

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4855299号  
(P4855299)

(45) 発行日 平成24年1月18日(2012.1.18)

(24) 登録日 平成23年11月4日(2011.11.4)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>505</b>
<b>G03F</b>	<b>7/038</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G03F</b>	<b>7/038</b>	<b>501</b>
<b>G02B</b>	<b>5/20</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G02B</b>	<b>5/20</b>	<b>101</b>
<b>G02F</b>	<b>1/1335</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>G02F</b>	<b>1/1335</b>	<b>505</b>

請求項の数 8 (全 62 頁)

(21) 出願番号	特願2007-47540 (P2007-47540)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成19年2月27日(2007.2.27)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2008-209765 (P2008-209765A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成20年9月11日(2008.9.11)	(74) 代理人	100079049
審査請求日	平成21年9月7日(2009.9.7)		弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 勝一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	高桑 英希
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色感光性組成物、カラーフィルター及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

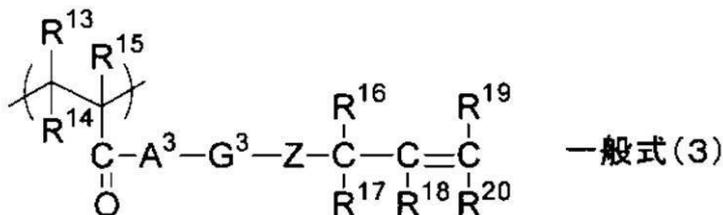
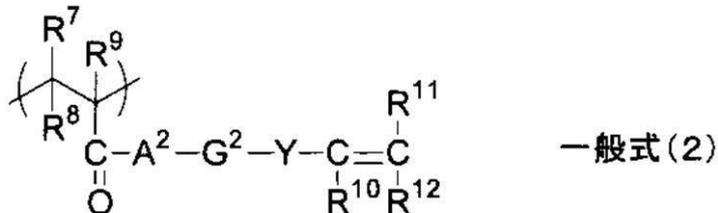
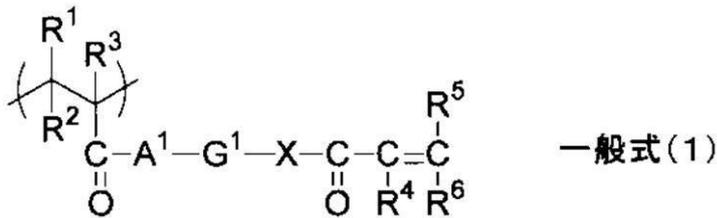
【請求項1】

全固形分に対する含有量が50質量%以上80質量%以下である有機溶剤可溶性染料と、酸価が1mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり質量平均分子量が30,000以上300,000以下であり不飽和基を含有する樹脂と、を含有する着色感光性組成物。

【請求項2】

前記樹脂が、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する請求項1に記載の着色感光性組成物。

【化1】



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

【請求項3】

重合性化合物を更に含有し、ネガ型であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の着色感光性組成物。

【請求項4】

光重合開始剤を更に含有する請求項3に記載の着色感光性組成物。

【請求項5】

前記光重合開始剤が、オキシム系化合物である請求項4に記載の着色感光性組成物。

【請求項6】

固体撮像素子用のカラーフィルターの形成に用いられる請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

【請求項7】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の着色感光性組成物を、支持体上に塗布して着色感光性組成物層を形成する工程と、

前記着色感光性組成物層を、マスクを通して露光し、現像して前記支持体上にパターンを形成する工程と、

を有するカラーフィルターの製造方法。

【請求項8】

請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の着色感光性組成物を用いて形成されたカラーフィルター。

10

20

30

40

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子（CCD、CMOS等）に用いられるカラーフィルターの着色画像を形成するのに好適な着色感光性組成物並びにそれを用いたカラーフィルター及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルターを作製する方法としては、染色法、印刷法、電着法及び顔料分散法が知られている。

10

## 【0003】

このうち顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感光性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルターを作製する方法であり、顔料を使用しているために光や熱等に安定であるという利点を有している。また、フォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度が高く、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルターを作製するのに好適な方法として広く利用されてきた。

## 【0004】

顔料分散法によりカラーフィルターを作製する場合、ガラス基板上に感光性組成物をスピコートやロールコート等により塗布し乾燥させて塗膜を形成し、該塗膜をパターン露光・現像することによって着色された画素が形成され、この操作を各色ごとに繰り返し行うことでカラーフィルターを得ることができる。上記の顔料分散法としては、アルカリ可溶性樹脂に光重合性モノマーと光重合開始剤とを併用したネガ型感光性組成物が記載されたものがある（例えば、特許文献1参照）。

20

## 【0005】

一方近年、固体撮像素子用のカラーフィルターにおいては更なる高精細化と薄膜化が望まれている。例えば、分光特性が維持された薄膜を形成する技術として、着色感光性組成物の全固形分中における着色剤含有量を増加させ、樹脂によりパターン形成性を改良する技術が開示されている（例えば、特許文献2参照）。

## 【特許文献1】特開平2-199403号公報

## 【特許文献2】特開2006-276878号公報

30

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献2に記載されているような処方を用いて着色感光性組成物中の着色剤含有量を増加させると、低露光量で露光した場合に、それによって形成された画素パターンが現像時に剥離する問題が発生する傾向があった。この傾向は、着色剤として染料を用い、ラジカル重合を利用したネガ型感光性組成物の場合、特に顕著であった。

## 【0007】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、露光時の露光量が少ない場合であっても、現像時における画素パターン剥離の発生が抑制された着色感光性組成物並びにそれを用いたカラーフィルター及びその製造方法を提供することを目的とする。

40

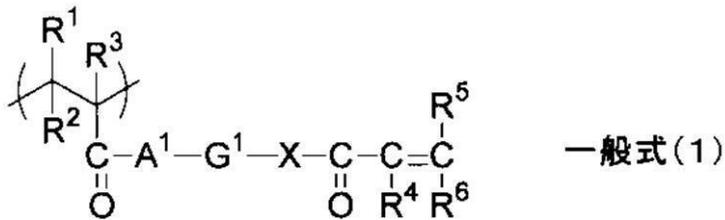
## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

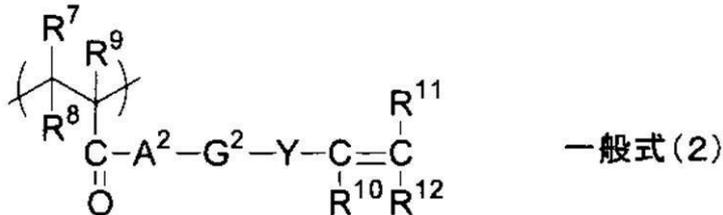
< 1 > 全固形分に対する含有量が50質量%以上80質量%以下である有機溶剤可溶性染料と、酸価が1mg KOH/g以上70mg KOH/g以下であり質量平均分子量が30,000以上300,000以下であり不飽和基を含有する樹脂と、を含有する着色感光性組成物。

< 2 > 前記樹脂が、下記一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有することを特徴とする前記< 1 >に記載の着色感光性組成物。

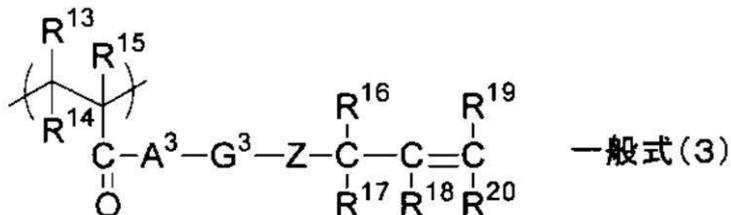
【化1】



一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)

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

< 3 > 重合性化合物を更に含有し、ネガ型であることを特徴とする前記< 1 >又は< 2 >に記載の着色感光性組成物。

< 4 > 光重合開始剤を更に含有する前記< 3 >に記載の着色感光性組成物。

< 5 > 前記光重合開始剤が、オキシム系化合物である前記< 4 >に記載の着色感光性組成物。

< 6 > 固体撮像素子用のカラーフィルターの形成に用いられる前記< 1 >~< 5 >のいずれか1項に記載の着色感光性組成物。

< 7 > 前記< 1 >~< 6 >のいずれか1項に記載の着色感光性組成物を、支持体上に塗布して着色感光性組成物層を形成する工程と、前記着色感光性組成物層を、マスクを通して露光し、現像して前記支持体上にパターンを形成する工程と、を有するカラーフィルターの製造方法。

< 8 > 前記< 1 >~< 6 >のいずれか1項に記載の着色感光性組成物を用いて形成されたカラーフィルター。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、露光時の露光量が少ない場合であっても、現像時における画素パターン剥離の発生が抑制された着色感光性組成物並びにそれを用いたカラーフィルター及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

## 【0010】

<着色感光性組成物>

本発明の着色感光性組成物（以下、「本発明の組成物」という場合がある。）は、（A）着色剤の少なくとも1種と、（B）樹脂の少なくとも1種とを少なくとも含んでなり、更に必要に応じて、他の成分を用いて構成することができる。

以下、本発明の着色感光性組成物を構成する各成分について詳述する。

## 【0011】

（A）着色剤

本発明においては前記着色剤として、従来カラーフィルター用として公知の顔料および染料を特に制限はなく使用できる。

10

## 【0012】

～顔料～

本発明の着色感光性組成物に含有しうる顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を挙げることができるが、透過率の高い顔料であることが好ましい。透過率の高い顔料とは、Redカラーフィルターに用いられる顔料であれば600～700nmの吸光度が小さい顔料、Greenカラーフィルターに用いられる顔料であれば525～575nmの吸光度が小さい顔料、Blueカラーフィルターに用いられる顔料であれば、425～475nmの吸光度が小さい顔料を指す。

## 【0013】

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る。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、及び前記金属の複合酸化物を挙げることができる。

20

## 【0014】

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, 139, 147, 150, 151, 154, 155, 167, 180, 185, 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, 177, 209, 220, 224, 242, 254, 255, 264, 270 ;

30

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, 7 ;

カーボンブラック等を挙げることができる。

## 【0015】

本発明においては、特に顔料の構造式中に塩基性のN原子を含むものを好ましく用いることができる。これら塩基性のN原子を含む顔料は、本発明の着色感光性組成物中で良好な分散性を示す。その原因については十分解明されていないが、重合性成分と顔料との親和性の高さが影響しているものと推定される。

40

## 【0016】

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

## 【0017】

C.I.ピグメントイエロー11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185,

50

C . I . ピグメントオレンジ 3 6 , 7 1 ,  
 C . I . ピグメントレッド 1 2 2 , 1 5 0 , 1 7 1 , 1 7 5 , 1 7 7 , 2 0 9 , 2 2 4  
 , 2 4 2 , 2 5 4 , 2 5 5 , 2 6 4 ,  
 C . I . ピグメントバイオレット 1 9 , 2 3 , 3 2 ,  
 C . I . ピグメントブルー 1 5 : 1 , 1 5 : 3 , 1 5 : 6 , 1 6 , 2 2 , 6 0 , 6 6 ,  
 C . I . ピグメントブラック 1

【 0 0 1 8 】

これら有機顔料は、単独で、または2種以上を組合せて用いることができる。2種以上を組合せて用いることで、顔料の色純度を向上させることができる。例えば、本発明の着色感光性組成物をカラーフィルターの着色パターン形成に使用する場合には、2種以上の顔料を組合せて用いることが好ましい。これによりカラーフィルターの着色パターンの色純度をより向上させることができる。

10

顔料及び顔料の組合せの具体例を以下に示す。

【 0 0 1 9 】

例えば、赤の顔料としては、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、及びジケトピロロピロール系顔料のそれぞれの単独使用、並びにこれらの赤色顔料の少なくとも1種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料及びペリレン系赤色顔料の少なくとも1種との組合せなどが挙げられる。

前記アントラキノン系顔料としては、例えば、C . I . ピグメントレッド 1 7 7 が挙げられ、前記ペリレン系顔料としては、例えば、C . I . ピグメントレッド 1 5 5、C . I . ピグメントレッド 2 2 4 が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、例えば、C . I . ピグメントレッド 2 5 4 が挙げられる。

20

本発明においては、色再現性の点でアントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、又はジケトピロロピロール系顔料とC . I . ピグメントイエロー 1 3 9 との組合せが好ましい。

【 0 0 2 0 】

前記組合せにおける赤色顔料と黄色顔料との質量比は、100 / 50 ~ 100 / 5 が好ましい。100 / 5 以下とすることで400 nm から500 nm の光透過率を抑えることができ、色純度をより向上させることが容易になる。また100 / 50 以上とすることで主波長が短波長よりなることを防ぐことができ、NTSC 目標色相からのずれをより小さくすることができる。上記質量比としては、100 / 30 ~ 100 / 10 の範囲が特に好適である。なお、2種以上の赤色顔料を組合せる場合には、それぞれの含有比率を色度に併せて調整することができる。

30

【 0 0 2 1 】

また、緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料の単独使用、並びに、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料又はイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような組合せとしては、C . I . ピグメントグリーン 7、3 6、3 7 と、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 8 0 又はC . I . ピグメントイエロー 1 8 5 との組合せが好ましい。

40

前記組合せにおける緑顔料と黄色顔料との質量比は、100 / 150 ~ 100 / 5 が好ましく、100 / 120 ~ 100 / 30 の範囲が特に好ましい。

【 0 0 2 2 】

青の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、並びに、これとジオキサジン系紫色顔料との組合せを用いることができる。例えばC . I . ピグメントブルー 1 5 : 6 とC . I . ピグメントバイオレット 2 3 との混合が好ましい。

前記組合せにおける青色顔料と紫色顔料との質量比は、100 / 30 ~ 100 / 1 が好ましく、より好ましくは100 / 10 ~ 100 / 1 である。

【 0 0 2 3 】

また、本発明の着色感光性組成物をカラーフィルターのブラックマトリックス形成に使

50

用する場合に用いられる顔料としては、カーボン、チタンカーボン、酸化鉄、酸化チタン単独又はそれらの組合せが用いられ、カーボンとチタンカーボンとの組合せが好ましい。また、その組合せにおけるカーボンとチタンカーボンとの質量比は、100/60~100/1の範囲が好ましい。

【0024】

本発明の着色感光性組成物をカラーフィルター用として用いる場合には、着色剤である顔料の一次粒子径は、色ムラやコントラストの観点から、100nm以下であることが好ましく、また、分散安定性の観点から5nm以上であることが好ましい。顔料の一次粒子径としてより好ましくは、5~75nmであり、更に好ましくは5~55nmであり、特に好ましくは5~35nmである。

10

顔料の一次粒子径は、電子顕微鏡等の公知の方法で測定することができる。

【0025】

中でも、顔料としては、アントラキノン系、アゾメチン系、ベンジリデン系、シアニン系、ジケトピロロピロール系、フタロシアニン系から選ばれる顔料であることが好ましい。

【0026】

~染料~

本発明における着色剤は、より高精細なパターンを形成することができる点で、染料であることが好ましい。特に、微細なパターンが矩形に形成できる観点から、着色剤が有機溶剤に可溶な染料であることが好ましく、着色剤のすべてが有機溶剤に可溶な染料であることがより好ましい。

20

染料としては従来公知の染料、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、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平6-35183号公報、等に掲載されている色素が使用できる。化学構造としては、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ベンジリデン系、オキソノール系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、等の染料が使用できる。特に好ましくは、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、アンストラピリドン系の染料である。

30

その他、直接染料、塩基性染料、媒染染料、酸性染料、アゾイック染料、分散染料、油溶染料、食品染料、および/または、これらの誘導体等も有用に使用することが出来る。

【0027】

酸性染料

上記のうち、酸性染料について説明する。本発明における酸性染料は、スルホ基やカルボキシ基やフェノール性水酸基等の酸性基を分子内に有する色素であれば特に限定されないが、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩基性化合物との塩形成性、吸光度、本発明の組成物における他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とされる性能の全てを考慮して選択される。

【0028】

以下、酸性染料の具体例を挙げる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。例えば、

40

acid alizarin violet N ;  
 acid black 1, 2, 24, 48 ;  
 acid blue 1, 7, 9, 15, 18, 23, 25, 27, 29, 40, 42,  
 45, 51, 62, 70, 74, 80, 83, 86, 87, 90, 92, 96, 103,  
 112, 113, 120, 129, 138, 147, 150, 158, 171, 182,  
 192, 210, 242, 243, 256, 259, 267, 278, 280, 285,  
 290, 296, 315, 324 : 1, 335, 340 ;  
 acid chrome violet K ;

50

acid Fuchsin ;  
 acid green 1, 3, 5, 9, 16, 25, 27, 50, 58, 63, 65,  
 80, 104, 105, 106, 109 ;

acid orange 6, 7, 8, 10, 12, 26, 50, 51, 52, 56,  
 62, 63, 64, 74, 75, 94, 95, 107, 108, 169, 173 ;

**【0029】**

acid red 1, 4, 8, 14, 17, 18, 26, 27, 29, 31, 34,  
 35, 37, 42, 44, 50, 51, 52, 57, 66, 73, 80, 87, 88, 9  
 1, 92, 94, 97, 103, 111, 114, 129, 133, 134, 138, 1  
 43, 145, 150, 151, 158, 176, 182, 183, 198, 206, 2  
 11, 215, 216, 217, 227, 228, 249, 252, 257, 258, 2  
 60, 261, 266, 268, 270, 274, 277, 280, 281, 195, 3  
 08, 312, 315, 316, 339, 341, 345, 346, 349, 382, 3  
 83, 394, 401, 412, 417, 418, 422, 426 ;

acid violet 6B, 7, 9, 17, 19 ;

acid yellow 1, 3, 7, 9, 11, 17, 23, 25, 29, 34, 3  
 6, 38, 40, 42, 54, 65, 72, 73, 76, 79, 98, 99, 111, 1  
 12, 113, 114, 116, 119, 123, 128, 134, 135, 138, 1  
 39, 140, 144, 150, 155, 157, 160, 161, 163, 168, 1  
 69, 172, 177, 178, 179, 184, 190, 193, 196, 197, 1  
 99, 202, 203, 204, 205, 207, 212, 214, 220, 221, 2  
 28, 230, 232, 235, 238, 240, 242, 243, 251 ;

**【0030】**

Direct Yellow 2, 33, 34, 35, 38, 39, 43, 47, 50  
 , 54, 58, 68, 69, 70, 71, 86, 93, 94, 95, 98, 102, 10  
 8, 109, 129, 136, 138, 141 ;

Direct Orange 34, 39, 41, 46, 50, 52, 56, 57, 6  
 1, 64, 65, 68, 70, 96, 97, 106, 107 ;

Direct Red 79, 82, 83, 84, 91, 92, 96, 97, 98, 9  
 9, 105, 106, 107, 172, 173, 176, 177, 179, 181, 18  
 2, 184, 204, 207, 211, 213, 218, 220, 221, 222, 23  
 2, 233, 234, 241, 243, 246, 250 ;

Direct Violet 47, 52, 54, 59, 60, 65, 66, 79, 8  
 0, 81, 82, 84, 89, 90, 93, 95, 96, 103, 104 ;

**【0031】**

Direct Blue 57, 77, 80, 81, 84, 85, 86, 90, 93,  
 94, 95, 97, 98, 99, 100, 101, 106, 107, 108, 109, 1  
 13, 114, 115, 117, 119, 137, 149, 150, 153, 155, 1  
 56, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 166, 167, 1  
 70, 171, 172, 173, 188, 189, 190, 192, 193, 194, 1  
 96, 198, 199, 200, 207, 209, 210, 212, 213, 214, 2  
 22, 228, 229, 237, 238, 242, 243, 244, 245, 247, 2  
 48, 250, 251, 252, 256, 257, 259, 260, 268, 274, 2  
 75, 293 ;

Direct Green 25, 27, 31, 32, 34, 37, 63, 65, 66  
 , 67, 68, 69, 72, 77, 79, 82 ;

Mordant Yellow 5, 8, 10, 16, 20, 26, 30, 31, 33  
 , 42, 43, 45, 56, 50, 61, 62, 65 ;

Mordant Orange 3, 4, 5, 8, 12, 13, 14, 20, 21, 2  
 3, 24, 28, 29, 32, 34, 35, 36, 37, 42, 43, 47, 48 ;

10

20

30

40

50

## 【0032】

Mordant Red 1, 2, 3, 4, 9, 11, 12, 14, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 25, 26, 30, 32, 33, 36, 37, 38, 39, 41, 43, 45, 46, 48, 53, 56, 63, 71, 74, 85, 86, 88, 90, 94, 95;

Mordant Violet 2, 4, 5, 7, 14, 22, 24, 30, 31, 32, 37, 40, 41, 44, 45, 47, 48, 53, 58;

Mordant Blue 2, 3, 7, 8, 9, 12, 13, 15, 16, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 30, 31, 32, 39, 40, 41, 43, 44, 48, 49, 53, 61, 74, 77, 83, 84;

Mordant Green 1, 3, 4, 5, 10, 15, 19, 26, 29, 33, 34, 35, 41, 43, 53;

Food Yellow 3;

及びこれらの染料の誘導体が挙げられる。

## 【0033】

上記の酸性染料の中でも、

acid black 24;

acid blue 23, 25, 29, 62, 80, 86, 87, 92, 138, 158, 182, 243, 324:1;

acid orange 8, 51, 56, 74, 63;

acid red 1, 4, 8, 34, 37, 42, 52, 57, 80, 97, 114, 143, 145, 151, 183, 217, 249;

acid violet 7;

acid yellow 17, 25, 29, 34, 42, 72, 76, 99, 111, 112, 114, 116, 134, 155, 169, 172, 184, 220, 228, 230, 232, 243;

acid green 25;

などの染料及びこれらの染料の誘導体が好ましい。

## 【0034】

酸性染料の誘導体としては、スルホ基あるいはカルボキシ基を有する酸性染料の無機塩、含窒素化合物との塩及び/又はアミド化合物が使用でき、本発明の組成物中に溶解させることができるものであれば特に限定されない。酸性染料の誘導体は、有機溶剤や現像液に対する溶解性、吸光度、本発明の組成物における他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等の必要とする性能の全てを考慮して選択される。

## 【0035】

酸性染料と含窒素化合物との塩及びアミド化合物について説明する。

酸性染料と含窒素化合物とが塩又はアミド化合物を形成することによって、酸性染料の溶解性改良(有機溶剤への溶解性付与)や、耐熱性及び耐光性を改良することができる。

また、酸性染料と塩を形成する含窒素化合物、及び酸性染料とアミド結合を形成する含窒素化合物については、塩またはアミド化合物の有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、染料の吸光度・色価、本発明の組成物における他の成分との相互作用、着色剤としての耐熱性及び耐光性等の全てを勘案して選択される。吸光度・色価の観点から選択する場合には、前記含窒素化合物としてはできるだけ分子量の小さいものが好ましく、中でも分子量300以下のものが好ましく、分子量280以下のものがより好ましく、分子量250以下のものが特に好ましい。

## 【0036】

酸性染料と含窒素化合物との塩における、含窒素化合物/酸性染料のモル比(以下、nという)について説明する。nは、酸性染料分子と対イオンとなる含窒素化合物とのモル比率を決定する値であり、酸性染料と含窒素化合物との塩形成条件によって自由に選択することができる。具体的には、酸性染料中の酸性官能基数に応じて、 $0 < n \leq 5$ の間の数

10

20

30

40

50

値が実用上多く用いられ、有機溶剤や現像液に対する溶解性、塩形成性、吸光度、本発明の組成物における他の成分との相互作用、耐光性、耐熱性等、必要とする性能の全てを考慮して選択される。吸光度の観点で選択する場合には、前記  $n$  は  $0 < n < 4.5$  の間の数値であることが好ましく、 $0 < n < 4$  の間の数値であることがさらに好ましく、 $0 < n < 3.5$  の間の数値であることが特に好ましい。

【0037】

本発明の感光性組成物は、着色剤として、染料の中でも特に、水素結合ドナーを2個以上含有する染料が、現像残渣抑制の観点から特に好ましい。このような染料の具体例としては、特開2006-243040号公報に記載の染料等が挙げられる。

本発明の着色感光性組成物は、着色剤として、染料の中でも特に、有機溶剤に可溶なフタロシアニン染料の少なくとも1種を含有することが耐光性、耐熱性の観点で好ましい。本発明においては有機溶剤に可溶なフタロシアニン染料であれば、特に制限なく好適に使用することができる。

例えば、有機溶剤に可溶なフタロシアニン染料としては、特開平5-333207号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報に記載の染料等が挙げられる。特に好ましい有機溶剤可溶性フタロシアニン染料としては、下記一般式(I)で表される色素化合物が挙げられる。

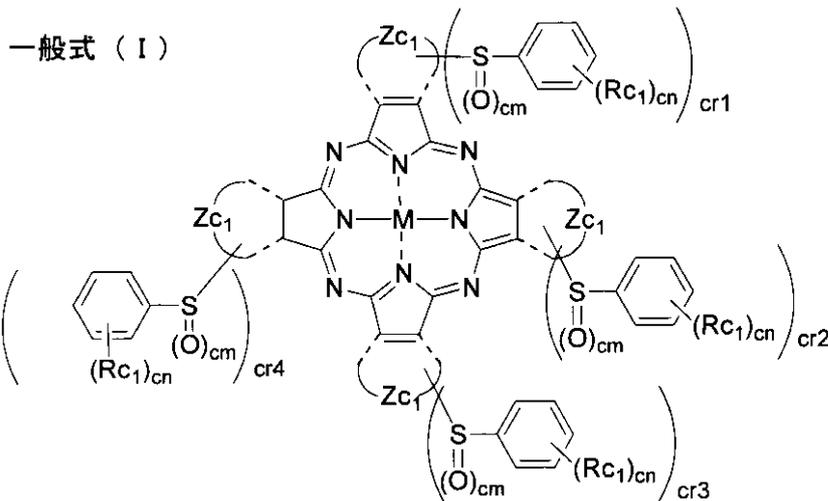
【0038】

[一般式(I)で表される色素化合物]

一般式(I)で表される色素化合物について説明する。下記一般式(I)で表される色素化合物は、モル吸光係数および色価の良好な有機溶剤可溶性フタロシアニン染料であり、高い耐光性と高い耐熱性とを同時に満足する化合物である。

【0039】

[化1]



【0040】

前記一般式(I)において、 $Rc_1$  は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、N-アルキルアシルアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、スルホ基、イミド基、またはヘテロ環チオ基を表す。 $Zc_1$  は、炭素原子と共に6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、4つの $Zc_1$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。Mは、2個の水素原子、

2 価の金属原子、2 価の金属酸化物、2 価の金属水酸化物、または 2 価の金属塩化物を表す。c m は、0、1 または 2 を表し、c n は 0 または 1 ~ 5 の整数を表し、4 つの c n は同一でも異なってもよい。但し、c n の少なくとも 1 つは 1 ~ 5 の整数を表し、分子中の複数の R c<sub>1</sub> はそれぞれ同一でも異なってもよい。c r 1、c r 2、c r 3 及び c r 4 は 0 または 1 を表し、c r 1 + c r 2 + c r 3 + c r 4 = 1 を満たす。

【 0 0 4 1 】

前記一般式 ( I ) において、「脂肪族基」は、その脂肪族部位が直鎖、分岐鎖、または環状であって、飽和または不飽和のいずれであってよく、例えば、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基を含み、無置換であって置換基で置換されていてもよい。また、「アリアル基」は、単環及び縮合環のいずれでもよく、無置換であって置換基で置換されていてもよい。「ヘテロ環基」は、そのヘテロ環部位が環内にヘテロ原子 (例えば、窒素原子、イオウ原子、酸素原子) を持つものであり、飽和環または不飽和環のいずれであってよく、単環または縮合環のいずれでもよく、無置換であって置換基で置換されていてもよい。

10

【 0 0 4 2 】

また、前記一般式 ( I ) において、「置換基」は、置換可能な基であればよく、例えば、脂肪族基、アリアル基、ヘテロ環基、アシル基、イミド基、アゾ基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、アリアルスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリアルスルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、アリアルスルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アリアルアミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、アリアルスルフィニル基、脂肪族チオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、アリアルオキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、ジアリアルオキシホスフィニル基、等を挙げることができる。

20

【 0 0 4 3 】

前記一般式 ( I ) において、R c<sub>1</sub> は、ハロゲン原子、脂肪族基、アリアル基、ヘテロ環基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、アリアルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、N - アルキルアシルアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルホニルアミノ基、アリアルスルホニルアミノ基、脂肪族チオ基、アリアルチオ基、脂肪族スルホニル基、アリアルスルホニル基、スルファモイル基、スルホ基、イミド基、またはヘテロ環チオ基を表す。

30

【 0 0 4 4 】

前記 R c<sub>1</sub> で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

40

【 0 0 4 5 】

前記 R c<sub>1</sub> で表される脂肪族基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であってもよく、総炭素数 1 ~ 15 の脂肪族基が好ましい。例えば、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、エチニル基、イソプロペニル基、2 - エチルヘキシル基等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

前記 R c<sub>1</sub> で表されるアリアル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数 6 ~ 16 のアリアル基が好ましく、総炭素数 6 ~ 12 のアリアル基がより好ましい

50

。例えば、フェニル基、4 - ニトロフェニル基、2 - ニトロフェニル基、2 - クロロフェニル基、2, 4 - ジクロロフェニル基、2, 4 - ジメチルフェニル基、2 - メチルフェニル基、4 - メトキシフェニル基、2 - メトキシフェニル基、2 - メトキシカルボニル - 4 - ニトロフェニル基等が挙げられる。

【0047】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるヘテロ環基としては、飽和であっても不飽和であってもよく、総炭素数1 ~ 15のヘテロ環基が好ましく、総炭素数3 ~ 10のヘテロ環基がより好ましい。例えば、3 - ピリジル基、2 - ピリジル基、2 - プリミジニル基、2 - ピラジニル基、1 - ピペリジル基等が挙げられる。また、さらに置換基を有していてもよい。

【0048】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるカルバモイル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1 ~ 16のカルバモイル基が好ましく、総炭素数1 ~ 12のカルバモイル基がより好ましい。例えば、カルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、ジメトキシエチルカルバモイル基等が挙げられる。

【0049】

前記Rc<sub>1</sub>で表される脂肪族オキシカルボニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であってもよく、総炭素数2 ~ 16の脂肪族オキシカルボニル基が好ましく、総炭素数2 ~ 10の脂肪族オキシカルボニル基がより好ましい。例えば、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が挙げられる。

【0050】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるアリアルオキシカルボニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数7 ~ 17のアリアルオキシカルボニル基が好ましく、総炭素数7 ~ 15のアリアルオキシカルボニル基がより好ましい。例えば、フェノキシカルボニル基等が挙げられる。

【0051】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるアシル基は、脂肪族カルボニル基であってもアリアルカルボニル基であってもよく、脂肪族カルボニル基を表す場合は更に置換基を有していてもよく、アリアルカルボニル基を表す場合は更に置換基を有していてもよく、飽和または不飽和のいずれでもよく、環状であってもよい。該アシル基としては、総炭素数2 ~ 15のアシル基が好ましく、総炭素数2 ~ 10のアシル基がより好ましい。例えば、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基等が挙げられる。また、さらに置換基を有していてもよい。

【0052】

前記Rc<sub>1</sub>で表される脂肪族オキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であってもよい。脂肪族オキシ基としては、総炭素数1 ~ 12の脂肪族オキシ基が好ましく、総炭素数1 ~ 10の脂肪族オキシ基がより好ましい。例えば、メトキシ基、エトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、チオフェノキシエトキシ基等が挙げられる。

【0053】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるアリアルオキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6 ~ 18のアリアルオキシ基が好ましく、総炭素数6 ~ 14のアリアルオキシ基がより好ましい。例えば、フェノキシ基、4 - メチルフェノキシ基等が挙げられる。

【0054】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるアシルオキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2 ~ 14のアシルオキシ基が好ましく、総炭素数2 ~ 10のアシルオキシ基がより好ましい。例えば、アセトキシ基、メトキシアセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等が挙げられる。

【0055】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるカルバモイルオキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1 ~ 16のカルバモイルオキシ基が好ましく、総炭素数1 ~ 12のカル

10

20

30

40

50

バモイルオキシ基がより好ましい。例えば、ジメチルカルバモイルオキシ基、ジイソプロピルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。

【0056】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるヘテロ環オキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~15のヘテロ環オキシ基が好ましく、総炭素数3~10のヘテロ環オキシ基がより好ましい。例えば、3-フリルオキシ基、3-ピリジルオキシ基、N-メチル-2-ピペリジルオキシ基等が挙げられる。

【0057】

前記Rc<sub>1</sub>で表される脂肪族オキシカルボニルオキシ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であってもよい。脂肪族オキシカルボニルオキシ基としては、総炭素数2~16の脂肪族オキシカルボニルオキシ基が好ましく、総炭素数2~10の脂肪族オキシカルボニルオキシ基がより好ましい。例えば、メトキシカルボニルオキシ基、(t)プトキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0058】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるN-アルキルアシルアミノ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数3~15のN-アルキルアシルアミノ基が好ましく、総炭素数3~12のN-アルキルアシルアミノ基がより好ましい。例えば、N-メチルアセチルアミノ基、N-エトキシエチルベンゾイルアミノ基、N-メチルメトキシアセチルアミノ基等が挙げられる。

【0059】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるカルバモイルアミノ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1~16のカルバモイルアミノ基が好ましく、総炭素数1~12のカルバモイルアミノ基がより好ましい。例えば、N,N-ジメチルカルバモイルアミノ基、N-メチル-N-メトキシエチルカルバモイルアミノ基等が挙げられる。

【0060】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるスルファモイルアミノ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数0~16のスルファモイルアミノ基が好ましく、総炭素数0~12のスルファモイルアミノ基がより好ましい。例えば、N,N-ジメチルスルファモイルアミノ基、N,N-ジエチルスルファモイルアミノ基等が挙げられる。

【0061】

前記Rc<sub>1</sub>で表される脂肪族オキシカルボニルアミノ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2~15の脂肪族オキシカルボニルアミノ基が好ましく、総炭素数2~10の脂肪族オキシカルボニルアミノ基がより好ましい。例えば、メトキシカルボニルアミノ基、メトキシエトキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0062】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるアリールオキシカルボニルアミノ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数7~17のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましく、総炭素数7~15のアリールオキシカルボニルアミノ基がより好ましい。例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、4-メトキシフェノキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。

【0063】

前記Rc<sub>1</sub>で表される脂肪族スルホニルアミノ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であってもよい。脂肪族スルホニルアミノ基としては、総炭素数1~12の脂肪族スルホニルアミノ基が好ましく、総炭素数1~8の脂肪族スルホニルアミノ基がより好ましい。例えば、メタンスルホニルアミノ基、ブタンスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0064】

前記Rc<sub>1</sub>で表されるアリールスルホニルアミノ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6~15のアリールスルホニルアミノ基が好ましく、総炭素数6~12のアリールスルホニルアミノ基がより好ましい。例えば、ベンゼンスルホニルアミ

10

20

30

40

50

ノ基、4 - トルエンスルホニルアミノ基等が挙げられる。

【0065】

前記  $Rc_1$  で表される脂肪族チオ基は、無置換でも置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、環状であってもよい。脂肪族チオ基としては、総炭素数 1 ~ 16 の脂肪族チオ基が好ましく、総炭素数 1 ~ 10 の脂肪族チオ基がより好ましい。例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、エトキシエチルチオ基等が挙げられる。

前記  $Rc_1$  で表されるアリールチオ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数 6 ~ 22 のアリールチオ基が好ましく、総炭素数 6 ~ 14 のアリールチオ基が好ましい。例えば、フェニルチオ基、2 - t - ブチルフェニルチオ基等が挙げられる。

【0066】

前記  $Rc_1$  で表される脂肪族スルホニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数 1 ~ 15 の脂肪族スルホニル基が好ましく、総炭素数 1 ~ 8 の脂肪族スルホニル基がより好ましい。例えば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、メトキシエタンスルホニル基等が挙げられる。

前記  $Rc_1$  で表されるアリールスルホニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数 6 ~ 16 のアリールスルホニル基が好ましく、総炭素数 6 ~ 12 のアリールスルホニル基がより好ましい。例えば、ベンゼンスルホニル基、4 - t - ブチルベンゼンスルホニル基、4 - トルエンスルホニル基、2 - トルエンスルホニル基等が挙げられる。

【0067】

前記  $Rc_1$  で表されるスルファモイル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数 0 ~ 16 のスルファモイル基が好ましく、総炭素数 0 ~ 12 のスルファモイル基がより好ましい。例えば、スルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等が挙げられる。

【0068】

前記  $Rc_1$  で表されるイミド基としては、更に縮環していてもよく、総炭素数 3 ~ 22 のイミド基が好ましく、総炭素数 3 ~ 15 のイミド基がより好ましい。例えば、コハク酸イミド基、フタル酸イミド基等が挙げられる。

【0069】

前記  $Rc_1$  で表されるヘテロ環チオ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、5 ~ 7 員環であって、総炭素数 1 ~ 20 のヘテロ環チオ基が好ましく、総炭素数 1 ~ 12 のヘテロ環チオ基が好ましい。例えば、3 - フリルチオ基、3 - ピリジルチオ基等が挙げられる。

【0070】

前記一般式 (I) 中、 $Zc_1$  は、炭素原子と共に 6 員環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、4 つの  $Zc_1$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。形成される 6 員環は、アリール環またはヘテロ環のいずれであってもよく、縮環していてもよく、縮環した環が更に置換基を有していてもよい。6 員環としては、例えば、ベンゼン環、ピリジン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環等が挙げられ、ベンゼン環である態様が好適である。

【0071】

前記一般式 (I) 中、M は、2 個の水素原子、2 価の金属原子、2 価の金属酸化物、2 価の金属水酸化物、または 2 価の金属塩化物を表す。該 M としては、例えば、VO、TiO、Zn、Mg、Si、Sn、Rh、Pt、Pd、Mo、Mn、Pb、Cu、Ni、Co、Fe、AlCl、InCl、FeCl、TiCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>、SiCl<sub>2</sub>、GeCl<sub>2</sub>、Si(OH)<sub>2</sub>、及び H<sub>2</sub> 等が挙げられ、VO、Zn、Mn、Cu、Ni または Co である態様が好適である。

【0072】

前記一般式 (I) において、 $cm$  は 0、1 または 2 (好ましくは 0) を表し、 $cn$  は 0 または 1 ~ 5 の整数 (好ましくは 0 または 1) を表す。分子中の 4 ケ所の  $cn$  は同一でも異なってもよいが、 $cn$  の 1 つは 1 ~ 5 の整数を表し、分子中に  $cn$  が複数ある場合には

10

20

30

40

50

、複数の  $R_{c_1}$  は互いに同一でも異なってもよい。

また、 $cr_1$ 、 $cr_2$ 、 $cr_3$  及び  $cr_4$  は、0 または 1 を表し、 $cr_1 + cr_2 + cr_3 + cr_4 = 1$  を満たす。中でも、 $cr_1 + cr_2 + cr_3 + cr_4$  が 3 または 4 である態様が好ましい。

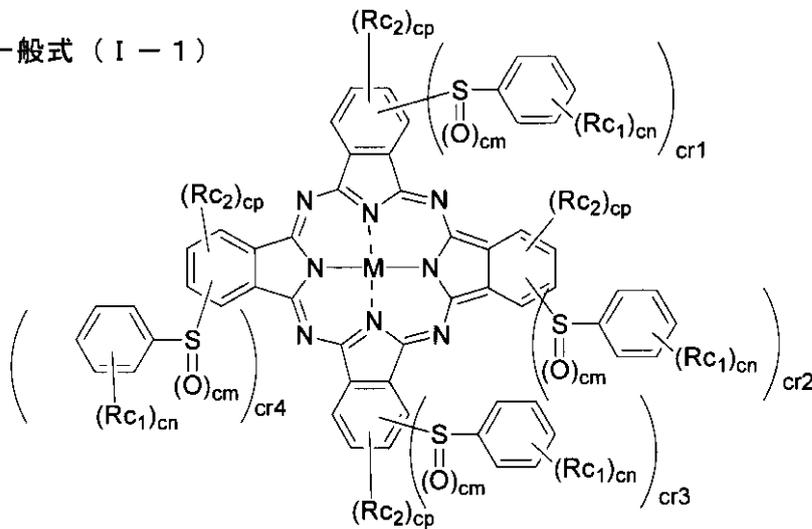
【0073】

前記一般式 (I) で表される色素化合物の中でも、下記一般式 (I-1) で表される色素が好ましい。

【0074】

【化2】

一般式 (I-1)



【0075】

前記一般式 (I-1) 中、 $R_{c_2}$  は置換基を表し、該置換基は、置換可能な基であればよく、既述の「置換基」の項で列挙した基が挙げられる。好ましくは、脂肪族基、アリアル基、ヘテロ環基、N-アルキルアシルアミノ基、脂肪族オキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、アリアルスルホンアミド基、脂肪族アミノ基、アリアルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、脂肪族チオ基、アリアルチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、脂肪族基、N-アルキルアシルアミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、脂肪族チオ基、アリアルチオ基、スルホ基、カルボキシ基、ハロゲン原子である。

【0076】

前記一般式 (I-1) 中、 $c_p$  は 0 ~ 4 の整数を表し、好ましくは 0 または 1 である。ただし、 $c_p + cr_1$ 、 $c_p + cr_2$ 、 $c_p + cr_3$ 、 $c_p + cr_4$  は、いずれも 0 ~ 4 の整数を表す。 $R_{c_2}$  が分子中に複数存在している場合、複数の  $R_{c_2}$  は同一でも異なってもよい。

なお、一般式 (I-1) における  $R_{c_1}$ 、M、 $c_m$ 、 $c_n$  並びに  $cr_1$ 、 $cr_2$ 、 $cr_3$  及び  $cr_4$  は、前記一般式 (I) おける場合と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0077】

前記一般式 (I-1) で表される色素化合物の中でも、下記一般式 (I-2) で表される色素がより好ましい。

【0078】

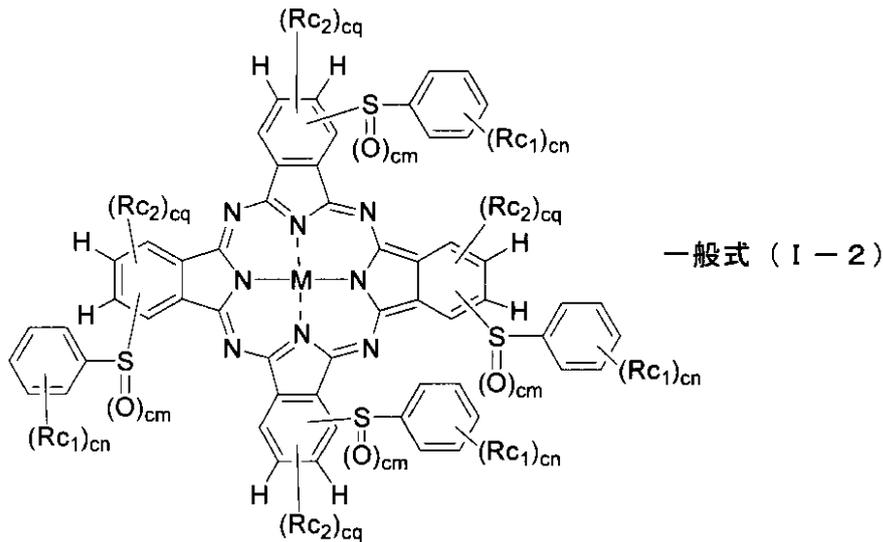
10

20

30

40

## 【化3】



10

## 【0079】

前記一般式 (I-2) 中、 $Rc_1$ 、 $Rc_2$ 、 $M$ 、 $cm$  及び  $cn$  は、前記一般式 (I) 及び (I-1) における場合とそれぞれ同義であり、好ましい態様も同様である。また、一般式 (I-2) 中の  $cq$  は、0 または 1 を表す。なお、フタロシアニン骨格はテトラアザポルフィリン骨格の外側に 4 つのベンゼン環が縮合した構造を有しており、各ベンゼン環には 4 ヶ所の置換基が入り得る部位 (炭素原子) があるが、前記一般式 (I-2) は各ベンゼン環のテトラアザポルフィリン骨格から遠い 2 ヶ所 (位) に水素原子が結合したものである。

20

## 【0080】

前記一般式 (I-2) において、より効果的に本発明の効果を奏し得る観点からは、前記  $Rc_1$  は、ハロゲン原子、脂肪族基、シアノ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、イミド基、またはスルホ基である態様が好ましく、脂肪族基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、イミド基、またはスルホ基である態様がより好ましく、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、カルバモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールスルホニル基、イミド基、または脂肪族スルホニル基である態様が最も好ましい。

30

40

## 【0081】

同様に本発明の効果をより効果的に奏し得る点で、前記  $Rc_2$  は、脂肪族基、 $N$ -アルキルアシルアミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族スルホニル基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、スルホ基、カルボキシル基、またはハロゲン原子である態様が好ましく、脂肪族基またはハロゲン原子である態様がより好ましい。同様に本発明の効果をより奏し得る点で、前記  $cq$  は 0 である態様が好ましい。同様に本発明の効果をより奏し得る点で、前記  $M$  は、 $VO$ 、 $Mn$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$  または  $Mg$  である態様が好ましく、 $VO$ 、 $Co$ 、 $Cu$  または  $Zn$  である態様がより好ましく、 $Cu$  である態様が最も好ましい。また、 $cm$  は 0 である態様が好ましい。更に、 $cn$  は 1 または 2 であ

50

る態様が好ましく、1である態様がより好ましい。

【0082】

更に効果的に本発明の効果を奏する観点からは、前記一般式(I-2)において、前記 $Rc_1$ がハロゲン原子、脂肪族基、シアノ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、イミド基、またはスルホ基であって、前記MがV、O、Co、CuまたはZnであって、前記cqが0であって、前記cmが0であって、前記cnが1である態様が好ましく、また、前記 $Rc_1$ が脂肪族基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、脂肪族オキシ基、脂肪族オキシカルボニルオキシ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、イミド基、またはスルホ基であって、前記MがV、O、Co、CuまたはZnであって、前記cqが0であって、前記cmが0であって、前記cnが1である態様がより好ましい。

10

【0083】

特に、同様に本発明の効果の観点から、前記 $Rc_1$ がカルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族オキシ基、カルバモイルアミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、またはイミド基であって、前記MがCuであって、前記cqが0であって、前記cmが0であって、前記cnが1である態様が最も好ましい。

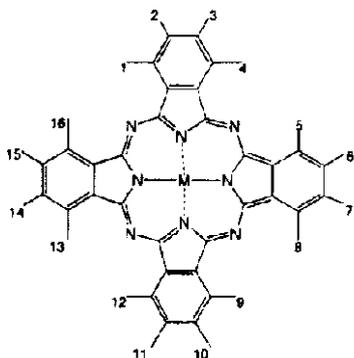
20

【0084】

以下、前記一般式(I)、(I-1)、(I-2)で表される色素(染料)の具体例(例示化合物C-1~C-59)を示す。但し、本発明においてはこれらに制限されるものではない。

【0085】

## 【化4】



10

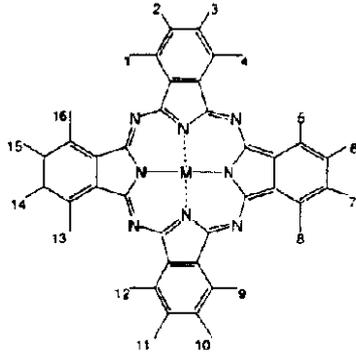
例示化合物	M	1又は4と5又は8と9又は12と13又は16における置換基 (他4箇所はH)	他の8箇所の置換基
C-1	Cu		H
C-2	Cu		H
C-3	Cu		H
C-4	Cu		H
C-5	Cu		H
C-6	Cu		H
C-7	Cu		H
C-8	Cu		H

20

30

【0086】

## 【化5】



10

例示化合物	M	1又は4と5又は8と9又は12と13又は16とにおける置換基 (他4箇所はH)	他の8箇所の置換基
C-9	Cu		H
C-10	Cu		H
C-11	Cu		H
C-12	Cu		2又は3と6又は7と10又は11と14又は15のそれぞれにCH <sub>3</sub> 基、残りの4箇所はH。
C-13	Cu		H
C-14	Cu		H
C-15	Cu		2又は3と6又は7と10又は11と14又は15のそれぞれにCH <sub>3</sub> 基、残りの4箇所はH。

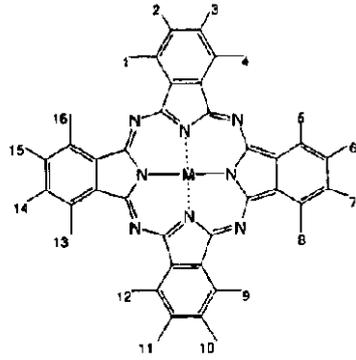
20

30

## 【0087】

40

## 【化6】



10

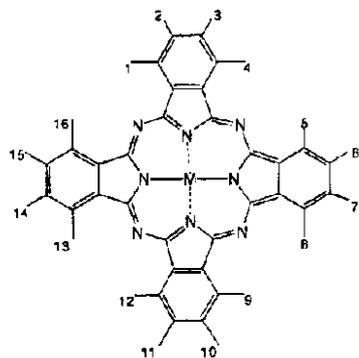
例示化合物	M	1又は4と5又は8と9又は12と13又は16とにおける置換基 (他4箇所はH)	他の8箇所の置換基
C-16	Cu		H
C-17	Cu		H
C-18	Cu		H
C-19	Cu		H
C-20	Cu		H
C-21	Cu		H
C-22	Cu		H

20

30

【0088】

## 【化7】



例示化合物	M	1又は4と5又は8と9又は12と13又は16における置換基 (他4箇所はH)	他の8箇所の置換基
C-23	Cu		H
C-24	Cu		H
C-25	Cu		H
C-26	V=O		H
C-27	Co		H
C-28	Co		H
C-29	Zn		H
C-30	V=O		H

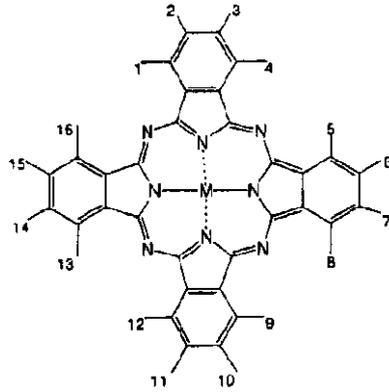
10

20

30

## 【0089】

## 【化 8】



10

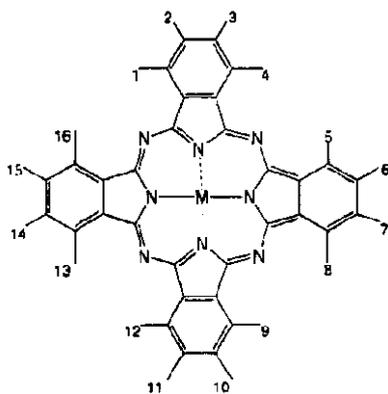
例示化合物	M	1又は4と5又は8と9又は12と13又は16における置換基 (他4箇所はH)	他の8箇所の置換基
C-31	Cu		H
C-32	Cu		H
C-33	Cu		H
C-34	Cu		H
C-35	Cu		H

20

30

【 0 0 9 0 】

## 【化9】



10

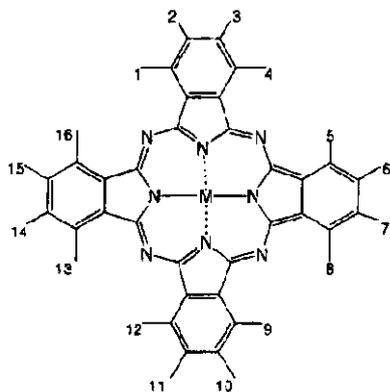
例示化合物	M	2又は3と6又は7と10又は11と14又は15とにおける置換基 (他4箇所はH)	他の8箇所の置換基
C-41	Cu		H
C-42	Cu		H
C-43	Cu		H
C-44	Cu		H
C-45	Co		H

20

30

## 【0091】

【化10】



10

例示化合物	M	2又は3と6又は7と10又は11と14又は15における置換基 (他4箇所はH)	他の8箇所の置換基
C-46	Zn		H
C-47	V=O		H
C-48	Cu		1又は4と5又は8と9又は12と13又は16とのそれぞれにCH <sub>3</sub> 基、残りの4箇所はH。
C-49	Cu		H

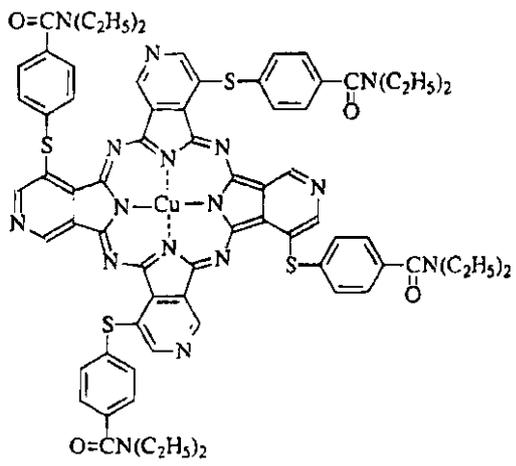
20

【0092】

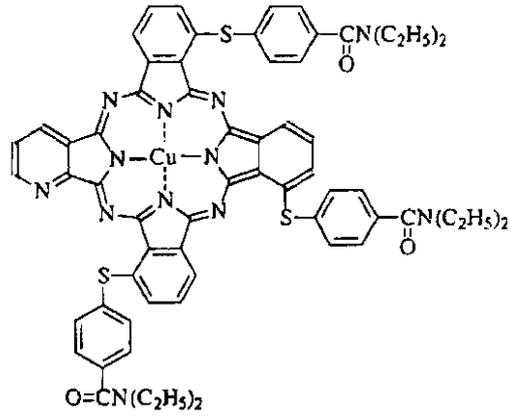
30

【化 1 1】

C-50

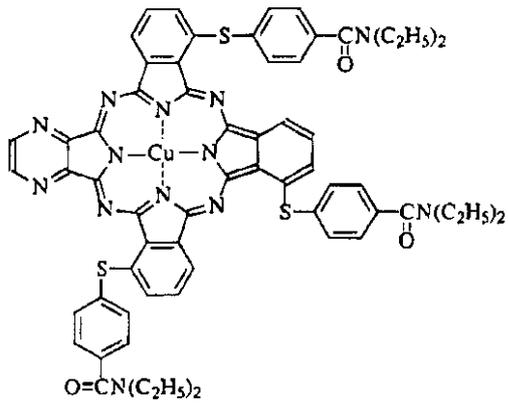


C-51

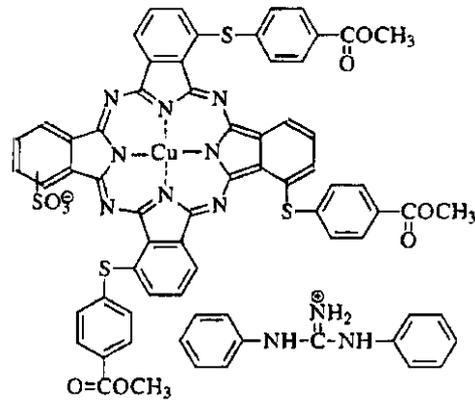


10

C-52



C-53

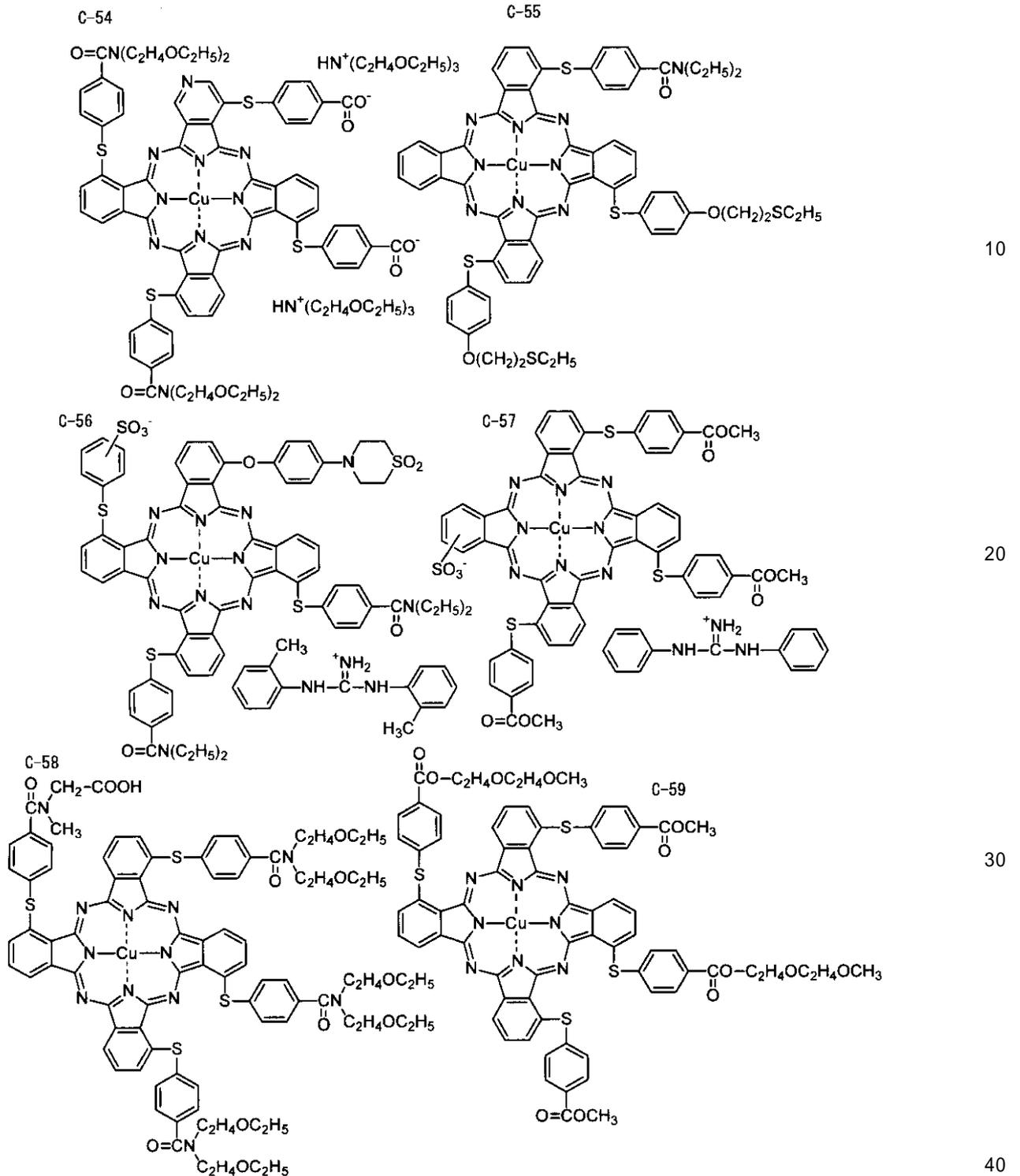


20

【 0 0 9 3 】

30

## 【化 1 2】



## 【0094】

本発明の着色感光性組成物の全固形成分中における着色剤の含有量は50質量%以上80質量%以下であるが、着色剤による吸光度と膜硬化性の観点より、52~75質量%であることが好ましく、55~70質量%であることが特に好ましい。

## 【0095】

## (B) 樹脂

次に、樹脂について説明する。本発明の着色感光性組成物においては、酸価が1mg KOH/g以上70mg KOH/g以下である樹脂を含有することで、現像時における低露

光領域でのパターン剥がれの発生が抑制できる。本発明に使用する樹脂（以下バインダーと呼ぶこともある）は特に限定されないが、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選ばれることが好ましい。

【0096】

バインダーとしては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報明細書に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。この他に水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等やポリヒドロキシシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、等も有用である。

10

【0097】

また親水性を有するモノマーを共重合しても良く、この例としては、アルコキシアシル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級および3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐または直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐または直鎖のブチル(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が上げられる。

20

その他親水性を有するモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル基、燐酸、燐酸エステル、4級アンモニウム塩、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸およびその塩、モルホリノエチル基等を含んだモノマー等も有用である。

【0098】

本発明における樹脂としては、不飽和基を含有する樹脂が好ましい。樹脂が不飽和基を含有することで、光感度を向上することができる。

30

不飽和基含有樹脂としては例えば、カルボキシル基含有樹脂にグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和化合物やアリルアルコール、2-ヒドロキシアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート等の不飽和アルコールを反応させた樹脂、水酸基を有するカルボキシル基含有樹脂に遊離イソシアネート基含有不飽和化合物、不飽和酸無水物を反応させた樹脂、エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応物に多塩基酸無水物を反応させた樹脂、共役ジエン共重合体と不飽和ジカルボン酸無水物との付加反応物に水酸基含有重合性モノマーを反応させた樹脂、塩基処理によって脱離反応が生起され不飽和基を与える特定官能基を有する樹脂を合成し、該樹脂に塩基処理を施すことで不飽和基を生成させた樹脂等が代表的な樹脂として挙げられる。

40

【0099】

中でも、カルボキシル基含有樹脂にグリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有不飽和化合物を反応させた樹脂、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル系化合物を重合させた樹脂に(メタ)アクリル酸-2-イソシアネートエチル等の遊離イソシアネート基を有する(メタ)アクリル酸エステルを反応させた樹脂、後述の一般式(1)~(3)に該当する樹脂、塩基処理によって脱離反応が生起され不飽和基を与える特定官能基を有する樹脂を合成し、該樹脂に塩基処理を施すことで不飽和基を生成させた樹脂等がより好ましい。

【0100】

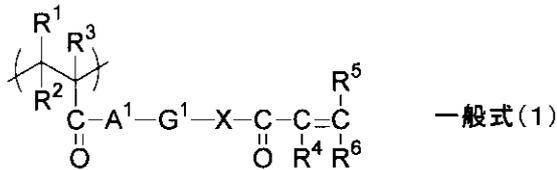
本発明における樹脂は、不飽和二重結合部分として、下記一般式(1)~(3)のい

50

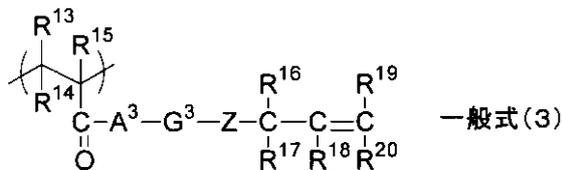
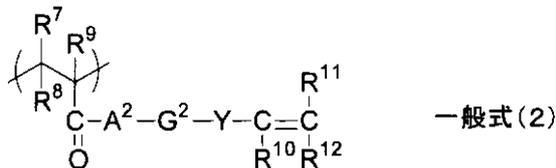
れかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物が特に好ましい。

【0101】

【化13】



10



20

【0102】

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

30

【0103】

前記一般式(1)において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立に、1価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられる。中でも、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は水素原子が好ましく、 $\text{R}^3$ は水素原子、メチル基が好ましい。

$\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ はそれぞれ独立に、1価の置換基を表すが、 $\text{R}^4$ としては、水素原子または置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられる。中でも、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。また、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリールオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基が好ましい。

40

ここで、有してもよい置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピルオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

【0104】

$A^1$ は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-\text{N}(\text{R}^{21})-$ を表し、 $X$ は、酸素原子、硫黄原子、又は $-\text{N}(\text{R}^{22})-$ を表す。ここで、 $\text{R}^{21}$ 、 $\text{R}^{22}$ としては、置換基を有してもよいアルキル基が挙げられる。

$G^1$ は、2価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。より

50

好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数 3 ~ 10 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 12 の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

【0105】

ここで、 $G^1$  における置換基としては、水酸基、及び、水酸基以外の水素原子が結合したヘテロ原子を有する置換基（例えば、アミノ基、チオール基及びカルボキシ基等）以外の置換基を好ましく挙げることができる。

【0106】

本発明における一般式 (1) で表される構造単位は、 $A^1$  が酸素原子、硫黄原子又は  $-N(R^{21})-$  であって、 $X$  が酸素原子、硫黄原子又は  $-N(R^{22})-$  であって、 $G^1$  が置換基を有してもよいアルキレン基であって、 $R^1$ 、 $R^2$  が水素原子であって、 $R^3$  が水素原子又はメチル基であって、 $R^4$  が水素原子又はアルキル基であって、 $R^5$ 、 $R^6$  が、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシカルボニル基、アルキル基、アリール基であって、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  がアルキル基であることが好ましい。

【0107】

前記一般式 (2) において、 $R^7 \sim R^9$  はそれぞれ独立に、1 価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 $R^7$ 、 $R^8$  は水素原子が好ましく、 $R^9$  は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^{10} \sim R^{12}$  は、それぞれ独立に 1 価の置換基を表すが、この置換基としては、具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリールオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、有してもよい置換基としては、一般式 (1) において挙げたものが同様に例示される。

【0108】

$A^2$  は、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{21})-$  を表し、ここで、 $R^{21}$  としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

$G^2$  は、2 価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。好ましくは、炭素数 1 ~ 20 の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数 3 ~ 20 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 20 の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数 1 ~ 10 の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数 3 ~ 10 の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数 6 ~ 12 の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 $G^2$  における置換基としては、水酸基、及び、水酸基以外の水素原子が結合したヘテロ原子を有する置換基（例えば、アミノ基、チオール基及びカルボキシ基等）以外の置換基を好ましく挙げることができる。

$G^2$  が、水酸基以外の水素原子が結合したヘテロ原子を有する置換基を有する場合、後述する開始剤としてオニウム塩化合物を併用することによって、保存安定性が低下する場合がある。

$Y$  は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$  または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。ここで、 $R^{23}$  としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

【0109】

本発明における一般式 (2) で表される構造単位は、 $R^{10}$  が水素原子又はアルキル基

10

20

30

40

50

であって、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ がそれぞれ独立に、水素原子、アルコキシカルボニル基、アルキル基又はアリアル基であって、 $R^7$ 、 $R^8$ が水素原子であって、 $R^9$ が水素原子又はメチル基であって、 $A^2$ が酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^{21})-$ であって、 $G^2$ が置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数3~10の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6~12の置換基を有してもよい芳香族基であって、 $Y$ が酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{23})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基であって、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$ が水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基であることが好ましい。

#### 【0110】

前記一般式(3)において、 $R^{13}$ ~ $R^{15}$ はそれぞれ独立に、1価の置換基を表すが、水素原子、置換基を更に有してもよいアルキル基などが挙げられ、中でも、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ は水素原子が好ましく、 $R^{15}$ は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^{16}$ ~ $R^{20}$ は、それぞれ独立に1価の置換基を表すが、 $R^{16}$ ~ $R^{20}$ は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリアル基、置換基を更に有してもよいアルコキシ基、置換基を更に有してもよいアリアルオキシ基、置換基を更に有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を更に有してもよいアリアルスルホニル基などが挙げられ、中でも、水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を更に有してもよいアルキル基、置換基を更に有してもよいアリアル基が好ましい。導入しうる置換基としては、一般式(1)においてあげたものが例示される。

$A^3$ は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{21})-$ を表し、 $Z$ は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{22})-$ を表す。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ としては、一般式(1)におけるのと同様のものが挙げられる。

#### 【0111】

$G^3$ は、2価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキレン基が好ましい。好ましくは、炭素数1~20の置換基を有してもよいアルキレン基、炭素数3~20の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6~20の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、中でも、置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数3~10の置換基を有してもよいシクロアルキレン基、炭素数6~12の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

ここで、 $G^3$ における置換基としては、水酸基、及び、水酸基以外の水素原子が結合したヘテロ原子を有する置換基(例えば、アミノ基、チオール基及びカルボキシ基等)以外の置換基を好ましく挙げるができる。

#### 【0112】

本発明における一般式(3)で表される構造単位は、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ が水素原子であって、 $R^{15}$ が水素原子またはメチル基であって、 $R^{16}$ ~ $R^{20}$ が水素原子、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基又は置換基を有してもよいアリアル基であって、 $A^3$ が酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^{21})-$ であって、 $Z$ が酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^{22})-$ であって、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ が一般式(1)におけるのと同様のものであって、 $G^3$ が置換基を有してもよい炭素数1~10の直鎖状あるいは分岐アルキレン基、炭素数3~10の置換基を有してもよいシクロアルキレン基又は炭素数6~12の置換基を有してもよい芳香族基であることが好ましい。

#### 【0113】

本発明における樹脂は、硬化性向上及び現像残渣低減の観点から、前記一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも1つを、1分子中に20モル%以上95モル%未満の範囲で含む化合物であることが好ましい。より好ましくは、25~90モル%である。更に好ましくは30モル%以上85モル%未満の範囲である。

#### 【0114】

前記一般式(1)~(3)のいずれかで表される構造単位を有する高分子化合物の合成は、特開2003-262958号公報の段落番号[0027]~[0057]に記載の

10

20

30

40

50

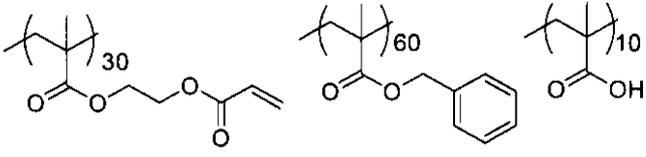
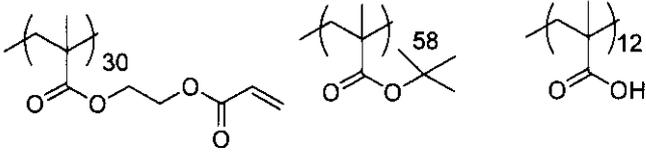
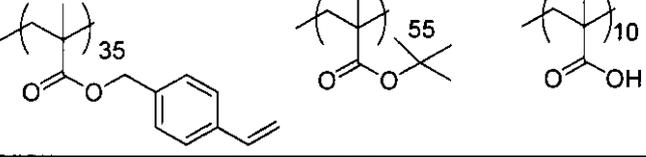
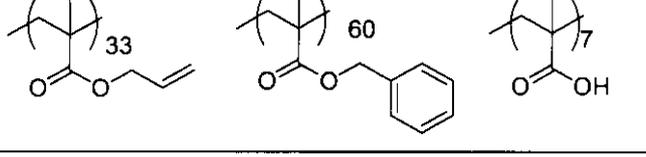
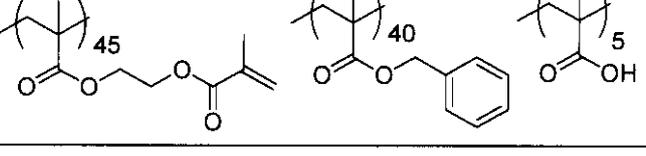
合成方法に基づいて行なうことができる。中でも、同公報中の合成方法 1 ) によって行うことが好ましい。

【 0 1 1 5 】

前記一般式 ( 1 ) ~ ( 3 ) のいずれかで表される構造単位から選ばれる少なくとも一つを有する高分子化合物の具体的な化合物例としては、下記表 1 ~ 4 に示す高分子化合物 1 ~ 1 7 を挙げるができる。

【 0 1 1 6 】

【 化 1 4 】

高分子化合物	構造単位	酸価 (mgKOH/g)	Mw
1		33.1	97000
2		45.5	31000
3		35.6	50000
4		25.6	18000
5		17.1	30000

【 0 1 1 7 】

10

20

30

## 【化 1 5】

高分子化合物	構造単位	酸価 (mgKOH/g)	Mw
6		32.6	11000
7		31.8	75000
8		20.2	40000
9		46.9	55000
10		38.4	25000

10

20

## 【 0 1 1 8 】

## 【化 1 6】

高分子化合物	構造単位	酸価 (mgKOH/g)	Mw
11		42.2	34000
12		46.9	7000
13		45.0	23000
14		46.2	31000
15		43.4	59000

10

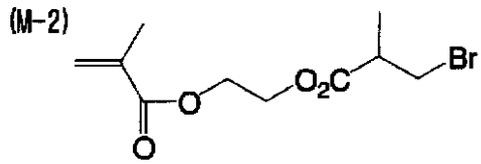
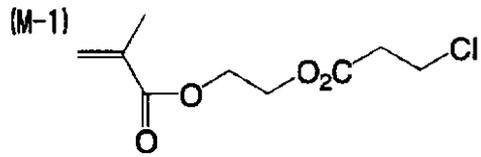
20

## 【 0 1 1 9 】

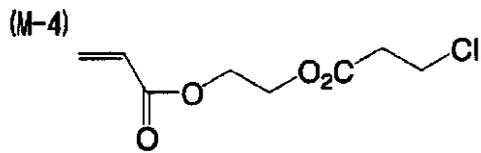
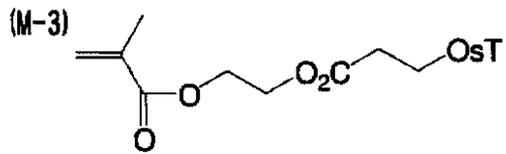




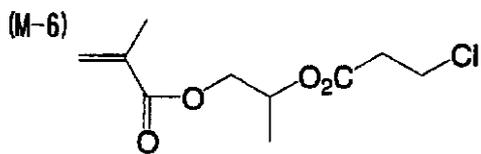
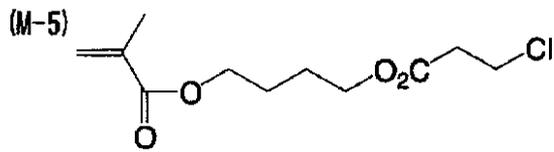
【化 2 0】



10



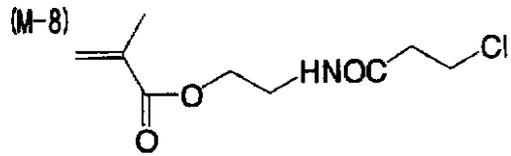
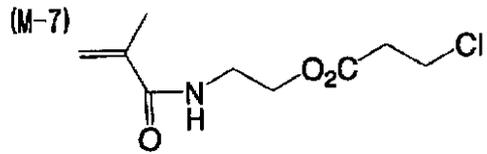
20



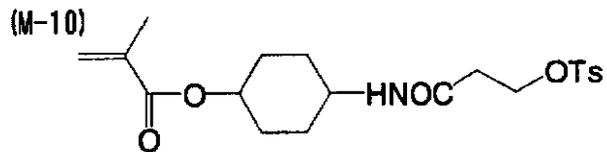
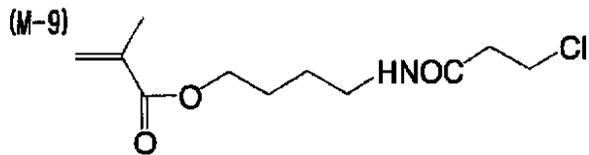
30

【 0 1 3 3】

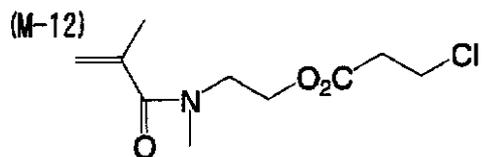
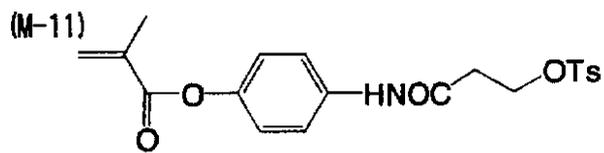
## 【化 2 1】



10



20



30

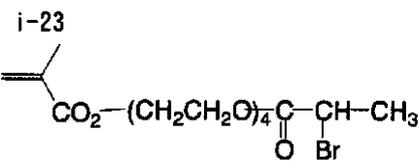
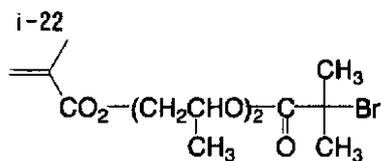
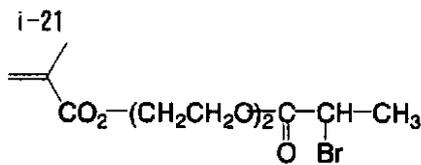
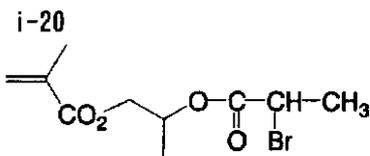
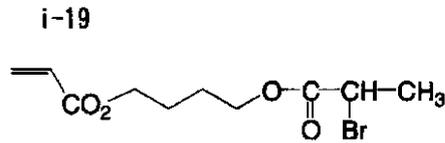
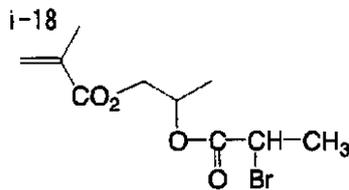
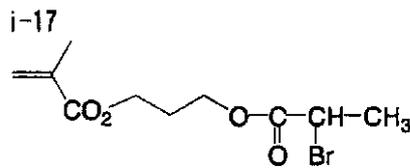
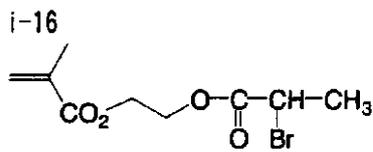
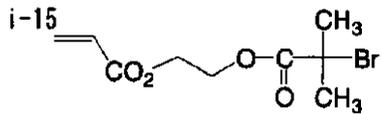
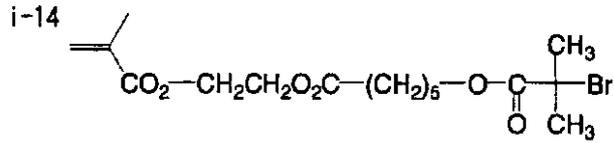
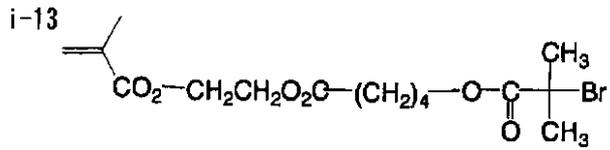
## 【0134】

前記一般式(5)で表される化合物としては、下記化合物(i-1)~(i-52)を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0135】



## 【化 2 3】



10

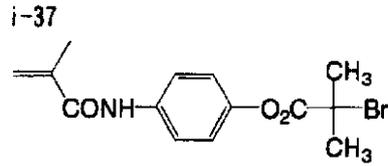
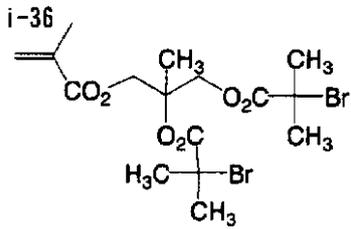
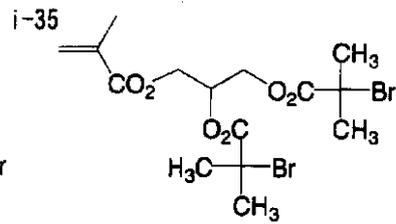
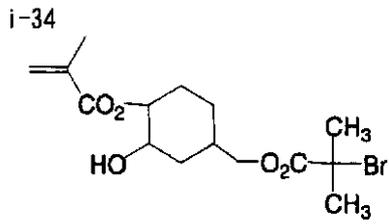
20

30

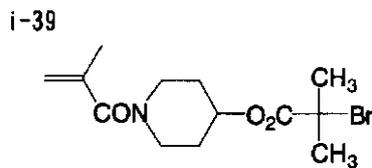
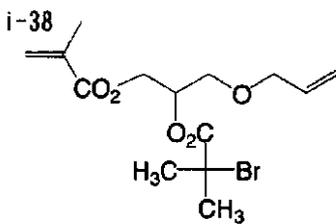
## 【 0 1 3 7 】



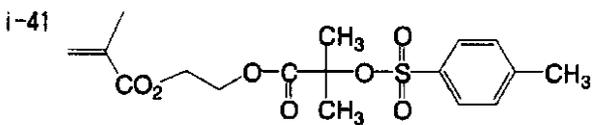
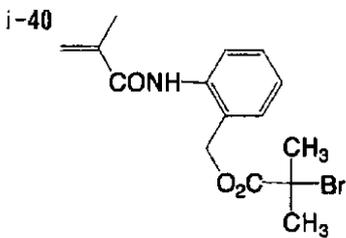
## 【化 2 5】



10



20

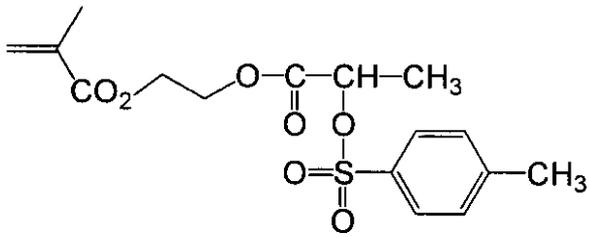


30

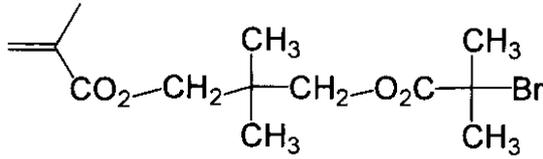
## 【 0 1 3 9 】

【化 2 6】

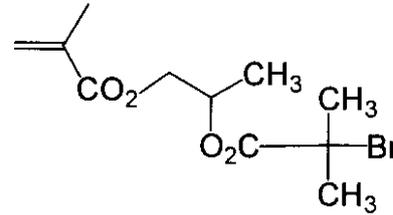
i-42



i-43

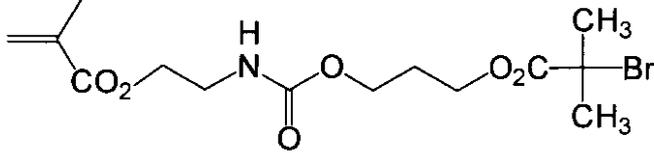


i-44



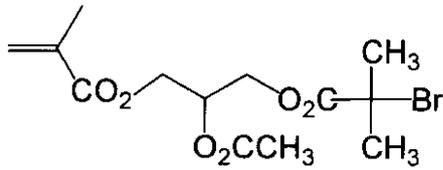
10

i-45

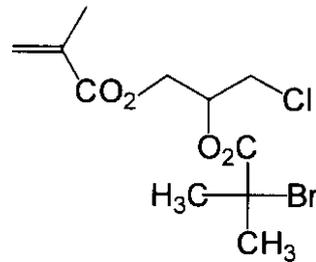


20

i-46



i-47

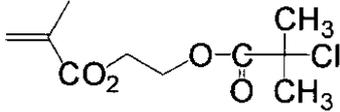


30

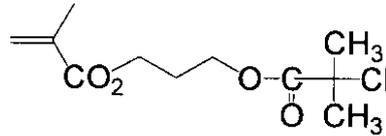
【 0 1 4 0 】

## 【化27】

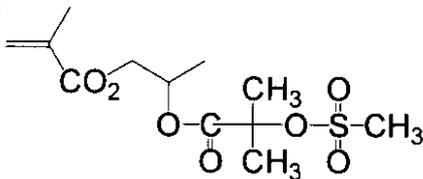
i-48



i-49

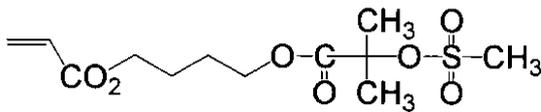


i-50

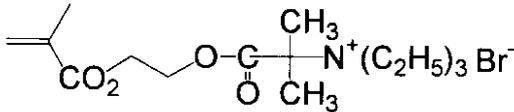


10

i-51



i-52



20

## 【0141】

本発明における樹脂は、光感度を向上させる観点から光重合性の不飽和結合を有していることが特に好ましい。また、アルカリ現像を可能とする観点からは、 $\text{COOH}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{PO}_3\text{H}_2$ 、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $\text{OPO}_2\text{H}_2$  から選ばれる少なくとも1種の酸基を有していることが好ましい。更に、本発明における樹脂は、酸価が1~70 mg KOH/gであるが、好ましくは5~50 mg KOH/g、より好ましくは10~45 mg KOH/gの範囲であることが好ましい。酸価が70 mg KOH/gを超えると現像時におけるパターン剥離が発生する傾向がある。また、1 mg KOH/g未満ではアルカリ現像性が低下する。

30

## 【0142】

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

## 【0143】

本発明における前記樹脂は、未露光部現像残渣の観点から、樹脂中にアミド結合を含有する成分を共重合した樹脂であることが好ましい。

## 【0144】

本発明における樹脂の質量平均分子量は、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、30,000~300,000であることが好ましく、40,000~250,000であることがより好ましく、50,000~200,000であることが更に好ましく、50,000~100,000であることが特に好ましい。

40

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

## 【0145】

本発明の着色感光性組成物における、全固形分中に対する樹脂の含有量としては、パターン剥がれ抑制と現像残渣抑制の両立の観点より、0.01~20質量%が好ましく、1~10質量%がより好ましく、3~7質量%が更に好ましい。

## 【0146】

50

(C) 重合性化合物

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

【0147】

その例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート;ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、

10

【0148】

トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されている

20

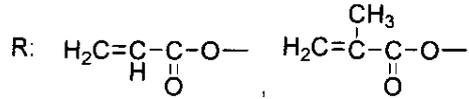
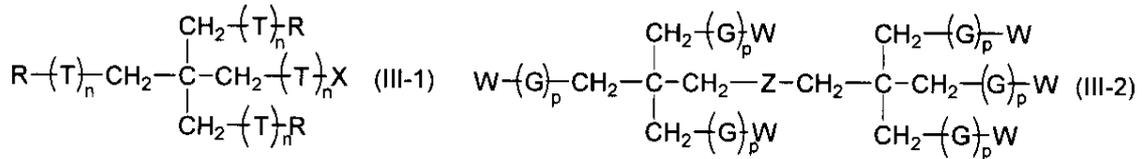
【0149】

上記のほか、下記一般式(III-1)、(III-2)のようなカルボキシル基を含有するラジカル重合性モノマーも好適に使用することができる。なお、一般式(III-1)、(III-2)において、T又はGがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がR、X及びWに結合する。

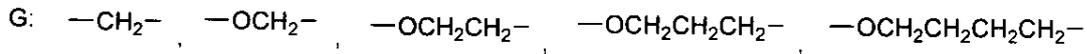
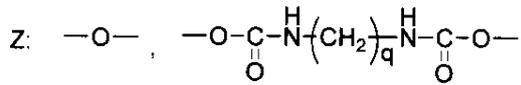
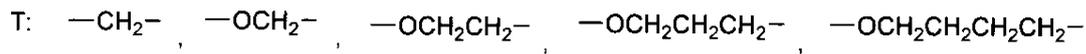
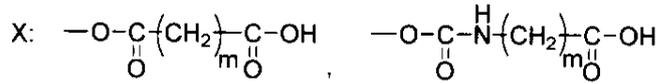
【0150】

30

## 【化 2 8】



10



20

## 【0151】

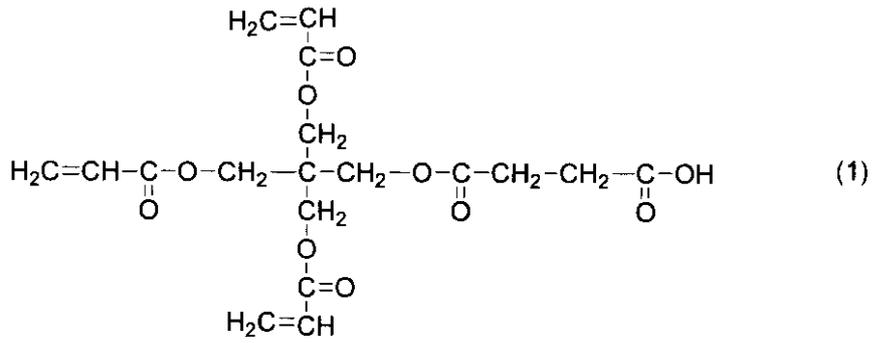
前記一般式(III-1)において、nは0~14であり、mは1~8である。前記一般式(III-2)において、Wは一般式(III-1)と同義のR又はXであり、6個のWのうち、3個以上のWがRである。pは0~14であり、qは1~8である。一分子内に複数存在するR、X、T、Gは、各々同一であっても、異なってもよい。

前記一般式(III-1)、(III-2)で表されるラジカル重合性モノマーの具体的例としては、下記で表されるものが挙げられる。

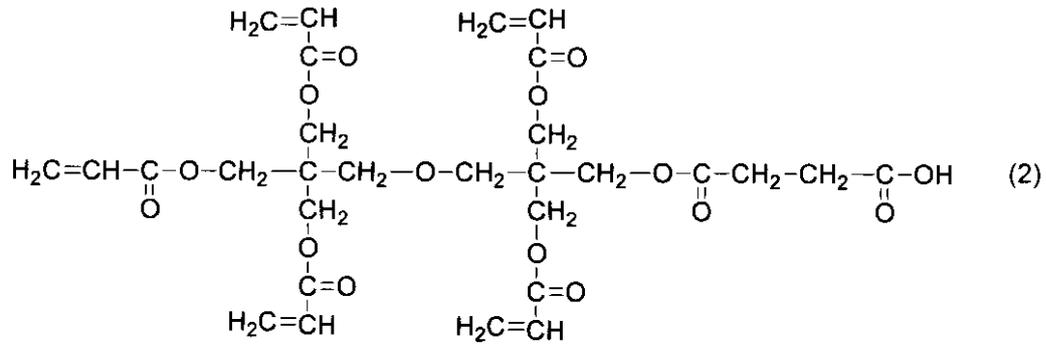
## 【0152】

30

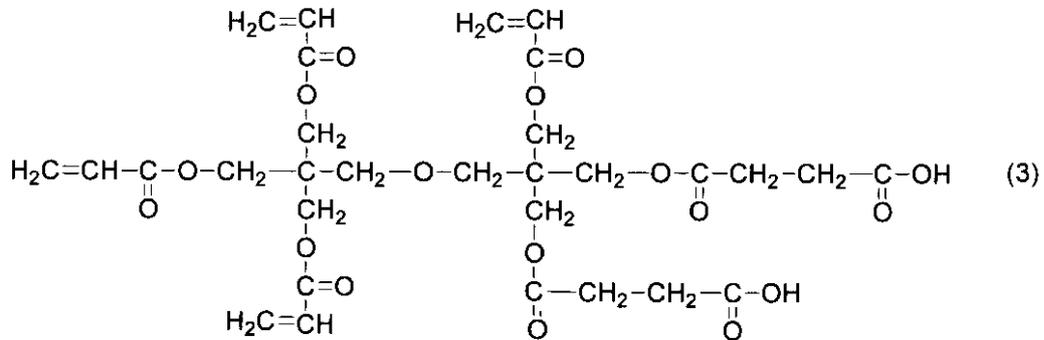
【化 2 9】



10



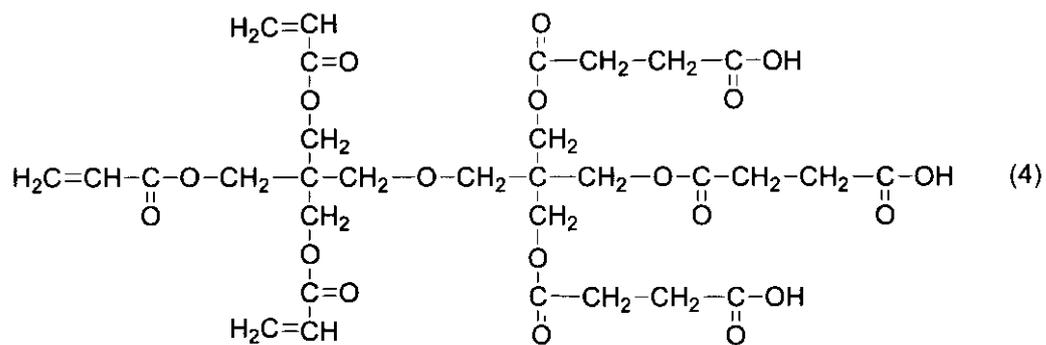
20



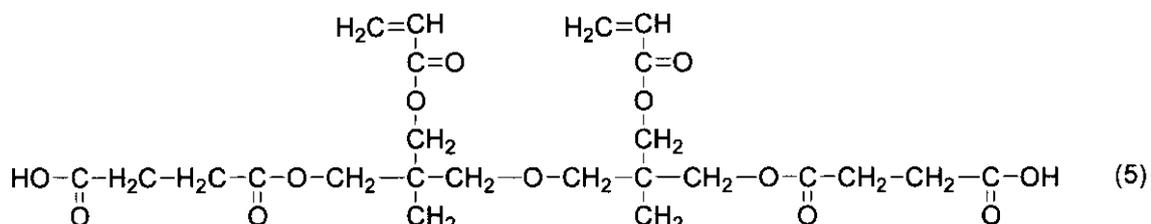
30

【 0 1 5 3 】

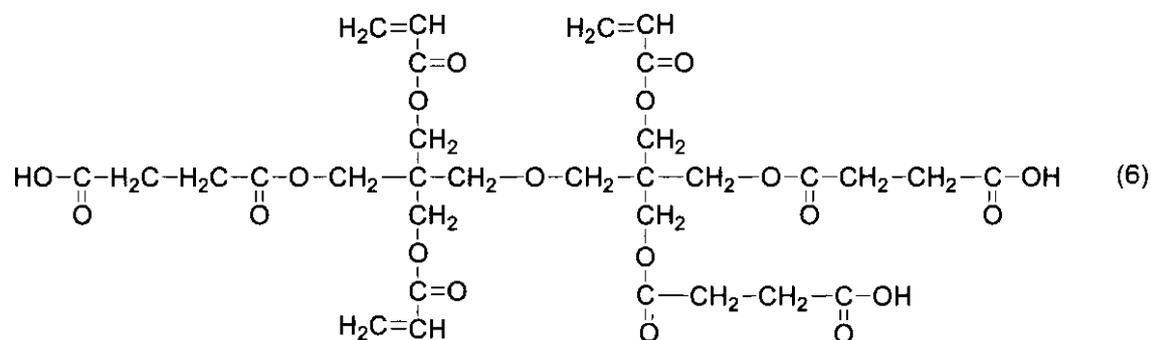
【化 3 0】



10



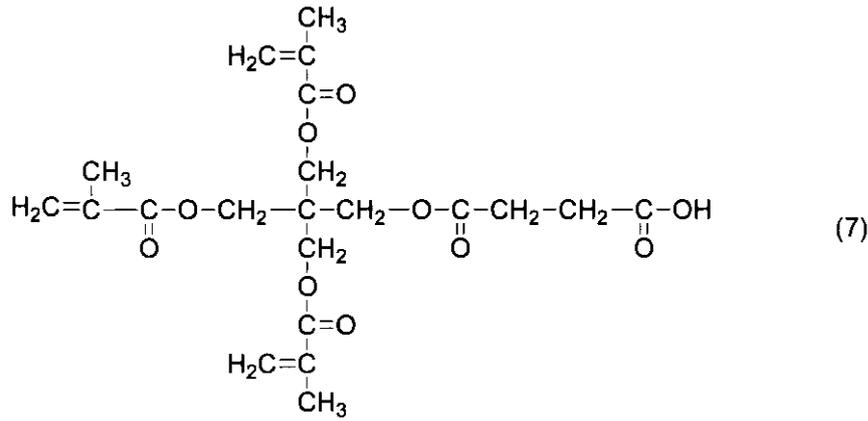
20



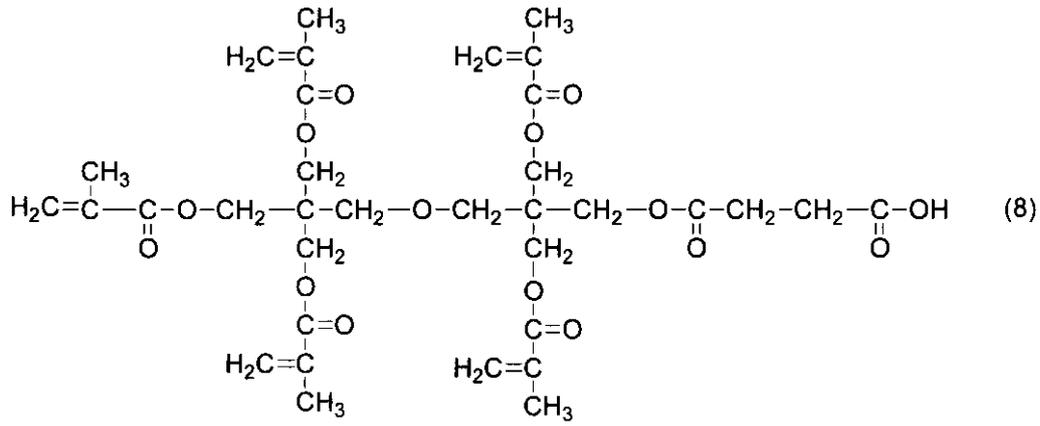
30

【 0 1 5 4】

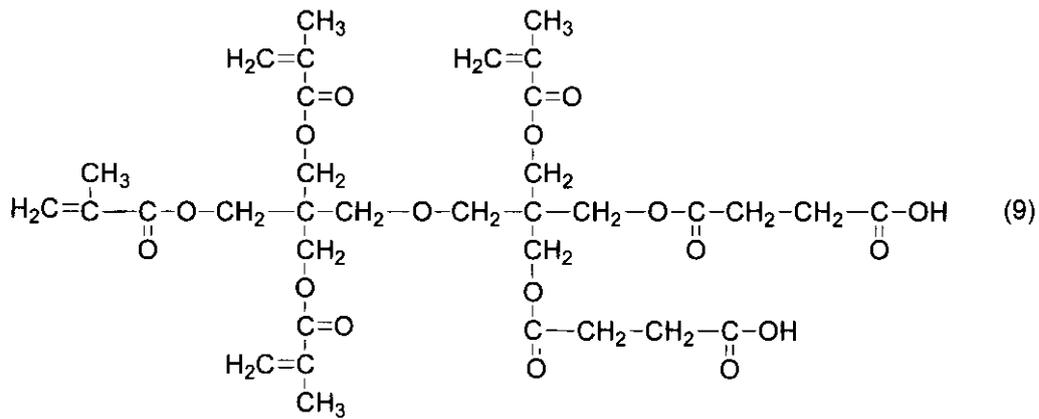
【化 3 1】



10



20



30

【 0 1 5 5 】



クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、オキシム系化合物等が挙げられる。

【0158】

ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1,3,4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール等が挙げられる。

10

【0159】

ハロメチル-s-トリアジン系化合物の光重合開始剤としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル-ハロメチル-s-トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(ハロメチル)-s-トリアジン化合物および4-(p-アミノフェニル)-2,6-ビス(ハロメチル)-s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0160】

その他の例としては、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2,6-ビス(トリクロロメチル)-4-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,6-ビス(トリクロロメチル)-4-(4-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(1-p-ジメチルアミノフェニル-1,3-ブタジエニル)-s-トリアジン、2-トリクロロメチル-4-アミノ-6-p-メトキシスチリル-s-トリアジン、2-(ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-ブトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(2-メトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[4-(2-ブトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-5-メチル-ナフト-2-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(6-メトキシ-ナフト-2-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(5-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、

20

30

【0161】

2-(6-エトキシ-ナフト-2-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)s-トリアジン、2-(4,5-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)s-トリアジン、4-[p-N,N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N,N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N,N-ビス(クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-メチル-p-N,N-ビス(クロロエチル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[p-N,N-ジ(フェニル)アミノフェニル]-2,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(

40

50

p - N - クロロエチルカルボニルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ p - N - ( p - メトキシフェニル)カルボニルアミノフェニル] 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - N, N - ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - ブロモ - p - N, N - ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - クロロ - p - N, N - ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - フルオロ - p - N, N - ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン

10

## 【0162】

4 - [ o - ブロモ - p - N, N - ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - クロロ - p - N, N - ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - フルオロ - p - N, N - ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - ブロモ - p - N, N - ビス(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - クロロ - p - N, N - ビス(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ o - フルオロ - p - N, N - ビス(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - ブロモ - p - N, N - ビス(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - [ m - クロロ - p - N, N - ビス(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、

20

## 【0163】

4 - [ m - フルオロ - p - N, N - ビス(クロロエチル)アミノフェニル] - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - ブロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - フロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - ブロモ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - クロロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - フルオロ - p - N - エトキシカルボニルメチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - ブロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( m - フルオロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ジ(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - ブロモ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - クロロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、4 - ( o - フルオロ - p - N - クロロエチルアミノフェニル) - 2, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン等が挙げられる。

30

40

## 【0164】

その他、みどり化学社製TAZシリーズ、TAZ - 107、TAZ - 110、TAZ - 104、TAZ - 109、TAZ - 140、TAZ - 204、TAZ - 113、TAZ - 123、PANCHIM社製Tシリーズ、T - OMS、T - BMP、T - R、T - B、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアシリーズ、イルガキュア651、イルガキュア184、イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イ

50

ルガキュア 819、イルガキュア 261、ダロキュアシリーズ、ダロキュア 11734、4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-(o-クロルフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル等も有用に用いられる。

10

## 【0165】

上記の開始剤種の中でも、オキシム系化合物が好ましく、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1,2-オクタンジオン、1-(O-アセチルオキシム)-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]エタノンが最も好ましい。

## 【0166】

本発明の組成物には、上記の光重合開始剤の他に、他の公知の光重合開始剤を使用することができる。

具体的には、米国特許第 2,367,660 号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第 2,367,661 号および第 2,367,670 号明細書に開示されている -カルボニル化合物、米国特許第 2,448,828 号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第 2,722,512 号明細書に開示されている -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第 3,046,127 号および第 2,951,758 号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第 3,549,367 号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組合せ、特公昭 51-48516 号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチル-s-トリアジン系化合物等を挙げることができる。

20

## 【0167】

これら光重合開始剤には、更に増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-プロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、2-t-ブチル-9,10-アントラキノン、2,6-ジクロロ-9,10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-メトキシキサントン、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンザルアセトン、p-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、p-(ジメチルアミノ)フェニル-p-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、p-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、p-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭 51-48516 号公報記載のベンゾチアゾール系化合物等や、チヌピン 1130、同 400 等が挙げられる。

30

40

## 【0168】

上記光重合開始剤の使用量は、全固形分に対し、1.0質量%~40.0質量%が好ましく、2.5質量%~30.0質量%がより好ましく、5.0質量%~20.0質量%が特に好ましい。光重合開始剤の使用量が 1.0質量%より少ないと重合が進み難く、また、40.0質量%を超えると重合率は大きくなるが分子量が低くなり膜強度が弱くなる場合がある。

## 【0169】

50

本発明の組成物には以上の他に、更に、熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0170】

～溶剤～

本発明の着色感光性組成物は、溶剤を含有することが好ましい。前記溶剤は組成物の溶解性、塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に染料、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

本発明の組成物を調製する際に使用する溶剤としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、

【0171】

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、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、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-オキシブタン酸メチル、2-オキシブタン酸エチル等；

【0172】

エーテル類、例えばジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート(エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート)、エチルセロソルブアセテート(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、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、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アセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；

ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等が好ましい。

【0173】

これらのうち、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート(ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート)、ブチルカルビトールアセテート(ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート)、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。

【0174】

本発明の組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外の高分子化合物、界面活性剤、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。

## 【 0 1 7 5 】

これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；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等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

10

## 【 0 1 7 6 】

また、未露光部のアルカリ溶解性を促進し、本発明の組成物における現像性の更なる向上を図る場合には、本発明の組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、プラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

20

30

## 【 0 1 7 7 】

< カラーフィルター及びその製造方法 >

本発明のカラーフィルターは本発明の着色感光性組成物を用いて形成される。本発明のカラーフィルターは、本発明の着色感光性組成物を支持体上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して着色感光性組成物層を形成し、形成した着色感光性組成物層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像し、着色されたパターンを形成することで製造することができる。また、本発明のカラーフィルターの製造方法は、必要により上記レジストパターンを加熱および/または露光により硬化する工程を含んでも良い。

この際に使用される放射線としては、特に g 線、h 線、i 線等の紫外線が好ましく用いられる。

40

## 【 0 1 7 8 】

上記支持体としては、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（パイレックス（登録商標）ガラス等）、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、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。これらの支持体は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

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

## 【 0 1 7 9 】

50

上記本発明のカラーフィルターの製造方法に用いる現像液としては、本発明の組成物を溶解し、一方、放射線照射部を溶解しない組成物であればいかなる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、本発明の組成物を調整する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

#### 【0180】

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使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に、現像後、水で洗浄する。

10

#### 【0181】

また、本発明のカラーフィルターは、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子に用いることができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS素子等に好適である。本発明のカラーフィルターは、例えば、CCDを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルターとして用いることができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0182】

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

#### 【0183】

##### (実施例1)

##### 1)レジスト液の調製

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

30

40

を混合して溶解し、レジスト液を調製した。

#### 【0184】

##### 2)下塗り層付シリコンウエハー基板の作製

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

#### 【0185】

50

## 3) 着色感光性組成物(本発明の組成物)の調製

下記組成 A - 1 の化合物を混合して溶解し、着色感光性樹脂組成物 A - 1 を調製した。

## 組成 A - 1

・シクロヘキサノン	... 80部	
・着色剤 A [ 既述の例示化合物 C - 25 ]	... 8.16部	
・着色剤 B [ 下記例示化合物 a ]	... 3.84部	
・K A R A Y A D D P H A ( 日本化薬製、重合性化合物 )	... 4.91部	
・光重合開始剤	... 1.50部	
C G I - 242 ( チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製 )		
・樹脂 ( 既述の高分子化合物 15 )	... 0.98部	10
・ジシクロヘキシルメチルアミン	... 0.61部	
・界面活性剤 ( 大日本インキ株式会社製 F - 781 )	... 0.02部	

## 【0186】

## 4) 着色感光性組成物の塗布、露光、現像

前記 3) で調製した着色感光性樹脂組成物 A - 1 を、前記 2) で得られた下塗り層付シリコンウエハー基板の下塗り層上に塗布し、光硬化性の塗布膜を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜厚が  $0.6 \mu\text{m}$  になるように、 $100^\circ\text{C}$  のホットプレートを用いて 120 秒間加熱処理 ( プリベーク ) を行った。次いで、i 線ステッパー露光装置 F P A - 3000 i 5 + ( Canon ( 株 ) 製 ) を使用して  $365 \text{ nm}$  の波長でパターンが  $1.2 \mu\text{m}$  四方のアイランドパターンマスクを通して  $100 \sim 2500 \text{ mJ/cm}^2$  の範囲で露光量を  $100 \text{ mJ/cm}^2$  ずつ変化させて照射した。その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハー基板をスピン・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、C D - 2000 ( 富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ ( 株 ) 製 ) を用いて 23 で 60 秒間パドル現像を行ない、シリコンウエハー基板に着色パターンを形成した。

## 【0187】

着色パターンが形成されたシリコンウエハー基板を真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハー基板を回転数  $50 \text{ rpm}$  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ない、その後スプレー乾燥し、カラーフィルターを得た。

## 【0188】

## 現像後のパターン密着性の評価

上記により得られたカラーフィルターを光学顕微鏡にて  $100$  倍に観察して確認し、全てのパターンが密着残存するために必要な最小露光量 ( $\text{mJ/cm}^2$ ) を確認した。

## 【0189】

## 未露光部現像性の評価

未露光部現像性評価は、現像後のパターンを SEM を用いて  $10,000$  倍で観察し、下記評価基準によって評価した。

## - 評価基準 -

未露光部が完全に除去できている。

やや残渣あるものの許容範囲内である。

残渣が発生し許容できない。

× 残渣が多く許容できない。

## 【0190】

( 実施例 2 ~ 5、7 ~ 9、11、12、及び 14、比較例 1 ~ 3、参考例 6、10、及び 13 )

実施例 1 において、着色感光性組成物 A - 1 の代わりに、組成 A - 1 中の着色剤、及び本発明に係る樹脂を下記表 1 に示す着色剤及び樹脂にそれぞれ変更した着色感光性組成物 A - 2 ~ A - 17 を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてカラーフィルターを作製し、現像後のパターン密着に必要な最小露光量 ( $\text{mJ/cm}^2$ ) の評価及び未露光部の現像性の評

10

20

30

40

50

価を行った。

【 0 1 9 1 】

【 表 1 】

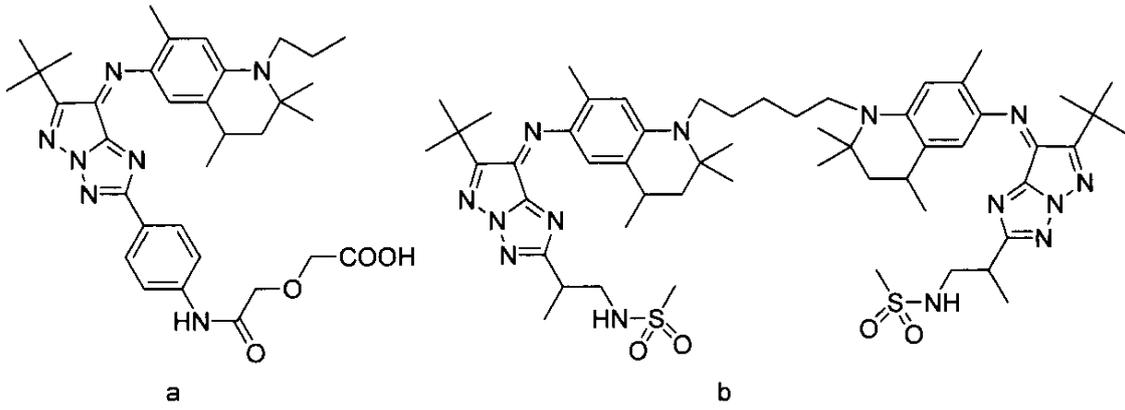
	着色 感光性 組成物	着色剤			樹脂			最小露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	未露光部 現像性
		着色剤A	着色剤B	着色剤 含有量	構造	酸値 (mgKOH/g)	質量平均 分子量		
実施例1	A-1	C-25	a	60%	高分子化合物15	43.4	59,000	200	◎
実施例2	A-2	C-5	b	60%	高分子化合物1	33.1	97,000	100	◎
実施例3	A-3	C-58	c	60%	高分子化合物17	29.0	90,000	100	◎
実施例4	A-4	C-1	d	60%	高分子化合物3	35.6	50,000	100	◎
実施例5	A-5	C-6	f	60%	高分子化合物5	17.1	30,000	200	◎
参考例 6	A-6	e	c	60%	高分子化合物6	32.6	11,000	400	◎
実施例7	A-7	e	f	60%	高分子化合物7	31.8	75,000	100	◎
実施例8	A-8	C.I. Acid Red 57	f	60%	高分子化合物2	45.5	31,000	300	◎
実施例9	A-9	C.I. Acid Blue 249	d	60%	高分子化合物12	46.9	7,000	400	◎
参考例10	A-10	C.I. Acid Blue 249	b	60%	g	33.6	30,000	500	◎
実施例11	A-11	C.I. Acid Blue 249	b	60%	高分子化合物18	1.5	50,000	100	◎
実施例12	A-12	C.I. Acid Blue 249	b	60%	高分子化合物19	69.4	300,000	300	◎
参考例13	A-13	C.I. Acid Blue 249	b	60%	高分子化合物20	32.6	320,000	100	○
実施例14	A-14	C.I. Pigment Green 7	C.I. Pigment Yellow 83	60%	高分子化合物15	43.4	59,000	100	○
比較例1	A-15	C.I. Acid Blue 249	b	60%	h	70.9	20,000	1500	◎
比較例2	A-16	C.I. Acid Blue 249	b	60%	i	0.6	50,000	100	×
比較例3	A-17	C.I. Acid Blue 249	b	60%	無添加	-	-	2500	◎

10

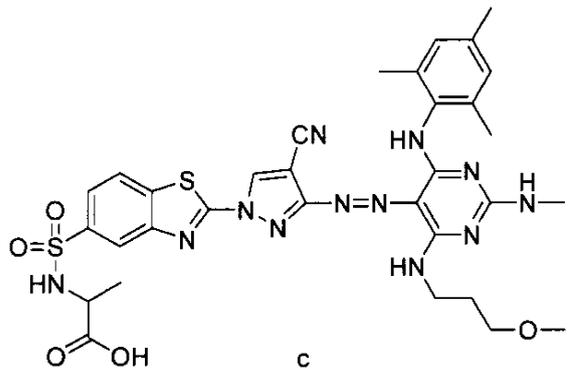
20

【 0 1 9 2 】

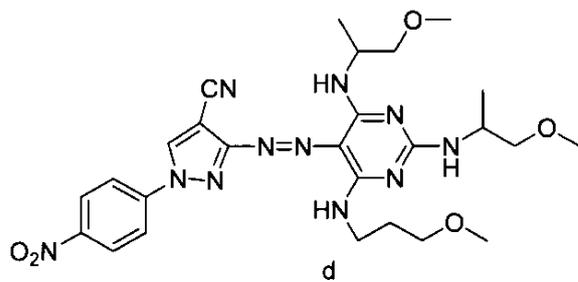
【化 3 3】



10



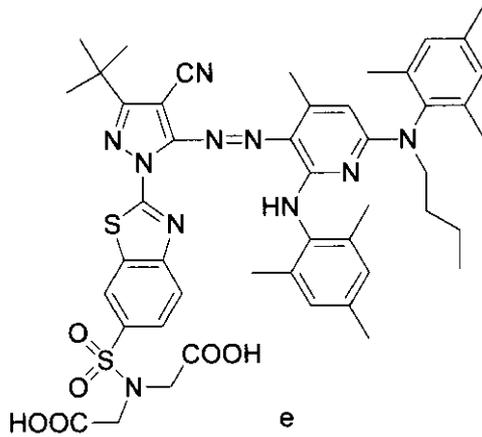
20



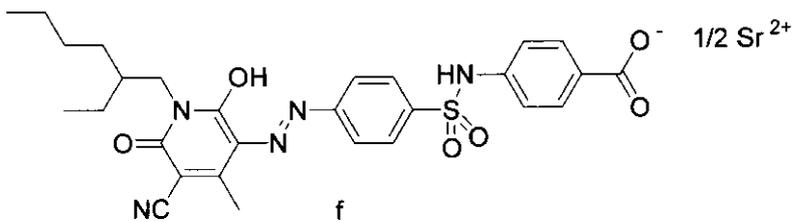
30

【 0 1 9 3 】

## 【化 3 4】



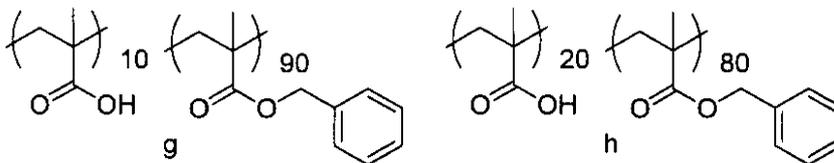
10



20

## 【 0 1 9 4】

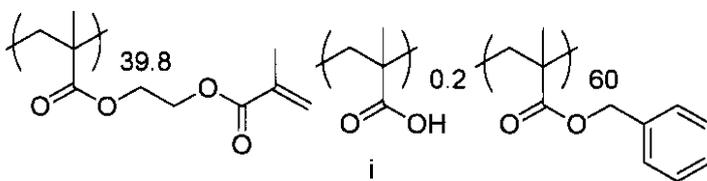
## 【化 3 5】



Mw: 30,000  
33.6mgKOH/g

Mw: 20,000  
70.9mgKOH/g

30



Mw: 50,000  
0.6mgKOH/g

## 【 0 1 9 5】

(実施例 15、16、比較例 4～9)

実施例 1 において、着色感光性組成物 A - 1 の代わりに、下記に示す組成の着色感光性組成物 A - 18～A - 23 を、表 2 の記載に従ってそれぞれ用いた以外は、実施例 1 と同様にしてカラーフィルターを作製し、評価を行った。結果を表 2 に示した。

## 【 0 1 9 6】

組成 A - 18

- |                              |           |    |
|------------------------------|-----------|----|
| ・シクロヘキサノン                    | ... 80部   |    |
| ・着色剤 A〔既述の例示化合物 C - 25〕      | ... 6.12部 |    |
| ・着色剤 B〔下記例示化合物 a〕            | ... 2.88部 |    |
| ・KARAYAD DPHA (日本化薬製、重合性化合物) | ... 7.91部 | 50 |

50

・光重合開始剤	... 1 . 5 0 部	
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)		
・樹脂(既述の高分子化合物15)	... 0 . 9 8 部	
・ジシクロヘキシルメチルアミン	... 0 . 6 1 部	
・界面活性剤(大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1)	... 0 . 0 2 部	
<b>【 0 1 9 7 】</b>		
組成 A - 1 9		
・シクロヘキサノン	... 8 0 部	
・着色剤 A [既述の例示化合物 C - 2 5]	... 6 . 1 2 部	
・着色剤 B [下記例示化合物 a]	... 2 . 8 8 部	10
・K A R A Y A D D P H A (日本化薬製、重合性化合物)	... 8 . 8 9 部	
・光重合開始剤	... 1 . 5 0 部	
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)		
・ジシクロヘキシルメチルアミン	... 0 . 6 1 部	
・界面活性剤(大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1)	... 0 . 0 2 部	
<b>【 0 1 9 8 】</b>		
組成 A - 2 0		
・シクロヘキサノン	... 8 0 部	
・着色剤 A [既述の例示化合物 C - 2 5]	... 6 . 8 0 部	
・着色剤 B [下記例示化合物 a]	... 3 . 2 0 部	20
・K A R A Y A D D P H A (日本化薬製、重合性化合物)	... 6 . 8 9 部	
・光重合開始剤	... 1 . 5 0 部	
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)		
・樹脂(既述の高分子化合物15)	... 0 . 9 8 部	
・ジシクロヘキシルメチルアミン	... 0 . 6 1 部	
・界面活性剤(大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1)	... 0 . 0 2 部	
<b>【 0 1 9 9 】</b>		
組成 A - 2 1		
・シクロヘキサノン	... 8 0 部	
・着色剤 A [既述の例示化合物 C - 2 5]	... 6 . 8 0 部	30
・着色剤 B [下記例示化合物 a]	... 3 . 2 0 部	
・K A R A Y A D D P H A (日本化薬製、重合性化合物)	... 7 . 8 7 部	
・光重合開始剤	... 1 . 5 0 部	
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)		
・ジシクロヘキシルメチルアミン	... 0 . 6 1 部	
・界面活性剤(大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1)	... 0 . 0 2 部	
<b>【 0 2 0 0 】</b>		
組成 A - 2 2		
・シクロヘキサノン	... 8 0 部	
・着色剤 A [既述の例示化合物 C - 2 5]	... 1 0 . 8 8 部	40
・着色剤 B [下記例示化合物 a]	... 5 . 1 2 部	
・K A R A Y A D D P H A (日本化薬製、重合性化合物)	... 2 . 3 7 部	
・光重合開始剤	... 0 . 5 0 部	
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)		
・樹脂(既述の高分子化合物15)	... 0 . 5 0 部	
・ジシクロヘキシルメチルアミン	... 0 . 6 1 部	
・界面活性剤(大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1)	... 0 . 0 2 部	
<b>【 0 2 0 1 】</b>		
組成 A - 2 3		
・シクロヘキサノン	... 8 0 部	50

- ・着色剤 A〔既述の例示化合物 C - 25〕 ... 10 . 88 部
- ・着色剤 B〔下記例示化合物 a〕 ... 5 . 12 部
- ・K A R A Y A D D P H A (日本化薬製、重合性化合物) ... 2 . 87 部
- ・光重合開始剤 ... 0 . 50 部  
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・ジシクロヘキシルメチルアミン ... 0 . 61 部
- ・界面活性剤 (大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1 ) ... 0 . 02 部

【0202】

組成 A - 2 4

- ・シクロヘキサノン ... 80 部
- ・着色剤 A〔既述の例示化合物 C - 25〕 ... 11 . 22 部
- ・着色剤 B〔下記例示化合物 a〕 ... 5 . 28 部
- ・K A R A Y A D D P H A (日本化薬製、重合性化合物) ... 1 . 87 部
- ・光重合開始剤 ... 0 . 50 部  
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・樹脂 (既述の高分子化合物 15 ) ... 0 . 50 部
- ・ジシクロヘキシルメチルアミン ... 0 . 61 部
- ・界面活性剤 (大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1 ) ... 0 . 02 部

10

【0203】

組成 A - 2 5

- ・シクロヘキサノン ... 80 部
- ・着色剤 A〔既述の例示化合物 C - 25〕 ... 11 . 22 部
- ・着色剤 B〔下記例示化合物 a〕 ... 5 . 28 部
- ・K A R A Y A D D P H A (日本化薬製、重合性化合物) ... 2 . 37 部
- ・光重合開始剤 ... 0 . 50 部  
C G I - 2 4 2 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- ・ジシクロヘキシルメチルアミン ... 0 . 61 部
- ・界面活性剤 (大日本インキ株式会社製 F - 7 8 1 ) ... 0 . 02 部

20

【0204】

【表 2】

30

	着色感光性組成物	着色剤			樹脂			最小露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	未露光部現像性
		着色剤A	着色剤B	着色剤含有量	構造	酸価 (mgKOH/g)	質量平均分子量		
実施例15	A-20	C-25	a	50%	高分子化合物15	43.4	59,000	100	◎
実施例16	A-22	C-25	a	80%	高分子化合物15	43.4	59,000	500	◎
比較例4	A-18	C-25	a	45%	高分子化合物15	43.4	59,000	100	△
比較例5	A-19	C-25	a	45%	無添加	-	-	300	◎
比較例6	A-21	C-25	a	50%	無添加	-	-	700	◎
比較例7	A-23	C-25	a	80%	無添加	-	-	2400	◎
比較例8	A-24	C-25	a	82.5%	高分子化合物7	43.4	59,000	1300	◎
比較例9	A-25	C-25	a	82.5%	無添加	-	-	>2500	◎

40

【0205】

表 1 及び表 2 から、本発明の着色感光性組成物を用いて形成した着色パターンは低露光量であっても良好な密着性を示すことが分かる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 嶋田 和人  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 相澤 妙子  
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特開平08-297366(JP,A)  
特開2002-341533(JP,A)  
特開2005-128483(JP,A)  
特開2001-042521(JP,A)  
特開2006-215453(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |              |
|------|--------------|
| G03F | 7/004 - 7/18 |
| G02B | 5/20         |