

(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2015-180712

(P2015-180712A)

(43) 公開日 平成27年10月15日(2015.10.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 67/22 (2006.01)	C09B 67/22 C	2H125
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 101	2H148
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	2H191
G02F 1/1335 (2006.01)	G03F 7/004 504	
C09B 67/20 (2006.01)	G02F 1/1335 505	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2014-173506 (P2014-173506)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社
(22) 出願日	平成26年8月28日 (2014.8.28)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(31) 優先権主張番号	特願2014-41156 (P2014-41156)	(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(32) 優先日	平成26年3月4日 (2014.3.4)	(74) 代理人	100077562 弁理士 高野 登志雄
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100096736 弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156 弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028 弁理士 山本 博人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、着色硬化膜、並びに表示素子及び固体撮像素子

(57) 【要約】

【課題】着色力と輝度のバランスが良好な着色硬化膜の形成に好適な着色組成物を提供すること。

【解決手段】(A) 緑色着色剤又は赤色着色剤から選ばれる少なくとも1つの着色剤、(B) バインダー樹脂、及び(C) 重合性化合物を含む着色組成物であって、(A) 着色剤が、C.I.ピグメントイエロー14を更に含有する、着色組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) 緑色着色剤又は赤色着色剤から選ばれる少なくとも 1 つの着色剤、
- (B) バインダー樹脂、及び
- (C) 重合性化合物

を含む着色組成物であって、

- (A) 着色剤が、C . I . ピグメントイエロー 14 を更に含有する、着色組成物。

【請求項 2】

更に、(メタ)アクリル系分散剤を含む、請求項 1 に記載の着色組成物。

【請求項 3】

アミン価が 40 ~ 150 mg KOH / g である分散剤を含む、請求項 1 又は 2 に記載の着色組成物。

【請求項 4】

C . I . ピグメントイエロー 14 の含有割合が、黄色着色剤全体に対して 90 質量%以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

【請求項 5】

C . I . ピグメントイエロー 14 と、緑色着色剤及び赤色着色剤から選ばれる少なくとも 1 つの着色剤とを含む着色硬化膜。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の着色硬化膜を具備する表示素子。

【請求項 7】

請求項 5 に記載の着色硬化膜を具備する固体撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色組成物、着色硬化膜、並びに表示素子及び固体撮像素子に関わり、より詳しくは、透過型あるいは反射型のカラー液晶表示素子、固体撮像素子、有機 EL 表示素子、電子ペーパー等に用いられる着色硬化膜の形成に用いられる着色組成物、当該着色組成物を用いて形成された着色硬化膜、並びに当該着色硬化膜を具備する表示素子及び固体撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

着色感放射線性組成物を用いてカラーフィルタを製造するに当たっては、基板上に、顔料分散型の着色感放射線性組成物を塗布して乾燥したのち、乾燥塗膜を所望のパターン形状に放射線を照射(以下、「露光」という。)し、現像することにより、赤色、緑色及び青色の三原色の画素を基板上に配置する方法(例えば、特許文献 1 ~ 2 参照。)が知られている。また、カーボンブラックを分散させた光重合性組成物を利用してブラックマトリックスを形成する方法(例えば、特許文献 3 参照。)も知られている。さらに、顔料分散型の着色樹脂組成物を用いてインクジェット方式により各色の画素を得る方法(例えば、特許文献 4 参照。)も知られている。

【0003】

カラーフィルタの画素の形成に用いられる着色剤としては、耐熱性及び耐溶剤性の観点から、顔料が用いられることが多い。例えば、緑色画素を形成する場合には、C . I . ピグメントグリーン 36、C . I . ピグメントグリーン 58 等の緑色顔料が用いられ、また赤色画素を形成する場合には、C . I . ピグメントレッド 177、C . I . ピグメントレッド 254 等の赤色顔料が用いられているが、緑色顔料又は赤色顔料のみでは所望の分光スペクトルを得にくいいため、黄色顔料を組み合わせて分光スペクトルが調整されている(例えば、特許文献 5 ~ 6 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献1】特開平2 - 1 4 4 5 0 2号公報

【特許文献2】特開平3 - 5 3 2 0 1号公報

【特許文献3】特開平6 - 3 5 1 8 8号公報

【特許文献4】特開2 0 0 0 - 3 1 0 7 0 6号公報

【特許文献5】特開2 0 1 2 - 0 9 8 7 1 2号公報

【特許文献6】特開2 0 1 3 - 0 1 1 8 6 7号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

10

しかしながら、緑色顔料又は赤色顔料とともに、黄色顔料としてC・I・ピグメントイエロー139やC・I・ピグメントイエロー150を用いた場合、着色力が低いという問題がある。そのため、着色力と輝度のバランスが良好な着色硬化膜の形成に好適な着色組成物の開発が強く求められているのが現状である。

【 0 0 0 6 】

したがって、本発明の課題は、着色力と輝度のバランスが良好な着色硬化膜の形成に好適な着色組成物を提供することにある。さらに、本発明の課題は、当該着色組成物を用いて形成された着色硬化膜、並びに該着色硬化膜を具備する表示素子及び固体撮像素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、鋭意検討の結果、緑色着色剤又は赤色着色剤とともに特定の黄色着色剤を用いることによって、上記課題を解決できることを見出した。更に、本発明者らは、当該着色組成物に特定の分散剤を組み合わせることで、保存安定性が格段に向上することを見出した。

【 0 0 0 8 】

即ち、本発明は、

(A) 緑色着色剤又は赤色着色剤から選ばれる少なくとも1つの着色剤、

(B) バインダー樹脂、及び

(C) 重合性化合物

を含む着色組成物であって、

30

(A) 着色剤が、C・I・ピグメントイエロー14を更に含有する、着色組成物を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

また、本発明は、C・I・ピグメントイエロー14と、緑色着色剤及び赤色着色剤から選ばれる少なくとも1つの着色剤とを含む着色硬化膜、並びに該着色硬化膜を具備する表示素子及び固体撮像素子を提供するものである。ここでいう「着色硬化膜」とは、表示素子や固体撮像素子に用いられる緑色画素、赤色画素等を意味する。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

40

本発明の着色組成物を用いれば、着色力と輝度のバランスが良好な着色硬化膜を形成することができるだけでなく、色分離性に優れた着色硬化膜を形成することも可能である。また、本発明の着色組成物は、特定の分散剤を含有させることで保存安定性が高められるため、取り扱いも容易である。ここで「色分離性」とは、着色硬化膜の透過スペクトルにおいて、当該色彩の波長領域が当該色彩以外の他色の波長領域との重なりが少なく、他色の波長領域に影響を与えにくいことをいう。

したがって、本発明の着色組成物は、カラー液晶表示素子、有機EL表示素子、電子ペーパー等の表示素子、CMOSイメージセンサ等の固体撮像素子の作製に極めて好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 1 】

以下、本発明について詳細に説明する。

着色組成物

以下、本発明の着色組成物の構成成分について詳細に説明する。

【 0 0 1 2 】

- (A) 着色剤 -

【 0 0 1 3 】

本発明の着色組成物は、(A) 着色剤として、緑色着色剤及び赤色着色剤から選ばれる少なくとも1種とともに、C . I . ピグメントイエロー 1 4 を含有することを必須とするものである。本発明の着色組成物を用いて形成された着色硬化膜は、着色力と輝度のバラ

10

【 0 0 1 4 】

緑色着色剤としては、例えば、緑色顔料、緑色染料が挙げられる。緑色顔料としては、ハロゲン化金属フタロシアニン顔料が好ましく、例えば、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料等を挙げることができる。中でも、着色力及び輝度の観点から、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料が好ましい。

ハロゲン化銅フタロシアニン顔料としては、例えば、C . I . ピグメントグリーン 7 等の塩素化銅フタロシアニン顔料、C . I . ピグメントグリーン 3 6 等の塩素化臭素化銅フタロシアニン顔料が挙げられる。中でも、塩素化銅フタロシアニン顔料が好ましく、C . I . ピグメントグリーン 7 が更に好ましい。

20

ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料としては、臭素化塩素化亜鉛フタロシアニンが好ましく、C . I . ピグメントグリーン 5 8 が更に好ましい。

【 0 0 1 5 】

赤色着色剤としては、例えば、赤色顔料、赤色染料が挙げられる。赤色顔料としては、例えば、C . I . ピグメントレッド 1 6 6、C . I . ピグメントレッド 1 7 7、C . I . ピグメントレッド 2 2 4、C . I . ピグメントレッド 2 4 2、C . I . ピグメントレッド 2 5 4、C . I . ピグメントレッド 2 6 4 等を挙げることができる。中でも、着色力及び輝度の観点から、C . I . ピグメントレッド 2 5 4、C . I . ピグメントレッド 2 6 4 等のジケトピロロピロール骨格を有する赤色顔料が好ましく、C . I . ピグメントレッド 2 5 4 が更に好ましい。

30

【 0 0 1 6 】

本発明の着色組成物は、黄色着色剤としてC . I . ピグメントイエロー 1 4 を必須とすれば、他の黄色着色剤を併用しても構わないが、着色力及び輝度の観点から、C . I . ピグメントイエロー 1 4 を単独で用いることが好ましい。

他の黄色着色剤としては、C . I . ピグメントイエロー 1 4 以外の黄色顔料、黄色染料が挙げられる。C . I . ピグメントイエロー 1 4 以外の黄色顔料としては、例えば、C . I . ピグメントイエロー 8 3、C . I . ピグメントイエロー 1 3 8、C . I . ピグメントイエロー 1 3 9、C . I . ピグメントイエロー 1 5 0、C . I . ピグメントイエロー 1 7 9、C . I . ピグメントイエロー 1 8 0、C . I . ピグメントイエロー 2 1 1、C . I . ピグメントイエロー 2 1 5 等を挙げることができる。

40

他の黄色着色剤を含有する本発明の着色組成物を、表示素子に用いられるカラーフィルタの着色硬化膜の形成に用いる場合、C . I . ピグメントイエロー 1 4 の含有割合は、着色力及び輝度の観点から、黄色着色剤全体に対して50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上が更に好ましく、95質量%以上が特に好ましい。

他の黄色着色剤を含有する本発明の着色組成物を、固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの着色硬化膜の形成に用いる場合、C . I . ピグメントイエロー 1 4 の含有割合は、色分離性の良好な固体撮像素子を作製する観点から、黄色着色剤全体に対して20質量

50

%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましく、65質量%以上が更に好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

【0017】

本発明の着色組成物は通常、緑色画素又は赤色画素の形成に用いられるが、とりわけ緑色画素の形成に用いることが好ましい。

緑色画素の形成に用いられる場合、緑色着色剤の種類及び量は、特に限定されるものではなく、色彩に応じて適宜選択することができる。

本発明の着色組成物を、表示素子に用いられるカラーフィルタの緑色硬化膜の形成に用いる場合、(A)着色剤中の(A¹)C.I.ピグメントイエロー14と(A²)緑色着色剤との質量比(A¹/A²)は、3/97~50/50が好ましく、5/95~40/60がより好ましく、7/93~30/70が更に好ましく、7/93~20/80が特に好ましい。このような態様により、着色力と輝度のバランスが極めて良好な緑色硬化膜を形成することができる。

10

本発明の着色組成物を、固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの緑色硬化膜の形成に用いる場合、(A)着色剤中の(A¹)C.I.ピグメントイエロー14と(A²)緑色着色剤との質量比(A¹/A²)は、5/95~60/40が好ましく、10/95~50/50がより好ましく、15/85~40/60が更に好ましく、20/80~30/70が特に好ましい。このような態様により、色分離性の良好な固体撮像素子を作製することができる。

【0018】

20

赤色画素の形成に用いられる場合、赤色着色剤の種類及び量は、特に限定されるものではなく、色彩に応じて適宜選択することができる。

本発明の着色組成物を、表示素子に用いられるカラーフィルタの赤色硬化膜の形成に用いる場合、及び固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの赤色硬化膜の形成に用いる場合のいずれにおいても、(A)着色剤中の(A¹)C.I.ピグメントイエロー14と(A³)赤色着色剤との質量比(A¹/A³)は、10/90~60/40が好ましく、15/85~50/50がより好ましく、20/80~45/55が更に好ましく、20/80~40/60が特に好ましい。このような態様により、着色力と輝度のバランスが極めて良好な赤色硬化膜、及び色分離性の良好な固体撮像素子を作製することができる。

【0019】

30

黄色着色剤としてC.I.ピグメントイエロー14を必須とすることにより、従来の黄色着色剤に比して、より少ない配合量で着色力及び輝度をバランスよく高水準で実現することができる。色分離性の良好な固体撮像素子を作製することができる。

【0020】

また、C.I.ピグメントイエロー14と、緑色着色剤及び赤色着色剤から選ばれる少なくとも1つの着色剤以外の着色剤を更に組み合わせて使用することもできる。中でも、輝度、コントラスト及び着色力の高い画素を得るという点から、顔料としては、有機顔料が好ましく、また染料としては、有機染料が好ましい。

【0021】

有機顔料としては、例えば、カラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists 社発行)においてピグメントに分類されている化合物、即ち下記のようなカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを挙げるることができる。

40

【0022】

C.I.ピグメントブルー15:6、C.I.ピグメントブルー16、C.I.ピグメントブルー80等の青色顔料;

C.I.ピグメントオレンジ38等の橙色顔料;

C.I.ピグメントバイオレット23等の紫色顔料。

その他、特開2001-081348号公報、特開2010-026334号公報、特開2010-191304号公報、特開2010-237384号公報、特開2010-

50

237569号公報、特開2011-006602号公報、特開2011-145346号公報等に記載のレーキ顔料を挙げることができる。

【0023】

また、上記染料としては、キサンテン系染料、トリアリールメタン系染料、シアニン系染料、アントラキノ系染料、アゾ系染料等が好ましい。より具体的には、特開2010-32999号公報、特開2010-254964号公報、特開2011-138094号公報、国際公開第2010/123071号パンフレット、特開2011-116803号公報、特開2011-117995号公報、特開2011-133844号公報、特開2011-174987号公報等に記載の有機染料を挙げることができる。

本発明において他の着色剤は、それぞれ単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

10

【0024】

本発明においては、C・I・ピグメントイエロー14、緑色顔料、赤色顔料及び任意に混合する他の顔料を、再結晶法、再沈殿法、溶剤洗浄法、昇華法、真空加熱法又はこれらの組み合わせにより精製して使用することもできる。また、これらの顔料は、所望により、その粒子表面を樹脂で改質して使用してもよい。顔料の粒子表面を改質する樹脂としては、例えば、特開2001-108817号公報に記載のビヒクル樹脂、又は市販の各種の顔料分散用の樹脂が挙げられる。また、有機顔料は、いわゆるソルトミリングにより、一次粒子を微細化して使用してもよい。ソルトミリングの方法としては、例えば、特開平08-179111号公報に開示されている方法を採用することができる。

20

【0025】

また、本発明においては、C・I・ピグメントイエロー14、緑色着色剤及び赤色着色剤から選ばれる少なくとも1つの着色剤、並びに任意に混合する他の着色剤と共に、更に公知の分散剤及び分散助剤から選ばれる少なくとも1種を含有せしめることもできる。

公知の分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系分散剤、ポリエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪酸エステル系分散剤、ポリエステル系分散剤、(メタ)アクリル系分散剤等が挙げられ、市販品として、例えば、Disperbyk-2000、Disperbyk-2001、BYK-LPN6919、BYK-LPN21116、BYK-LPN22102(以上、ビッケミー(BYK)社製)等の(メタ)アクリル系分散剤、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-165、Disperbyk-167、Disperbyk-170、Disperbyk-182(以上、ビッケミー(BYK)社製)、ソルスパス76500(ルーブリゾール(株)社製)等のウレタン系分散剤、ソルスパス24000(ルーブリゾール(株)社製)等のポリエチレンイミン系分散剤、アジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB880、アジスパーPB881(以上、味の素ファインテクノ(株)社製)等のポリエステル系分散剤の他、BYK-LPN21324(ビッケミー(BYK)社製)等の市販の分散剤を使用することができる。

30

【0026】

中でも、分散剤としては、保存安定性の向上の観点から、(メタ)アクリル系分散剤、ウレタン系分散剤及びポリエステル系分散剤よりなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、(メタ)アクリル系分散剤がより好ましい。

また、分散剤は、保存安定性の向上の観点から、アミン価が40~150mg KOH/gであるものが好ましく、60~140mg KOH/gが更に好ましく、特に70~130mg KOH/gが好ましい。ここで、本発明において「アミン価」とは、分散剤固形分1gを中和するのに必要なHClと当量のKOHのmg数である。

40

【0027】

本発明において、分散剤は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。2種以上を混合して使用する場合、少なくとも(メタ)アクリル系分散剤を含むことが好まし

50

く、(メタ)アクリル系分散剤の含有割合は、分散剤全体に対して50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上が更に好ましい。このような態様とすることにより、保存安定性のより一層優れた着色組成物を得やすくなる。

【0028】

本発明において、分散剤の含有量は、(A)着色剤100質量部に対して、5~300質量部が好ましく、10~200質量部がより好ましく、20~100質量部が更に好ましく、20~50質量部がより更に好ましい。このような態様とすることにより、本願の所望の効果を得やすくなる。

【0029】

また上記分散助剤としては、顔料誘導体等が挙げられる。顔料誘導体としては、具体的には、銅フタロシアニン、ジケトピロロピロール、キノフタロンのスルホン酸誘導体等を挙げることができる。なお、分散助剤の含有量は、適宜選択することができる。

10

【0030】

(A)着色剤の含有割合は、輝度が高く着色力に優れる画素を形成する点から、通常、着色組成物の固形分中に5~70質量%、好ましくは5~60質量%、より好ましくは10~50質量%であり、特に20~50質量%が好ましい。ここで固形分とは、後述する溶媒以外の成分である。

また、他の着色剤を含む場合、他の着色剤の含有割合は、着色剤の合計含有量に対して50質量%以下が好ましく、30質量部以下がより好ましい。下限値は特に限定されるものではなく、0.01質量%以上であればよい。

20

【0031】

- (B) バインダー樹脂 -

本発明における(B)バインダー樹脂としては、特に限定されるものではないが、カルボキシル基、フェノール性水酸基等の酸性官能基を有する樹脂であることが好ましい。中でも、カルボキシル基を有する重合体(以下、「カルボキシル基含有重合体」とも称する。)が好ましく、例えば、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(以下、「不飽和単量体(b1)」とも称する。)と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体(以下、「不飽和単量体(b2)」とも称する。)との共重合体を挙げることができる。

【0032】

上記不飽和単量体(b1)としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、こはく酸モノ〔2-(メタ)アクリロイロキシエチル〕、-カルボキシポリプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、p-ビニル安息香酸等を挙げることができる。

30

これらの不飽和単量体(b1)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0033】

また、上記不飽和単量体(b2)としては、例えば、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドの如きN-位置換マレイミド；スチレン、-メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- -メチルスチレン、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、アセナフチレンの如き芳香族ビニル化合物；

40

【0034】

メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度2~10)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2~10)メチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(重合度2~10)モノ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ト

50

リシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシフェニル (メタ) アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド変性 (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、3 , 4 - エポキシシクロヘキシルメチル (メタ) アクリレート、3 - [(メタ) アクリロイルオキシメチル] オキセタン、3 - [(メタ) アクリロイルオキシメチル] - 3 - エチルオキセタンの如き (メタ) アクリル酸エステル ;

【 0 0 3 5 】

シクロヘキシルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエーテル、3 - (ビニルオキシメチル) - 3 - エチルオキセタンの如きビニルエーテル ;

ポリスチレン、ポリメチル (メタ) アクリレート、ポリ - n - ブチル (メタ) アクリレート、ポリシロキサンの如き重合体分子鎖の末端にモノ (メタ) アクリロイル基を有するマクロモノマー等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体 (b 2) は、単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 6 】

不飽和単量体 (b 1) と不飽和単量体 (b 2) の共重合体において、該共重合体中の不飽和単量体 (b 1) の共重合割合は、好ましくは 5 ~ 50 質量 %、更に好ましくは 10 ~ 40 質量 % である。このような範囲で不飽和単量体 (b 1) を共重合させることにより、アルカリ現像性及び保存安定性に優れた着色組成物を得ることができる。

【 0 0 3 7 】

不飽和単量体 (b 1) と不飽和単量体 (b 2) の共重合体の具体例としては、例えば、特開平 7 - 1 4 0 6 5 4 号公報、特開平 8 - 2 5 9 8 7 6 号公報、特開平 10 - 3 1 3 0 8 号公報、特開平 10 - 3 0 0 9 2 2 号公報、特開平 11 - 1 7 4 2 2 4 号公報、特開平 11 - 2 5 8 4 1 5 号公報、特開 2 0 0 0 - 5 6 1 1 8 号公報、特開 2 0 0 4 - 1 0 1 7 2 8 号公報等に掲載されている共重合体を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

また、本発明においては、例えば、特開平 5 - 1 9 4 6 7 号公報、特開平 6 - 2 3 0 2 1 2 号公報、特開平 7 - 2 0 7 2 1 1 号公報、特開平 9 - 3 2 5 4 9 4 号公報、特開平 11 - 1 4 0 1 4 4 号公報、特開 2 0 0 8 - 1 8 1 0 9 5 号公報等に掲載されているように、側鎖に (メタ) アクリロイル基等の重合性不飽和結合を有するカルボキシル基含有重合体を、バインダー樹脂として使用することもできる。

【 0 0 3 9 】

本発明におけるバインダー樹脂は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下、GPC と略す。) (溶出溶媒 : テトラヒドロフラン) で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M w) が、通常 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0、好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 である。このような態様とすることで、被膜の残膜率、パターン形状、耐熱性、電気特性、解像度がより一層高められ、また塗布時の乾燥異物の発生を高水準で抑制することができる。

【 0 0 4 0 】

また、本発明におけるバインダー樹脂の重量平均分子量 (M w) と、数平均分子量 (M n) との比 (M w / M n) は、好ましくは 1 . 0 ~ 5 . 0、より好ましくは 1 . 0 ~ 3 . 0 である。なお、ここでいう、M n は、GPC (溶出溶媒 : テトラヒドロフラン) で測定したポリスチレン換算の数平均分子量をいう。

【 0 0 4 1 】

本発明におけるバインダー樹脂は、公知の方法により製造することができるが、例えば、特開 2 0 0 3 - 2 2 2 7 1 7 号公報、特開 2 0 0 6 - 2 5 9 6 8 0 号公報、国際公開第 2 0 0 7 / 0 2 9 8 7 1 号パンフレット等に掲載されている方法により、その構造や M w、M w / M n を制御することもできる。

10

20

30

40

50

【0042】

本発明において、バインダー樹脂は単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0043】

本発明において、バインダー樹脂の含有量は、(A)着色剤100質量部に対して、通常10~1,000質量部、好ましくは20~500質量部、より好ましくは30~150質量部である。このような態様とすることで、着色力及び輝度のより一層の向上に加え、アルカリ現像性、着色組成物の保存安定性、パターン形状、色度特性を高めることができる。

【0044】

- (C) 重合性化合物 -

本発明において重合性化合物とは、2個以上の重合可能な基を有する化合物をいう。重合可能な基としては、例えば、エチレン性不飽和基、オキシラニル基、オキセタニル基、N-アルコキシメチルアミノ基等を挙げることができる。本発明において、重合性化合物としては、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、又は2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物が好ましい。

【0045】

2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の具体例としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレート、アルキレンオキサイド変性された多官能(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタン(メタ)アクリレート、水酸基を有する(メタ)アクリレートと酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0046】

ここで、脂肪族ポリヒドロキシ化合物としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの如き2価の脂肪族ポリヒドロキシ化合物；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールの如き3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物を挙げることができる。上記水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセロールジメタクリレート等を挙げることができる。上記多官能イソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等を挙げることができる。酸無水物としては、例えば、無水こはく酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸の如き二塩基酸の無水物、無水ピロメリット酸、ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の如き四塩基酸二無水物を挙げることができる。

【0047】

また、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、特開平11-44955号公報の段落〔0015〕~〔0018〕に記載されている化合物を挙げることができる。上記アルキレンオキサイド変性された多官能(メタ)アクリレートとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたイソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサ

10

20

30

40

50

ドから選ばれる少なくとも1種により変性されたペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドから選ばれる少なくとも1種により変性されたジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を挙げるができる。

【0048】

また、2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、例えば、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造、ウレア構造を有する化合物等を挙げるができる。なお、メラミン構造、ベンゾグアナミン構造とは、1以上のトリアジン環又はフェニル置換トリアジン環を基本骨格として有する化学構造をいい、メラミン、ベンゾグアナミン又はそれらの縮合物をも含む概念である。2個以上のN-アルコキシメチルアミノ基を有する化合物の具体例としては、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサ(アルコキシメチル)メラミン、N, N, N', N'-テトラ(アルコキシメチル)ベンゾグアナミン、N, N, N', N'-テトラ(アルコキシメチル)グリコールウリル等を挙げるができる。

10

【0049】

これらの重合性化合物のうち、3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性された多官能(メタ)アクリレート、多官能ウレタン(メタ)アクリレート、カルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレート、N, N, N', N', N'', N''-ヘキサ(アルコキシメチル)メラミン、N, N, N', N'-テトラ(アルコキシメチル)ベンゾグアナミンが好ましい。3価以上の脂肪族ポリヒドロキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られる多官能(メタ)アクリレートの中では、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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ヘキサアクリレートが、カルボキシル基を有する多官能(メタ)アクリレートの中では、ペンタエリスリトールトリアクリレートと無水こはく酸を反応させて得られる化合物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートと無水こはく酸を反応させて得られる化合物が、着色層の強度が高く、着色層の表面平滑性に優れ、かつ未露光部の基板上及び遮光層上に地汚れ、膜残り等を発生し難い点で特に好ましい。

20

本発明において、(C)重合性化合物は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

30

【0050】

本発明における(C)重合性化合物の含有量は、(A)着色剤100質量部に対して、10~1,000質量部が好ましく、20~500質量部がより好ましく、30~150質量部が好ましい。このような態様とすることで、硬化性、アルカリ現像性がより高められ、着色力及び輝度のより一層の向上に加え、未露光部の基板上あるいは遮光層上に地汚れ、膜残り等の発生を高水準で抑制することができる。

【0051】

- (D)光重合開始剤 -

本発明の着色組成物には、光重合開始剤を含有せしめることができる。これにより、着色組成物に感放射線性を付与することができる。本発明に用いる光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の露光により、上記重合性化合物の重合を開始しうる活性種を発生する化合物である。

40

【0052】

このような光重合開始剤としては、例えば、チオキサントン化合物、アセトフェノン化合物、ピイミダゾール化合物、トリアジン化合物、O-アシルオキシム化合物、オニウム塩化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾフェノン化合物、-ジケトン化合物、多核キノン化合物、ジアゾ化合物、イミドスルホナート化合物等を挙げるができる。

【0053】

本発明において、光重合開始剤は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。光重合開始剤としては、チオキサントン化合物、アセトフェノン化合物、ピイミダゾ

50

ール化合物、トリアジン化合物、O-アシルオキシム化合物の群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0054】

本発明における好ましい光重合開始剤のうち、チオキサントン化合物の具体例としては、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等を挙げることができる。

【0055】

また、上記アセトフェノン化合物の具体例としては、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-(4-メチルベンジル)-2-(ジメチルアミノ)-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン等を挙げることができる。

10

【0056】

また、上記ビイミダゾール化合物の具体例としては、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール等を挙げることができる。

20

【0057】

なお、光重合開始剤としてビイミダゾール化合物を用いる場合、水素供与体を併用することが、感度を改良することができる点で好ましい。ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビイミダゾール化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味する。水素供与体としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール等のメルカプタン水素供与体、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のアミン水素供与体を挙げることができる。本発明において、水素供与体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、1種以上のメルカプタン水素供与体と1種以上のアミン水素供与体とを組み合わせ使用することが、さらに感度を改良することができる点で好ましい。

30

【0058】

また、上記トリアジン化合物の具体例としては、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3,4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシステリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル基を有するトリアジン化合物を挙げることができる。

40

【0059】

また、O-アシルオキシム化合物の具体例としては、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-,2-(O-ベンゾイルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)、エタノン、1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(2,

50

2 - ジメチル - 1 , 3 - ジオキサニル) メトキシベンゾイル } - 9 H - カルバゾール - 3 - イル } - , 1 - (O - アセチルオキシム) 等を挙げることができる。O - アシルオキシム化合物の市販品としては、NCI - 831、NCI - 930 (以上、株式会社 ADEKA 社製)、DFI - 020、DFI - 091 (以上、ダイソーケミックス株式会社製) 等を使用することもできる。

【0060】

本発明において、アセトフェノン化合物等のビミダゾール化合物以外の光重合開始剤を用いる場合には、増感剤を併用することもできる。このような増感剤としては、例えば、4 , 4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4 , 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4 - ジエチルアミノアセトフェノン、4 - ジメチルアミノプロピオフェノン、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 2 - エチルヘキシル、2 , 5 - ビス (4 - ジエチルアミノベンザル) シクロヘキサノン、7 - ジエチルアミノ - 3 - (4 - ジエチルアミノベンゾイル) クマリン、4 - (ジエチルアミノ) カルコン等を挙げることができる。

10

【0061】

本発明において、(D) 光重合開始剤の含有量は、(C) 重合性化合物 100 質量部に対して、0 . 01 ~ 120 質量部が好ましく、1 ~ 100 質量部がより好ましく、3 ~ 40 が更に好ましい。このような態様とすることで、硬化性、被膜特性がより高められ、着色力、輝度をより一層向上させることができる。

20

【0062】

- (E) 溶媒 -

本発明の着色組成物は、上記 (A) ~ (C) 成分、及び任意的に加えられる他の成分を含有するものであるが、通常、溶媒を配合して液状組成物として調製される。

(E) 溶媒としては、着色組成物を構成する (A) ~ (C) 成分や他の成分を分散又は溶解し、かつこれらの成分と反応せず、適度の揮発性を有するものである限り、適宜に選択して使用することができる。

30

【0063】

このような溶媒のうち、例えば、

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、エチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、エチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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 - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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メチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - 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、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の (ポリ) アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

40

【0064】

乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソプロパノール、イソブタノール、t - ブタノール、オクタノール、2 - エチルヘキサノール、シクロヘキサノール等の (シクロ) アルキルアルコール類；

ジアセトンアルコール等のケトアルコール類；

【0065】

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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メチルエーテルアセテート、ジエチ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メチルエーテルアセテ

50

ート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジ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-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；

【0066】

プロピレングリコールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサンジオールジアセテート等のジアセテート類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート等のアルコキシカルボン酸エステル類；

酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ギ酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシブタン酸エチル等の他のエステル類；

トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；

N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド又はラクタム類等を挙げることができる。

【0067】

これらの溶媒のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類、乳酸アルキルエステル類、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、他のエーテル類、ケトン類、ジアセテート類、アルコキシカルボン酸エステル類、他のエステル類が好ましく、特に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エチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,6-ヘキサンジオールジアセテート、乳酸エチル、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、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、ギ酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸エチル等が好ましい。

【0068】

本発明において、溶媒は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0069】

(E)溶媒の含有量は、特に限定されるものではないが、着色組成物の溶媒を除いた各成分の合計濃度が、5~50質量%となる量が好ましく、10~40質量%となる量がより好ましい。このような態様とすることにより、分散性、安定性の良好な着色剤分散液、並びに塗布性、安定性の良好な着色組成物を得ることができる。

【0070】

- 添加剤 -

本発明の着色組成物は、必要に応じて、種々の添加剤を含有することもできる。

添加剤としては、例えば、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリ(フロオロアルキルアクリレート)類等の高分子化合物；フッ素系界面活性剤、シリコン

10

20

30

40

50

系界面活性剤等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、N－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；２，２－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、３，９－ビス〔２－〔３－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）－プロピオニルオキシ〕－１，１－ジメチルエチル〕－２，４，８，１０－テトラオキサ－スピロ〔５．５〕ウンデカン、チオジエチレンビス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等の酸化防止剤；２－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン類等の紫外線吸収剤；ポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤；マロン酸、アジピン酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、メサコン酸、２－アミノエタノール、３－アミノ－１－プロパノール、５－アミノ－１－ペンタノール、３－アミノ－１，２－プロパンジオール、２－アミノ－１，３－プロパンジオール、４－アミノ－１，２－ブタンジオール等の残渣改善剤；こはく酸モノ〔２－（メタ）アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔２－（メタ）アクリロイロキシエチル〕、－カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等の現像性改善剤等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【００７１】

本発明の着色組成物は、適宜の方法により調製することができ、その調製方法としては、例えば、（Ａ）～（Ｃ）成分を、（Ｅ）溶媒や任意的に加えられる他の成分と共に、混合することにより調製することができる。中でも、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４を含む（Ａ）着色剤を（Ｅ）溶媒中、分散剤の存在下で、場合により（Ｂ）バインダー樹脂の一部と共に、例えばビーズミル、ロールミル等を用いて、粉碎しつつ混合・分散して顔料分散液とし、次いで、この顔料分散液に、（Ｃ）重合性化合物と、必要に応じて（Ｂ）バインダー樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、更に追加の（Ｅ）溶媒や他の成分を添加し、混合することにより調製する方法が好ましい。

【００７２】

着色硬化膜及びその製造方法

本発明の着色硬化膜は、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１４と、緑色着色剤及び赤色着色剤から選ばれる少なくとも１つの着色剤とを含むものであり、本発明の着色組成物を用いて形成することができる。本発明の着色硬化膜としては、例えば、カラーフィルタに用いられる緑色画素、赤色画素がある。

【００７３】

例えば、緑色硬化膜は、下記条件（１）～（４）を満たすことが好ましい。これにより、青色及び赤色の光を効率よく遮光し、緑色の光を効率よく透過することができるため、色分離性の良好な緑色硬化膜とすることができる。

（１）波長４８０ｎｍにおける透過率が１０％以下である。

（２）波長４９５ｎｍにおける透過率が５０％以下である。

（３）波長５３０ｎｍにおける透過率が９０％以上である。

（４）波長５９５ｎｍにおける透過率が５０％以下である。

【００７４】

以下、カラーフィルタに用いられる着色硬化膜及びその形成方法について説明する。

カラーフィルタを構成する着色硬化膜を形成する方法としては、第一に次の方法が挙げられる。まず、基板の表面上に、必要に応じて、画素を形成する部分を区画するように遮

光層（ブラックマトリックス）を形成する。次いで、この基板の上に、例えば、緑色の本発明の感放射線性着色組成物の液状組成物を塗布したのち、プレベークを行って溶媒を蒸発させ、塗膜を形成する。次いで、この塗膜にフォトマスクを介して露光したのち、アルカリ現像液を用いて現像して、塗膜の未露光部を溶解除去する。その後、ポストベークすることにより、緑色の画素パターン（着色硬化膜）が所定の配列で配置された画素アレイを形成する。

【0075】

次いで、赤色又は青色の各感放射線性着色組成物を用い、上記と同様にして、各感放射線性着色組成物の塗布、プレベーク、露光、現像及びポストベークを行って、赤色の画素アレイ及び青色の画素アレイを同一基板の上に順次形成する。これにより、赤色、緑色及び青色の三原色の画素アレイが基板の上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本発明においては、緑色の画素アレイ及び赤色の画素アレイのうちの1以上が本発明の着色組成物により形成されたものであればよく、また各色の画素を形成する順序は、上記のものに限定されない。

10

【0076】

また、ブラックマトリックスは、スパッタや蒸着により成膜したクロム等の金属薄膜を、フォトリソグラフィ法を利用して所望のパターンとすることにより形成することができるが、黒色の顔料が分散された感放射線性着色組成物を用いて、上記画素の形成の場合と同様にして形成することもできる。

【0077】

着色硬化膜を形成する際に使用される基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。

20

また、これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。

【0078】

感放射線性着色組成物を基板に塗布する際には、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピンコート法）、スリットダイ塗布法（スリット塗布法）、バー塗布法等の適宜の塗布法を採用することができるが、特に、スピンコート法、スリットダイ塗布法を採用することが好ましい。

30

【0079】

プレベークは、通常、減圧乾燥と加熱乾燥を組み合わせで行われる。減圧乾燥は、通常50～200 Paに到達するまで行う。また、加熱乾燥の条件は、通常70～110℃で1～10分程度である。

【0080】

塗布厚さは、乾燥後の膜厚として、通常、0.6～8 μm、好ましくは1.2～5 μmである。

【0081】

画素及びブラックマトリックスから選ばれる少なくとも1種を形成する際に使用される放射線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯等のランプ光源やアルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、XeClエキシマーレーザー、窒素レーザー等のレーザー光源等を挙げることができる。露光光源として、紫外線LEDを使用することもできる。波長は、190～450 nmの範囲にある放射線が好ましい。

40

【0082】

放射線の露光量は、一般的には10～10,000 J/m²が好ましい。

また、上記アルカリ現像液としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、1,8-ジアザピシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザピシ

50

クロ - [4 . 3 . 0] - 5 - ノネン等の水溶液が好ましい。

【 0 0 8 3 】

アルカリ現像液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。

現像処理法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。現像条件は、常温で5～300秒が好ましい。

【 0 0 8 4 】

ポストバークの条件は、通常180～280 で10～60分程度である。

このようにして形成された画素の膜厚は、通常0.5～5 μm、好ましくは1.0～3 μmである。

【 0 0 8 5 】

また、カラーフィルタを構成する着色硬化膜を形成する第二の方法として、特開平7-318723号公報、特開2000-310706号公報等が開示されている、インクジェット方式により各色の画素を得る方法を採用することができる。この方法においては、まず、基板の表面上に、遮光機能も兼ねた隔壁を形成する。次いで、形成された隔壁内に、例えば、緑色の本発明の熱硬化性着色組成物の液状組成物を、インクジェット装置により吐出したのち、プレバークを行って溶媒を蒸発させる。次いで、この塗膜を必要に応じて露光したのち、ポストバークすることにより硬化させ、緑色の画素パターンを形成する。

【 0 0 8 6 】

次いで、赤色又は青色の各熱硬化性着色組成物を用い、上記と同様にして、赤色の画素パターン及び青色の画素パターンを同一基板上に順次形成する。これにより、赤色、緑色及び青色の三原色の画素パターンが基板上に配置されたカラーフィルタが得られる。但し、本発明においては、緑色の画素パターン及び赤色の画素パターンのうちの1以上が本発明の着色組成物により形成されたものであればよく、また各色の画素を形成する順序は、上記のものに限定されない。

【 0 0 8 7 】

なお、隔壁は、遮光機能のみならず、区画内に吐出された各色の熱硬化性着色組成物が混色しないための機能も果たしているため、上記した第一の方法で使用されるブラックマトリクスに比べ、膜厚が厚い。したがって、隔壁は、通常、黒色感放射線性組成物を用いて形成される。

着色硬化膜を形成する際に使用される基板や放射線の光源、また、プレバークやポストバークの方法や条件は、上記した第一の方法と同様である。このようにして、インクジェット方式により形成された画素の膜厚は、隔壁の高さと同程度である。

【 0 0 8 8 】

このようにして得られた画素パターン上に、必要に応じて保護膜を形成した後、透明導電膜をスパッタリングにより形成する。透明導電膜を形成した後、更にスペーサーを形成してカラーフィルタとすることもできる。スペーサーは、通常、感放射線性組成物を用いて形成されるが、遮光性を有するスペーサー（ブラックスペーサー）とすることもできる。この場合、黒色の着色剤が分散された着色感放射線性組成物が用いられる。

【 0 0 8 9 】

このようにして形成された本発明の着色硬化膜を有するカラーフィルタは、輝度、コントラスト及び着色力が極めて高く、色分離性にも優れるため、カラー液晶表示素子、カラー撮像管素子、カラーセンサー、有機EL表示素子、電子ペーパー等に極めて有用である。

【 0 0 9 0 】

表示素子

本発明の表示素子は、本発明の着色硬化膜を具備するものである。表示素子としては、カラー液晶表示素子、有機EL表示素子、電子ペーパー等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

本発明の着色硬化膜を具備するカラー液晶表示素子は、透過型でも反射型でもよく、適宜の構造を採ることができる。例えば、カラーフィルタを、薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板とは別の基板上に形成して、駆動用基板とカラーフィルタを形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造を採ることができ、さらに薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板の表面上にカラーフィルタを形成した基板と、ITO（錫をドーブした酸化インジウム）電極を形成した基板とが、液晶層を介して対向した構造を採ることもできる。後者の構造は、開口率を格段に向上させることができ、明るく高精細な液晶表示素子が得られるという利点を有する。なお、後者の構造を採用する場合、ブラックマトリックスやブラックスペーサーは、カラーフィルタを形成した基板側、並びにITO電極を形成した基板側のどちらに形成されていても良い。

10

【0091】

本発明の着色硬化膜を具備するカラー液晶表示素子は、冷陰極蛍光管（CCFL：Cold Cathode Fluorescent Lamp）の他、白色LEDを光源とするバックライトユニットを具備することができる。白色LEDとしては、例えば、赤色LEDと緑色LEDと青色LEDを組み合わせて混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと赤色LEDと緑色蛍光体を組み合わせて混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと赤色発光蛍光体と緑色発光蛍光体を組み合わせて混色により白色光を得る白色LED、青色LEDとYAG系蛍光体の混色により白色光を得る白色LED、青色LEDと橙色発光蛍光体と緑色発光蛍光体を組み合わせて混色により白色光を得る白色LED、紫外線LEDと赤色発光蛍光体と緑色発光蛍光体と青色発光蛍光体を組み合わせて混色により白色光を得る白色LED等を挙げることができる。

20

【0092】

本発明の着色硬化膜を具備するカラー液晶表示素子には、TN（Twisted Nematic）型、STN（Super Twisted Nematic）型、IPS（In-Plane Switching）型、VA（Vertical Alignment）型、OCB（Optically Compensated Birefringence）型等の適宜の液晶モードが適用できる。

【0093】

また、本発明の着色硬化膜を具備する有機EL表示素子は、適宜の構造を採ることが可能であり、例えば、特開平11-307242号公報に開示されている構造を挙げることができる。

30

また、本発明の着色硬化膜を具備する電子ペーパーは、適宜の構造を採ることが可能であり、例えば、特開2007-41169号公報に開示されている構造を挙げることができる。

【0094】

固体撮像素子

本発明の固体撮像素子は、本発明の着色硬化膜を具備するものである。本発明の着色硬化膜としては、例えば、固体撮像素子に用いられる緑色画素、赤色画素がある。また、本発明の固体撮像素子は適宜の構造を採ることができる。例えば、1つの実施の形態として、本発明の着色組成物を用いて、CMOS基板などの半導体基板上に、前述と同様の操作により着色画素（着色硬化膜）を形成することにより、特に色分離性に優れた固体撮像素子を作製することができる。

40

【実施例】

【0095】

以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。

【0096】

<バインダー樹脂の合成>

合成例1

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテ

50

ート100質量部を仕込んで窒素置換した。80 に加熱して、同温度で、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質量部、メタクリル酸20質量部、スチレン10質量部、ベンジルメタクリレート5質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート23質量部、N-フェニルマレイミド12質量部、こはく酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)15質量部及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)6質量部の混合溶液を1時間かけて滴下し、この温度を保持して2時間重合した。その後、反応溶液の温度を100 に昇温させ、さらに1時間重合することにより、バインダー樹脂溶液(固形分濃度33質量%)を得た。得られたバインダー樹脂は、Mwが12,200、Mnが6,500であった。このバインダー樹脂溶液を「バインダー樹脂溶液(B-1)」とする。

10

【0097】

合成例2

冷却管と攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3質量部および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質量部を仕込み、引き続きN-フェニルマレイミド12質量部、スチレン10質量部、メタクリル酸20質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15質量部、2-エチルヘキシルメタクリレート29質量部、ベンジルメタクリレート14質量部及びペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(堺化学工業(株)製)5質量部を仕込んで、窒素置換した。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を80 に上昇させ、この温度を3時間保持して重合した。その後、反応溶液の温度を100 に昇温させ、さらに1時間重合した。

20

室温まで冷却した後、固形分濃度が34質量%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することにより、バインダー樹脂溶液(固形分濃度34質量%)を得た。得られたバインダー樹脂は、Mwが9,700、Mnが5,700であった。このバインダー樹脂溶液を「バインダー樹脂溶液(B-2)」とする。

【0098】

<分散剤の合成>

合成例3

国際公開第2012/001945号パンフレットの実施例1に従って、Mwが12,720、Mw/Mnが1.46、組成比が2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート-[n-ブチルメタクリレート/メチルメタクリレート/メタクリル酸]=22-[50/23/5]質量%の共重合体を含む、固形分濃度40質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を合成した。これを「分散剤溶液(1)」とする。

30

【0099】

<着色剤分散液の調製>

調製例1

着色剤としてC.I.ピグメントイエロー14とC.I.ピグメントグリーン58との10/90(質量比)混合物15質量部、分散剤としてBYK-LPN21116(ビツクケミー社製)10質量部(固形分濃度=40質量%)、バインダー樹脂としてバインダー樹脂溶液(B-1)13質量部(固形分濃度33質量%)、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート62質量部を用いて、ビーズミルにより12時間混合・分散して、着色剤分散液(A-1)を調製した。

40

【0100】

調製例2~10

調製例1において、各成分の種類及び量を表1に示すように変更した以外は調製例1と同様にして、着色剤分散液(A-2)~(A-10)を調製した。

【0101】

<着色組成物の調製及び評価>

実施例1

着色剤分散液(A-1)46.7質量部、バインダー樹脂としてバインダー樹脂溶液(

50

B - 1) を 10.7 質量部、重合性化合物として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（日本化薬社製、商品名 K A Y A R A D D P H A）5.1 質量部、光重合開始剤として 2 - ベンジルー 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタン - 1 - オン（チバ・スペシャルティー・ケミカルズ社製、商品名 イルガキュア 369）1.0 質量部、フッ素系界面活性剤としてメガファック F - 554（DIC 株式会社製）を 0.05 質量部および溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 36.45 質量部を混合して、着色組成物（S - 1）を調製した。

【0102】

固定色度での膜厚評価

着色組成物（S - 1）を、ガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布した後、80 のホットプレートで 10 分間プレベークを行って塗膜を形成した。スピンコーターの回転数を変えて同様の操作を行い、膜厚の異なる 3 枚の塗膜を形成した。

次いで、これらの基板を室温に冷却したのち、高圧水銀ランプを用い、フォトマスクを介さずに、各塗膜に 365 nm、405 nm 及び 436 nm の各波長を含む放射線を 2,000 J/m² の露光量で露光した。その後、これらの基板に対して、23 の 0.04 質量% 水酸化カリウム水溶液からなる現像液を現像圧 1 kgf/cm²（ノズル径 1 mm）で吐出することにより、90 秒間シャワー現像を行った。その後、この基板を超純水で洗浄し、風乾した後、更に 230 のクリーンオープン内で 30 分間ポストベークを行うことにより、評価用硬化膜を形成した。

得られた 3 枚の硬化膜について、カラーアナライザー（大塚電子（株）製 MCPD 2000）を用い、C 光源、2 度視野にて、CIE 表色系における色度座標値（x, y）及び刺激値（Y）を測定した。また、得られた硬化膜の膜厚を、KLA - Tencor 製アルファステップ IQ を用いて測定した。測定結果より、色度座標値 y = 0.590 での色度座標値 x、刺激値（Y）及び膜厚（μm）を求めた。評価結果を表 1 に示す。膜厚が薄いほど着色剤の着色力が高いことを示す。また当該緑色硬化膜は優れた色度特性を示し、鮮やかな緑色を呈した。

【0103】

保存安定性評価

5 で 3 日間静置した着色組成物（S - 1）を、表面にナトリウムイオンの溶出を防止する SiO₂ 膜が形成された 10 cm × 10 cm のソーダガラス基板上に、スピンコーターを用いて塗布したのち、90 のホットプレートで 4 分間プレベークを行って、プレベーク後の膜厚が 2.5 μm となる塗膜を形成した。得られた基板を光学顕微鏡で観察し、塗膜上に異物の発生が観察されなければ「○」、塗膜上の異物の発生数が 1 個以上 10 個以下であれば「△」、塗膜上の異物の発生数が 11 個以上観察されれば「×」とした。評価結果を表 1 に示す。なお、異物が少ないほど、着色組成物の保存安定性に優れることを意味する。

【0104】

実施例 2 ~ 5 及び比較例 1 ~ 5

実施例 1 において、着色剤分散液（A - 1）に代えて着色剤分散液（A - 2）~（A - 10）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、着色組成物（S - 2）~（S - 10）を調製した。次いで、着色組成物（S - 1）に代えて、着色組成物（S - 2）~（S - 10）を用いた以外は実施例 1 と同様にして評価を行った。その結果、実施例 2 ~ 4 の緑色硬化膜及び比較例 1 ~ 4 の緑色硬化膜はいずれも優れた色度特性を示し、鮮やかな緑色を呈した。

また、実施例 5 の赤色硬化膜及び比較例 5 の赤色硬化膜はいずれも優れた色度特性を示し、鮮やかな赤色を呈した。なお実施例 5 及び比較例 5 においては、色度座標値 x = 0.660 での色度座標値 y、刺激値（Y）及び膜厚（μm）を求めた。評価結果を表 1 に示す。

【0105】

【 表 1 】

	着色組成物	着色剤分散液	着色剤		分散剤		バンダー樹脂		溶媒		膜厚 (μm)	保存安定性
			種類	量	種類	量	種類	量	種類	量		
実施例1	S-1	A-1	Y14/G58=10/90	15	LPN21116	10	B-1	13	PGMEA	62	2.0	○
実施例2	S-2	A-2	Y14/G58=10/90	15	LPN6919	6.7	B-1	13	PGMEA	65.3	2.0	○
実施例3	S-3	A-3	Y14/G58=10/90	15	LPN21116/S76500	5/4	B-1	13	PGMEA	63	2.0	△
実施例4	S-4	A-4	Y14/G58=10/90	15	S76500	8	B-1	13	PGMEA	64	2.0	x
実施例5	S-5	A-5	Y14/R254/R177=30/35/35	15	LPN21116	10	B-1	13	PGMEA	62	3.2	○
比較例1	S-6	A-6	Y150/G58=40/60	15	LPN21116	10	B-1	13	PGMEA	62	2.6	○
比較例2	S-7	A-7	Y150/G58=40/60	15	LPN21116/S76500	5/4	B-1	13	PGMEA	63	2.6	△
比較例3	S-8	A-8	Y150/G58=40/60	15	S76500	8	B-1	13	PGMEA	64	2.6	x
比較例4	S-9	A-9	Y139/G58=60/40	15	LPN21116	10	B-1	13	PGMEA	62	2.2	○
比較例5	S-10	A-10	Y150/R254/R177=30/35/35	15	LPN21116	10	B-1	13	PGMEA	62	3.4	○

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

表 1 において、各成分は以下の通りである。

- ・ Y 1 4 : C . I . ピグメントイエロー 1 4
- ・ Y 1 3 9 : C . I . ピグメントイエロー 1 3 9
- ・ Y 1 5 0 : C . I . ピグメントイエロー 1 5 0
- ・ G 5 8 : C . I . ピグメントグリーン 5 8
- ・ R 1 7 7 : C . I . ピグメントレッド 1 7 7
- ・ R 2 5 4 : C . I . ピグメントレッド 2 5 4
- ・ L P N 2 1 1 1 6 : B Y K - L P N 2 1 1 1 6 ((メタ) アクリル系分散剤、ビッケミー (B Y K) 社製、不揮発成分 4 0 質量%、固形分 1 g 当たりのアミン価 7 2 . 5 m g K O H)
- ・ L P N 6 9 1 9 : B Y K - L P N 6 9 1 9 ((メタ) アクリル系分散剤、ビッケミー (B Y K) 社製、不揮発成分 6 0 質量%、固形分 1 g 当たりのアミン価 1 2 0 . 0 m g K O H)
- ・ S 7 6 5 0 0 : ソルスパス 7 6 5 0 0 (ウレタン系分散剤、ルーブリゾール社製、不揮発成分 5 0 質量%、固形分 1 g 当たりのアミン価 3 0 . 0 m g K O H)
- ・ P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

10

20

30

40

【 0 1 0 7 】

なお、表 1 中の実施例 3 及び比較例 2 において、分散剤の量「 5 / 4 」とは、L P N 2 1 1 1 6 (ビッケミー (B Y K) 社製) の配合量が 5 質量部であり、S 7 6 5 0 0 (ソルスパス 7 6 5 0 0 、ルーブリゾール社製) の配合量が 4 質量部であることを示す。

【 0 1 0 8 】

< 下地膜形成用組成物の調製 >

調製例 1 0 0

フラスコ内を窒素置換した後、2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリルを 0 . 6 質量部溶解したメチル - 3 - メトキシプロピオネート溶液を 2 0 0 質量部仕込んだ。引き続き t e r t - ブチルメタクリレート を 3 7 . 5 質量部、グリシジルメタクリレート 6 2 . 5 質量部を仕込んだ後、攪拌し、7 0 にて 6 時間加熱した。冷却後、重合体を含有する樹脂溶液を得た。

次に、この樹脂溶液を 3 3 . 3 質量部 (重合体を 1 0 質量部含有) 、メチル - 3 - メトキシプロピオネートを 3 1 . 9 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルを 3 . 4 質量部で希釈したのち、トリメリット酸を 0 . 3 質量部、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランを 0 . 5 質量部、商品名「 F C - 4 4 3 2 」 (住友スリーエム (株) 製) 0 . 0 0 5 質量部を溶解し、下地膜形成用組成物を調製した。

【 0 1 0 9 】

< 着色剤分散液の調製 >

調製例 1 0 1

着色剤として C . I . ピグメントグリーン 5 8 を 8 . 4 質量部、C . I . ピグメントイエロー 1 4 を 3 . 6 質量部、分散剤として分散剤溶液 (1) 7 . 5 質量部 (固形分濃度 = 4 0 質量%) 、分散助剤としてキノフタロン系顔料誘導体を 0 . 6 質量部、バインダー樹脂としてバインダー樹脂溶液 (B - 2) 1 0 . 6 質量部 (固形分濃度 = 3 4 質量%) 、及び溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて、ビーズミルにより 1 2 時間混合・分散して、固形分濃度が 1 9 . 2 質量% の着色剤分散液 (A - 1 0 1) を調製した。

【 0 1 1 0 】

調製例 1 0 2 ~ 1 0 5

調製例 1 0 1 において、各成分の種類及び量を表 2 に示すように変更した以外は調製例 1 0 1 と同様にして、着色剤分散液 (A - 1 0 2) ~ (A - 1 0 5) を調製した。

【 0 1 1 1 】

【表 2】

		調製例 101	調製例 102	調製例 103	調製例 104	調製例 105
着色剤分散液		A-101	A-102	A-103	A-104	A-105
着色剤	G58	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
	Y14	3.6	2.4	0	0	0
	Y185	0	1.2	3.6	0	1.2
	Y139	0	0	0	3.6	2.4
分散助剤	α	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
分散剤	分散剤溶液(1)	3	3	3	3	3
バインダー樹脂	バインダー樹脂溶液(B-2)	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6

10

【0112】

表 2 において、各成分は以下の通りである。

- ・ Y 1 8 5 : C . I . ピグメントイエロー 1 8 5
- ・ 分散助剤 : キノフタロン系顔料誘導体
- ・ 分散剤溶液 (1) : 合成例 3 で調製した (メタ) アクリル系分散剤溶液。固形分 1 g 当たりのアミン価 7 8 m g K O H 。

【0113】

20

実施例 1 0 1

着色剤分散液 (A - 1 0 1) 6 7 . 5 質量部、バインダー樹脂としてバインダー樹脂溶液 (B - 2) 2 . 5 4 質量部 (固形分濃度 = 3 4 質量 %)、(C) 重合性化合物としてカヤラッド D P E A - 1 2 (日本化薬株式会社製、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート) 3 . 2 9 質量部、光重合開始剤として 1 , 2 - オクタンジオン , 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム) (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、I r g a c u r e O X E 0 1) 0 . 8 8 質量部、フッ素系界面活性剤としてメガファック F - 5 5 4 (D I C 株式会社製) の 1 質量 % プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 0 . 4 0 質量部、及び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混合して、固形分濃度 1 8 質量 %、顔料濃度 4 5 質量 % の着色組成物 (S - 1 0 1) を得た。

30

【0114】

透過率の評価

ガラス基板上に、着色組成物 (S - 1 0 1) をスピンコート法にて塗布した後、1 0 0 で 1 8 0 秒間加熱し、塗膜を形成した。続いて、基板上の塗膜を全面露光 (波長 3 6 5 n m にて 1 , 0 0 0 m J / c m ² の露光量) した。次いで、塗膜を、0 . 0 5 質量 % テトラメチルアンモニウムハイドロオキไซด์を含有する水溶液に 1 5 秒間接触させた後、塗膜を水洗した。その後、2 0 0 のホットプレートにて 3 0 0 秒間加熱することにより、膜厚 0 . 8 μ m の緑色硬化膜を有するガラスウェハーを得た。

分光光度計 (日本分光 (株) 製、V - 7 3 0 0) を用いて、上記緑色硬化膜を有するガラスウェハーの透過率 (% T) を測定し、以下の測定点における透過率を求めた。結果を表 3 に示す。但し、表 3 の透過率は、ガラス基板対比での値であり、膜厚は触針式段差計 (ヤマト科学 (株) 製、アルファステップ I Q) にて測定した値である。

40

【0115】

評価方法

測定点 1 : 波長 4 8 0 n m での透過率。当該透過率が 1 0 % 以下であれば紫色 ~ 青色の光を効率よく遮光することができる。

測定点 2 : 波長 4 9 5 n m での透過率。当該透過率が 5 0 % 以下であれば青色の光を効率よく遮光することができる。

測定点 3 : 波長 5 3 0 n m での透過率。当該透過率が 9 0 % 以上であれば緑色の光を効

50

率よく透過することができる。

測定点4：波長595nmでの透過率。当該透過率が50%以下であれば赤色の光を効率よく遮光することができる。

【0116】

なお、測定点1～4での評価基準を全て満たす緑色硬化膜であれば、青色及び赤色の光を効率よく遮光し、緑色の光を効率よく透過することができるため、色分離性の良好な固体撮像素子用の緑色硬化膜であると言える。

【0117】

パターン形状及び残渣の評価

シリコンウェハー上に、着色組成物(S-101)をスピンコート法にて塗布した後、100で180秒間加熱し、塗膜を形成した。マスクを介して縮小投影露光((株)ニコン製、NSR-2005i10D、波長365nmにて1,000mJ/cm²の露光量)にて露光した。次いで、塗膜を、0.3質量%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドを含有する水溶液にて30秒間接触させて現像した。次いで、現像後の塗膜を有するシリコンウェハーを200のホットプレートにて300秒間加熱することにより、一辺1.4μmの正方形の着色硬化膜を有するシリコンウェハーを得た。

このシリコンウェハーを電子顕微鏡で観察することにより、着色組成物(S-101)の解像性を評価した。評価基準は以下の通りであり、結果を表3に示す。

【0118】

評価基準

：パターンの断面形状が矩形であり、且つパターン間に残渣が認められない。

：パターンの断面形状が矩形でないか、又はパターン間に残渣が認められる。

×：パターンの断面形状が矩形でなく、且つパターン間に残渣が認められる。

【0119】

なお、評価結果が「」又は「」であれば、色分離性に優れる固体撮像素子用の着色硬化膜であると言える。

【0120】

実施例102及び比較例101～103

実施例101において、着色剤分散液の種類を表3に示すように変更した以外は実施例101と同様にして、着色組成物(S-102)～(S-105)を得た。

次いで、着色組成物(S-101)に代えて、着色組成物(S-102)～(S-105)を用いた以外は実施例101と同様にして評価を行った。評価結果を表3に示す。

【0121】

【表3】

		実施例 101	実施例 102	比較例 101	比較例 102	比較例 103
着色組成物		S-101	S-102	S-103	S-104	S-105
着色剤分散液	A-101	67.5				
	A-102		67.5			
	A-103			67.5		
	A-104				67.5	
	A-105					67.5
透過率(%T)	波長480nm	8	8	9	17	14
	波長495nm	45	49	64	21	30
	波長530nm	94	93	95	85	87
	波長595nm	47	48	48	49	49
パターン形状及び残渣		○	○	○	○	△

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
	C 0 9 B 67/20	L
	C 0 9 B 67/20	K

(72)発明者 松村 武
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

(72)発明者 高見 朋宏
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

(72)発明者 柳 政完
 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AC36 AC63 AD02 AD06 AM13P AM22P AM23P AM25P AM32P AM39P
 AM92P AM95P AN39P AN94P BA16P BA32P BA35P CA17 CB05 CC01
 CC13 CD01P
 2H148 BE02 BE13 BE18 BE23 BF11 BF16 BG02 BG06 BG08 BG11
 BH03 BH06 BH07 BH17
 2H191 FA02Y FB04 FB21 FC10