

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-194622

(P2017-194622A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 101	2H148
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/031	2H225
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2016-85889 (P2016-85889)	(71) 出願人	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
(22) 出願日	平成28年4月22日 (2016.4.22)	(71) 出願人	591183153 トーヨーカラー株式会社 東京都中央区京橋二丁目2番1号
		(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
		(72) 発明者	常川 新司 東京都中央区京橋二丁目7番19号トーヨーカラー株式会社内
		(72) 発明者	日岐 憲司 東京都中央区京橋二丁目7番19号トーヨーカラー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体撮像素子用着色組成物、およびカラーフィルタ

(57) 【要約】

【課題】

顔料含有量が高く、薄膜かつ微細画素において、密着性が良好で、且つ直線性、パターン形状、解像度、現像性、溶剤耐性に優れた固体撮像素子用着色組成物、およびそれを用いたカラーフィルタを提供すること。

【解決手段】

前記課題は、一般式(1)で表される光重合開始剤(A)を含有し、且つ樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、着色剤(D)とを含有する固体撮像素子用着色組成物であって、光重合性化合物(C)が少なくとも酸基を有する多官能モノマー(C1)および/またはエチレンオキシ基を有する多官能モノマーを含有し、さらに該酸基を有する多官能モノマー(C1)の酸価が40KOH-mg/g未満であることを特徴とする固体撮像素子用着色組成物により解決される。

【選択図】なし

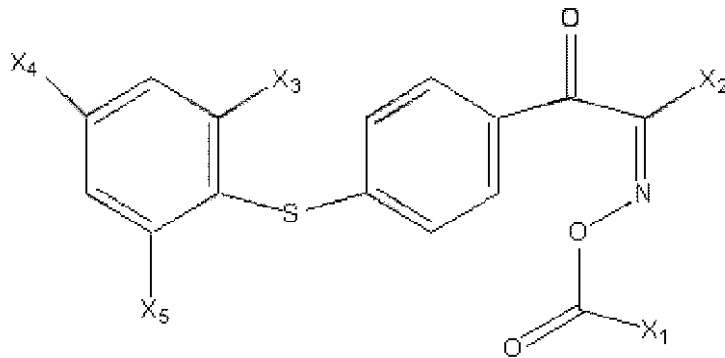
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表される光重合開始剤(A)と、樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、着色剤(D)とを含有する固体撮像素子用着色組成物であって、光重合性化合物(C)が少なくとも酸基を有する多官能モノマー(C1)および/またはエチレンオキシ基を有する多官能モノマーを含有し、さらに該酸基を有する多官能モノマー(C1)の酸価が40 KOH - mg / g 以下であることを特徴とする固体撮像素子用着色組成物。

一般式(1)

【化 1】



〔一般式(1)において、 X_1 、 $X_3 \sim X_5$ は、水素原子、炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3~20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示し、各アルキル基およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルコキシル基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。 X_2 はシクロアルキル基で置換された炭素数1~20のアルキル基を表す。〕

【請求項 2】

樹脂(B)が少なくともアルカリ可溶性感光性樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の固体撮像素子用着色組成物。

【請求項 3】

基材上に、請求項1または2に記載の着色組成物から形成されてなるフィルタセグメントを具備する固体撮像素子用カラーフィルタ。

【請求項 4】

請求項3に記載の固体撮像素子用カラーフィルタを備えた固体撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、C-MOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor: 相補型金属酸化膜半導体)、CCD (Charge Coupled Device: 電荷結合素子)などに代表される固体撮像素子に装着される固体撮像素子用カラーフィルタ、該カラーフィルタを備えた固体撮像素子、および固体撮像素子用感光性着色組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

C-MOS、CCDなどの固体撮像素子は、その受光素子上にB(青)、G(緑)、R

10

20

30

40

50

(赤)の加法混合の原色のフィルタセグメントを具備するカラーフィルタをそれぞれ配設して色分解するのが一般的である。近年、固体撮像素子の小型化および高画素化によって1画素当たりの面積が減少する方向にある。その結果、撮像素子に装着されるカラーフィルタの薄膜化ならびに着色成分を高濃度化することが要求されている。

【0003】

カラーフィルタの製造方法には、色材に染料を使った染色法、染料分散法や、色材に顔料を使った顔料分散法、印刷法、電着法などがある。このうち染色法、あるいは染色分散法は色素が染料であることから、耐熱性や耐光性にやや劣る欠点がある。よってカラーフィルタの色材としては耐熱性や耐光性に優れた顔料が用いられ、製造方法としては形成方法の精度や安定性から顔料分散法を用いる場合が多い。

10

【0004】

顔料分散法は、透明樹脂中に色素である顔料粒子を分散させたものに感光剤や添加剤などを混合・調合することによってカラーレジスト化し、このカラーレジストを基板上にスピンコーターなどの塗布装置により塗膜形成し、ライナーやステッパー等によりマスクを介して選択的に露光を行い、アルカリ現像、熱硬化処理をすることによりパターンニングし、この操作を繰り返すことによってカラーフィルタを作製する方法である。

【0005】

近年では、透過率すなわち明度や、色純度の向上、フィルタセグメントを形成する際の塗布均一性、感度、現像性、パターン形状など、カラーフィルタに対する色特性の要求が高まっている。特にビデオカメラやデジタルカメラ、クラスキャナー等に使用されている固体撮像素子に用いられているカラーフィルタにおいては、高精細化、高輝度化、高色再現性が要求されており、透過率が高く、色再現性、色分離性の優れたカラーフィルタが求められている。

20

【0006】

カラーフィルタの色再現特性向上のためには、感光性着色組成物中の顔料の含有量を多くする必要がある。しかしながら、顔料の含有量を多くすると、感度低下、現像性及び解像性が悪化する等の問題が発生する。このような問題を解決するため、特許文献1、2に記載されているように、感光性着色組成物では一般的に、(1)樹脂の反応性二重結合の付与、(2)光重合開始剤、増感剤の増量、(3)モノマーの選択あるいは増量等が行われている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2001-264530号公報

【特許文献2】特開2003-156842号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、樹脂の二重結合の付与や光重合開始剤、増感剤およびモノマーの選択だけでは、感度向上には限界がある。特に、光重合開始剤を増量すると、光重合開始剤特有の色による着色、耐熱性の低下、光透過率の減少、解像力の低下等が生じる。また、モノマーを増量すると、タック等の問題が生じる。

40

【0009】

そこで、本発明は、顔料含有量が高く、薄膜かつ微細画素において、高感度で密着性が良好で、且つ直線性、パターン形状、解像度、現像性、溶剤耐性が優れた感光性着色組成物、およびそれを用いたカラーフィルタの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の感光性着色組成物は、特定の化合物を光重合開始剤として用いることにより、高感度であり、且つ優れた直線性、パターン形状、解像度、現像耐性、現像性、薬品耐性、

50

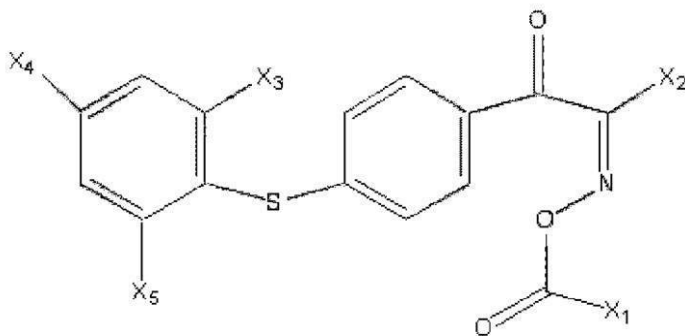
溶剤耐性が得られることを見出したものであって、下記一般式(1)で表される光重合開始剤を用いることを特徴とする。

【0011】

すなわち、本発明の感光性着色組成物は、下記一般式(1)で表される光重合開始剤(A)を含有し且つ樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、着色剤(D)とを含有する固体撮像素子用着色組成物であって、光重合性化合物(C)が少なくとも酸基を有する多官能モノマー(C1)および/またはエチレンオキシ基を有する多官能モノマーを含有し、さらに該酸基を有する多官能モノマー(C1)の酸価が40KOH・mg/g以下であることを特徴とする固体撮像素子用着色組成物である。

一般式(1)

【化1】



〔一般式(1)において、X₁、X₃～X₅は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示し、各アルキル基およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。X₂はシクロアルキル基で置換された炭素数1～20のアルキル基を表す。〕

【0012】

また、本発明は、さらに樹脂(B)が少なくともアルカリ可溶性感光性樹脂であることを特徴とする前記固体撮像素子用着色組成物に関する。

【0013】

また、本発明は、基材上に、前記着色組成物から形成されてなるフィルタセグメントを具備する固体撮像素子用カラーフィルタに関する。

【0014】

また、本発明は、前記固体撮像素子用カラーフィルタを備えた固体撮像素子に関する。

【発明の効果】

【0015】

本発明の固体撮像素子用着色組成物により、顔料含有量が高く、薄膜かつ微細画素において、高感度で密着性が良好で、且つ直線性、パターン形状、解像度、現像性、溶剤耐性に優れた固体撮像素子用カラーフィルタの製造が可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

まず、本発明における固体撮像素子用着色組成物について具体的に説明する。

本発明の固体撮像素子用着色組成物は、一般式(1)で表される光重合開始剤(A)を含有し且つ樹脂(B)と、光重合性化合物(C)と、着色剤(D)を含有し、光重合性化合物(C)が少なくとも酸価が40KOH・mg/g以下の酸基を有する多官能モノマー(C1)および/またはエチレンオキシ基を有する多官能モノマーを含む。

一般式(1)で表される化合物を含む光重合開始剤(A)は、感度が高く、特に高残膜率

10

20

30

40

50

の塗膜が得られることから、カラーフィルタの生産安定性に優れた固体撮像素子用着色組成物が得られる。該光重合開始剤を含有する固体撮像素子用着色組成物を用いることにより、高感度で密着性が良好で、且つ直線性、パターン形状、解像度、現像性、溶剤耐性に優れた固体撮像素子用カラーフィルタを形成することができる。

また、酸基を有する多官能モノマー（C1）を併用することでさらに優れた現像性を得ることができるため、高顔料濃度の組成においても現像残渣が少なく、高解像度で良好なパターン形状が得ることができる。

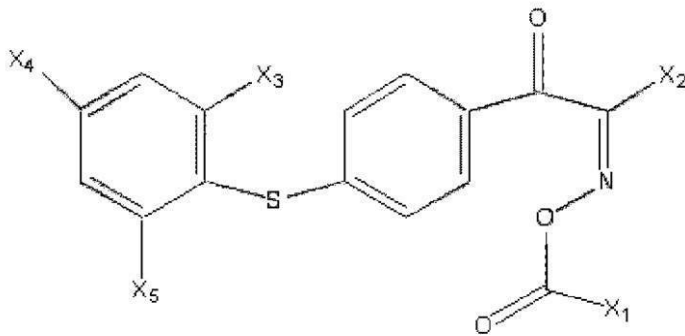
【0017】

<光重合開始剤（A）>

本発明の固体撮像素子用着色組成物に含有される光重合開始剤（A）は、一般式（1）で表される化合物である。

一般式（1）

【化1】



〔一般式（1）において、 X_1 、 $X_3 \sim X_5$ は、水素原子、炭素数1～12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の環状のアルキル基、またはフェニル基を示し、各アルキル基およびフェニル基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基、およびフェニル基からなる群から選ばれる置換基で置換されていてもよい。 X_2 はシクロアルキル基で置換された炭素数1～20のアルキル基を表す。〕

【0018】

オキシムエステル系光重合開始剤は紫外線を吸収することによってオキシムのN-O結合の解裂がおり、イミニラジカルとベンゾイロキシラジカルやアルキロキシラジカルを生成する。これらのラジカルは更に分解することにより活性の高いラジカルを生成するため、少ない露光量でパターンを形成させることができる。

【0019】

一般式（1）において、 X_1 と $X_3 \sim X_5$ の炭素数1～12の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられ、炭素数3～20の環状のアルキル基としては、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、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基といったシクロアルキル基等が挙げられる。

【0020】

また、 X_1 と $X_3 \sim X_5$ の各アルキル基および各フェニル基に対する置換基としては、アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられ、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子等が挙げられる。

【0021】

前記各アルキル基および各フェニル基は、2個以上の置換基で置換されていてもよい。

【 0 0 2 2 】

一般式 (1) において、 X_1 としては、メチル基、エチル基、フェニル基等が合成面や着色組成物としての特性面から好ましく、また、 X_3 、 X_4 および X_5 としては、水素原子、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基等が合成面や着色組成物としての特性面から好ましい。

【 0 0 2 3 】

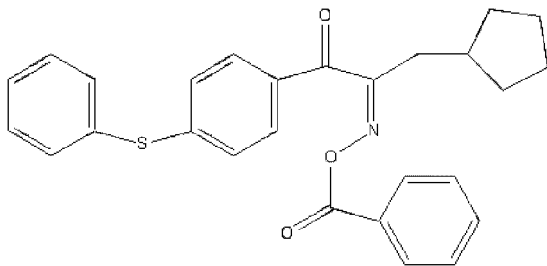
X_2 はシクロアルキル基で置換された炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、特にシクロペンチル基で置換されたアルキル基であることが、光重合開始剤の合成面や安定性の面において有利である。

【 0 0 2 4 】

最も好ましい光重合開始剤 (A) の構造として、下記式 (2) で表される化合物が挙げられる。

式 (2)

【 化 2 】



【 0 0 2 5 】

本発明の着色組成物に含有される光重合開始剤 (A) は、オキシムエステル系光重合開始剤である。オキシムエステル系光重合開始剤は、紫外線を吸収することによってオキシムエステル部分が分解してイミニルラジカルとアルキロキシラジカルを生成し、さらに分解して生成した活性種のラジカルが反応を引き起こすと考えられているが、本発明の感光性着色組成物に含有される光重合開始剤 (A) は、一般式 (1) で表される構造を有することにより、紫外線照射による分解効率が非常に高く、少ない露光量でパターンを形成させることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明の光重合開始剤 (A) が従来の開始剤よりも高感度に機能しうる理由としては、次にあげる 2 つの理由が可能性として考えられるが、詳細は明らかではない。

【 0 0 2 7 】

1 つ目の理由としては、本発明の光重合開始剤 (A) は、一般式 (1) で表される構造が良好な紫外線吸収性能を有することにより、与えられたエネルギー線によるエネルギーを極めて良好に吸収することができることである。さらに、得られたエネルギーがオキシムエステル部位の分解に効率的に使用されることにより、エネルギー線照射による分解が速く、瞬時に多量のラジカルを生成することが可能になっていることが考えられる。

【 0 0 2 8 】

2 つ目の理由としては、本発明の光重合開始剤 (A) は、紫外線を吸収して発生したイミニルラジカルから活性種のラジカルへの分解が、一般式 (1) で表される構造に由来して、非常に速いことが考えられる。生成するイミニルラジカルが準安定であれば分解は遅くなり、活性なラジカルの生成量は少なくなるが、これは紫外線吸収部分の化学構造により大きく影響を受ける。本発明の光重合開始剤 (A) は、一般式 (1) に示す構造をとることにより、光照射による分解により生じたイミニルラジカルの分解が非常に速く、多量のラジカルを生成する結果をもたらしていると考えられる。

【 0 0 2 9 】

10

20

30

40

50

また、本発明の光重合開始剤(A)は、上述したように、イミニルラジカルの分解が非常に速いため再結合が抑制されていることが考えられる。再結合が多い場合、分解により生じた活性種が減少してしまうため、ラジカル重合開始剤としての機能は低下する。

【0030】

一般式(1)で表される光重合開始剤(A)は、感光性着色組成物中の着色剤(D)100重量部に対して、1~200重量部、好ましくは1~150重量部の量で用いることができる。光重合開始剤(A)が感光性着色組成物中の着色剤(D)100重量部に対して、1より少ない場合、感光性樹脂組成物の感度が不足し、200重量部より多い場合、解像度の低下および塗膜の強度が弱くなってしまうため好ましくない。

【0031】

<樹脂(B)>

本発明の固体撮像素子用着色組成物に含有される樹脂(B)は、着色剤を分散するものであって、例えば、熱可塑性樹脂等が挙げられる。樹脂(B)は、可視光領域の400~700nmの全波長領域において分光透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の透明樹脂であることが好ましい。また、アルカリ現像型感光性着色組成物の形態で用いる場合には、酸性置換基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性ビニル系樹脂を用いることが好ましい。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂を用いることもできる。

【0032】

熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ブチラール樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン(HDPE、LDPE)、ポリブタジエン、およびポリイミド樹脂等が挙げられる。

【0033】

酸性置換基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したビニル系アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性置換基を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性置換基を有するアクリル樹脂、 α -オレフィン/(無水)マレイン酸共重合体、スチレン/スチレンスルホン酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、又はイソブチレン/(無水)マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性置換基を有するアクリル樹脂、およびスチレン/スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性置換基を有するアクリル樹脂は、耐熱性、透明性が高いため、好適に用いられる。

【0034】

エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂としては、たとえば以下に示す(i)や(ii)の方法によりエチレン性不飽和二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

【0035】

[方法(i)]

方法(i)としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0036】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-グリシドキシエチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、及び3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上

10

20

30

40

50

を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。

【0037】

不飽和一塩基酸としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、*o*-、*m*-、*p*-ビニル安息香酸、（メタ）アクリル酸の位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0038】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解したりすること等もできる。また、多塩基酸無水物として、エチレン性不飽和二重結合を有する、テトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更にエチレン性不飽和二重結合を増やすことができる。

【0039】

方法(i)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を付加反応させ、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を導入する方法がある。

【0040】

[方法(ii)]

方法(ii)としては、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を使用し、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸の単量体や、他の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖水酸基に、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

【0041】

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、又はシクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルメタアクリレート類が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用して用いてもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ（メタ）アクリレートや、ポリ-バレロラクトン、ポリ-カプロラクトン、及び/又はポリ1,2-ヒドロキシステアリン酸等を付加したポリエステルモノ（メタ）アクリレートも使用できる。塗膜異物抑制の観点から、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、又はグリセロールメタアクリレートが好ましい。

【0042】

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は1,1-ビス〔メタアクリロイルオキシ〕エチルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、2種類以上併用することもできる。

【0043】

着色剤を好ましく分散させるためには、樹脂(B)の重量平均分子量(Mw)は10,000~100,000の範囲が好ましく、より好ましくは10,000~80,000の範囲である。また数平均分子量(Mn)は5,000~50,000の範囲が好ましく、Mw/Mnの値は10以下であることが好ましい。

【0044】

10

20

30

40

50

また、着色剤の分散性、安定性、現像性、及び耐熱性の観点から、着色剤吸着基及び現像時のアルカリ可溶性基として働くカルボキシル基、着色剤担体及び溶剤に対する親和性基として働く脂肪族基及び芳香族基のバランスが、顔料の分散性、塗膜における現像液浸透性、未硬化部分の現像液溶解性、さらには耐久性にとって重要であり、酸価 20 ~ 300 mg KOH / g の樹脂を用いることが好ましい。酸価が、20 mg KOH / g 未満では、現像液に対する溶解性が悪く、微細パターン形成するのが困難である。また 300 mg KOH / g を超えると、微細パターンが残らなくなる場合がある。

【0045】

樹脂(B)は、成膜性および諸耐性が良好なことから、着色剤(a)の全重量100重量部に対して、30重量部以上の量で用いることが好ましく、着色剤濃度が高く、良好な色特性を発現できることから、500重量部以下の量で用いることが好ましい。より好ましくは100~400重量部。さらに好ましくは160~320重量部である。このような顔料の構成比率により色度領域を広げることができる。

10

【0046】

熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ロジン変性マレイン酸樹脂、ロジン変性フマル酸樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、およびフェノール樹脂等が挙げられる。中でも、耐熱性向上の観点から、エポキシ樹脂、メラミン樹脂がより好適に用いられる。

【0047】

<光重合性化合物(C)>

本発明の固体撮像素子用着色組成物に含有される光重合性化合物(C)は、酸価が40 KOH - mg / g 以下の酸基を有する多官能モノマー(C1)を含み、一部にラジカルにより重合が誘起されるモノマー(他の光重合性モノマー(C2))を含むこともできる。

20

【0048】

<酸基を有する多官能モノマー(C1)>

本発明における酸性基を有する多官能モノマーは、例えば、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との遊離水酸基含有ポリ(メタ)アクリレート類と、ジカルボン酸類とのエステル化物；多価カルボン酸と、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類とのエステル化物等を挙げることができる。具体例としては、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等のモノヒドロキシオリゴアクリレートまたはモノヒドロキシオリゴメタクリレート類と、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、テレフタル酸等のジカルボン酸類との遊離カルボキシル基含有モノエステル化物；プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸(トリカルバリル酸)、ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸等のトリカルボン酸類と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のモノヒドロキシモノアクリレートまたはモノヒドロキシモノメタクリレート類との遊離カルボキシル基含有オリゴエステル化物等を挙げることができる。

30

40

また、下記式(3)により表わされる化合物も好ましく用いることができる。

【0049】

式(3)



(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基、 R^5 は炭素数1~12の炭化水素基、Xは(m+n)価の炭素数3~60の有機基、mは2~18の整数、nは1~3の整数を示す。)

【0050】

ここで、式(3)で表される化合物は、例えば、以下の方法により容易に得ることができる。

50

(1) Xで表される有機基を与える化合物をアクリル酸とエステル化してアクリル化させた後、得られた化合物にメルカプト化合物を付加させる方法

(2) Xで表される有機基を与える化合物をポリイソシアネート化合物で変性させた後、得られた化合物に水酸基を有するアクリレート化合物でアクリル化させた後、得られた化合物にメルカプト化合物を付加させる方法

(3) Xで表される有機基を与える化合物をアクリル酸とエステル化してアクリル化させた後、ポリイソシアネート化合物で変性させ、得られた化合物にメルカプト化合物を付加させる方法。

【0051】

Xで表される有機基を与える化合物としては、ペンタエリスリトール、ペンタエリスリトールのカプロラクトン変性物、ペンタエリスリトールのポリイソシアネート変性物、及びジペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールのカプロラクトン変性物、ジペンタエリスリトールのポリイソシアネート変性物を挙げることができる。

10

【0052】

メルカプト化合物としては、例えば、メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、o-メルカプト安息香酸、2-メルカプトニコチン酸、メルカプトコハク酸などが挙げられる。

【0053】

本発明における酸性基を有する多官能モノマーは、酸価が5~35 KOH-mg/gであることが好ましく、10~30 KOH-mg/gであることがより好ましい。

20

【0054】

<その他のモノマーC2>

本発明の着色組成物に含有される光重合性化合物(C)は、光重合性モノマーまたはオリゴマーであり、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、エステルアクリレート、メチロール化メラミンの(メタ)アクリル酸エステル、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられる。これらは、単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。

30

40

【0055】

上記モノマーの中でも、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレートが好ましい。

【0056】

酸基を有する多官能モノマー(C1)とその他のモノマーYは併用することが基材とのパターン形状の点で好ましく、併用する場合には、多官能モノマー(C1)の重量 $[M_{C1}]$ とその他のモノマーC2の重量 $[M_{C2}]$ との比率 $[M_{C1}/M_{C2}]$ が0.03~3

50

0.00が好ましい。より好ましくは、0.05～20.00である。

【0057】

光重合性化合物(C)は、着色組成物中の着色剤(D)100重量部に対して、10～300重量部、好ましくは10～200重量部の量で用いることができる。

【0058】

着色組成物において、光重合開始剤(A)の重量 $[I_a]$ と光重合性化合物(C)の重量 $[M]$ との比率 $[I_a/M]$ は、0.03～1.00であることが好ましく、0.04～0.95であることがより好ましい。

【0059】

<顔料(D)>

本発明の着色組成物に含有される着色剤(D)としては、有機または無機の顔料を、単独でまたは2種類以上混合して用いることができる。顔料のなかでは、発色性が高く、且つ耐熱性の高い顔料が好ましく、通常は有機顔料が用いられる。

【0060】

以下に、本発明の着色組成物に使用可能な有機顔料の具体例を、カラーインデックス番号で示す。

【0061】

これらの有機顔料として具体的には、

赤色顔料として、例えば、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276などを挙げることもできる。赤色顔料と同様にはたらくオレンジ色顔料としては、例えばC.I.ピグメント オレンジ36、38、43、51、55、59、61等のオレンジ色顔料を用いることができる。

これらの中でも、高着色力を得る観点から、赤色顔料としてC.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド177を用いることが特に好ましいものである。

【0062】

青色顔料としては、例えばC.I.ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79などを挙げることもできる。これらの中でも高着色力を得る観点から、好ましくはC.I.ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、または15:6であり、更に好ましくはC.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:6である。

【0063】

緑色顔料としては、例えばC.I.ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55または58を挙げることもできる。これらの中でも、高着色力を得るから、好ましくはC

10

20

30

40

50

． I ． ピグメントグリーン 7、 36 または 58 である。

【 0064 】

黄色顔料としては、例えば C ． I ． ピグメントイエロー 1、 1 : 1、 2、 3、 4、 5、 6、 9、 10、 12、 13、 14、 16、 17、 24、 31、 32、 34、 35、 35 : 1、 36、 36 : 1、 37、 37 : 1、 40、 41、 42、 43、 48、 53、 55、 61、 62、 62 : 1、 63、 65、 73、 74、 75、 81、 83、 87、 93、 94、 95、 97、 100、 101、 104、 105、 108、 109、 110、 111、 116、 117、 119、 120、 126、 127、 127 : 1、 128、 129、 133、 134、 136、 138、 139、 142、 147、 148、 150、 151、 153、 154、 155、 157、 158、 159、 160、 161、 162、 163、 164、 165、 166、 167、 168、 169、 170、 172、 173、 174、 175、 176、 180、 181、 182、 183、 184、 185、 188、 189、 190、 191、 191 : 1、 192、 193、 194、 195、 196、 197、 198、 199、 200、 202、 203、 204、 205、 206、 207、 208 などを挙げる
10
ことができる。これらの中でも、高着色力を得る観点から、好ましくは C ． I ． ピグメントイエロー 83、 117、 129、 138、 139、 150、 154、 155、 180、
または 185 であり、更に好ましくは C ． I ． ピグメントイエロー 83、 138、 139、
150、または 185 である。

【 0065 】

紫色顔料としては、例えば C ． I ． ピグメントバイオレット 1、 1 : 1、 2、 2 : 2、 3、 3 : 1、 3 : 3、 5、 5 : 1、 14、 15、 16、 19、 23、 25、 27、 29、 31、 32、 37、 39、 42、 44、 47、 49、 50 などを挙げる
20
ことができる。これらの中でも、高着色力を得る観点から、好ましくは C ． I ． ピグメントバイオレット 19、
または 23 であり、更に好ましくは C ． I ． ピグメントバイオレット 23 である。

【 0066 】

また、無機顔料としては、硫酸バリウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、ベンガラ（赤色酸化鉄（ I I I ））、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、酸化チタン、四酸化鉄などの金属酸化物粉、金属硫化物粉、金属粉等が挙げられる。無機顔料は、彩度と明度のバランスを取りつつ良好な塗布性、感度、現像性等を確保するために、有機顔料と組み合わせて用いられる。
30

【 0067 】

本発明の着色組成物には、調色のため、耐熱性を低下させない範囲内で染料を含有させることができる。

【 0068 】

本発明の着色組成物の全不揮発成分を基準（ 100 重量 % ）として、好ましい顔料（ D ）成分の濃度は、十分な色再現性を得る観点から 10 重量 % 以上であり、より好ましくは 15 重量 % 以上であり、最も好ましくは 20 重量 % 以上である。また、感光性着色組成物の安定性が良くなることから、好ましい顔料（ D ）成分の濃度は 90 重量 % 以下であり、より好ましくは 80 重量 % 以下であり、最も好ましくは 70 重量 % 以下である。

【 0069 】

< レベリング剤 >

本発明の着色組成物には、透明基板上での組成物のレベリング性をよくするため、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、主鎖にポリエーテル構造またはポリエステル構造を有するジメチルシロキサンが好ましい。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、東レ・ダウコーニング社製 F Z - 2122、ビックケミー社製 B Y K - 333 などが挙げられる。主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンの具体例としては、ビックケミー社製 B Y K - 310、 B Y K - 370 などが挙げられる。主鎖にポリエーテル構造を有するジメチルシロキサンと、主鎖にポリエステル構造を有するジメチルシロキサンとは、併用することもできる。レベリング剤の含有量は通常、感光性着色組成物の全重量を基準（ 100 重量 % ）として、 0 . 00
40
50

3 ~ 0.5 重量%用いることが好ましい。

【0070】

レベリング剤として特に好ましいものとしては、分子内に疎水基と親水基を有するいわゆる界面活性剤の一種で、親水基を有しながらも水に対する溶解性が小さく、感光性着色組成物に添加した場合、その表面張力低下能が低いという特徴を有し、さらに表面張力低下能が低いにも拘らずガラス板への濡れ性が良好なものが有用であり、泡立ちによる塗膜の欠陥が出現しない添加量において十分に帯電性を抑止できるものが好ましく使用できる。このような好ましい特性を有するレベリング剤として、ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンが好ましく使用できる。ポリアルキレンオキサイド単位としては、ポリエチレンオキサイド単位、ポリプロピレンオキサイド単位があり、ジメチルポリシロキサンは、ポリエチレンオキサイド単位とポリプロピレンオキサイド単位とを共に有していてもよい。

10

【0071】

また、ポリアルキレンオキサイド単位のジメチルポリシロキサンの結合形態は、ポリアルキレンオキサイド単位がジメチルポリシロキサンの繰り返し単位中に結合したペンダント型、ジメチルポリシロキサンの末端に結合した末端変性型、ジメチルポリシロキサンと交互に繰り返し結合した直鎖状のブロックコポリマー型のいずれであってもよい。ポリアルキレンオキサイド単位を有するジメチルポリシロキサンは、東レ・ダウコーニング株式会社から市販されており、例えば、FZ-2110、FZ-2122、FZ-2130、FZ-2166、FZ-2191、FZ-2203、FZ-2207が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0072】

レベリング剤には、アニオン性、カチオン性、ノニオン性、または両性の界面活性剤を補助的に加えることも可能である。界面活性剤は、2種以上混合して使用しても構わない。

レベリング剤に補助的に加えるアニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどが挙げられる。

30

【0073】

レベリング剤に補助的に加えるカオチン性界面活性剤としては、アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。レベリング剤に補助的に加えるノニオン性界面活性剤としては、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ラウリルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどの；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤、また、フッ素系やシリコン系の界面活性剤が挙げられる。

40

【0074】

<アミン系化合物>

また、本発明の着色組成物には、溶存している酸素を還元する働きのあるアミン系化合物を含有させることができる。

このようなアミン系化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、及びN,N-ジメチルバラ

50

トルイジン等が挙げられる。

【0075】

<硬化剤、硬化促進剤>

また本発明の着色組成物には、熱硬化性化合物の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤などを含んでもよい。硬化剤としては、フェノール系樹脂、アミン系化合物、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性樹脂と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。また、これらの中でも、1分子内に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物、アミン系硬化剤が好ましく挙げられる。上記硬化促進剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等）、4級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物およびその塩（例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、グアナミン化合物（例えば、メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等）、S-トリアジン誘導体（例えば、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。上記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性樹脂100重量部に対し、0.01~15重量部が好ましい。

10

20

【0076】

<その他の添加剤成分>

本発明の着色組成物には、経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。また、透明基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることもできる。

30

【0077】

貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、t-ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。貯蔵安定剤は、着色剤100重量部に対し、0.1~10重量部の量で用いることができる。

【0078】

密着向上剤としては、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリルシラン類、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、-メ

40

50

ルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等のシランカップリング剤が挙げられる。密着向上剤は、着色組成物中の着色剤100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の量で用いることができる。

【0079】

<溶剤>

本発明の着色組成物には、顔料(D)を十分に樹脂(B)や光重合性化合物(C)などの色素担体中に分散させ、ガラス基板等の透明基板上に乾燥膜厚が0.2~10 μ mとなるように塗布してフィルタセグメントを形成することを容易にするために溶剤を含有させることができる。溶剤としては、例えば1,2,3-トリクロロプロパン、1,3-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4-ジオキサン、2-ヘプタノン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メチル-1,3-ブタンジオール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブチルアセテート、4-ヘプタノン、m-キシレン、m-ジエチルベンゼン、m-ジクロロベンゼン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、n-ブチルアルコール、n-ブチルベンゼン、n-プロピルアセテート、N-メチルピロリドン、o-キシレン、o-クロロトルエン、o-ジエチルベンゼン、o-ジクロロベンゼン、p-クロロトルエン、p-ジエチルベンゼン、sec-ブチルベンゼン、tert-ブチルベンゼン、ブチロラクトン、イソブチルアルコール、イソホロン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、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メチルエーテルアセテート、ジイソブチルケトン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノールアセテート、シクロヘキサノン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ダイアセトンアルコール、トリアセチン、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピ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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、ベンジルアルコール、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサノール、酢酸n-アミル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、二塩基酸エステル等が挙げられ、これらを単独でもしくは混合して用いる。

【0080】

溶剤は、着色組成物中の顔料(D)100重量部に対して、100~10000重量部、好ましくは500~5000重量部の量で用いることができる。

【0081】

<その他の成分>

本発明の着色組成物には、透明基板との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることができる。

シランカップリング剤としては、例えばビニルトリス（ -メトキシエトキシ）シラン、ビニルエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の（メタ）アクリルシラン類、 -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 -（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、 -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 -（3，4-エポキシシクロヘキシル）メチルトリエトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、 N -（アミノエチル） -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -（アミノエチル） -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N -（アミノエチル） -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -フェニル -アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等が挙げられる。

【0082】

シランカップリング剤は、着色組成物中の顔料（D）100重量部に対して、0.01～10重量部、好ましくは0.05～5重量部の量で用いることができる。

【0083】

また、本発明の着色組成物には、溶存している酸素を還元する働きのあるアミン系化合物を含有させることができる。

このようなアミン系化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、N，N-ジメチルパラトルイジン等が挙げられる。

【0084】

<感光性着色組成物の製法>

本発明の着色組成物は、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材の形態で調製することができる。着色レジスト材は、顔料（D）を樹脂（B）などの色素担体および/または溶剤中に三本ロールミル、二本ロールミル、サンドミル、ニーダー、アトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して顔料分散体を製造し、該顔料分散体に光重合開始剤（A）、樹脂（B）、光重合性化合物（C）、場合によってはその他の光重合開始剤（Y）、増感剤（E）、多官能チオール（F）、紫外線吸収剤（G）、重合禁止剤（H）、貯蔵安定剤（J）、溶剤、その他成分を混合攪拌して製造することができる。また、2種以上の顔料を含む感光性着色組成物は、各顔料分散体を別々に色素担体および/または溶剤中に微細に分散したものを混合し、さらに光重合開始剤（A）や光重合性化合物（C）等を混合攪拌して製造することができる。

【0085】

顔料（D）を樹脂（B）および/または溶剤中に分散する際には、適宜、樹脂型顔料分散剤、界面活性剤、顔料誘導体等の分散助剤を含有させることができる。分散助剤は、顔料の分散に優れ、分散後の顔料の再凝集を防止する効果が大きいので、分散助剤を用いて顔料を樹脂（B）および/または溶剤中に分散してなる感光性着色組成物を用いた場合には、透明性に優れたカラーフィルタが得られる。

【0086】

分散助剤は、顔料（D）100重量部に対して、0.1～40重量部、好ましくは0.1～30重量部の量で用いることができる。

【0087】

樹脂型顔料分散剤としては、顔料に吸着する性質を有する顔料親和性部位と、色素担体と

10

20

30

40

50

相溶性のある部位とを有し、顔料に吸着して顔料の色素担体への分散を安定化する働きをするものである。樹脂型顔料分散剤として具体的には、ポリウレタン、ポリアクリレートなどのポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸(部分)アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアミドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩などの油性分散剤、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、燐酸エステル系等が用いられ、これらは単独

10

【0088】

市販の樹脂型分散剤としては、ビッケミー・ジャパン社製のDisperbyk-101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155またはAnti-Terra-U、203、204、またはBYK-P104、P104S、220S、6919、またはLactimon、Lactimon-WSまたはBykumen等、日本ルーブリゾール社製のSOLSPERSE-3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、76500等、BASF社製のEFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503、等、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPA111、PB711、PB821、PB822、PB824等が挙げられる。

20

30

【0089】

界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステルなどのアニオン性界面活性剤；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ラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルピタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレートなどのノニオン性界面活性剤；アルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物などのカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタインなどのアルキルベタイン、アルキルイミダゾリンなどの両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

40

【0090】

顔料誘導体とは、有機顔料に置換基を導入した化合物であり、有機顔料には、一般に顔料とは呼ばれていないナフタレン系、アントラキノン系等の淡黄色の芳香族多環化合物も含

50

まれる。顔料誘導体としては、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独でまたは2種類以上を混合して用いることができる。

【0091】

着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタ、メンブレンフィルタ等の手段にて、5 μ m以上の粗大粒子、好ましくは1 μ m以上の粗大粒子、さらに好ましくは0.5 μ m以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。

【0092】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。

本発明のカラーフィルタは、支持体上に、本発明の固体撮像素子用着色組成物により形成されてなる少なくとも1つのフィルタセグメントを具備することを特徴とするカラーフィルタである。カラーフィルタは、少なくとも1つの赤色フィルタセグメントと、少なくとも1つの緑色フィルタセグメントと、および少なくとも1つの青色フィルタセグメントとを具備し、さらにマゼンタ色フィルタセグメント、シアン色フィルタセグメント、黄色フィルタセグメント、またはその他のフィルタセグメントを具備するものであってもよく、前記少なくとも1つのフィルタセグメントが、本発明の着色組成物から形成されてなるものである。

【0093】

本発明の固体撮像素子用着色組成物により形成されてなる少なくとも1つのフィルタセグメント以外のフィルタセグメントを有する場合には、通常の色着色組成物、緑色着色組成物、または青色着色組成物等を用いて形成することができる。

【0094】

<カラーフィルタの製造方法>

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

【0095】

本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明の固体撮像素子用着色組成物を基板上に直接または他の層を介して塗布し（その後必要に応じて乾燥させて）、着色層を形成する着色層形成工程と、前記着色層をマスクを通して（例えばパターン様に）露光する露光工程と、露光後の着色層を現像してパターンを形成する現像工程とを設けて構成されている。また、必要に応じて、パターンを加熱及び/又は露光により硬化する工程や、現像処理された着色層にポストベーク処理を施すポストベーク工程を設けてもよい。これらの工程を経ることで着色されたパターンを形成することができる。

【0096】

以上で説明した本発明の着色組成物は、CCD等の固体撮像素子用カラーフィルタのパターンを形成するために用いられるものであり、特に微細なパターンを形成するために有効である。

具体的には、パターン寸法2.5 μ m以下のパターンを形成するために有効であり、さらには、パターン寸法2.0 μ m以下のパターンを形成するために特に有効である。また、パターンの膜厚としては、膜厚1.5 μ m以下のパターンを形成するために有効であり、さらには、膜厚1.0 μ m以下のパターンを形成するために特に有効である。

【0097】

以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について詳細に説明する。

着色層形成工程は、着色組成物を基板上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スリット塗布等の塗布方法により塗布し、さらに必要に応じて乾燥させて、着色層を形成する。

基板としては、例えばシリコン基板等や、CCD、CMOS等の固体撮像素子等が挙げられる。また、基板には必要により、基板上に設けられる層との密着改良、物質の拡散防止、あるいは基板表面の平坦化のために、下塗り層を設けてもよい。

10

20

30

40

50

【0098】

露光工程は、前記着色層形成工程において形成された着色層に、マスクを介して特定のパターンを露光する。露光の際に使用される放射線としては、g線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。中でも、より微細なパターンを形成する観点から、i線が特に好ましい。

【0099】

現像工程は、露光された着色層をアルカリ現像液等で現像処理する。

アルカリ現像液としては、本発明の着色光硬化性組成物の未露光部を溶解し、露光部（放射線照射部）を溶解しないものであればいずれのものも用いることができる。具体的には、種々の有機溶剤の組合せやアルカリ性の水溶液を用いることができる。

有機溶剤としては、既述の＜有機溶剤＞の項で説明した有機溶剤が挙げられる。

【0100】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。

なお、アルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合は、一般に現像後に水で洗浄することが好ましい。

【0101】

アルカリ現像液は、アルカリ濃度を好ましくはpH11～13、さらに好ましくはpH11.5～12.5となるように調整したアルカリ性水溶液を使用することが好ましい。アルカリ濃度が前記範囲内であると、パターンの荒れや剥離をより効果的に抑制することができ、残膜率をより向上させることができ、また、現像速度の低下や現像残渣の発生をより効果的に抑制することができる。

現像工程は、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液により現像処理を行なうことが好ましい。現像方法には、例えば、ディップ法、スプレー法、パドル法等があり、温度は15～40が好ましい。

【0102】

本発明のカラーフィルタの製造方法では、現像後の塗布膜を十分に硬化させるために、ポストバーク工程においてポストバーク処理が施されることが好ましい。ポストバーク工程における加熱温度は、100～300が好ましく、150～250がさらに好ましい。また、加熱時間は、2分間～1時間程度が好ましく、3分間～30分間程度がさらに好ましい。

【実施例】

【0103】

以下に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例および比較例中、「部」とは「重量部」を意味する。

【0104】

まず、実施例に先立ち、実施例および比較例で用いたアクリル樹脂溶液、および顔料分散体の製造方法について説明する。また、樹脂の分子量は、装置としてHLC-8220GPC（東ソー株式会社製）を用い、カラムとしてTSK-GEL SUPER HZM-Nを2連でつなげて使用し、溶媒としてTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量である。

【0105】

<樹脂(B)の製造方法>

(アルカリ可溶性感光性樹脂(B)の製造方法)

10

20

30

40

50

[バインダー樹脂溶液 (B - 1)]

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部を入れ、容器に窒素ガスを注入しながら120 に加熱して、同温度で滴下管よりスチレン5.2部、グリシジルメタクリレート35.5部、ジシクロペンタニルメタクリレート41.0部、アゾビスイソブチロニトリル1.0部の混合物を2.5時間かけて滴下し重合反応を行った。

次にフラスコ内を空気置換し、アクリル酸17.0部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.3部、及びヒドロキノン0.3部を投入し、120 で5時間反応を続け固形分酸価 = 0.8となったところで反応を終了し、重量平均分子量が約12000 (GPCによる測定)の樹脂溶液を得た。

さらにテトラヒドロ無水フタル酸30.4部、トリエチルアミン0.5部を加え120 で4時間反応させ、不揮発分が40%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してバインダー樹脂溶液 (B - 1) を得た。

【0106】

[バインダー樹脂溶液 (B - 2)]

バインダー樹脂溶液 (B - 1) のジシクロペンタニルメタクリレートをジシクロペンタニルメタクリレートにした以外はバインダー樹脂溶液 (B - 1) と同様の方法にて合成反応を行い、バインダー樹脂溶液 (B - 2) を得た。重量平均分子量は12500であった。

【0107】

[バインダー樹脂溶液 (B - 3)]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル4口フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート370部を仕込み、80 に昇温し、フラスコ内を窒素置換した後、滴下管より、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート (東亜合成社製アロニックスM110) 18部、ベンジルメタクリレート10部、グリシジルメタクリレート18.2部、メタクリル酸メチル25部、及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2.0部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下

後、更に100 で3時間反応させた後、アゾビスイソブチロニトリル1.0部をシクロヘキサノン50部で溶解させたものを添加し、更に100 で1時間反応を続けた。次に、容器内を空気置換に替え、アクリル酸9.3部 (グリシジル基の当量) にトリスジメチルアミノフェノール0.5部及びヒドロキノン0.1部を上記容器内に投入し、120 で6時間反応を続け固形分酸価0.5となったところで反応を終了し、アクリル樹脂の溶液を得た。更に、引き続きテトラヒドロ無水フタル酸19.5部 (生成した水酸基の当量)、トリエチルアミン0.5部を加え120 で3.5時間反応させアクリル樹脂の溶液を得た。

室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加して、バインダー樹脂溶液 (B - 3) を得た。重量平均分子量 (Mw) は19000であった。

【0108】

(アルカリ可溶性非感光性樹脂溶液の製造方法)

[バインダー樹脂溶液 (B - 4)]

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管及び攪拌装置を備えたセパラブル4口フラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート70.0部を仕込み、80 に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりn-ブチルメタクリレート13.3部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート4.6部、メタクリル酸4.3部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート (東亜合成株式会社製「アロニックスM110」) 7.4部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.4部の混合を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、固形分30重量%、重量平均分子量26000のアクリル樹脂の溶液を得た。

室温まで冷却した後、樹脂溶液約2gをサンプリングして180、20分加熱乾燥して

10

20

30

40

50

不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加してバインダー樹脂溶液(B-4)を得た。

【0109】

< 酸基を有する多官能モノマーの作製 >

(酸基含有多官能モノマー (C 1 - 1))

1 L 容の四つ口フラスコ内に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート578部、メルカプト酢酸20部、N, N - ジメチルベンジルアミン0.5部、及び4 - メトキシフェノール0.6部を仕込み、50 ~ 60 の温度で6時間反応を行い、酸基含有多官能単量体を含む多官能モノマー (C 1 - 1) を得た。この酸価は20であり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより、酸基含有多官能モノマーの含有量は、面積換算で25%であった。また、酸基含有多官能性モノマー (C 1 - 1) の酸価は、20 KOH - mg / g、二重結合当量は128であった。

10

【0110】

(酸基含有多官能モノマー (C 1 - 2))

1 L 容の四つ口フラスコ内に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート515部、テトラヒドロ無水フタル酸50部、及びN, N - ジメチルベンジルアミン0.5部を仕込み、80 ~ 100 の温度で10時間反応を行い、酸基含有多官能単量体を含む多官能モノマー (C 1 - 2) を得た。その酸価は38であり、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにより、酸基含有多官能単量体の含有量は、面積換算で40%であった。また酸基含有多官能モノマー (C 1 - 2) の酸価は、38 KOH - mg / g、二重結合当量は135であった。

20

【0111】

< 顔料分散体の製造方法 >

[赤色顔料分散体の調製]

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、直径1mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル (アイガー ジャパン社製「ミニモデルM - 250 MKII」) で5時間分散した後、5 μ m のフィルタで濾過し赤色顔料分散体 P - R を作製した。

ジケトピロロピロール系顔料 (C.I. Pigment Red 254) : 6.82部

(BASF社製「イルガフォアレッドB - CF」)

30

アントラキノン系顔料 (C.I. Pigment Red 177) : 1.08部

(BASF社製「クロモフタルレッドA2B」)

ニッケルアゾ錯体系顔料 (C.I. Pigment Yellow 150) : 0.88部

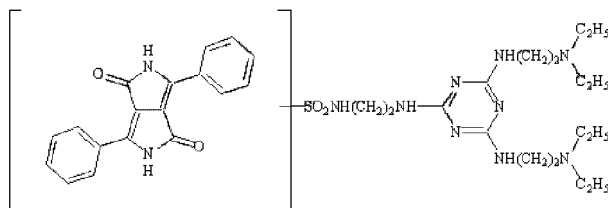
(ランクセス社製「E4GN」)

樹脂型顔料分散剤 : 1.74部

(日本ルーブリゾール社製「ソルスパース20000」)

ジケトピロロピロール系顔料誘導体 : 2.05部

【化4】



40

バインダー樹脂溶液 (B - 1) : 5.83部

シクロヘキサノン : 81.60部

【0112】

50

[緑色顔料分散体 1 の調製]

下記の組成の混合物を使用し、赤色顔料分散体と同様にして緑色顔料分散体 P - G 1 を作製した。

フタロシアニン系緑色顔料 (C.I. Pigment Green 36) : 8 . 9 3 部

(トーヨーカラー株式会社製「リオノールグリーン 6 Y K」)

モノアゾ系顔料 (C.I. Pigment Yellow 150) : 2 . 7 4 部

(ランクセス社製「E 4 G N」)

樹脂型顔料分散剤 : 2 . 8 0 部

(日本ルーブリゾール社製「ソルスパース 2 0 0 0 0」)

バインダー樹脂溶液 (B - 1) : 5 . 5 3 部

シクロヘキサノン : 8 0 . 0 0 部

【 0 1 1 3 】

[緑色顔料分散体 2 の調製]

下記の組成の混合物を使用し、赤色顔料分散体と同様にして緑色顔料分散体 P - G 2 を作製した。

フタロシアニン系緑色顔料 (C.I. Pigment Green 58) : 8 . 9 3 部

(D I C 社製「F A S T O G E N G R E E N A 1 1 0」)

モノアゾ系黄色顔料 (C.I. Pigment Yellow 150) : 2 . 7 4 部

(ランクセス社製「E 4 G N」)

樹脂型顔料分散剤 : 2 . 8 0 部

(日本ルーブリゾール社製「ソルスパース 2 0 0 0 0」)

バインダー樹脂溶液 (B - 1) : 5 . 5 3 部

シクロヘキサノン : 8 0 . 0 0 部

【 0 1 1 4 】

[青色顔料分散体の調製]

下記の組成の混合物を使用し、赤色顔料分散体と同様にして青色顔料分散体 P - B を作製した。

型銅フタロシアニン顔料 (C.I. Pigment Blue 15:6) : 1 2 . 8 8 部

(トーヨーカラー株式会社製「L I O N O L B L U E E S」)

樹脂型顔料分散剤 : 5 . 6 2 部

(日本ルーブリゾール社製「ソルスパース 2 0 0 0 0」)

バインダー樹脂溶液 (B - 1) : 1 . 5 0 部

シクロヘキサノン : 8 0 . 0 0 部

【 0 1 1 5 】

[実施例 1]

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1 . 0 μm のフィルタで濾過して、実施例 1 の赤色感光性着色組成物を得た。

顔料分散体 (P - R) : 4 1 . 9 2 部

樹脂 (B - 4) : 2 4 . 8 5 部

光重合開始剤 (A 1) : 0 . 5 2 部

光重合性化合物 (C 1 - 1) : 1 . 7 4 部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 3 0 . 9 7 部

【 0 1 1 6 】

[実施例 2 ~ 3 8、比較例 1 ~ 8]

表 1 ~ 6 の組成に変更する以外は、実施例 1 と同様に、実施例 2 ~ 実施例 3 8、比較例 1 ~ 8 を得た。

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
顔料分散体	P-R	P-R	P-R	P-R	P-R	P-R	P-R
	41.92	41.92	41.92	41.92	41.92	41.92	41.92
樹脂(B)	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4	B-1	B-2
	24.85	24.85	24.85	24.85	24.85	24.85	24.85
光重合開始剤(A)	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
酸基含有多官能モノマー(C1)	C1-1	C1-2	C1-3	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1
	1.74	1.74	1.74	0.87	0.87	1.74	1.74
酸基を有さない多官能モノマー(C2)				C2-1	C2-2		
				0.87	0.87		
[Ia/M]比	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	14.58
有機溶剤	30.97	30.97	30.97	30.97	30.97	30.97	30.97
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

【 0 1 1 8 】

【表 2】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
顔料分散体	P-R	P-R	P-R	P-R	P-R	P-R	P-R
	41.92	41.92	41.92	41.92	41.92	41.92	41.92
樹脂(B)	B-3	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	24.85	24.85	24.85	24.85	24.85	24.85	24.85
光重合開始剤(A)	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	0.52	0.52	0.52	0.34	1.10	0.13	0.13
その他の光重合開始剤(Y)						Y1	Y2
						0.39	0.39
酸基含有多官能モノマー(C1)	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1
	1.74	0.87	0.87	0.96	0.58	0.87	0.87
酸基を有さない多官能モノマー(C2)		C2-1	C2-2	C2-1	C2-2	C2-1	C2-2
		0.87	0.87	0.96	0.58	0.87	0.87
[Ia/M]比	0.30	0.30	0.30	0.18	0.95	0.30	0.30
有機溶剤	30.97	30.97	30.97	30.97	30.97	30.97	30.97
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

20

【 0 1 1 9 】

【表 3】

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
顔料分散体	P-G1	P-G1	P-G1	P-G1	P-G1	P-G1	P-G1	P-G1
	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96
樹脂(B)	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4	B-1	B-1	B-1
	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66
光重合開始剤(A)	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
酸基含有多官能モノマー(C1)	C1-1	C1-2	C1-3	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1
	1.81	1.81	1.81	0.91	0.91	1.81	0.91	0.91
酸基を有さない多官能モノマー(C2)				C2-1	C2-2		C2-1	C2-2
				0.90	0.90		0.90	0.90
[Ia/M]比	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
有機溶剤	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

30

40

【 0 1 2 0 】

【表 4】

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
顔料分散体	P-G2	P-G2	P-G2	P-G2	P-G2	P-G2	P-G2	P-G2	P-G2
	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96	38.96
樹脂(B)	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4	B-1	B-1	B-1	B-1
	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66	20.66
光重合開始剤(A)	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52	0.52
酸基含有多官能 モノマー(C1)	C1-1	C1-2	C1-3	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1
	1.81	1.81	1.81	0.91	0.91	1.81	0.91	0.91	0.91
酸基を有さない多官能 モノマー(C2)				C2-1	C2-2		C2-1	C2-2	C2-3
				0.90	0.90		0.90	0.90	0.90
[Ia/M]比	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
有機溶剤	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05	38.05
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

10

【 0 1 2 1 】

【表 5】

	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39
顔料分散体	P-B	P-B	P-B	P-B	P-B	P-B	P-B	P-B
	23.13	23.13	23.13	23.13	23.13	23.13	23.13	23.13
樹脂(B)	B-4	B-4	B-4	B-4	B-4	B-1	B-1	B-1
	28.15	28.15	28.15	28.15	28.15	28.15	28.15	28.15
光重合開始剤(A)	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74	2.74
その他の光重合開始剤(Y)								
酸基含有多官能 モノマー(C1)	C1-1	C1-2	C1-3	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1	C1-1
	4.30	4.30	4.30	2.20	2.20	4.30	2.20	2.20
酸基を有さない多官能 モノマー(C2)				C2-1	C2-2		C2-1	C2-2
				2.10	2.10		2.10	2.10
[Ia/M]比	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
有機溶剤	41.68	41.68	41.68	41.68	41.68	41.68	41.68	41.68
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

20

【 0 1 2 2 】

【表 6】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
顔料分散体	P-R	P-R	P-G1	P-G1	P-G2	P-G2	P-B	P-B
	41.92	41.92	38.96	38.96	38.96	38.96	23.13	23.13
樹脂(B)	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
	24.85	24.85	20.66	20.66	20.66	20.66	28.15	28.15
光重合開始剤(A)		A1		A1		A1		A1
		0.52		0.52		0.52		2.74
その他の光重合開始剤(Y)	Y1		Y1		Y1		Y1	
	0.52		0.52		0.52		2.74	
酸基含有多官能 モノマー(C1)	C1-1		C1-1		C1-1		C1-1	
	0.87		0.91		0.91		2.20	
酸基を有さない多官能 モノマー(C2)	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1	C2-1
	0.87	1.74	0.90	1.81	0.90	1.81	2.10	4.30
[Ia/M]比	0.30	0.30	0.29	0.29	0.29	0.29	0.64	0.64
有機溶剤	30.97	30.97	38.05	38.05	38.05	38.05	41.68	41.68
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

30

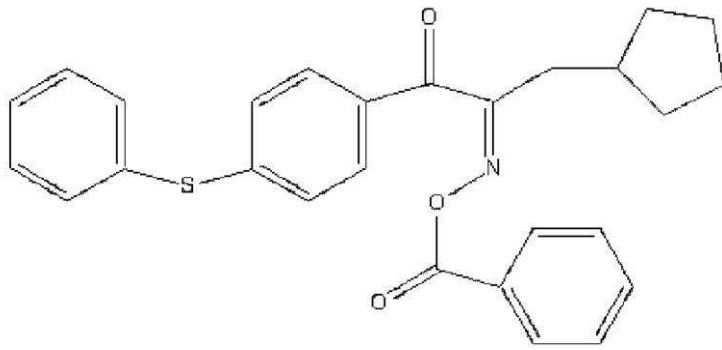
40

【 0 1 2 3 】

表 1 ~ 6 中の略語について以下に示す。

光重合開始剤 A 1 : 下記式 (2) の構造の化合物式 (2)

【化5】



10

光重合開始剤 Y 1 : 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリ
ノプロパン - 1 - オン

(B A S F 社製「イルガキュア 9 0 7」)

光重合開始剤 Y 2 : 2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル) メチル] -
1 - [4 - (4 - モルホリニル) フェニル] - 1 - ブタノン

(B A S F 社製「イルガキュア 3 7 9」)

20

【0124】

< 酸基含有多官能性モノマー (C 1) >

・ 酸基を有する多官能性モノマー (C 1 - 3) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレ
ートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物とジペンタエリスリトールペ
ンタアクリレートのコハク酸誘導体の混合物 : T O - 1 3 8 2 (東亜合成 (株) 製、酸価
: 2 9、二重結合当量 1 2 5)

< 酸基を有さない多官能性モノマー >

・ 酸基を有さない多官能モノマー (C 2 - 1) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレ
ート (東亜合成社製「アロニックス M - 4 0 2」)

・ 酸基を有さない多官能モノマー (C 2 - 2) : トリメチロールプロパントリアクリレー
ート (新中村化学社製「NKエステル ATMP T」)

30

・ 酸基を有さない多官能モノマー (C 2 - 3) : トリメチロールプロパン E O 変性トリア
クリレート (東亜合成社製「アロニックス M - 3 5 0」)

【0125】

得られた着色組成物について下記の方法で評価した。結果を表 7 に示す。

[塗膜作製]

6 インチシリコンウエハ上に、平坦化膜用レジスト液 (H L - 1 8 s : 新日鐵化学社製)
をスピンコート法により塗布し、プリベイクとして、1 0 0 のホットプレートで 6 分加
熱処理した。更に、2 3 0 のオープンにて 1 時間処理して、塗布膜を硬化させて 1 . 0
μ m の平坦化膜を形成し、平坦化膜付きウエハを得た。次いで、得られた着色組成物を平
坦化膜付シリコンウエハ上に、スピンコーターで塗布し、プリベイクとして、1 0 0 の
ホットプレートで 1 分加熱処理した。次いで、i 線ステッパー露光装置 F P A - 3 0 0 0
i 5 + (C a n o n (株) 製) を使用して、3 6 5 n m の波長で 1 . 0 μ m 四方の画素と
線幅 1 0 0 μ m の細線を形成するためのフォトマスクを通して露光量 1 0 0 0 ~ 5 0 0 0
J / m² にてパターン露光を行った。露光後の塗膜を有機アルカリ現像液で 1 分、パドル
現像を行った。パドル現像後、2 0 秒スピンシャワーにて純水でリンスを行い、さらに純
粋にて 2 0 秒間水洗を行った。次いで、2 3 0 のホットプレートを用いて 3 0 0 秒間加
熱して塗膜を作製した。ホットプレートによる加熱後の膜厚を 0 . 8 μ m になるように調
整した。

40

塗膜の膜厚は、線幅 1 0 0 μ m の細線パターン部を D e k t a k 3 0 3 0 (日本真空技

50

術社製)を用いて測定した。

【0126】

[感度評価]

上記方法で形成された塗膜の1.0 μm四方の画素パターンの密着性を走査型電子顕微鏡(日立ハイテク社製「S-3000N」)を用いて観察し、画素パターンの剥がれが発生する最小露光量を評価した。最小露光量が小さい程、高感度で良好な着色組成物となる。評価のランクは次の通りである。

: 1500 J/m²未満

: 1500 J/m²以上2000 J/m²未満

x: 2000 J/m²以上

10

【0127】

[直線性評価]

上記方法で形成された塗膜の1.0 μm四方の画素パターンについて、走査型電子顕微鏡(日立ハイテク社製「S-3000N」)を用いて観察して評価を行った。評価のランクは次の通りである。

: 直線性良好

: 部分的に直線性不良

x: 直線性不良

【0128】

[解像性評価]

上記方法で形成された塗膜の2000~4000 J/m²における1.0 μm四方の画素パターンについて、走査型電子顕微鏡(日立ハイテク社製「S-3000N」)を用いて観察して評価を行った。評価のランクは次の通りである。

: 1.1 μm未満の画素を形成できる

: 1.1 μm以上、1.3 μm未満の画素を形成できる

x: 1.3 μm以上の画素が形成される

20

【0129】

[現像残渣評価]

パドル現像で未露光部を洗い流した後、現像された平坦化膜表面を走査型電子顕微鏡(日立ハイテク社製「S-3000N」)を用いて観察して評価を行った。

: 残渣無し

x: 残渣有り

30

【0130】

[溶剤耐性評価]

上記方法で形成された塗膜上にスピンコート法によりプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを塗工し、プリベイクとして、70 °Cのホットプレートで1分加熱処理して溶剤を除去した後の塗膜の膜厚をDektak 3030(日本真空技術社製)を用いて測定し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート塗工前の膜厚と比較した。評価のランクは次の通りである。

: 膜厚差5%以内

: 膜厚差5%より大きく、10%以内

x: 膜厚差が10%より大きい

40

【0131】

【表 7】

	感度	直線性	解像性	現像残渣	溶剤耐性
実施例1	○	○	○	○	△
実施例2	○	◎	○	○	△
実施例3	○	○	○	○	△
実施例4	○	○	○	○	△
実施例5	○	○	○	○	△
実施例6	◎	○	○	○	○
実施例7	◎	○	○	○	○
実施例8	◎	○	○	○	○
実施例9	◎	○	○	○	○
実施例10	◎	○	○	○	○
実施例11	◎	○	○	○	○
実施例12	○	○	○	○	○
実施例13	○	○	○	○	○
実施例14	○	○	○	○	○
実施例15	○	○	○	○	△
実施例16	○	◎	○	○	△
実施例17	○	○	○	○	△
実施例18	○	○	○	○	△
実施例19	○	○	○	○	△
実施例20	○	○	○	○	○
実施例21	◎	○	○	○	○
実施例22	◎	○	○	○	○
実施例23	○	○	○	○	△
実施例24	○	◎	○	○	△
実施例25	○	○	○	○	△
実施例26	○	○	○	○	△
実施例27	○	○	○	○	△
実施例28	○	○	○	○	○
実施例29	◎	○	○	○	○
実施例30	◎	○	○	○	○
実施例31	◎	○	○	○	○
実施例32	○	○	○	○	△
実施例33	○	◎	○	○	△
実施例34	○	○	○	○	△
実施例35	○	○	○	○	△
実施例36	○	○	○	○	△
実施例37	○	○	○	○	○
実施例38	◎	○	○	○	○
実施例39	◎	○	○	○	○
比較例1	×	△	△	○	○
比較例2	○	△	×	×	×
比較例3	×	△	△	○	○
比較例4	○	△	×	×	×
比較例5	×	△	△	○	○
比較例6	○	△	×	×	×
比較例7	×	△	△	○	○
比較例8	○	△	×	×	×

10

20

30

40

【0132】

表7に示すように、実施例1～39の着色組成物を用いて形成されたフィルタセグメントは、いずれも感度、直線性、パターン形状、解像度、現像性、溶剤耐性が良好であった。

【0133】

さらに、樹脂(B)として、アルカリ可溶性感光性樹脂を用いた実施例6～14、20～22、28～31、37～39の着色組成物は、感度および溶剤耐性により優れた特性を示した。

【0134】

また、さらに酸基含有多官能モノマーと酸基を有さない多官能モノマーを併用した実施例

50

9 ~ 14、21、22、29、30、31、38、39の着色組成物は、よりパターン形状および溶剤耐性に優れていた。

比較例1、3、5、7のように光重合開始剤A1以外の光重合開始剤を用いた場合や、比較例2、4、6、8のように酸基含有多官能モノマーを含む光重合性化合物(C)がない場合は、パターン特性についての不良が発生し、全てが良好となるものは得られなかった。

。

フロントページの続き

(72)発明者 芦川 義満

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72)発明者 久保 正浩

東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

Fターム(参考) 2H148 BE03 BE22 BF15 BG11 BH05 BH18 BH21 BH22 BH24 BH26
2H225 AC33 AC36 AC43 AC44 AC46 AC49 AC63 AC72 AC74 AD02
AD06 AM68P AM95P AN39P AN42P AN94P AN95P AN96P AN97P BA01P
BA16P BA35P CA17 CB06 CC01 CC13