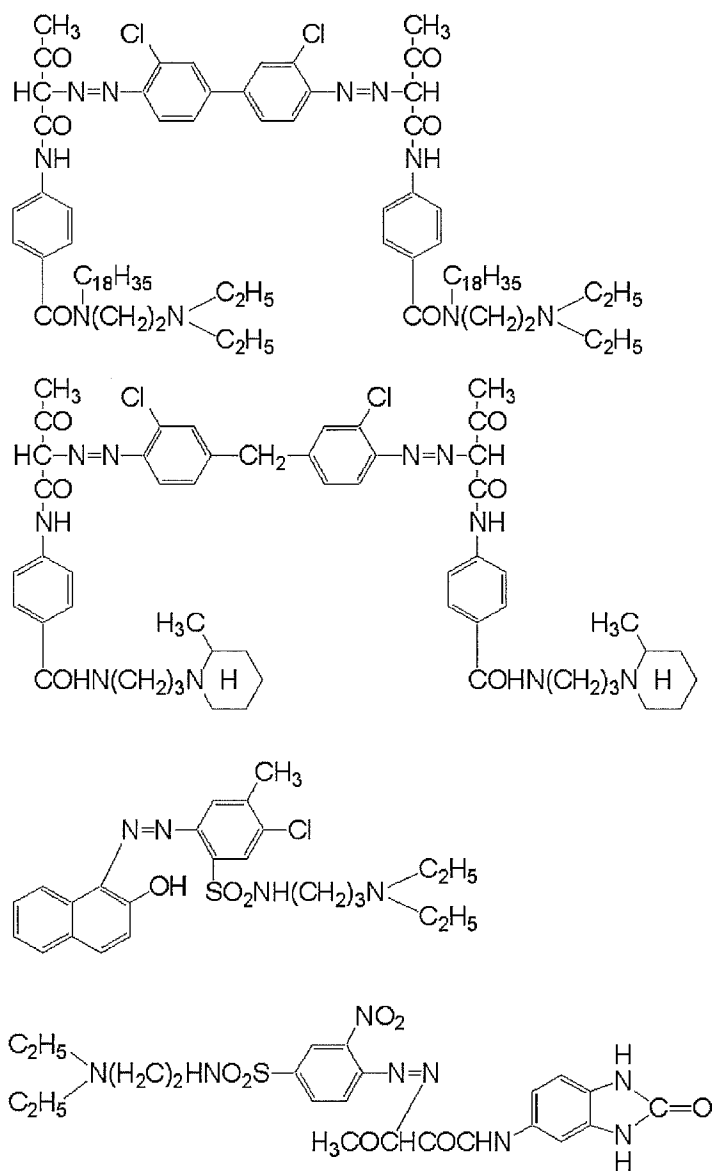
[0042]

[化10]



[0043]

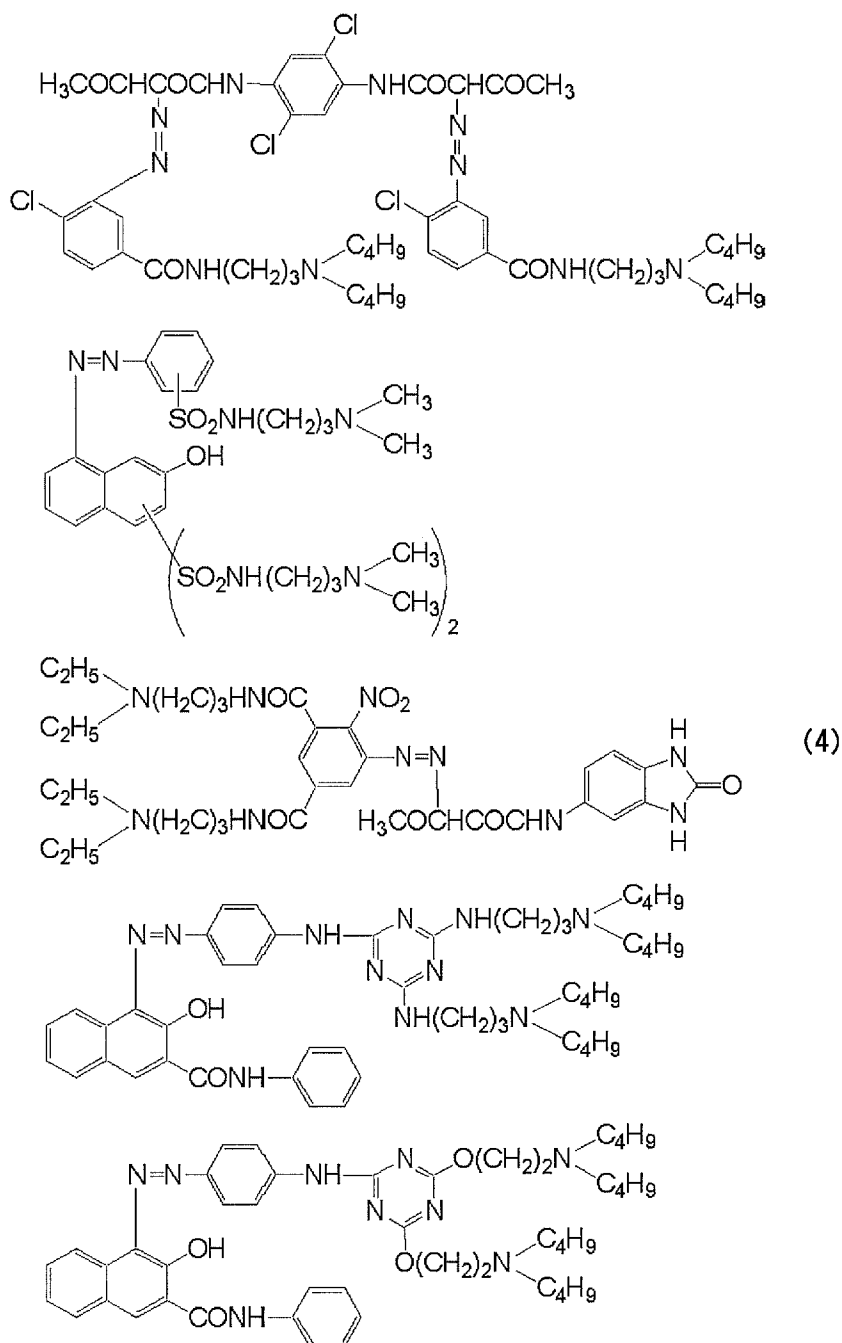
[化11]



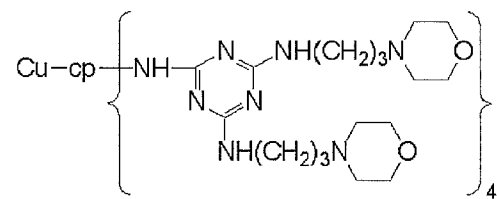
(3)

[0044]

[化12]

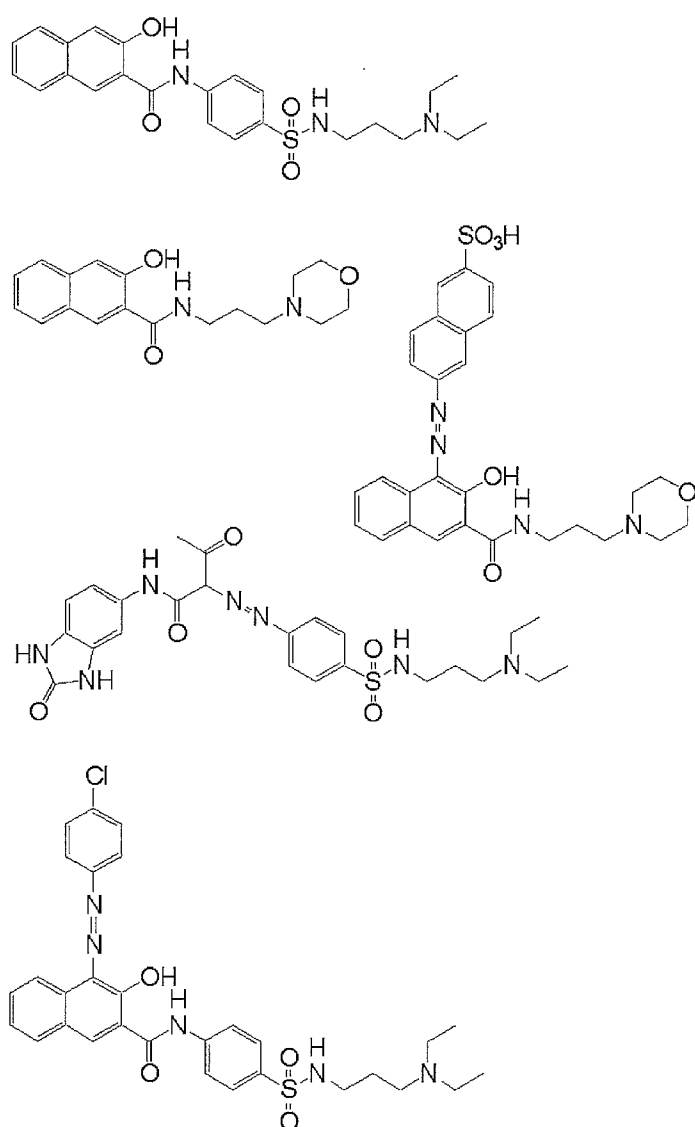


[0046] [化14]



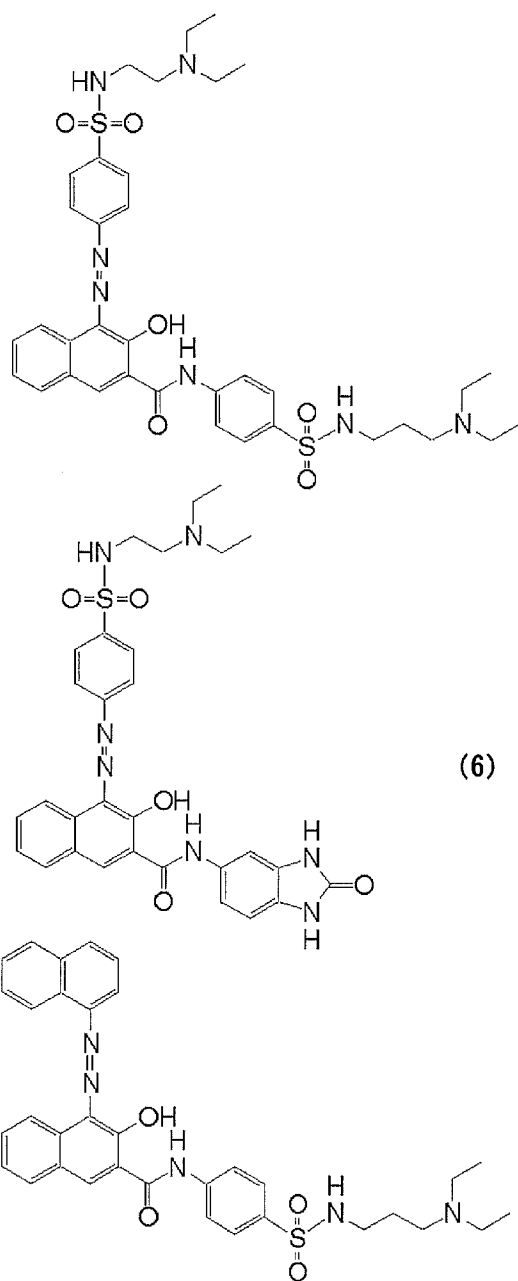
Cu-cp : 銅フタロシアニン残基

[0047] [化15]



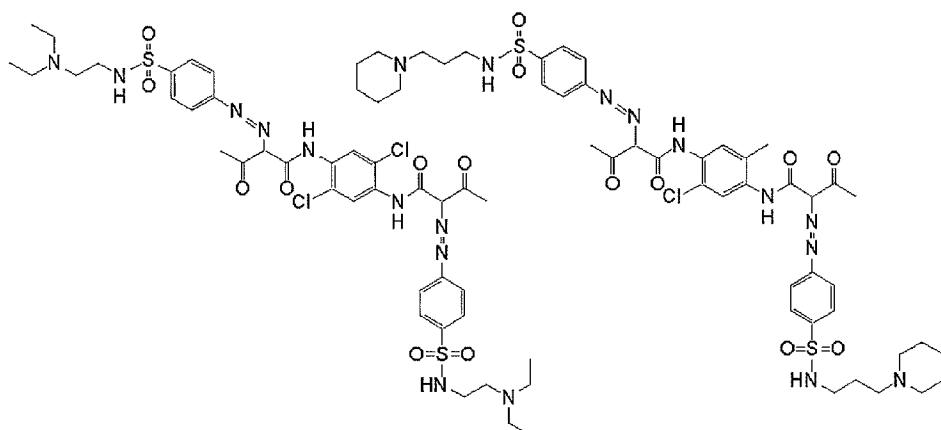
[0048]

[化16]

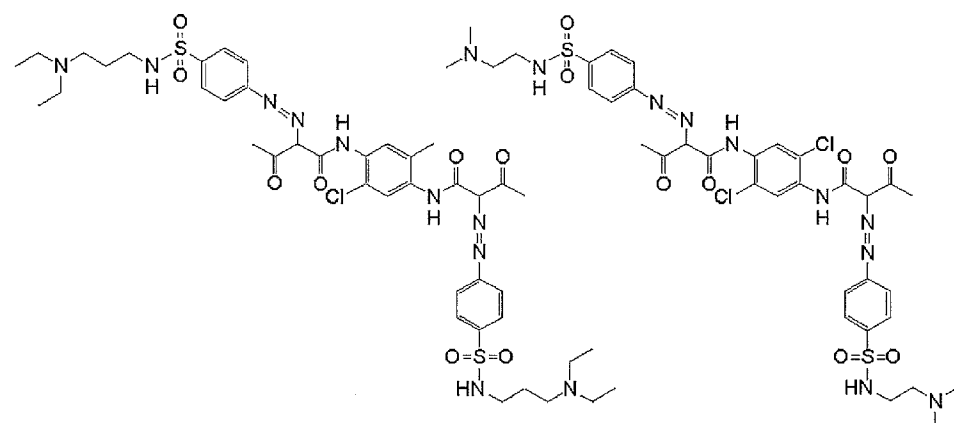


[0049]

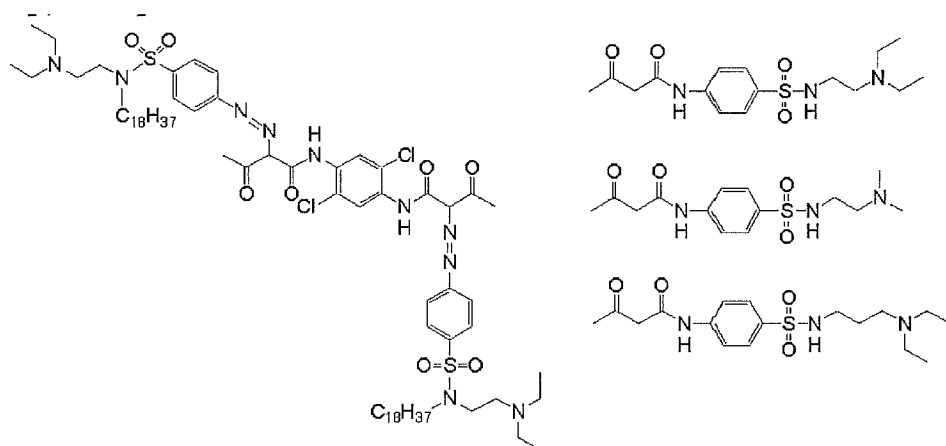
[化17]



[0050] [化18]

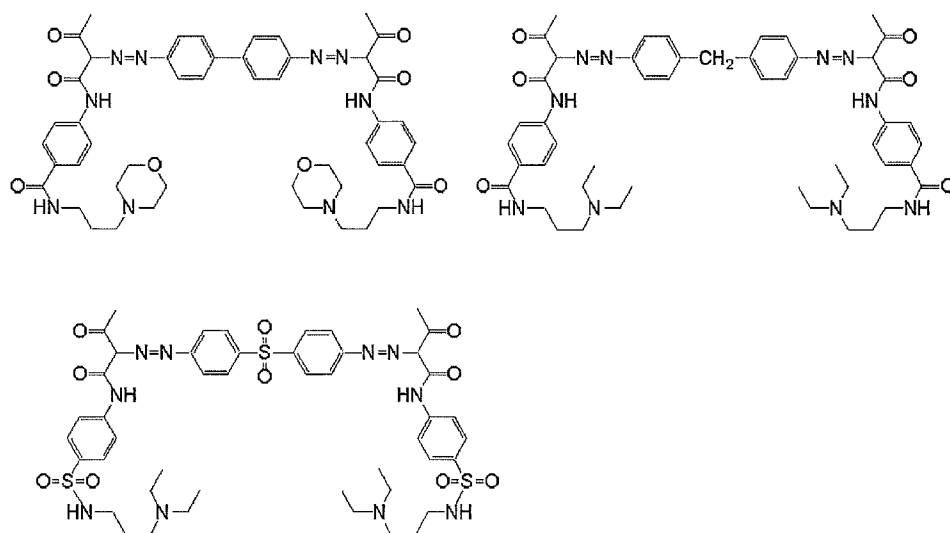


[0051] [化19]

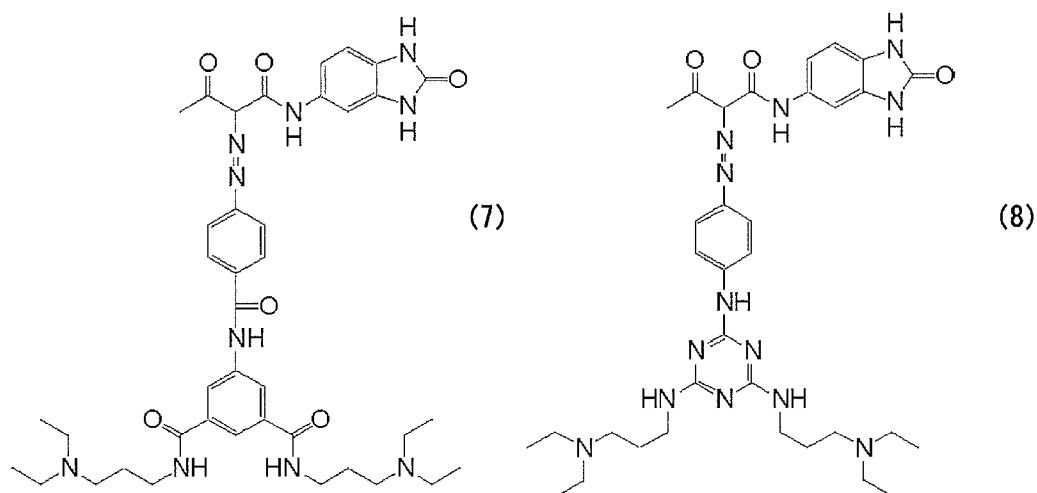


[0052]

[化20]

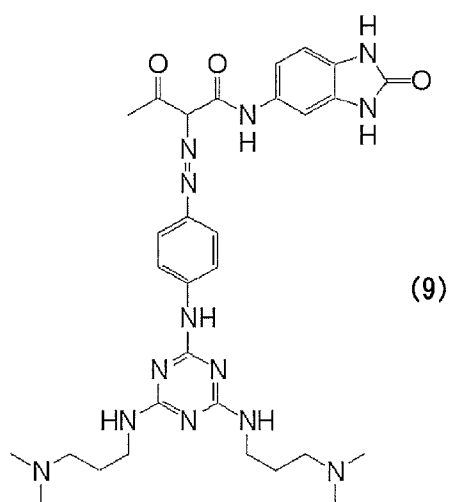


[0053] [化21]

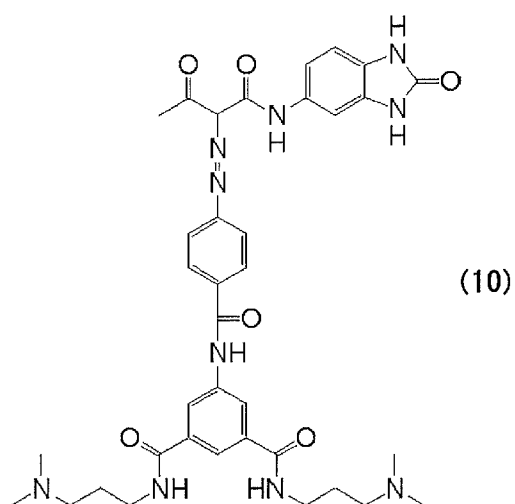


[0054]

[化22]

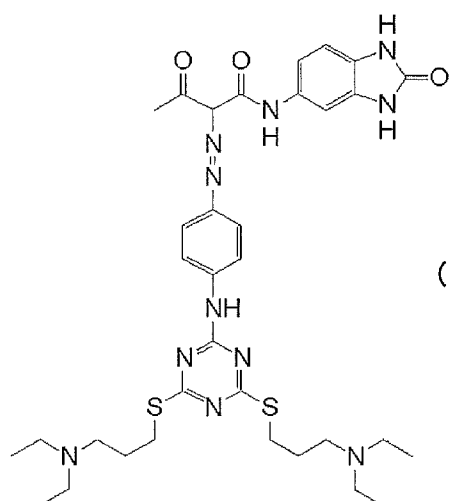


(9)

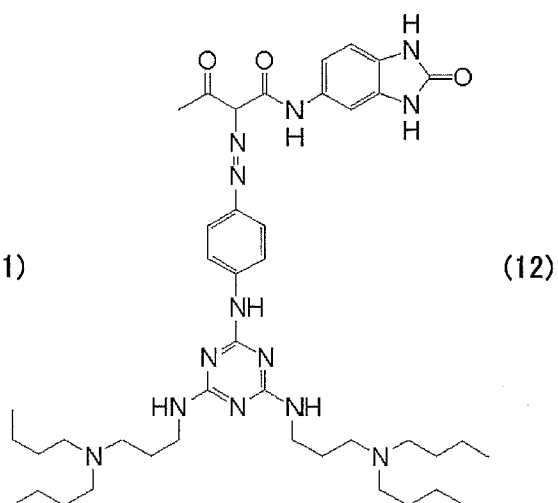


(10)

[0055] [化23]



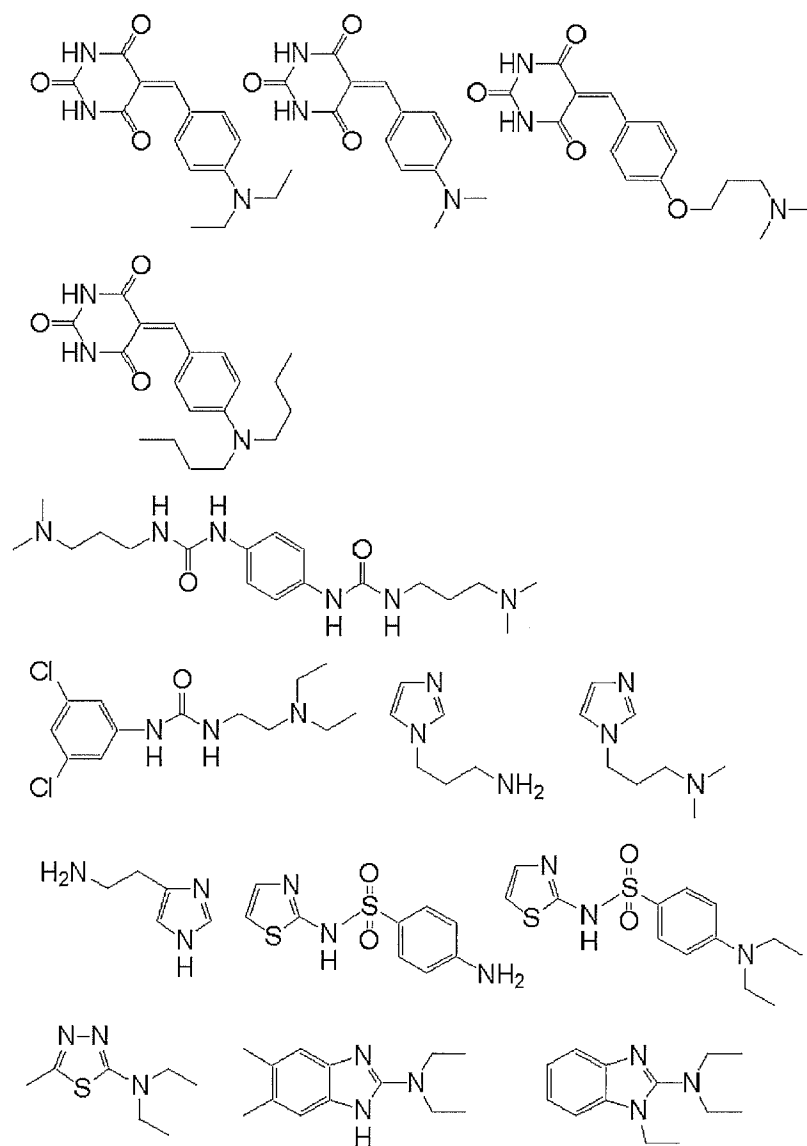
(11)



(12)

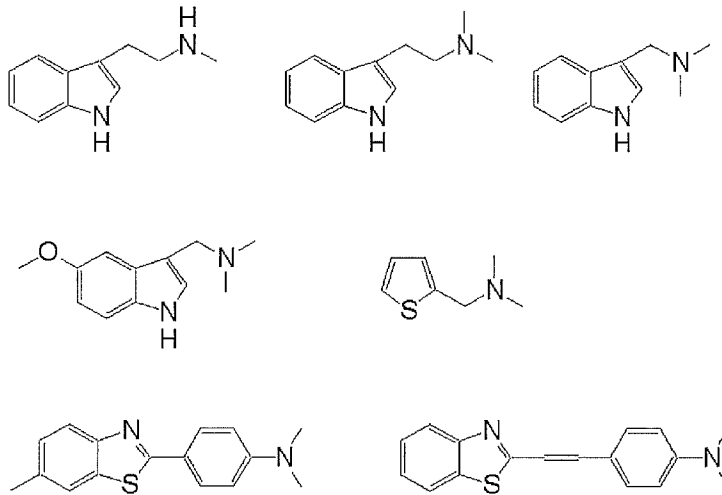
[0056]

[化24]



[0057]

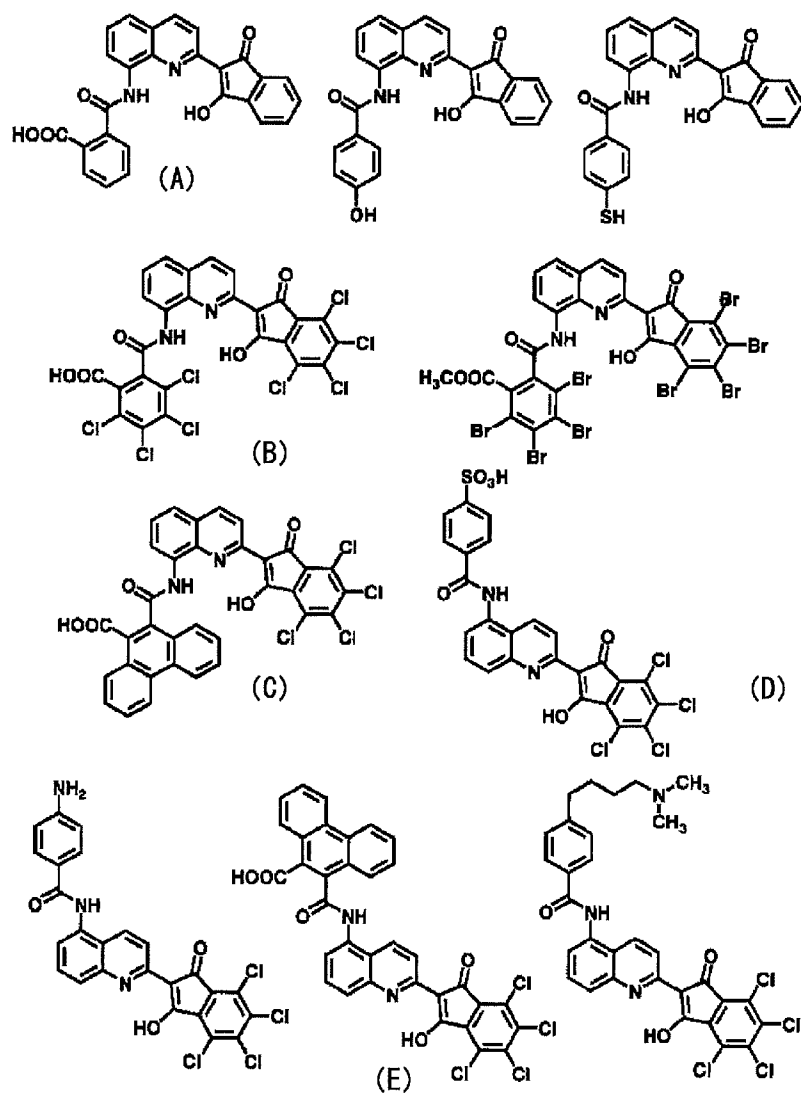
[化25]



[0058] 特に、本発明の組成物に用いられる顔料誘導体として、以下の化合物が好ましい。

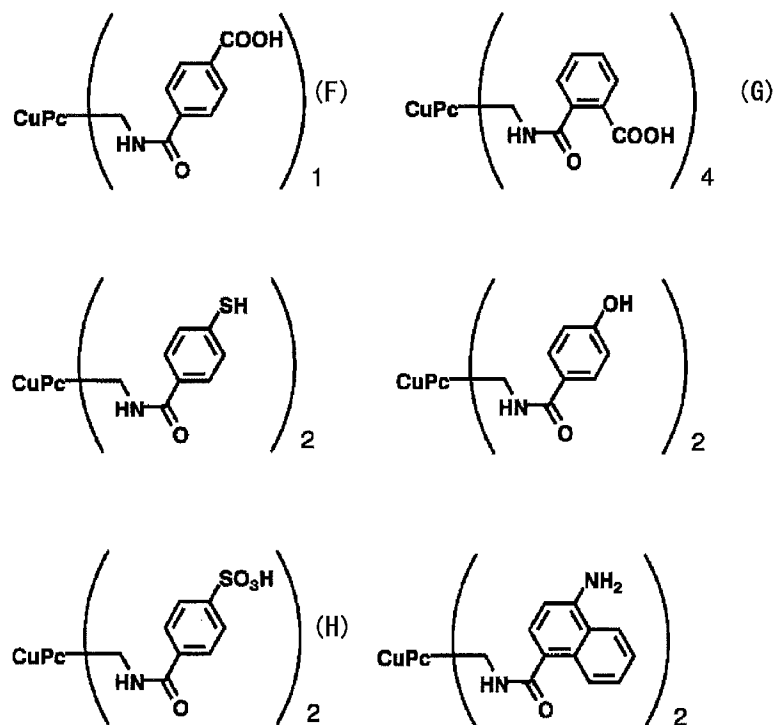
下記に示す顔料誘導体の中でも、カルボン酸基もしくはスルホン酸基もしくはこれらの金属塩・アンモニウム塩を置換基として有する顔料誘導体为好ましい。具体的には、下記に示す顔料誘導体の中でも、(A)～(I)で表される顔料誘導体を用いる事が好ましく、(A)、(B)、(I)で表される顔料誘導体が特に好ましい。

[化26]



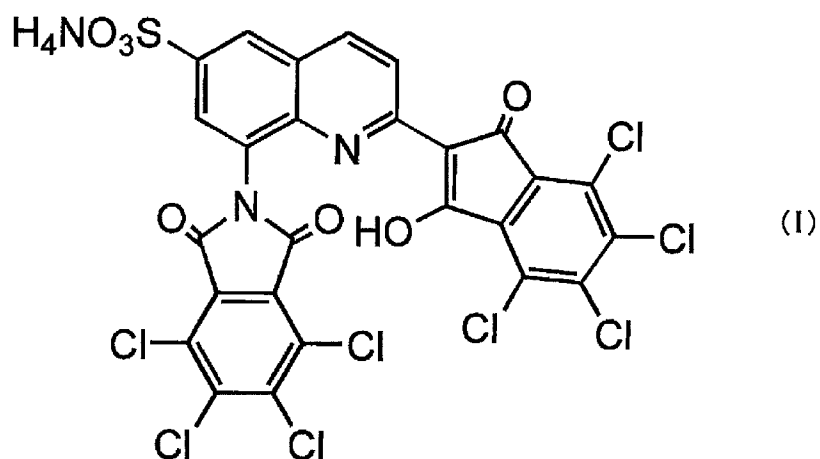
[0059]

[化27]



CuPc : 銅フタロシアニン骨格

[0060] [化28]



[0061] 色素誘導体の含有量は、着色樹脂組成物中におけるPG58を含む全顔料100質量部に対して、0.5～50質量部が好ましく、1～25質量部がより好ましく、5～15質量部がさらに好ましい。

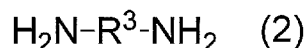
色素誘導体は、着色樹脂組成物中に1種のみ含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲と

なることが好ましい。

[0062] <一般式（２）で表されるジアミン化合物>

本発明の組成物は、一般式（２）で表されるジアミン化合物をさらに含むことが好ましい。

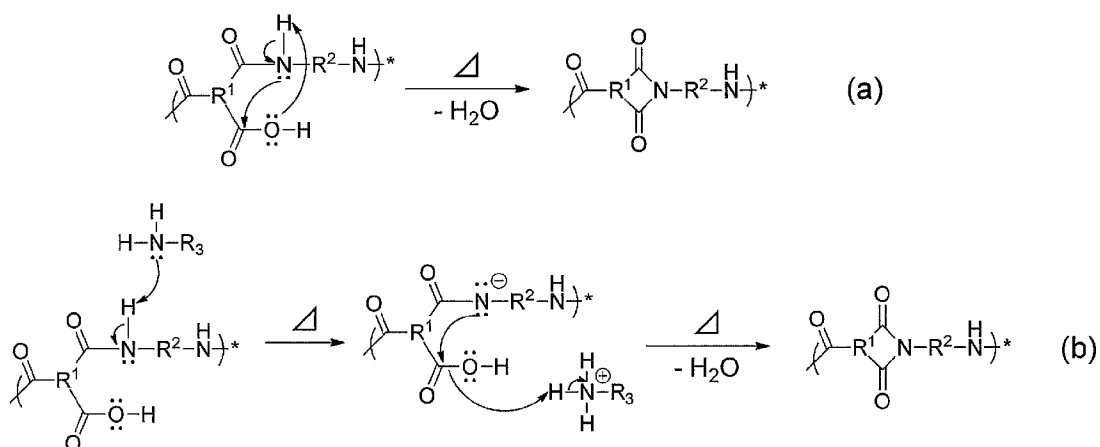
[化29]



一般式（２）中、 R^3 は２価の連結基を表す。

[0063] 上記構成とすることにより、本発明の効果をより効果的に達成することができる。このメカニズムは推定であるが、一般的にポリアミック酸を含む塗膜を高温加熱すると、下記式（a）に示す反応機構でポリアミック酸が脱水反応を伴うイミド環化を起こし、塗膜が硬化する。この際、アミン化合物が塗膜に含まれていると、下記式（b）に示すような反応機構によってアミン化合物（下記式（b）中の R^3-NH_2 ）が塩基触媒として働き、イミド環化による塗膜の硬化が促進される。こうして、塗膜の硬化が促進されることによって、PG58がより強固にポリイミド膜中に保持されるため、得られるカラーフィルタの高温加熱時の針状異物の発生を抑制できる。

[0064] [化30]



[0065] 一般式（２）中、 R^3 はジアミンに由来する基であり、２価の連結基を表す。 R^3 は、炭素数１～２２の２価の連結基であることが好ましい。具体的に、 R^3 は炭化水素基、または、炭化水素基と $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{O}-$ との組

み合わせからなる基を含む2価の連結基が好ましい。—NR—におけるRは、水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよい。

R³は、環状構造を含むことが好ましく、環状の炭化水素基を含むことが好ましい。環状構造は、上述した一般式(1)中のR²が有していてもよい環状構造と同義である。また、R³の好ましい範囲は、上述した一般式(1)のR²と同様である。

また、一般式(2)中のR³は、一般式(1)中のR²と同一の骨格を含む2価の連結基が好ましい。一般式(2)中のR³として、一般式(1)中のR²と同一の骨格を含む2価の連結基を有するジアミン化合物は、一般式(1)で表されるポリアミック酸との相溶性に優れるため、一般式(1)で表されるポリアミック酸の熱硬化反応の触媒としてより有効になり、本発明の効果をより効果的に達成することができる。

ここで、R²と同一の骨格とは、2価の連結基を構成する原子の少なくとも一部が共通していることをいう。例えば、R²がフェニレン基である場合、R³はフェニレン基であってもよいし、フェニレン基が置換されていてもよいし、フェニレン基と—O—との組み合わせからなる基であってもよい。特に、R³は、一般式(1)中のR²と同一の部分構造を有することが好ましく、一般式(1)中のR²と同一の構造であることがより好ましい。

一般式(2)で表されるジアミン化合物の具体例としては、上述したポリアミック酸を合成する際に用いることができるジアミンが挙げられる。

[0066] 着色樹脂組成物中における一般式(2)で表されるジアミン化合物の含有量は、着色樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～10質量%が好ましく、0.1～2質量%がより好ましく、0.3～0.8質量%がさらに好ましく、0.4～0.7質量%が特に好ましい。

一般式(2)で表されるジアミン化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。2種以上用いる場合、その合計量が上記含有量に相当することが好ましい。

[0067] <有機溶剤>

本発明の組成物は、有機溶剤をさらに含有してもよい。

有機溶剤は、各成分の溶解性や着色樹脂組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に限定されない。

[0068] 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、 γ -ブチロラクトン等、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、並びに、アルコール類として、例えば3-メチル-3-メトキシブタノール等が好適に挙げられる。

[0069] 有機溶剤の着色樹脂組成物中における含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が5質量%～80質量%になる量とすることが好ましく、5質量%～60質量%がさらに好ましく、10質量%～50質量%が特に好ましい。

本発明の組成物は、有機溶剤を、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。

[0070] <その他の成分>

本発明の着色樹脂組成物は、上述した成分以外の他の成分として、顔料分散剤、重合性化合物、重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂、界面活性剤、アルカリ土類金属イオン等を含有していてもよい。

[0071] (顔料分散剤)

本発明の組成物は、上述したポリアミク酸が顔料分散剤としても機能するため、顔料分散剤を実質的に含有しなくてもよいが、顔料分散剤をさらに含有してもよい。

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〕、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

カノールアミン等の界面活性剤、及び、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。

顔料分散剤については、例えば特開 2013-29760 号公報の段落 0216～0222 の記載を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

着色樹脂組成物において、顔料分散剤をさらに含有する場合、顔料分散剤の総含有量としては、PG58 を含む顔料 100 質量部に対して、1 質量部～80 質量部とすることもでき、5 質量部～70 質量部とすることもでき、10 質量部～60 質量部とすることもできる。

本発明の組成物が顔料分散剤を実質的に含有しない場合、顔料分散剤の含有量は、PG58 を含む顔料 100 質量部に対して、5 質量部以下とすることもでき、1 質量部以下とすることもでき、0 質量部とすることもできる。

(重合性化合物)

本発明の組成物は、上述したポリアミック酸が熱硬化剤としても機能するため、重合性化合物を実質的に含有しなくてもよいが、重合性化合物をさらに含有してもよい。

重合性化合物は、例えば、特開 2011-137125 号公報段落 0129～0136 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。

本発明の組成物が重合性化合物を含有する場合、重合性化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対し、1～10 質量%とすることができ、0.1～3 質量%とすることもできる。

本発明の組成物が重合性化合物を実質的に含有しない場合、重合性化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対し、1 質量%以下とすることができ、0.1 質量%以下とすることもでき、0 質量%とすることもできる。

[0072] (重合開始剤)

本発明の組成物は、重合開始剤を含有してもよいが、重合開始剤を実質的に含有しなくてもよい。特に本発明の組成物をドライエッチングプロセスに

用いる場合、光重合開始剤を実質的に含有しないことが好ましい。

重合開始剤としては、例えば、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。光重合開始剤は1種のみでもよいし、2種類以上を併用してもよい。

重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。

オキシム化合物としては、例えば、特開2012-208494号公報段落0513（対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0632]）以降の式（OX-1）または（OX-2）で表される化合物の説明を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、重合開始剤としては、TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305（常州強力電子新材料有限公司社（CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD）製）などの市販品を用いることもできる。

本発明の組成物が、重合開始剤を含有する場合、重合開始剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対し、1～5質量%とすることができ、0.1～1質量%とすることもできる。

本発明の組成物が重合開始剤を実質的に含有しない場合、重合開始剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対し、1質量%以下とすることができ、0.1質量%以下とすることもでき、0質量%とすることもできる。

[0073] （アルカリ可溶性樹脂）

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。

アルカリ可溶性樹脂は、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。

本発明の着色樹脂組成物がアルカリ可溶性樹脂を含有する場合、アルカリ可溶性樹脂の含有量は、本発明の組成物の全固形分中、0.01～10質量%とすることができ、1～5質量%とすることもできる。

[0074] （界面活性剤）

本発明の組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤をさらに含有していてもよい。

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、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。特に、本発明の組成物は、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）がより向上させることができ、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 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える点で有効である。

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、組成物における溶解性も良好である。

[0075] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F17

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F C 4 3 0、同F C 4 3 1、同F C 1 7 1（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS－3 8 2、同S C－1 0 1、同S C－1 0 3、同S C－1 0 4、同S C－1 0 5、同S C 1 0 6 8、同S C－3 8 1、同S C－3 8 3、同S 3 9 3、同K H－4 0（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

[0076] 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）、ソルスパス2 0 0 0 0（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。

[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 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D C 3 P A」、「トーレシリコンS H 7 P A」、「

トーレシリコーンDC11PA」,「トーレシリコーンSH21PA」,「トーレシリコーンSH28PA」,「トーレシリコーンSH29PA」,「トーレシリコーンSH30PA」,「トーレシリコーンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」,「TSF-4300」,「TSF-4445」,「TSF-4460」,「TSF-4452」、信越シリコーン株式会社製「KP341」,「KF6001」,「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」,「BYK323」,「BYK330」等が挙げられる。

本発明の組成物に界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、本発明の組成物の全質量に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%～1.0質量%である。

本発明の組成物は、界面活性剤を1種類のみ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。

[0080] (アルカリ土類金属イオン)

本発明の着色樹脂組成物は、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン等）をさらに含有していてもよい。このような構成とすることにより、本発明の効果に優れるとともに、溶融した亜鉛フタロシアニンと銅フタロシアニンとの混晶による針状異物の発生をより効果的に抑制することができる。例えば、PG58の質量に対するアルカリ土類金属イオンの含有量は、30～300質量ppmとすることができる。

[0081] 上記のほか、着色樹脂組成物には、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、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明の組成物は、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

有していてもよい。

[0082] <着色樹脂組成物の製造方法>

本発明の組成物は、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、本発明の組成物の調製に際しては、着色樹脂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・分散して着色樹脂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。

本発明の組成物は、PG58を分散剤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。

[0083] 本発明の組成物は、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。

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。

[0084] フィルタの孔径には特に限定はないが、例えば0.01～20.0μm程度であり、好ましくは0.01～5μm程度であり、さらに好ましくは0.01～2.0μm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。

[0085] 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。

[0086] ＜用途＞

本発明の組成物を硬化させて得られる硬化膜は、表面に他の色が混色し難いため、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、本発明の組成物は、ドライエッチング用着色樹脂組成物として好ましく用いることができる。

[0087] ＜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、本発明の硬化膜、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。

[0088] 本発明のパターン形成方法は、本発明の組成物を支持体上に適用して着色樹脂組成物層を形成し、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。

本発明の着色樹脂組成物は、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、着色樹脂組成物を支持体上に適用して着色樹脂組成物層を形成し、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。

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、着色樹脂組成物を支持体上に適用して着色樹脂組成物層を形成する工程と、着色樹脂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。

[0089] 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は、着色樹脂組成物を基板上に塗布して着色膜（着色層）を形成する工程、基板上に塗布された着色膜を150～350℃で加熱し、硬化させる工程、硬化された着色膜の上にフォトレジストを塗布する工程、フォトレジストをパターン露光した後、アルカリ現像することによって、フォトレジストをパターニングする工程、パターニングさ

れたフォトリジストをエッチングマスクとして、フォトリジストの下層の着色膜をドライエッチングによりパターニングする工程、パターニング後のフォトリジストを除去する工程を含むことが好ましい。

以下、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。

[0090] <<<第1の着色画素を形成する工程>>>

第1の着色画素を形成する工程では、ドライエッチングにより第1の着色画素を形成することが好ましい。

本発明のカラーフィルタの製造方法においては、先ず、図1の概略断面図に示すように、着色樹脂組成物として、第1の着色樹脂組成物によって第1の着色層11を形成する（工程（A））。第1の着色樹脂組成物は、上述した本発明の着色樹脂組成物を用いることができる。

第1の着色層11は、緑色透過層であることが好ましい。第1の着色層11を緑色透過層とすることにより、色感度をより向上させることができる。

[0091] 第1の着色層11は、例えば、着色樹脂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、スピコート法、回転塗布、流延塗布、ロール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形成できる。特に、スピコート法により塗布することが好ましい。

支持体としては、シリコン基板のほか、カラーフィルタに用いられるものであれば特に制限はなく、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えば酸化膜、窒化シリコン等が挙げられる。また、これら支持体とカラーフィルタとの間には本発明を損なわない限り中間層などを設けてもよい。

乾燥後の第1の着色層11の厚みとしては、0.3～2.0 μm の範囲が好ましく、0.35～1.5 μm の範囲がより好ましく、0.35～1.2 μm の範囲がより好ましい。

[0092] 第1の着色層11は、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により加熱

して、硬化させることが好ましい。加熱温度は、 90°C ～ 250°C であることが好ましく、 100°C ～ 230°C 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2～30分間程度であり、オープン中で加熱する場合、通常、30～90分間程度である。

また、第1の着色層11は、さらに加熱処理（ポストバーク）を行うことが好ましい。ポストバークの加熱温度は、 150°C ～ 350°C が好ましく、 200°C ～ 250°C がより好ましい。加熱時間は、加熱手段により異なるが、通常、20～90分間程度である。

[0093] 次いで、第1の着色層11に除去部群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（工程（B））。これにより第1の着色パターンを形成する。この手法によれば、第1の着色樹脂組成物により第1の着色層を形成し、第1の着色層を露光、現像することによって除去部群を設ける場合と比較して、所望の形状（特に矩形状）の除去部群をより確実に設けることができる。

[0094] ドライエッチングは、第1の着色層11を、パターニングされたフォトリ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の着色層11の上にフォトリジスト層51を形成する。

[0095] 具体的には、第1の着色層11上にポジまたはネガ型のフォトリジストを塗布し、これを乾燥させることによりフォトリジスト層を形成する。フォトリジスト層51の形成においては、更にプリバーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトリ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（ポストバーク処理）を実施する形態が望ましい。

[0096] フォトリジストとしては、例えば、ポジ型のフォトリジストが用いられる。このポジ型のフォトリジストとしては、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、ポジ型のフォトレジストとして、キノンジアジド化合物およ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としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。

乾燥後のフォトレジスト層51の厚みとしては、0.1～3 μmが好ましく、0.2～2.5 μmが好ましく、0.3～2 μmが更に好ましい。なお、フォトレジスト層51の塗布は、第1の着色層11における塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0097] 次いで、図3の概略断面図に示すように、フォトレジスト層51を露光、現像することにより、レジスト除去部群51Aが設けられたレジストパターン（パターンニングされたフォトレジスト層）52を形成する。

レジストパターン52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用いることができる。露光、現像によりフォトレジスト層51に、レジスト除去部群51A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52が、第1の着色層11上に設けられる。

フォトレジスト層51の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型のフォトレジストに、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。

上記現像液としては、着色剤を含む第1の着色層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およ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0.001～1

0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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジ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。

[0098] 次に、図4の概略断面図に示すように、レジストパターン52をエッチングマスクとして、第1の着色層11に除去部群120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の着色パターン12が形成される。ここで、除去部群120は、第1の除去部群121と第2の除去部群122とを有している。

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

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の着色層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挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0099] 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(O₂)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、およびオーバーエッチングについて説明する。

[0100] 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）、（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。

[0101] 上記第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、フッ素系ガスおよび酸素ガス（ 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、上記第2段階のエッチング工程および上記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およ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、窒素ガスおよ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。

[0102] 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とエッチング前の膜厚との差から算出される量をいう。

[0103] 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、フォトレジスト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い。

[0104] 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上に剥離液または溶剤を付与して、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。例えば、剥離液また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。剥離液また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。また、例えば、スプレー式また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を除去するよう

にしてもよい。

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。

[0105] <<<第2の着色画素を形成する工程>>>

第2の着色画素を形成する工程では、第2着色感放射線性組成物を用いて、第1の着色画素に隣接する第2の着色画素をフォトリソグラフィにより形成する。本発明では、フォトリソグラフィにより第2の着色画素を形成することにより、全ての工程をドライエッチングで行う場合と比較して、工程数を削減することができる。

[0106] 第2の着色画素を形成する工程では、図6の概略断面図に示すように、第1の除去部群121および第2の除去部群122における各除去部の内部に第2着色感放射線性組成物を埋設させて、第1の着色層（すなわち、第1の着色層11に除去部群120が形成されてなる第1の着色パターン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（工程（C））。これにより、第1の着色層11の除去部群120の中に、複数の第2の着色画素を有する第2の着色パターン22が形成される。ここで、第2の着色画素は、四角形状の画素となっていることが好ましい。第2着色感放射線性層21の形成は、上述した第1着色層11を形成する方法と同様に行える。

ポストバーク後の第2着色感放射線性層21の厚みとしては、0.1～1.5 μm であることが好ましく、0.1～1.0 μm であることがより好ましい。

[0107] そして、第2着色感放射線性層21の、第1の着色層11に設けられた第1の除去部群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の除去部群122の各除去部の内部に設けられた複数の第2の着色画素22Rとを除去する（工程（D））（図7

の概略断面図を参照)。

露光に際して用いることができる放射線(光)としては、特に、g線、i線等の紫外線が好ましく(特に好ましくはi線)用いられる。照射量(露光量)は $30\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく $50\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 2500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましく、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が特に好ましい。

現像液としては、上述した第1の着色画素を形成する工程で説明した現像液と同義である。

現像方法としては、例えば、現像液が満たされた槽中に基板を一定時間浸漬する方法(ディップ法)、基板表面に現像液を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで現像する方法(パドル法)、基板表面に現像液を噴霧する方法(スプレー法)、一定速度で回転している基板上に一定速度で現像液吐出ノズルをスキャンしながら現像液を吐出しつづける方法(ダイナミックディスペンス法)などを適用することができ、特に、パドル方が好ましい。

現像時間は、未露光部の着色層が十分に溶解する時間であれば特に制限はなく、通常は10秒～300秒であり。好ましくは、20秒～120秒である。

現像液の温度は $0^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ が好ましく、 $15^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ が更に好ましい。

[0108] <<<第3の着色画素を形成する工程>>>

本発明のカラーフィルタの製造方法は、第2の着色画素を形成する工程の後に、さらに第3の着色画素を形成する工程を有していてもよい。

第3の着色画素を形成する工程では、図8の概略断面図に示すように、第2の除去部群122における各除去部の内部に第3の着色感放射線性組成物を埋設させて、複数の第3の着色画素が形成されるように、第1の着色層(すなわち、第1の除去部群121の中に第2の着色パターン22が形成されてなる第1の着色パターン12)上に第3の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（工程（E））。これにより、第1の着色層11の第2の除去部群122の中に、複数の第3の着色画素を有する第3の着色パターン32が形成される。ここで、第3の着色画素は、四角形状の画素となっていることが好ましい。第3着色感放射線性層31の形成は、上述した第1の実施の形態における着色樹脂組成物を用いて着色層を形成する工程と同様に行なえる。

ポストバーク後の第3の着色樹脂組成物層31の厚みとしては、0.1～1 μ mの範囲が好ましく、0.2～0.8の範囲がより好ましく、0.3～0.6 μ mの範囲がより好ましい。

[0109] そして、第3着色感放射線性層31の、第1の着色層11に設けられた第2の除去部群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の着色パターン12と、第2の着色パターン22と、第3の着色パターン32とを有するカラーフィルタ100が製造される（工程（F））。

[0110] 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着色画素の一方が青色透過部であり、他方が赤色透過部であることが好ましい。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. 1. ピグメントバイオレット 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42、及び、C. 1. 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。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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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、この内容は本願明細書に組み込まれる。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。

[0114] <着色樹脂組成物層をウェットエッチング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、ウェットエッチング法でパターン形成することもできる。以下にウェットエッチング法でパターン形成する方法の一例を示す。

基板上に、上述した着色樹脂組成物を塗布して着色膜を形成する。

基板としては通常、ソーダガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスなどを用いることができる。塗布は、スピナー、スプレー塗布、浸漬、ロールコーティング、バーコーティング、ダイコーティングなどの方法が用いられる。塗布した着色樹脂組成物の乾燥は、オーブン、ホット

プレート、赤外線を使用し、50～180℃の範囲で数秒～数時間行なうのが好ましい。

上記着色膜上にパターン形成用のフォトレジストを塗布し、フォトレジスト層を形成する。フォトレジスト層の厚さは、0.1～3 μmが好ましく、0.2～2.5 μmが好ましく、0.3～2 μmが更に好ましい

続いて、露光装置を用い、フォトレジスト層被膜上にマスクを置き、化学線を照射し、露光する。化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線が例として挙げられ、紫外線、可視光線が好ましい。ポジ型フォトレジストを用いた場合には、露光後、ポジ型フォトレジストの現像液で、フォトレジスト層の現像、着色膜のエッチングを同時に行う。エッチング後不要となったフォトレジスト層を剥離する。通常、剥離はアセトン、セロソルブ系などの溶剤が使用される。着色膜を熱処理し、着色膜のパターン加工を終える。熱処理は、温度を選び、段階的に昇温するかある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分～5時間実施する。この熱処理温度は、180～400℃が好ましく、180～350℃がより好ましい。例えば、130℃、200℃、300℃で各々30分熱処理する。また、室温から300℃まで2時間かけて直線的に昇温してもよい。

以上の工程を赤、緑、青の3色の着色組成物、または、黄、シアン、マゼンダおよび必要に応じてブラックマトリクス（黒）について繰り返す。必要に応じてアクリルポリマー、ポリシロキサン、ポリイミドなどからなるオーバーコート膜を形成し、ITOなどの金属酸化膜をスパッタすることにより、カラーフィルタを作成できる。

[0115] <着色樹脂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、着色樹脂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0173～0185を参照でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0116] 本発明のカラーフィルタは、着色剤濃度の高い着色樹脂組成物により形成

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。

[0117] 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。

[0118] 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、 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\sim 0.8\mu\text{m}$ がより好ましい。

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、 $2.5\mu\text{m}$ 以下とすることができ、 $2.0\mu\text{m}$ 以下とすることもでき、 $0.9\sim 1.4\mu\text{m}$ とすることもできる。特に、ドライエッチング法を用いることにより、上記サイズの着色パターンを効率的に作製することができる。

[0119] <固体撮像素子>

本発明の固体撮像素子は、既述の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。

[0120] 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、上記フォトダイオードおよび上記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、上記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、上記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。

[0121] ＜画像表示装置＞

本発明のカラーフィルタは、上記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。

[0122] 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。

[0123] 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－(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。

- [0124] 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。

- [0125] 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

- [0126] 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、「%」および「部」は質量基準である。

[0127] ＜ポリアミック酸PA-1～PA-3の合成＞

＜＜合成例1＞＞

三口丸底フラスコに温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を取り付けた反応容器に、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル15.0g (75mmol)、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン5.0g (20mmol)、ビス-3-(アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン1.2g (5mmol) をγ-ブチロラクトン280gと共に仕込み、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物16.1g (50mmol)、ピロメリット酸無水物10.7g (49mmol) を添加して60℃で5時間反応させた後、無水マレイン酸0.2g (2mmol) を添加して、更に60℃で1時間反応させて、固形分濃度20質量%のポリアミック酸溶液PA-1を得た。

[0128] ＜＜合成例2～3＞＞

ポリアミック酸の合成時に使用する原料の種類と量を下記の表1に示すように変更すること以外は、上記合成例1と同様の方法で固形分濃度20質量%のポリアミック酸PA-2～PA-3を得た。

[表1]

		合成例1 PA-1		合成例2 PA-2		合成例3 PA-3		合成例4 PA-4		合成例5 PA-5	
		使用量 (g)	モル数 (mmol)	使用量 (g)	モル数 (mmol)	使用量 (g)	モル数 (mmol)	使用量 (g)	モル数 (mmol)	使用量 (g)	モル数 (mmol)
ポリ アミ ック 酸 の 合 成 原 料	DAE	15.0	75	19.0	95					15.0	75
	DDS	5.0	20			17.7	71			6.3	25
	DBA					16.1	71				
	HAD							11.0	95		
	Si-DA	1.2	5	1.2	5	1.9	8	1.2	5		
	BTDA	16.1	50	29.1	99	43.9	149			16.1	50
	PMDA	10.7	49							10.7	49
	BTCA							19.6	99		
	MA	0.2	2					0.2	2	0.2	2
	PA			0.3	2	0.3	2				

[0129] 上記表1における各略号は下記を意味する。

DAE：4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル（東京化成（株）製）

DDS : 3, 3' -ジアミノジフェノルスルホン (和光純薬 (株) 製)

DBA : 4, 4' -ジアミノベンズアニリド (東京化成 (株) 製)

HAD : ヘキサメチレンジアミン (東京化成 (株) 製)

Si-DA : ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (東京化成 (株) 製)

BTDA : 3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (和光純薬 (株) 社製)

PMDA : ピロメリット酸無水物 (和光純薬 (株) 製)

BTCA : 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物 (新日本理化 (株) 製、リカシッドBT-100)

MA : 無水マレイン酸 (東京化成 (株) 製)

PA : 無水フタル酸 (東京化成 (株) 製)

[0130] <緑色着色樹脂組成物G-1~G-34の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより3時間混合・分散して緑色着色樹脂組成物G-1を調製した。

ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料

(C. I. ピグメントグリーン58、DIC社製) 7.70質量部

ニッケルアゾ系黄色顔料

(C. I. ピグメントイエロー150) 6.30質量部

ポリアミック酸PA-1 6.00質量部 (不揮発分として)

γ-ブチロラクトン 40.00質量部

3-メチルー3-メトキシブタノール 40.00質量部

[0131] 緑色着色樹脂組成物G-1の組成を下記表2に記載した組成に変更したと以外は、緑色着色樹脂組成物G-1と同様の方法で、緑色着色樹脂組成物G-2~G-34を調製した。

[0132]

[表2]

緑色系有機 無機化合物	特色原料		黄色原料		酸状調整剤		分散剤		エポキシ樹脂		ポリアミン様				アミン化合物		界面活性剤		溶剤		評価
	種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部、 不揮発分 として)	種類	量 (質量部、 不揮発分 として)	種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部)	種類	量 (質量部)	
実施例 1	G-1	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	6.00					BL	40.00	MMB	40.00	5.6
実施例 2	G-2	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-4						BL	40.00	MMB	40.00	5.6
実施例 3	G-3	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-5	6.00					BL	40.00	MMB	40.00	5.6
実施例 4	G-4	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.60					BL	40.00	MMB	40.00	5.6
実施例 5	G-5	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 6	G-6	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 7	G-7	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 8	G-8	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.30					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 9	G-9	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.30					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 10	G-10	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-2	2.00	PA-3	2.50			BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 11	G-11	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-2	2.00	PA-3	2.50			BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 12	G-12	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-2	2.00	PA-3	2.50			BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 13	G-13	PG56	8.96	PY150	5.04						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 14	G-14	PG56	8.96	PY150	5.04						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 15	G-15	PG56	8.96	PY150	5.04						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 16	G-16	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 17	G-17	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 18	G-18	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 19	G-19	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 20	G-20	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 21	G-21	PG56	8.96	PY150	5.04						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 22	G-22	PG56	8.96	PY150	5.04						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 23	G-23	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 24	G-24	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 25	G-25	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 26	G-26	PG56	7.70	PY150	6.30						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 27	G-27	PG56	8.96	PY150	5.04						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 28	G-28	PG56	8.96	PY150	5.04						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 29	G-29	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.60					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 30	G-30	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 31	G-31	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 32	G-32	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
実施例 33	G-33	PG56	11.20	PY185	2.80						PA-1	4.50					BL	38.00	MMB	40.00	5.4
比較例 1	G-34	PG56	7.70	PY150	6.30												BL	38.00	MMB	40.00	20.5

[0133] 上記表 2 における各略号は以下の化合物を指す。

P G 5 8 : C. I. ピグメントグリーン 5 8 (ポリハロゲン化亜鉛フタロシアニン緑色顔料、D I C 社製)

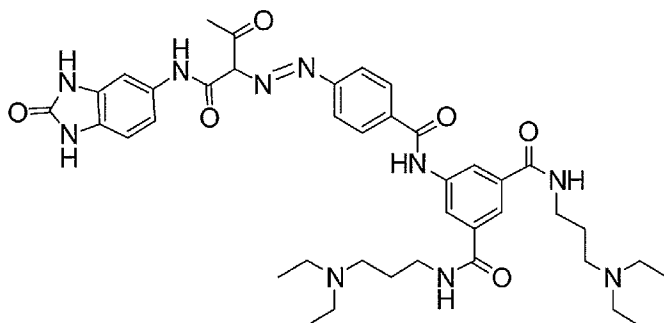
P Y 1 2 9 : C. I. ピグメントイエロー 1 2 9 (銅アゾメチン系黄色顔料)

P Y 1 5 0 : C. I. ピグメントイエロー 1 5 0 (ニッケルアゾ系黄色顔料)

P Y 1 8 5 : C. I. ピグメントイエロー 1 8 5 (イソインドリン系黄色顔料)

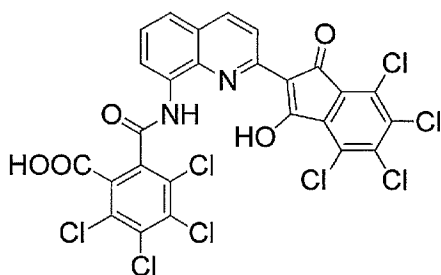
D - 1 : 下記構造式の顔料誘導体 (富士フィルム (株) 製)

[化31]



D - 2 : 下記構造式の顔料誘導体 (富士フィルム (株) 製)

[化32]



D - 3 : 下記構造式の顔料誘導体 (富士フィルム (株) 製)

<<耐溶剤性の評価>>

上記得られた緑色着色樹脂組成物 G-1 ~ G-34 を、ガラス基板上に乾燥後膜厚が $0.6 \mu\text{m}$ になるようにスピンコーターを用いて塗布し、 100°C で 120 秒間プリベークして着色膜を得た。得られた着色膜を更に窒素雰囲気下で 240°C 30 分加熱（ポストベーク）し、塗膜の硬化処理を行った。この過程で、塗膜中のポリアミック酸が脱水縮合反応を起こしてポリイミドに変換される。

硬化処理を行って得られた硬化塗膜を N-メチルピロリドンに 60 秒間浸漬し、浸漬前後の硬化塗膜の分光透過率変化を MCPD-3000（大塚電子（株）製）で測定し、得られた色差 ΔE_{ab} によって耐溶剤性を評価した。 ΔE_{ab} が小さいほど、溶剤浸漬前後の分光透過率の変動が小さく、耐溶剤性に優れることを意味する。耐溶剤性の評価結果を表 2 にまとめて示す。

[0135] <<針状異物の評価>>

（青色顔料分散液 B1 の調製）

顔料として C. I. ピグメントブルー 15 : 6（ 9.5 部）と、C. I. ピグメントバイオレット 23（ 2.4 部）と、顔料分散剤として BYK-161（BYK 社製、 5.6 部）と、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、青色顔料分散液 B1 を調製した。

[0136] （青色樹脂組成物 B-a の調製）

- ・顔料分散液：上記青色顔料分散液 B1 51.2 部
- ・光重合開始剤：IRGACURE OXE-01（BASF（株）製）
0.87 部
- ・重合性化合物：KAYARAD RP-1040（日本化薬（株）製）
4.7 部
- ・バインダー：ACA230AA（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 0.002 部

- ・ノニオン系界面活性剤：パイオニンD-6112-W（竹本油脂（株）製）0.19部
- ・シランカップリング剤：KBM-602（信越化学（株）製）のシクロヘキサノン0.9%溶液10.8部
- ・有機溶剤：PGMEA14.3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-781（DIC（株）製）のシクロヘキサノン0.2%溶液4.2部

[0137] <ドライエッチングによる緑色画素パターンの形成工程>

（緑色層の形成）

シリコンウエハ上にスピンコーターにて、上述した緑色着色樹脂組成物を塗布した後、100℃180秒間ホットプレートで乾燥した後、窒素雰囲気下で240℃30分加熱処理（ポストバーク）を行うことで、緑色着色膜を形成した。この緑色着色膜の膜厚は0.6 μm であった。

[0138] （マスク用レジストの塗布）

得られた緑色着色膜の上に、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、プリバークを実施し、膜厚0.8 μm のフォトレジスト層を形成した。

[0139] （マスク用レジストのパターン露光と現像）

得られたフォトレジスト層を、i線ステッパー（キャノン（株）製）を用いてパターン露光し、フォトレジスト層の温度又は雰囲気温度が90℃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、さらに110℃で1分間のポストバーク処理を実施して、レジストパターンを形成した。このレジストパターンは、エッチング変換差（エッチングによるパターン幅の縮小）を考慮して、一辺1.25 μm で形成された正方形形状のレジスト膜が市松状に配列されてなるパターンである。

[0140] （ドライエッチング）

得られたレジストパターンをエッチングマスクとして、緑色着色膜の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℃、混合ガスのガス種及び流量を CF_4 ：80mL/min、 O_2 ：40mL/min、 Ar ：800mL/minとして、80秒の第1段階のエッチング処理を実施した。

このエッチング条件での緑色層の削れ量は534nm（89%のエッチング量）となり、約58nmの残膜がある状態になった。

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℃、混合ガスのガス種及び流量を N_2 ：500mL/min、 O_2 ：50mL/min、 Ar ：500mL/minとし（ $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}=10/1/10$ ）、エッチングトータルでのオーバーエッチング率を20%として、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。

第2段階のエッチング条件での緑色層のエッチングレートは600nm/min以上であって、緑色層の残膜をエッチングするのに約10秒の時間を要した。第1段階のエッチング時間の80秒と第2段階のエッチング時間10秒を加算したものをエッチング時間と算出した。その結果、エッチング時間：80+10=90秒、オーバーエッチング時間：90×0.2=18秒になり、全エッチング時間は90+18=108秒に設定した。

上記条件でドライエッチングを行った後、フォトリソスト剥離液「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パターンを除去し、更に純水による洗浄、スピン乾燥を実施した。その後、100℃で2分間の脱水ベーク処理を行った。以上により、一辺1.2μmの正形状の緑色画素が市松状に配

列されてなる緑色パターンを得た。このように、本発明の緑色樹脂組成物から形成された緑色着色膜をドライエッチングで加工することにより、固体撮像素子用のカラーフィルタに適する微細な画素パターンを形成できることが確認された。

[0141] 上記＜ドライエッチングによる緑色画素パターンの形成工程＞において、各緑色着色樹脂組成物 G-1～G-34 用いることにより作成した、一辺 1.2 μm の正形状の緑色画素が市松状に配列されてなる緑色パターンをそれぞれ準備し、この緑色パターンの各貫通孔の内部に青色樹脂組成物 B-a が埋設されるように、かつ、乾燥及びポストベーク後の厚みが 0.40 μm になるように、青色樹脂組成物 B-a を上記緑色パターン上に塗布し、緑色層上に青色感放射線性層が形成されてなる積層カラーフィルタを得た。

このようにして得た積層カラーフィルタの青色感放射線性層に対して、i 線ステッパー（キャノン（株）製）を用いてパターン露光した。ここで、露光領域は、上記緑色パターンの市松模様において偶数列に位置する貫通孔に対応する領域である。

次いで、露光後の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℃ で 60 秒間パドル現像を行った。その後、カラーフィルタを真空チャック方式で上記水平回転テーブルに固定し、回転装置によってカラーフィルタを回転数 50 rpm 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た。

以上により、積層カラーフィルタにおける青色感放射線性層と、上記緑色パターンの市松模様において奇数列に位置する貫通孔の内部に設けられた青色画素とが除去されてなるカラーフィルタ前駆体を得た。

このようにして得られたカラーフィルタ前駆体を、ホットプレート上で 230℃ 300 秒加熱処理を行った。加熱処理後のカラーフィルタ前駆体を、

走査型電子顕微鏡（日立製、S-9260）を用いて観察し、緑色画素と青色画素の境界領域に針状異物が発生しているかどうかを確認した。確認した結果、針状異物の発生状況に応じて、下記要領で評価を行った。評価結果を表2にまとめて示す。

A：針状異物が全く生じていない

B：長さ0.1 μm 未満の小さな針状異物が僅かに観察されるが、問題無いレベル

C：長さ0.1～0.2 μm の針状異物が僅かに観察されるが、問題無いレベル

D：長さ0.2 μm を超える大きな針状異物が沢山観察された

[0142] 比較例2（緑色顔料としてPG36を用いた場合の効果の検証）

下記組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより3時間混合・分散する事によって、緑色顔料としてC. I. ピグメントグリーン36を用い、硬化樹脂として上述したポリアミック酸PA-1を用いた緑色着色樹脂組成物G36-PAを調製した。

ポリハロゲン化銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントグリーン36）
7.70質量部

ニッケルアゾ系黄色顔料（C. I. ピグメントイエロー150）
6.30質量部

ポリアミック酸PA-1 6.00質量部（不揮発分として）

γ -ブチロラクトン 40.00質量部

3-メチルー3-メトキシブタノール 40.00質量部

[0143] 更に、下記組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより3時間混合・分散する事によって、緑色顔料としてC. I. ピグメントグリーン36を用い、硬化樹脂としてエポキシ樹脂を用いた緑色着色樹脂組成物G36-EPを調製した。

ポリハロゲン化銅フタロシアニン顔料（C. I. ピグメントグリーン36）
7.70質量部

ニッケルアゾ系黄色顔料（C. I. ピグメントイエロー 150）

6.30 質量部

上記分散剤 A

4.20 質量部

エポキシ樹脂 A（ダイセル化学工業製、EHPE3150）

1.80 質量部

γ-ブチロラクトン

40.00 質量部

3-メチルー3-メトキシブタノール

40.00 質量部

[0144] 上記の緑色着色樹脂組成物 G36-PA・G36-EP 各々について、上述した耐溶剤性および針状異物の評価方法と同様の方法で評価を行った。その結果、G36-PA・G36-EP との間で耐溶剤性と針状異物の評価結果に差が見られなかった。この結果から、緑色顔料として PG36 を用いた場合は、本発明で用いられるポリアミック酸を硬化樹脂として用いても、本発明の効果が見出せないことがわかった。

[0145] <ウェットエッチングによる緑色画素パターンの形成>

（緑色層の形成）

ガラスウエハ上にスピンコーターにて、上述した緑色着色樹脂組成物 G-1 を塗布した後、100℃180秒間ホットプレートで乾燥し、緑色着色膜を形成した。

（マスク用レジストの塗布）

次いで、緑色着色膜の上に、ポジ型フォトリソ「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 μm のフォトリソ層を形成した。

（マスク用レジストのパターン露光とアルカリ現像によるウェットエッチング）

続いて、フォトリソ層を、i 線ステッパー（キャノン（株）製）を用いてパターン露光し、フォトリソ層の温度又は雰囲気温度が 90℃となる温度で1分間、加熱処理を行なった。その後、フォトリソ上に現像液「FHD-5」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を浸漬

して、フォトレジストおよび下層の緑色着色膜の現像を同時に行った（これは、上層のフォトレジスト膜をマスクとした、下層の緑色着色膜のウェットエッチ工程に相当する）。エッチング後、不要となったフォトレジスト層をメチルセルソルブアセテートで剥離した。このようにして得られたポリイミド前駆体緑色着色膜を窒素雰囲気中240℃で30分加熱（ポストバーク）処理し、膜厚1.2 μm の緑色画素パターンを得た。当緑色画素パターンは120 μm ×80 μm の画素サイズを有していることを走査型電子顕微鏡（日立製、S-9260）で確認した。

上記と同様の方法で、緑色着色樹脂組成物G-2～G-30についてもウェットエッチングによるパターン形成を試みた結果、何れの組成物からも緑色画素パターンが問題無く形成されることを確認した。

以上より、本発明の緑色着色樹脂組成物から形成された緑色着色膜をウェットエッチングで作製することにより、液晶表示装置や有機LED表示装置といった各種表示装置用のカラーフィルタに適した数十～数百 μm 程度のサイズを有する画素パターンを形成できることが確認された。

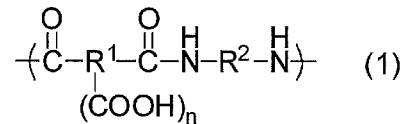
符号の説明

- [0146] 11 第1の着色層、12 第1の着色パターン、21 第2着色感放射線性層、21A 第1の除去部群121に対応する位置、22 第2の着色パターン、22R 第2の除去部群122の各除去部の内部に設けられた複数の第2の着色画素、31 第3着色感放射線性層、31A 第2の除去部群122に対応する位置、32 第3の着色パターン、51 フォトレジスト層、51A レジスト除去部、52 レジストパターン（パターンニングされたフォトレジスト層）、120 除去部群、121 第1の除去部群、122 第2の除去部群

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸およびC. 1. ピグメントグリーン５８を含む、着色樹脂組成物；

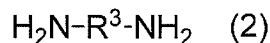
[化1]



一般式（１）中、R¹はn+2価の連結基を表し、R²は2価の連結基を表し、nは1または2を表す。

[請求項2] 下記一般式（２）で表されるジアミン化合物をさらに含む、請求項1に記載の着色樹脂組成物；

[化2]



一般式（２）中、R³は2価の連結基を表す。

[請求項3] 黄色の着色剤をさらに含む、請求項1または2に記載の着色樹脂組成物。

[請求項4] 前記黄色の着色剤として、C. 1. ピグメントイエロー129を含む、請求項3に記載の着色樹脂組成物。

[請求項5] 一般式（１）中、R¹は炭素数2～22のn+2価の連結基を表す、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。

[請求項6] 一般式（１）中、R¹は環状構造を含むn+2価の連結基を表す、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。

[請求項7] 一般式（１A）中、R²は炭素数1～22の2価の連結基を表す、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。

[請求項8] 一般式（１）中、R²は炭化水素基、または、炭化水素基と-Si(R^{2A})₂-, -CO-, -NR-, -O-, -SO₂-, および-S-から選択される少なくとも1種との組み合わせからなる基を含む2価の連結基を表す、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。

物；但し、 R^{2A} はそれぞれ独立して炭素数1～6のアルキル基を表し、 $-NR-$ におけるRは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を表す。

- [請求項9] 一般式(2)中、 R^3 は炭素数1～22の2価の連結基を表す、請求項1～8のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項10] 一般式(2)中、 R^3 は環状構造を含む2価の連結基を表す、請求項1～8のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項11] 一般式(2)中の R^3 は、一般式(1)中の R^2 と同一の骨格を含む2価の連結基を表す、請求項1～8のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項12] 固体撮像素子用に用いられる、請求項1～11のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。
- [請求項14] 請求項1～12のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物を用いた着色層を有するカラーフィルタ。
- [請求項15] 請求項1～12のいずれか1項に記載の着色樹脂組成物を基板上に塗布して着色膜を形成する工程、
前記着色膜を150～350℃で加熱し、硬化させる工程、
前記硬化された着色膜の上にフォトレジストを塗布する工程、
前記フォトレジストをパターン露光した後、アルカリ現像することによって、フォトレジストをパターニングする工程、
前記パターニングされたフォトレジストをエッチングマスクとして、
前記フォトレジストの下層の着色膜をドライエッチングによりパターニングする工程、
前記パターニング後のフォトレジストを除去する工程、
を含む、カラーフィルタの製造方法。
- [請求項16] 請求項14に記載のカラーフィルタまたは請求項15に記載のカラー

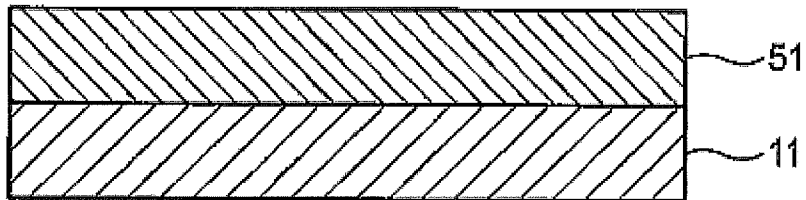
フィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する固体撮像素子。

[請求項17] 請求項14に記載のカラーフィルタまたは請求項15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。

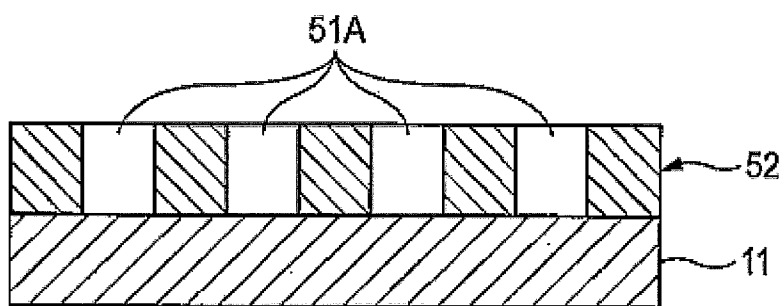
[図1]



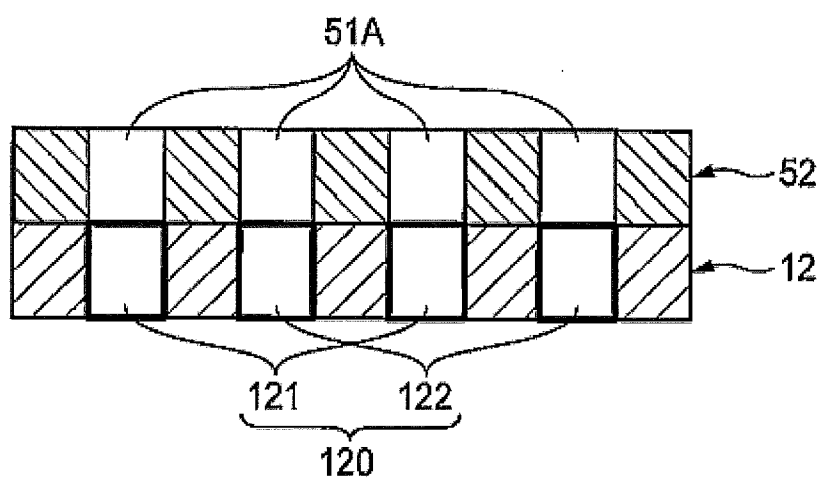
[図2]



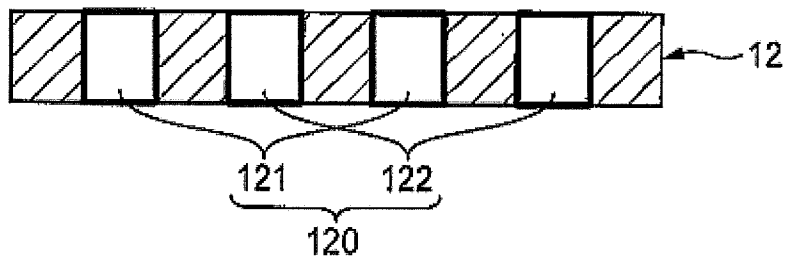
[図3]



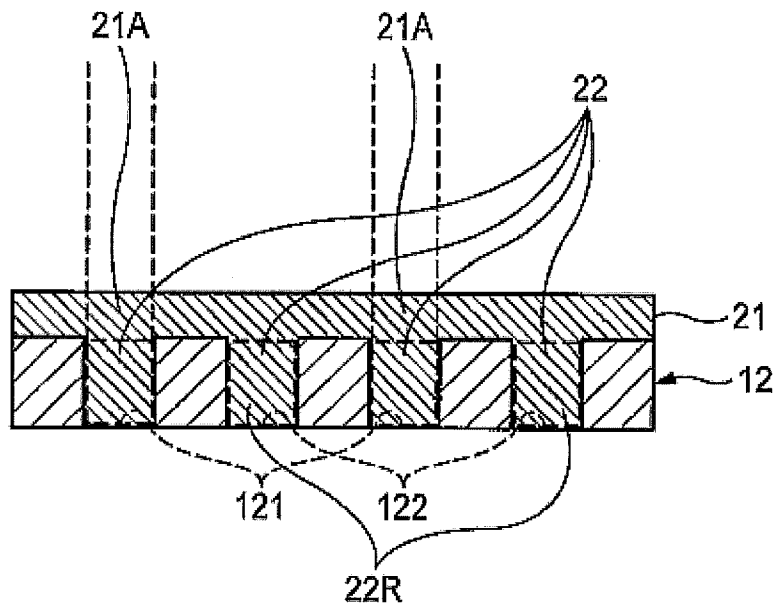
[図4]



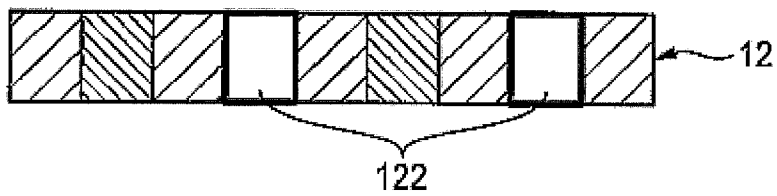
[図5]



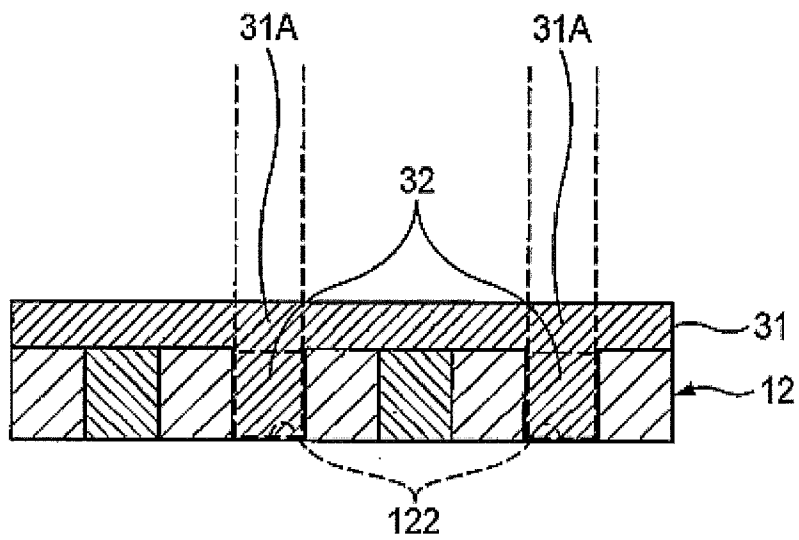
[図6]



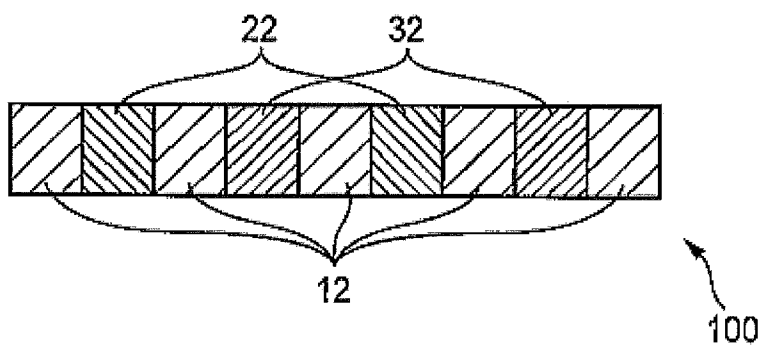
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052489

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08K5/3417(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

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)

C08L79/08, C08G73/10-73/16, C08K5/34-5/3495, G02B5/20, G02F1/1335, H01L27/14

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-258696 A (Toray Industries, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; paragraphs [0033], [0037], [0039], [0044], [0055] to [0114] (Family: none)	1-17
A	WO 2013/154069 A1 (Toray Industries, Inc.), 17 October 2013 (17.10.2013), claims; paragraphs [0034] to [0057], [0069] to [0084], [0090] to [0092], [0110] to [0127] & TW 201350930 A & JP 5360335 B	1-17

☒ 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
25 March 2015 (25.03.15)

Date of mailing of the international search report
07 April 2015 (07.04.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052489

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/183419 A1 (DIC Corp.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims; paragraphs [0052], [0055] to [0057], [0062] to [0079] & CN 103649788 A & TW 201410795 A & JP 5354317 B	1-17
A	JP 2010-85767 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; paragraphs [0013] to [0021], [0054] to [0056], [0078], [0093] to [0094], [0096] to [0098], [0116] to [0127] (Family: none)	1-17
A	JP 2011-242425 A (Toray Industries, Inc.), 01 December 2011 (01.12.2011), claims; paragraphs [0016] to [0018], [0024], [0037] to [0041], [0051] to [0091] (Family: none)	1-17
A	JP 2013-23561 A (DIC Corp.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims; paragraphs [0046] to [0049], [0053] to [0074] (Family: none)	1-17
A	JP 2007-320986 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims; paragraphs [0013] to [0015], [0067] to [0071], [0074] to [0095] (Family: none)	1-17
A	WO 2014/002982 A1 (Toray Industries, Inc.), 03 January 2014 (03.01.2014), claims; paragraphs [0030], [0045] to [0047], [0060] to [0121] & TW 201407206 A	1-17
P,A	JP 2014-126639 A (Toray Industries, Inc.), 07 July 2014 (07.07.2014), claims; paragraphs [0018], [0036] to [0056] (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L79/08(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C08K5/3417(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i

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. C08L79/08, C08G73/10-73/16, C08K5/34-5/3495, G02B5/20, G02F1/1335, H01L27/14

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）

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 2009-258696 A（東レ株式会社）2009.11.05, 特許請求の範囲, [0033], [0037], [0039], [0044], [0055]-[0114]（ファミリーなし）	1-17
A	WO 2013/154069 A1（東レ株式会社）2013.10.17, 請求の範囲, [0034]-[0057], [0069]-[0084], [0090]-[0092], [0110]-[0127] & TW 201350930 A & JP 5360335 B	1-17

☒ 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

2 5 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 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）

内田 靖恵

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 5 5 3

C (続き) . 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	WO 2013/183419 A1 (D I C株式会社) 2013. 12. 12, 請求の範囲, [0052], [0055]-[0057], [0062]-[0079] & CN 103649788 A & TW 201410795 A & JP 5354317 B	1-17
A	JP 2010-85767 A (大日本印刷株式会社) 2010. 04. 15, 特許請求の範囲, [0013]-[0021], [0054]-[0056], [0078], [0093]-[0094], [0096]-[0098], [0116]-[0127] (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2011-242425 A (東レ株式会社) 2011. 12. 01, 特許請求の範囲, [0016]-[0018], [0024], [0037]-[0041], [0051]-[0091] (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2013-23561 A (D I C株式会社) 2013. 02. 04, 特許請求の範囲, [0046]-[0049], [0053]-[0074] (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2007-320986 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2007. 12. 13, 特許請求の範囲, [0013]-[0015], [0067]-[0071], [0074]-[0095] (ファミリーなし)	1-17
A	WO 2014/002982 A1 (東レ株式会社) 2014. 01. 03, 請求の範囲, [0030], [0045]-[0047], [0060]-[0121] & TW 201407206 A	1-17
P, A	JP 2014-126639 A (東レ株式会社) 2014. 07. 07, 特許請求の範囲, [0018], [0036]-[0056] (ファミリーなし)	1-17