

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/045667 A1

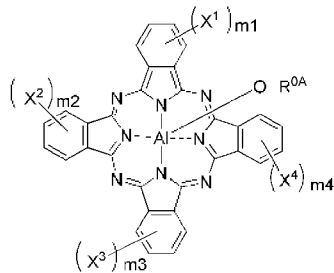
- (51) 国際特許分類:  
C08L 101/00 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)  
C08K 5/3417 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C08K 5/3492 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071477
- (22) 国際出願日: 2014 年 8 月 15 日(15.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2013-197838 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 瀧下 大貴(TAKISHITA Hirotaka); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 田口 貴規(TAGUCHI Yoshinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田 和人(SHIMADA Kazuto); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

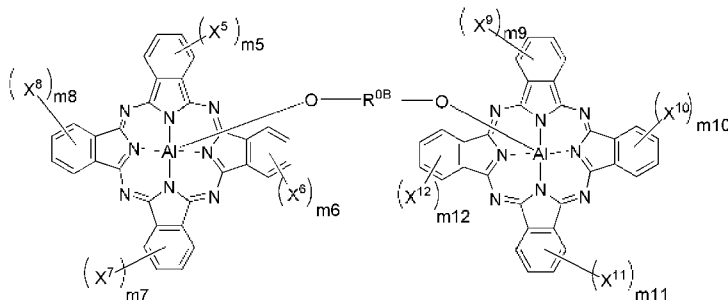
(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED FILM, INFRARED RAY PASS FILTER AND METHOD FOR PRODUCING SAME, AND INFRARED RAY SENSOR

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化膜、赤外線透過フィルタおよびその製造方法ならびに赤外線センサ

(A1)



(A2)



(57) Abstract: A resin composition according to the present invention comprises a color material and an alkali-soluble resin, wherein the color material contains at least a red pigment and a blue pigment represented by general formula (A1) and/or a blue pigment represented by general formula (A2), and the content of the red pigment is 20 to 50% by mass and the content of the blue pigment is 25 to 55% by mass relative to the whole amount of the color material.

(57) 要約: 本発明の樹脂組成物は、色材およびアルカリ可溶性樹脂を含み、色材中に少なくとも赤色顔料と下記一般式(A1)および/または下記一般式(A2)で表される青色顔料を含み、全色材中、赤色顔料の含有量が20~50質量%、青色顔料の含有量が25~55質量%である。



---

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化膜、赤外線透過フィルタおよびその製造方法ならびに赤外線センサ

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、赤外線透過フィルタおよびその製造方法ならびに赤外線センサに関する。

### 背景技術

[0002] カラーフィルタは、固体撮像素子や液晶ディスプレイに不可欠な構成部品である。特に、固体撮像素子用のカラーフィルタでは、色分解性の向上及び色再現性の向上が求められている。

[0003] このようなカラーフィルタは、複数の色相の着色領域（着色硬化膜）を備えて形成されており、通常は、少なくとも、赤色、緑色、及び青色の着色領域（以下、「着色パターン」や「着色画素」ともいう。）を備えて形成される。着色パターンの形成方法としては、まず、第1の色相において、赤色、緑色、青色の何れかの着色材を有する着色感放射線性組成物を塗布し、露光、現像、必要に応じて加熱処理を行ってこの色相の着色パターンを形成した後、第2の色相、第3の色相において同様の塗布、露光、現像、必要に応じた加熱処理のプロセスを繰り返すことになる。

[0004] 固体撮像素子は、様々な用途で光センサとして活用されている。

例えば、近赤外線は可視光に比べて波長が長いので散乱しにくく、距離計測や、3次元計測などにも活用可能である。また、近赤外線は人間、動物などの目に見えないので、夜間に被写体を近赤外線光源で照らしても被写体に気付かれることなく、夜行性の野生動物を撮影する用途、防犯用途として相手を刺激せずに撮影することにも使用可能である。このような近赤外線に感知する光センサは、様々な用途に展開が可能であり、近赤外線に感知する固体撮像素子に用いることができるカラーフィルタの開発が待ち望まれている

。

[0005] 特許文献1には、波長400nm～700nmの範囲における最高光透過率が1%以下であり、且つ波長850nm～3000nmの範囲における平均光透過率が60%以上である樹脂ブラックマトリックスが開示されている。

。

特許文献2には、カラーフィルタの製造に使用される特定構造のアルミニウムフタロシアニンが開示されている。

特許文献3には、キノフタロン骨格とトリアジン骨格がアリーレン基または複素芳香環を介して結合し、さらにトリアジン環に塩基性官能基が連結基を介して結合した顔料分散剤について開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-69822号公報

特許文献2：特開2013-87251号公報

特許文献3：特開2006-291194号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らが検討したところ、可視光を遮光し、近赤外光を透過する樹脂組成物を製造しようと、例えば800nm以下まで遮光可能なように、2種以上の顔料を配合すると、顔料の混合により、ザラ（色ムラ）の悪化が問題となることが分かった。

[0008] また、近年、可視光領域（例えば、400～700nm）の遮光性をより高めることが要求されている。ここで、可視光領域の遮光性を高めるためには、色材量を増やすことが考えられる。しかし、色材量を増やすと、必然的に硬化性成分の割合が減り、組成物の硬化性が劣り、パターンの密着性が悪化してしまう問題があった。

本発明は、かかる課題を解決することを目的としたものであって、ザラお

よび密着性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

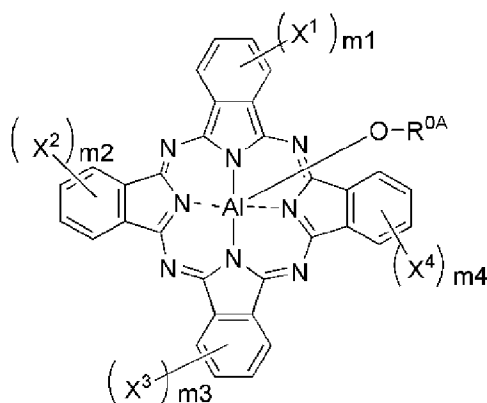
[0009] 本発明者らが詳細に検討した結果、色材中に少なくとも赤色顔料と、青色顔料として特定構造のアルミニウムフタロシアニンを樹脂組成物に配合し、さらに、全色材中、赤色顔料の含有量を20～50質量%、青色顔料の含有量を25～55質量%にすることにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、下記手段<1>により、好ましくは、<2>～<14>により、上記課題は解決された。

<1>色材およびアルカリ可溶性樹脂を含み、色材中に少なくとも赤色顔料と下記一般式(A1)および／または下記一般式(A2)で表される青色顔料を含み、全色材中、赤色顔料の含有量が20～50質量%、青色顔料の含有量が25～55質量%である、樹脂組成物。

一般式(A1)

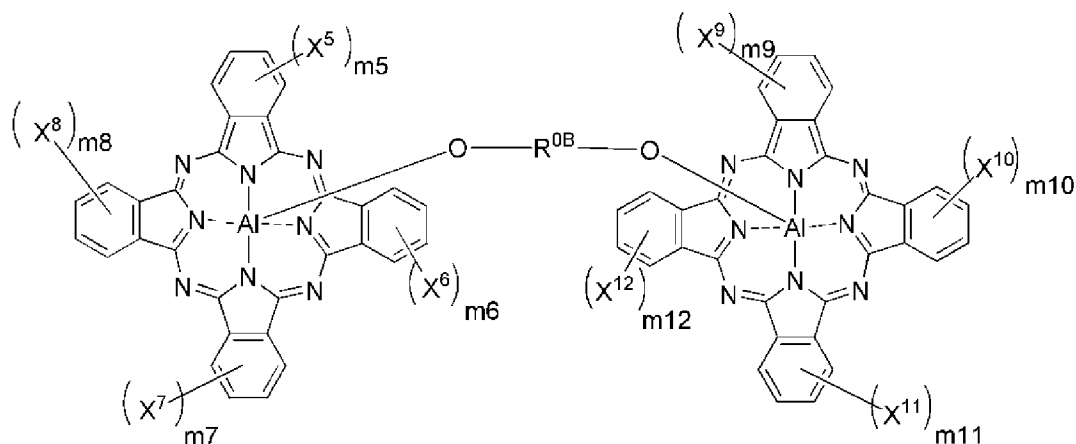
[化1]



(一般式(A1)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $R^{0A}$ は、水素原子または1価の置換基を表す。 $m1 \sim m4$ は、それぞれ独立して0～4の整数を表す。 $m1 \sim m4$ が2以上のとき、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

一般式(A2)

[化2]



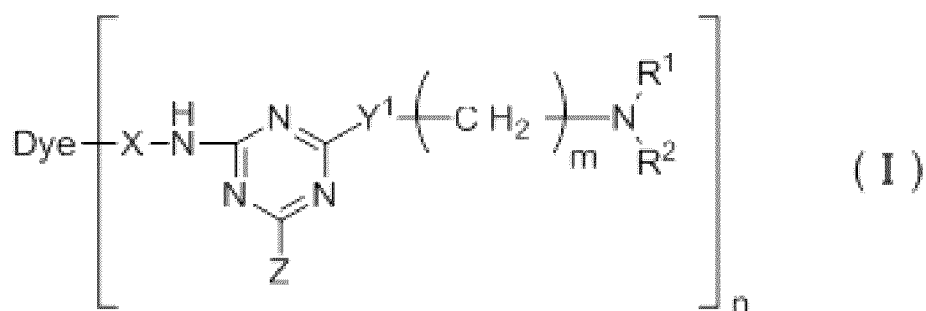
(一般式 (A 2) 中、 $X^5 \sim X^{12}$  はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $R^{OB}$  は 2 価の置換基を表す。 $m5 \sim m12$  は、それぞれ独立して 0 ～ 4 の整数を表す。 $m5 \sim m12$  が 2 以上のとき、 $X^5 \sim X^{12}$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

<2>さらに、顔料誘導体を含む、<1>に記載の樹脂組成物。

<3>顔料誘導体がトリアジン骨格を有する、<2>に記載の樹脂組成物。

<4>顔料誘導体が、下記一般式 (I) または下記一般式 (I') で表される、<2>または<3>に記載の樹脂組成物。

[化3]

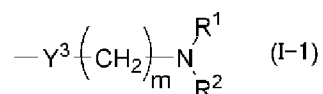


(一般式 (I) 中、Dye は  $n$  価の有機色素残基を表し、 $X$  は単結合、 $-CONH-Y^2-$ 、 $-SO_2NH-Y^2-$  または  $-CH_2NHCOCH_2NH-Y^2-$  ( $Y^2$  はアルキレン基またはアリーレン基を表す。) を表し、 $Y^1$  は  $-NH-$  また

は—O—を表し、Zは、nが1

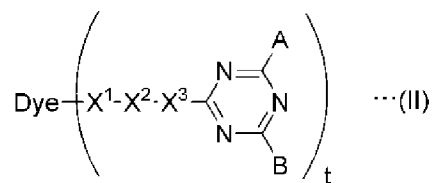
を表す場合は水酸基、アルコキシ基、下記一般式（I-1）で表される基、または—NH—X—Dye（Xは一般式（I）中のXと同義である）を表し、nが2～4の整数を表す場合はそれぞれ水酸基、アルコキシ基、または下記一般式（I-1）で表される基を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、アルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。mは1～6の整数を表し、nは1～4の整数を表す。nが2以上の場合、複数のX、Y<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、同一であってもよく、異なっているともよい。）

[化4]



（一般式（I-1）中、Y<sup>3</sup>は—NH—または—O—を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、アルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。mは1～6の整数を表す）

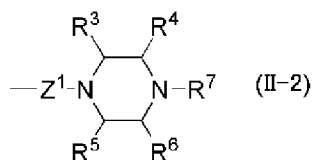
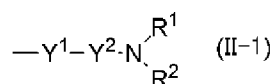
[化5]



（一般式（II）中、Dyeはキノフタロン残基を表し、X<sup>1</sup>は、—NR' SO<sub>2</sub>—、—SO<sub>2</sub>NR'—、—CONR'—、—CH<sub>2</sub>NR' COCH<sub>2</sub>NR'—、または—NR' CO—を表し、X<sup>2</sup>は、炭素数が6～20のアリーレン基、または炭素数が4～20の複素芳香環基を表し、これらの基は、—NR'—、—O—、—SO<sub>2</sub>—または—CO—から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。X<sup>3</sup>は、—NR'—または—O—を表す。R'は、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基、ま

たは炭素数が6～20のアリール基を表す。AおよびBは、それぞれ、下記一般式(II-1)で表される基、下記一般式(II-2)で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ および $-X^3-X^2-X^1-Dye$ から選ばれる基を表し、 $R^8$ は置換されていてもよい含窒素複素環残基を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ は、それぞれ、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基または炭素数が6～20のアリール基を表し、 $n$ は0～20の整数を表す。AおよびBのいずれか一方は、下記一般式(II-1)で表される基、下記一般式(II-2)で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ または $-NR^{10}R^{11}$ であり、 $t$ は1～3の整数を表す。 $t$ が2以上の場合、複数の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、A、およびBは同一であってもよく、異なってもよい。) )

[化6]



(一般式(II-1)中、 $Y^1$ は $-NR'$ または $-O-$ を表し、 $Y^2$ は炭素数が1～20のアルキレン基、炭素数が2～20のアルケニレン基、または炭素数が6～20のアリーレン基を表し、これらの基は、 $-NR'$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。 $R'$ は、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基、または炭素数が6～20のアリール基を表す。 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、炭素数が1～20のアルキル基、または炭素数が2～20のアルケニル基を表す。 $R^1$ と $R^2$ が一体となって、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含み置換されていてもよい複素環構造を形成してもよい。

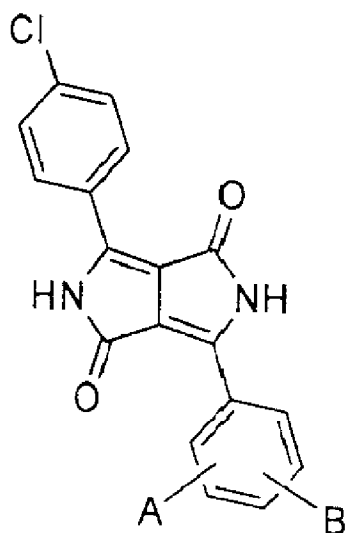
一般式(II-2)中、 $Z^1$ はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-NR'$ 、 $-NR'-G-CO-$ 、 $NR'-G-CONR'$ 、 $-NR'-G$

$-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}'-\text{G}-\text{SO}_2\text{NR}'$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{CONR}'$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{SO}_2-$ または $-\text{O}-\text{G}-\text{SO}_2\text{NR}'$ を表し、Gは炭素数が1～20のアルキレン基、炭素数が2～20のアルケニレン基または炭素数が6～20のアリーレン基を表し、R'およびR'は、それぞれ水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基、または炭素数が6～20のアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、およびR<sup>6</sup>はそれぞれ、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基、または炭素数が6～20のアリール基を表し、R<sup>7</sup>は炭素数が1～20のアルキル基、または炭素数が2～20のアルケニル基を表す。  
 )

<5>赤色顔料として、下記一般式(4)で表される化合物を含む、<1>～<4>のいずれかに記載の樹脂組成物。

一般式(4)

[化7]



(一般式(4)中、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、シアノ基、 $-\text{CF}_3$ 、または $-\text{CON}(\text{R}^1)\text{R}^2$ である。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、またはフェニル基である。)

＜6＞赤色顔料として、対称構造の赤色顔料と、非対称構造の赤色顔料を含む、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の樹脂組成物。

＜7＞重合性化合物および重合開始剤をさらに含む、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の樹脂組成物。

＜8＞樹脂組成物中の全固形分中の色材の含有量が40質量%以上である、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の樹脂組成物。

＜9＞固体撮像素子用のカラーフィルタの形成に用いられる、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の樹脂組成物。

＜10＞＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化して得られた硬化膜。

＜11＞＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の樹脂組成物により形成される赤外線透過フィルタ。

＜12＞波長400nm、波長520nmおよび波長700nmにおける光透過率が15%以下である、＜11＞に記載の赤外線透過フィルタ。

＜13＞＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の樹脂組成物を用いて基板上に赤外線透過組成物層を形成する工程と、赤外線透過組成物層をパターン状に露光する工程と、露光後の赤外線透過組成物層を現像してパターンを形成する工程と、を有する赤外線透過フィルタの製造方法。

＜14＞＜11＞または＜12＞に記載の赤外線透過フィルタまたは＜13＞に記載の赤外線透過フィルタの製造方法により得られる赤外線透過フィルタを含有する赤外線センサ。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、ザラおよび密着性に優れた樹脂組成物を提供することが可能となった。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロニクス素子である。

トロールミネッセンス素子のことをいう。

本明細書において、全固形分とは、樹脂組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

[0012] 本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0013] また、本明細書中における「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0014] また、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

[0015] また、本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本明細書における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。

本発明における重量平均分子量は、特に述べない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したものをいう。GPCは、得られたポリマーについて、溶媒を除去することによって単離し、得られた固形分をテトラヒドロフランにて0.1質量%に希釈して、HLC-8020GP

C (東ソー (株) 製) にて、TSK gel Super Multipore HZ-H (東ソー (株) 製、4.6 mm ID×15 cm) を3本直列につないだものをカラムとして測定することができる。条件は、試料濃度を0.35質量%、流速を0.35 mL/min、サンプル注入量を10 μL、測定温度を40℃とし、RI検出器を用いて行うことができる。

本明細書において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。

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

本明細書において、ザラとは、細かい点状の高濃度領域が発生することにより生じる色ムラである。以下、このような色ムラをザラと称することができる。

[0016] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0017] 本発明の樹脂組成物は、色材およびアルカリ可溶性樹脂を含み、色材中に少なくとも赤色顔料と下記一般式(A1)および/または下記一般式(A2)で表される青色顔料を含み、全色材中、赤色顔料の含有量が20～50質量%、青色顔料の含有量が25～55質量%であることを特徴とする。

このような構成にすることにより、ザラおよび密着性に優れた樹脂組成物を提供することができる。

[0018] このメカニズムは推定であるが、下記一般式(A1)または一般式(A2)で表される青色顔料は、極性の高い基(一般式(A1)中の $-O-R^{0A}$ または一般式(A2)中の $-O-R^{0B}-O-$ )を含むことにより、アルカリ可溶性樹脂と相互作用して相溶性が向上し、樹脂組成物を膜にしたときの青色顔料の凝集を抑制でき、結果として、青色顔料の色ムラが小さくなり、ザラを改

善できると考えられる。

また、下記一般式（A 1）または一般式（A 2）で表される青色顔料は、極性の高い基を含むことにより、アルカリ可溶性樹脂の親水部と相互作用してパターンの硬化性が向上するため、密着性が改善すると考えられる。

[0019] 本発明の樹脂組成物は、全色材中、赤色顔料の含有量が20質量%未満であると、赤色顔料の遮光領域を他の顔料で補うために、顔料濃度の増加が必要となり、組成物中に占めるリソグラフィ成分が少なくなるため、ザラおよび密着性が悪化してしまう。また、可視光領域（例えば400～700nm）の遮光性も悪化してしまう。

全色材中、赤色顔料の含有量が50質量%を超えると、青色顔料の顔料濃度が不足となり、600～800nm近辺の遮光が不十分となるため、可視光領域（例えば400～700nm）の遮光性が悪化してしまう。

全色材中、青色顔料の含有量が25質量%未満であると、アルミニウムフタロシアニンによる組成物全体の硬化の影響が少なくなるため、ザラおよび密着性が悪化してしまう。また、可視光領域（例えば400～700nm）の遮光性も悪化してしまう。

全色材中、青色顔料の含有量が55質量%を超えると、i線透過率の低い青色顔料の割合が増え、組成物全体のi線透過率が下がるため、ザラおよび密着性が悪化してしまう。

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物中の全固形分中の色材の含有量を40質量%以上とすることもでき、50質量%以上とすることもでき、さらには、60質量%以上とすることもできる。本発明では、このように色材の含有量を多くした場合でも、遮蔽性を良好にしつつ、密着性も良好にすることができる。上限値については特に定めるものではないが、80質量%以下とすることができる。

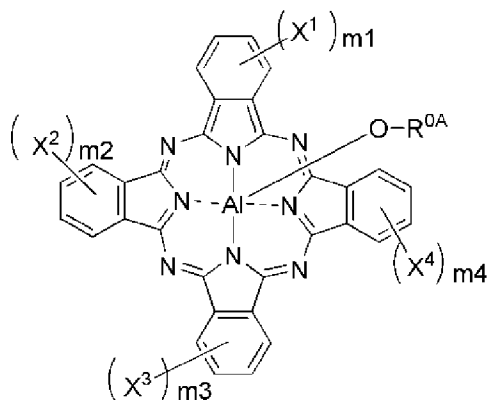
[0020] <青色顔料>

本発明に用いられる色材は、下記一般式（A 1）または下記一般式（A 2）で表される青色顔料（アルミニウムフタロシアニン顔料）を含み、一般式

(A1) で表される青色顔料を含むことが好ましい。青色顔料は、1 種単独でも、2 種以上を併用してもよい。

一般式 (A1)

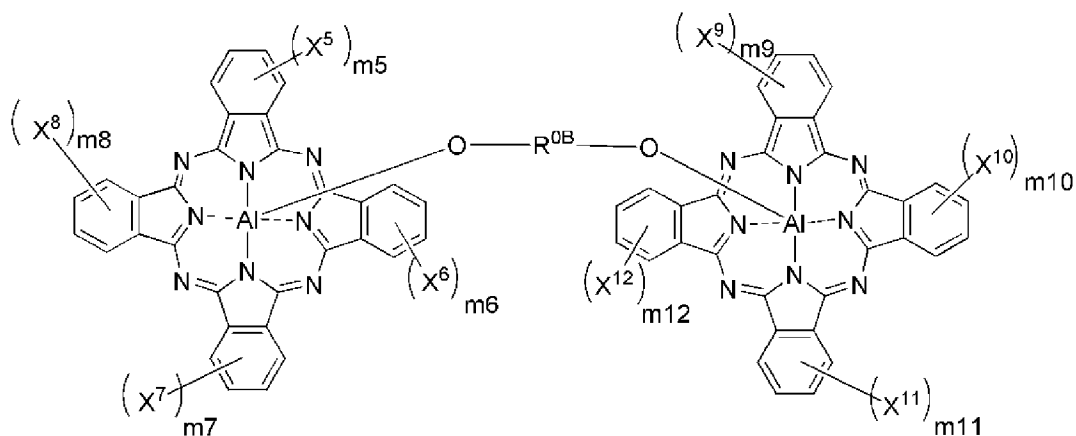
[化8]



(一般式 (A1) 中、 $X^1 \sim X^4$  はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $R^{0A}$  は、水素原子または 1 価の置換基を表す。 $m_1 \sim m_4$  は、それぞれ独立して 0 ～ 4 の整数を表す。 $m_1 \sim m_4$  が 2 以上のとき、 $X^1 \sim X^4$  はそれぞれ同一でも異なっているもよい。)

一般式 (A2)

[化9]



(一般式 (A2) 中、 $X^5 \sim X^{12}$  はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $R^{0B}$  は 2 価の置換基を表す。 $m_5 \sim m_{12}$  は、それぞれ独立して 0 ～ 4 の整数を表す。 $m_5 \sim m_{12}$  が 2 以上のとき、 $X^5 \sim X^{12}$  はそれぞれ同一でも異なっているも

よい。)

[0021] 一般式 (A 1) 中、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立して、置換基を表す。置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、ニトロ基、フタリイミドメチル基 ( $C_6H_4(CO)_2N-CH_2-$ ) またはスルファモイル基 ( $H_2NSO_2-$ ) が好ましく、アルキル基またはハロゲン原子がより好ましく、ハロゲン原子がさらに好ましい。 $X^1 \sim X^4$ がさらに置換基を有する場合、置換基は、同一でも異なっても良く、その具体例としては、フッ素、塩素、臭素などのハロゲン基、アミノ基、水酸基、ニトロ基等の特性基の他、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基等を挙げることができる。また、これらの置換基は、複数あっても良い。

[0022] アルキル基としては、直鎖、分岐または環状のアルキル基が挙げられる。

直鎖または分岐のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、ステアリル基、2-エチルヘキシル基が挙げられる。置換基を有するアルキル基としては、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2-ジブromoエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2-エトキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-ニトロプロピル基、ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-ニトロベンジル基、2, 4-ジクロロベンジル基等が挙げられる。

環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が挙げられる。置換基を有する環状のアルキル基としては、2, 5-ジメチルシクロペンチル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0023] アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基等が挙げら

れる。置換基を有するアリール基としては、*p*-メチルフェニル基、*p*-ブ  
ロモフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、2, 4-  
ジクロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2-アミノフェニル基  
、2-メチル-4-クロロフェニル基、4-ヒドロキシ-1-ナフチル基、  
6-メチル-2-ナフチル基、4, 5, 8-トリクロロ-2-ナフチル基、  
アントラキノニル基、2-アミノアントラキノニル基等が挙げられる。

[0024] 複素環基としては、ピリジル基、ピラジル基、ピペリジノ基、ピラニル基  
、モルホリノ基、アクリジニル基等が挙げられる。置換基を有する複素環基  
としては、3-メチルピリジル基、*N*-メチルピペリジル基、*N*-メチルピ  
ロリル基等が挙げられる。

[0025] アルコキシル基としては、直鎖又は分岐アルコキシル基が挙げられ、具  
体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-  
ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ネオペンチルオキシ  
基、2, 3-ジメチル-3-ペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-  
オクチルオキシ基、ステアリルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等が  
挙げられる。置換基を有するアルコキシル基としては、トリクロロメトキシ  
基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2,  
2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、2, 2-ジトリフルオロメチル  
プロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-ブトキシエトキシ基、2-ニ  
トロプロポキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

[0026] アリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフトキシ基、アンスリルオ  
キシ基等が挙げられる。置換基を有するアリールオキシ基としては、*p*-メ  
チルフェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-メトキシフェノキシ基、  
2, 4-ジクロロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、2-メチル  
-4-クロロフェノキシ基等が挙げられる。

[0027] アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基  
、ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、デシ  
ルチオ基、ドデシルチオ基、オクタデシルチオ基等が挙げられる。置換基を

有するアルキルチオ基としては、メトキシエチルチオ基、アミノエチルチオ基、ベンジルアミノエチルチオ基、メチルカルボニルアミノエチルチオ基、フェニルカルボニルアミノエチルチオ基等が挙げられる。

[0028] アリールチオ基としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、9-アンスリルチオ基等が挙げられる。置換基を有するアリールチオ基としては、クロロフェニルチオ基、トリフルオロメチルフェニルチオ基、シアノフェニルチオ基、ニトロフェニルチオ基、2-アミノフェニルチオ基、2-ヒドロキシフェニルチオ基等が挙げられる。

[0029] ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。フタルイミドメチル基およびスルファモイル基が有していてもよい置換基は、上記置換基と同義である。

置換基を有するフタルイミドメチル基とは、フタルイミドメチル基中の水素原子が置換基により置換された構造を表し、置換基を有するスルファモイル基とは、スルファモイル基中の水素原子が置換基により置換された構造を表す。

[0030]  $m_1 \sim m_4$  は、それぞれ独立して0～4の整数を表し、0または1が好ましい。 $m_1 \sim m_4$  が2以上のとき、 $X^1 \sim X^4$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0031]  $R^{0A}$  は、水素原子または1価の置換基を表す。 $-OR^{0A}$  は、極性が高い基であることが好ましく、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、 $-OP(=O)R^1R^2$ 、または $-OSi(R^3)_3$ を表すことがより好ましく、アリールオキシ基、 $-OP(=O)R^1R^2$ 、または $-OSi(R^3)_3$ を表すことがさらに好ましく、 $-OP(=O)R^1R^2$ を表すことが特に好ましい。

特に、 $R^{0A}$  が、平面構造性が高い構造を含むことが好ましく、芳香環、ヘテロ環等を含むことがより好ましく、ベンゼン環を含むことが特に好ましい。このような構成にすることにより、アルカリ可溶性樹脂の疎水部への青色顔料の相溶性が向上し、樹脂組成物を膜にしたときの青色顔料の凝集をより抑

制でき、結果として、青色顔料の色ムラがより小さくなり、ザラをより改善できると考えられる。また、青色顔料の疎水性がより向上し、下地剤との相互作用が向上するため、密着性がより向上すると考えられる。

[0032]  $-OR^{0A}$ がアルコキシ基を表す場合、アルコキシ基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましい。

$-OR^{0A}$ がアリールオキシ基を表す場合、アリールオキシ基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましい。

$-OR^{0A}$ がアシルオキシ基を表す場合、アシルオキシ基の炭素数は、1～30が好ましく、1～15がより好ましい。

$-OR^{0A}$ が $-OP(=O)R^1R^2$ を表す場合、 $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して環を形成してもよい。 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、水素原子、水酸基、アルキル基、アリール基、アルコキシル基、アリールオキシ基が好ましく、アリール基またはアリールオキシ基がより好ましく、アリールオキシ基が特に好ましい。

[0033]  $R^1$ および $R^2$ におけるアルキル基としては、直鎖又は分岐アルキル基が挙げられ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、ステアシル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。置換基を有するアルキル基としては、例えば、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2-ジブロモエチル基、2-エトキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-ニトロプロピル基、ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-tert-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-ニトロベンジル基、2,4-ジクロロベンジル基等が挙げられる。置換基は複数あってもよい。

[0034]  $R^1$ および $R^2$ におけるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アンスリル基等が挙げられる。置換基を有するアリール基は、例えば、p-トリル基、p-ブロモフェニル基、p-ニトロフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジクロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2-ジメ

チルアミノフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、4-メトキシ-1-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、4, 5, 8-トリクロロ-2-ナフチル基、アントラキノニル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

[0035]  $R^1$ および $R^2$ におけるアルコキシ基としては、直鎖又は分岐アルコキシ基が挙げられ、具体的に、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ネオペンチルオキシ基、2, 3-ジメチル-3-ペンチルオキシ基、 $n$ -ヘキシルオキシ基、 $n$ -オクチルオキシ基、ステアリルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等が好ましい。置換基を有するアルコキシ基としては、例えば、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、2, 2-ジトリフルオロメチルプロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-ブトキシエトキシ基、2-ニトロプロポキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

[0036]  $R^1$ および $R^2$ におけるアリールオキシ基としては、フェノキシ基、ナフタルオキシ基、アンスリルオキシ基等が挙げられる。置換基を有するアリールオキシ基は、例えば、*p*-メチルフェノキシ基、*p*-ニトロフェノキシ基、*p*-メトキシフェノキシ基、2, 4-ジクロロフェノキシ基、ペンタフルオロフェノキシ基、2-メチル-4-クロロフェノキシ基等がある。

[0037] 本発明で用いられる、一般式(A1)中の $-OR^{0A}$ が、 $-OP(=O)R^1R^2$ を表す場合、 $R^1$ および $R^2$ のうちの少なくとも1つが、アリール基またはアリールオキシ基であることが好ましく、 $R^1$ および $R^2$ がいずれもアリール基またはアリールオキシ基であることがより好ましく、 $R^1$ および $R^2$ がいずれもフェニル基またはフェノキシ基であることがさらに好ましく、 $R^1$ および $R^2$ がいずれもフェノキシ基であることが特に好ましい。

[0038] 一般式(A1)中、 $-OR^{0A}$ が $-OSi(R^3)_3$ を表す場合、3つの $R^3$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。 $R^3$ は、炭素数1~18のアルキル基

または環の数が4以下の芳香族基であることが好ましい。R<sup>3</sup>におけるアルキル基は、直鎖、分岐または環状であっても良い。また、ヘテロ原子数が合計で3以下の範囲で、官能基を有していても良い。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-エチルヘキシル基、フェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、4-メチルスルファニルフェナシル基、4-フェニルスルファニルフェナシル基、4-ジメチルアミノフェナシル基、4-シアノフェナシル基、4-メチルフェナシル基、2-メチルフェナシル基、3-フルオロフェナシル基、3-トリフルオロメチルフェナシル基、及び3-ニトロフェナシル基等が挙げられる。

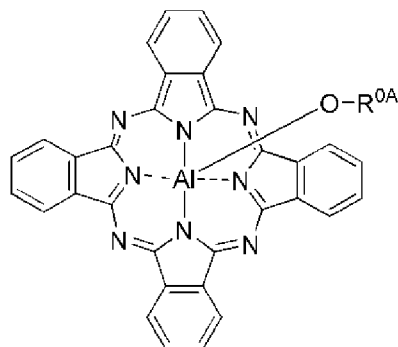
[0039] R<sup>3</sup>における芳香族基として、芳香族環にヘテロ原子を含んでいてもよく、各芳香族環にヘテロ原子数2以下の範囲で、官能基を有していても良い。例えば、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンスリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o-、m-、及びp-トリル基、キシリル基、o-、m-、及びp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、ビナフタレニル基、ターナフタレニル基、クォーターナフタレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビアントラセニル基、ターアントラセニル基、クォーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、テトラフェニレニル基、及びコロネニル基等が挙げられる。

[0040] 上記一般式(A1)で表される青色顔料は、下記一般式(A1-1)で表

されることが好ましい。

一般式 (A 1 - 1)

[化10]



(一般式 (A 1 - 1) 中、 $R^{0A}$ は、水素原子または1価の置換基を表す。)

一般式 (A 1 - 1) 中、 $R^{0A}$ は、一般式 (A 1) 中の $-OR^{0A}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0041] 一般式 (A 2) 中、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立して、置換基を表す。置換基としては、

上述した一般式 (A 1) 中の $X^1 \sim X^4$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0042] 一般式 (A 2) 中、 $R^{0B}$ は2価の置換基を表す。 $-O-R^{0B}-O-$ は、極性が高い基であることが好ましく、 $-O-SiR^6R^7-O-$ 、 $-O-SiR^6R^7-O-SiR^8R^9-O-$ 、または $-O-P(=O)R^{10}-O-$ を表すことがより好ましく、 $-O-P(=O)R^{10}-O-$ がさらに好ましい。 $R^6 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アルコキシル基またはアリールオキシ基を表すことが好ましく、アリール基またはアリールオキシ基がより好ましい。

特に、一般式 (A 1) 中の $-OR^{0A}$ と同様の趣旨で、 $R^{0B}$ が、平面構造性が高い構造を含むことが好ましく、芳香環、ヘテロ環等を含むことがより好ましく、ベンゼン環を含むことが特に好ましい。

[0043]  $R^6 \sim R^{10}$ におけるアルキル基としては、一般式 (A 1) 中の $R^1$ および $R^2$ で説明したアルキル基と同義である。

$R^6 \sim R^{10}$ におけるアリール基としては、一般式 (A 1) 中の  $R^1$  および  $R^2$  で説明したアリール基と同義である。

$R^6 \sim R^{10}$ におけるアルコキシ基としては、一般式 (A 1) 中の  $R^1$  および  $R^2$  で説明したアルコキシ基と同義である。

$R^6 \sim R^{10}$ におけるアリールオキシ基としては、一般式 (A 1) 中の  $R^1$  および  $R^2$  で説明したアリールオキシ基と同義である。

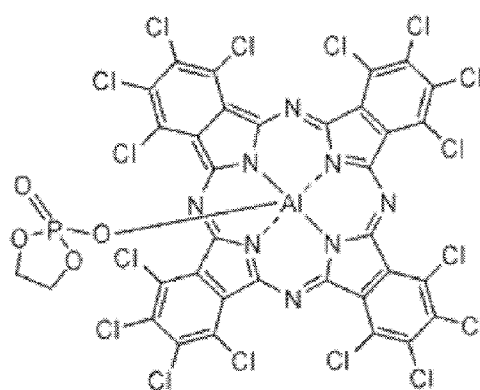
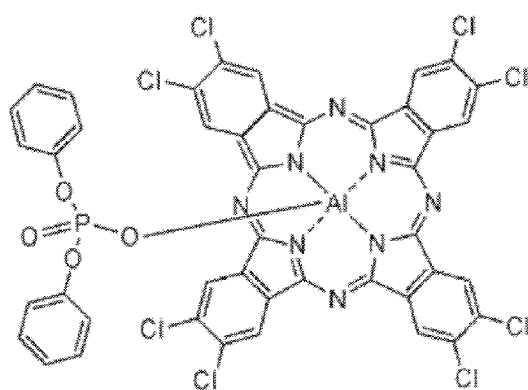
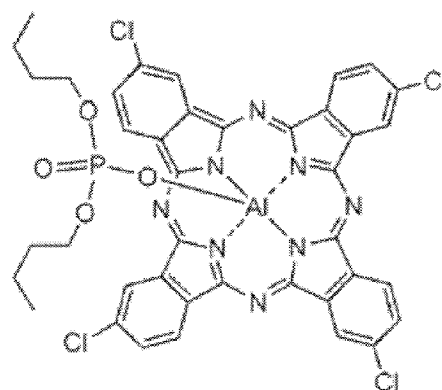
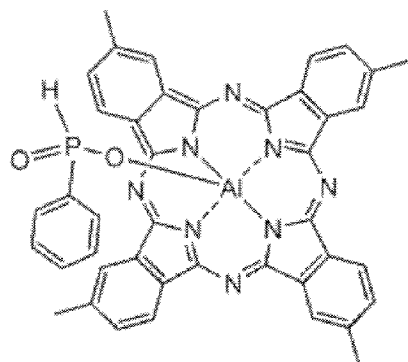
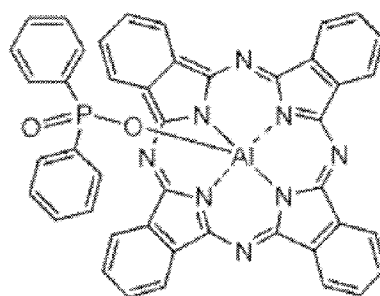
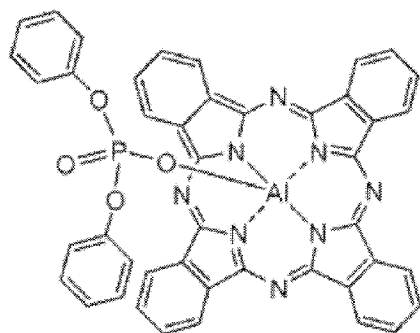
[0044] 一般式 (A 2) 中の  $-O-R^{0B}-O-$  が、 $-O-SiR^6R^7-O-$  を表す場合の  $R^6$  もしくは  $R^7$ 、 $-O-R^{0B}-O-$  が  $-O-SiR^6R^7-O-SiR^8R^9-O-$  を表す場合の

$R^6 \sim R^9$  のいずれか 1 つ以上、または、 $-O-R^{0B}-O-$  が  $-O-P(=O)R^{10}-O-$  を表す場合の  $R^{10}$  が、アリール基またはアリールオキシ基であることが好ましく、フェニル基またはフェノキシ基であることがさらに好ましく、フェノキシ基であることが特に好ましい。

[0045] 上述した一般式 (A 1) または下記一般式 (A 2) で表される青色顔料の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

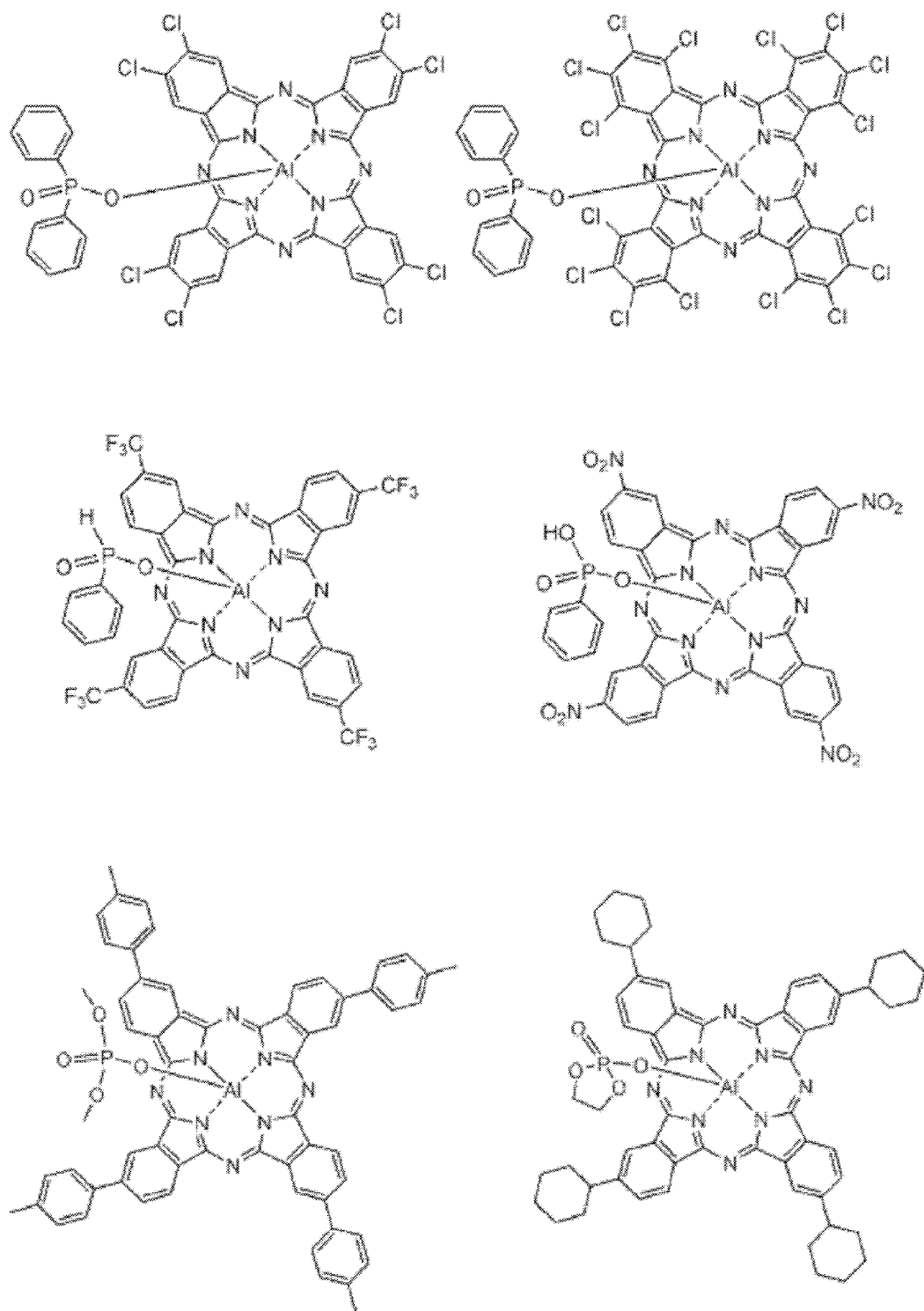
[0046]

[化11]



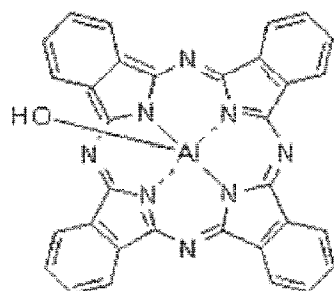
[0047]

[化12]

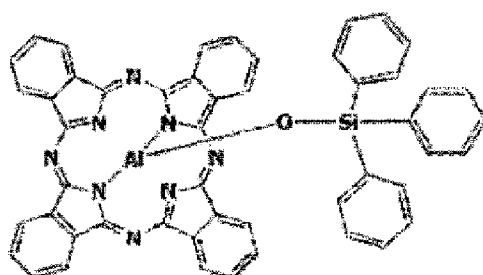


[0048]

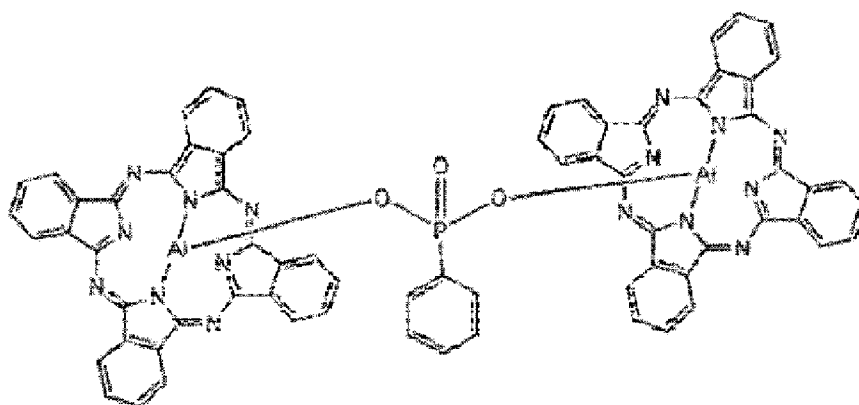
[化13]



[0049] [化14]

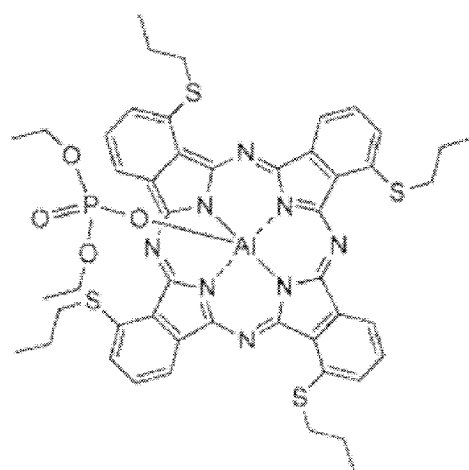
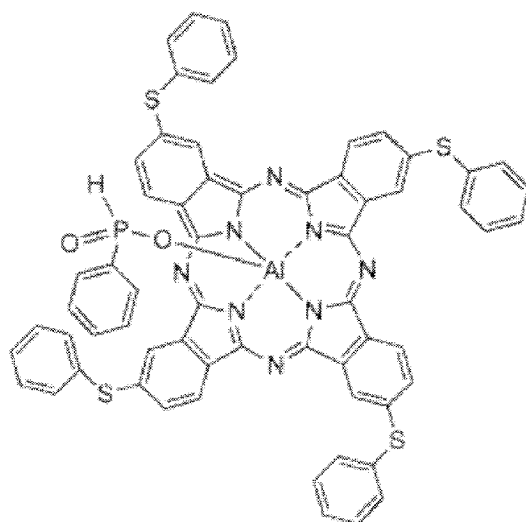
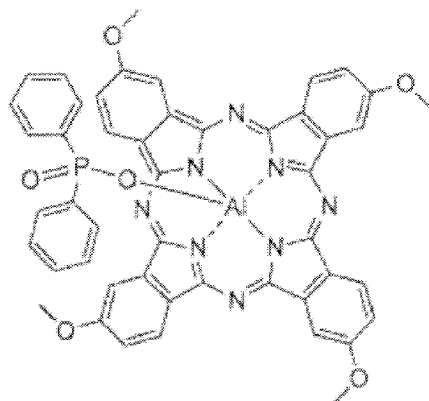
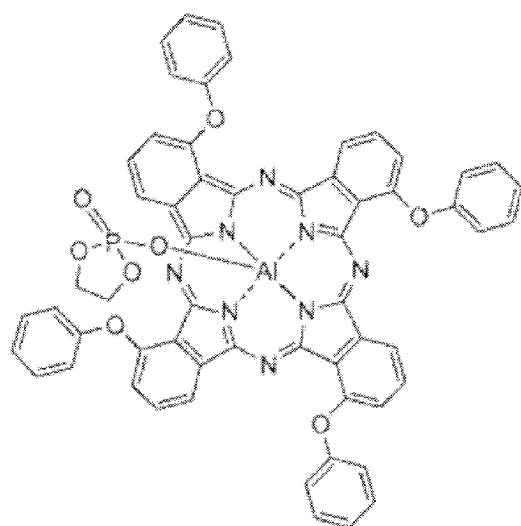


[0050] [化15]



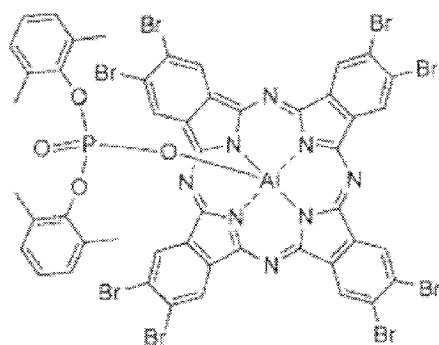
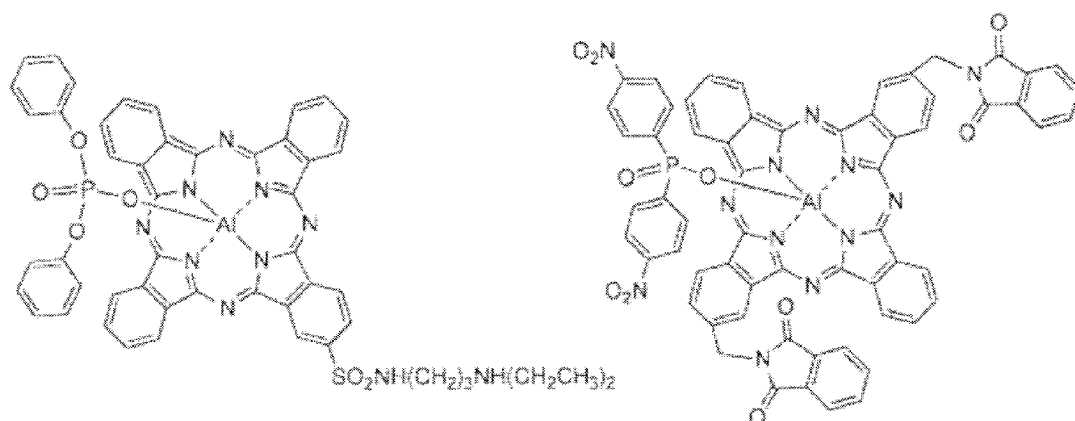
[0051]

[化16]

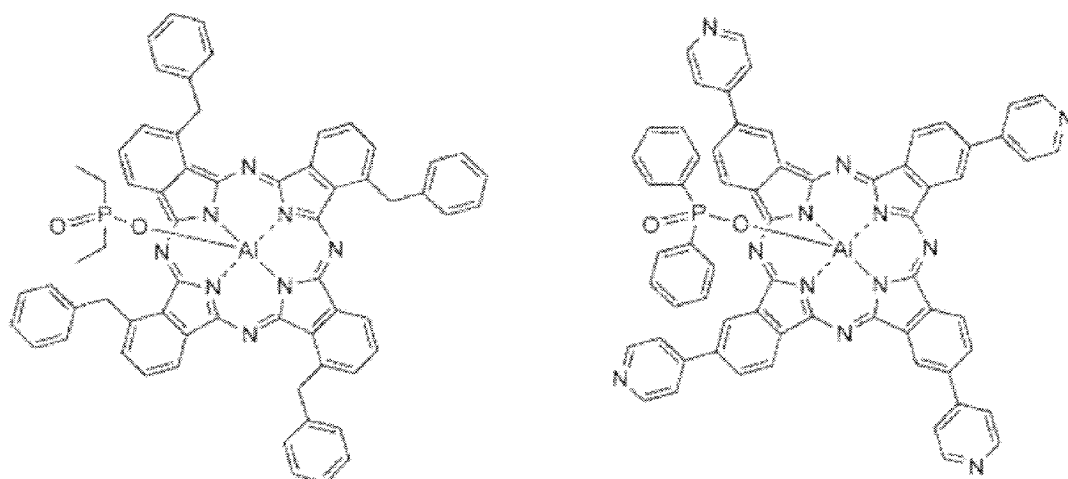


[0052]

[化17]



[0053] [化18]



[0054] &lt;赤色顔料&gt;

本発明に用いられる赤色顔料は、特に限定されず、公知のものを用いるこ

とができる。例えば、C. I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1, 57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279等を用いることができる。

赤色顔料は、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

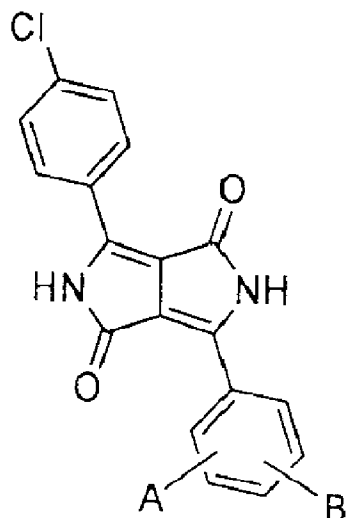
[0055] 本発明では、対称構造の赤色顔料と非対称構造の赤色顔料を含むことが好ましい。このような構成にすることにより、顔料の結晶化を抑制し、針状の異物の発生を効果的に抑制することができる。

赤色顔料として、対称構造の化合物と非対称構造の化合物を含む場合、対称構造の化合物と非対称構造の化合物の質量比は、99 : 1 ~ 80 : 20が好ましく、99 : 1 ~ 85 : 15がより好ましく、98 : 2 ~ 90 : 10がさらに好ましい。

特に、C. I. Pigment Red 254と、下記一般式(4)で表される化合物であってC. I. Pigment Red 254ではない化合物を含むことがより好ましい。このような構成にすることにより、顔料の結晶化をより抑制し、針状の異物の発生をより効果的に抑制することができる。

[0056] 一般式(4)

[化19]



(一般式(4)中、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、シアノ基、 $-CF_3$ 、または $-CON(R^1)R^2$ である。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、またはフェニル基である。)

[0057] 一般式(4)中、AおよびBにおいて、炭素数1～4のアルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基が挙げられる。

[0058] また、炭素数1～4のアルコキシル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、具体的にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。

[0059] R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>において、炭素数1～20のアルキル基としては、直鎖状でも分岐状でもよく、具体的にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、イコシル基、1,5-ジメチルヘキシル

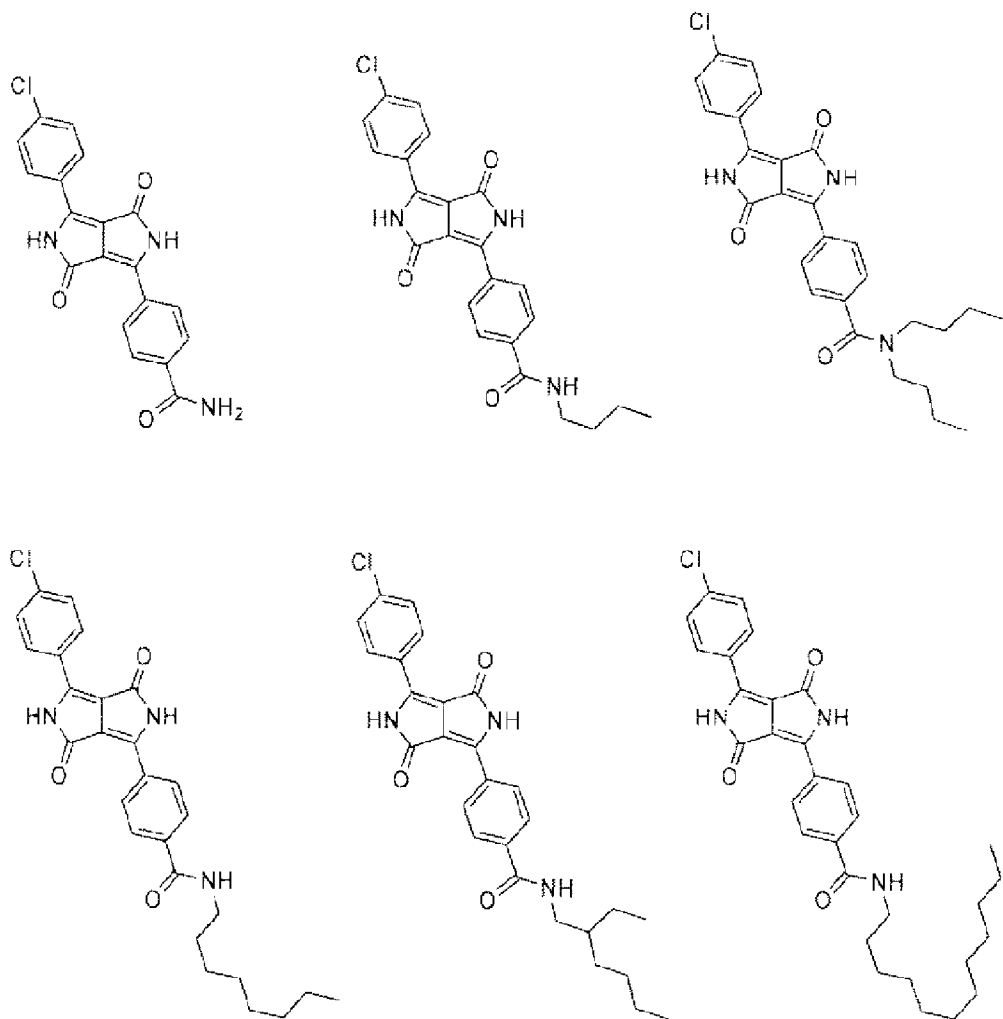
基、1,6-ジメチルヘプチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。

[0060] また、フェニル基としては、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、カルバモイル基、スルファモイル基などの置換基を有するフェニル基が挙げられ、ハロゲン原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。

[0061] 特に、AおよびBは、一方が水素原子を表し、他方がハロゲン原子（好ましくは臭素原子）を表すことが好ましい。

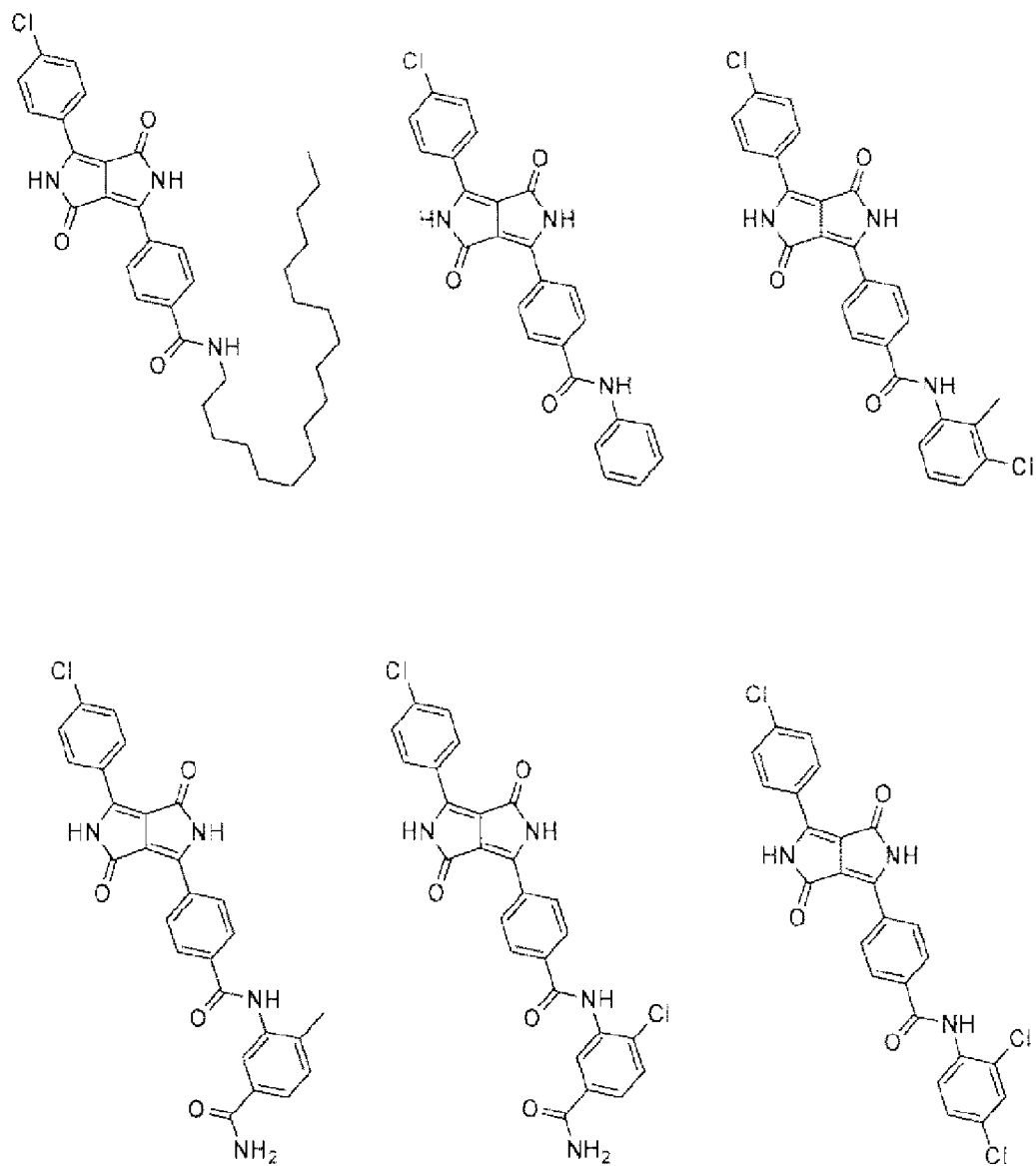
[0062] 以下に、本発明で用いられる赤色顔料の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

[化20]



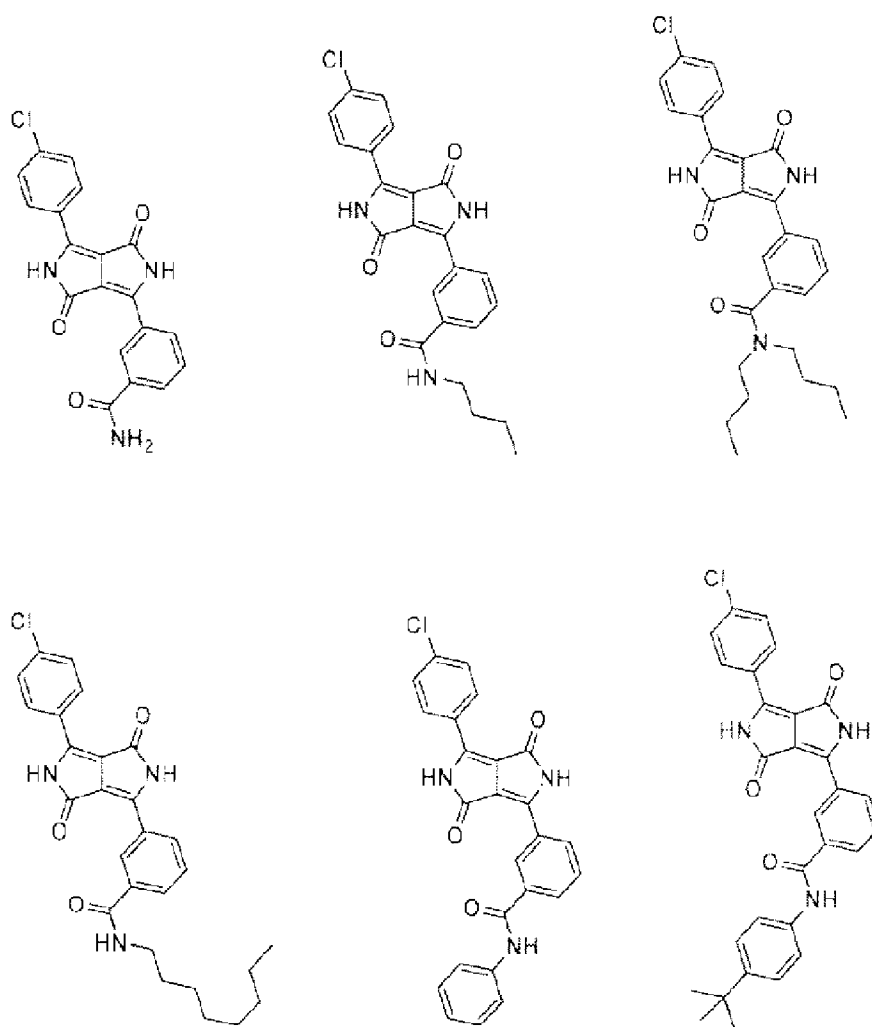
[0063]

[化21]



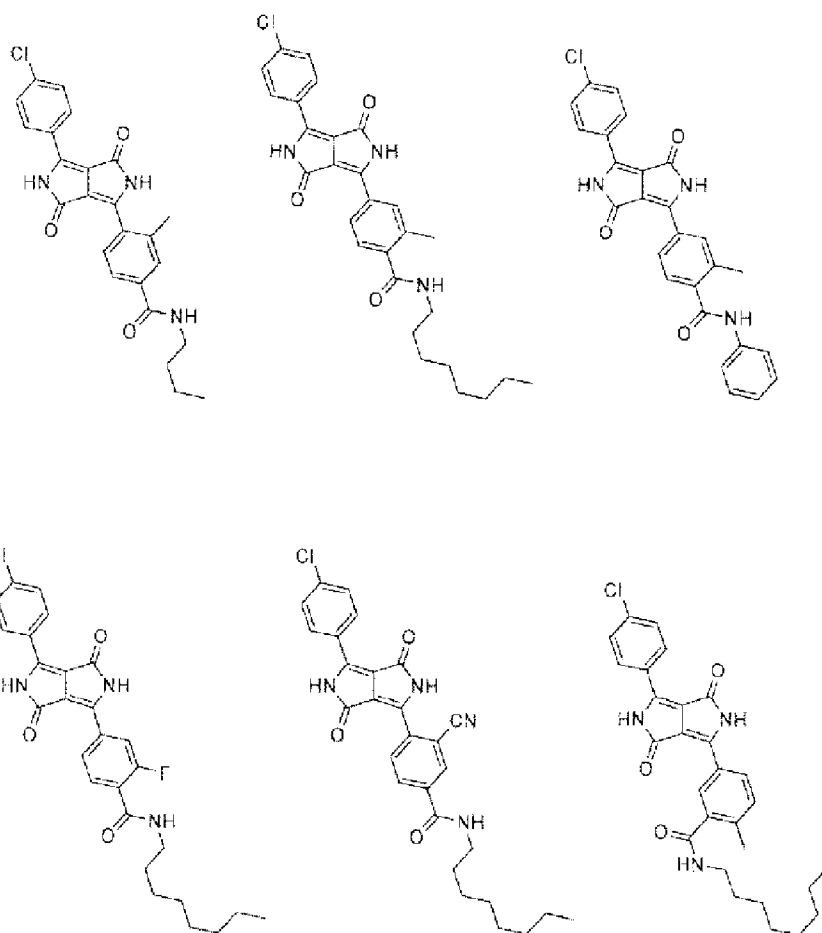
[0064]

[化22]

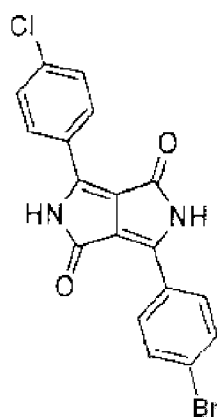


[0065]

## [化23]



## [0066] [化24]



[0067] その他、一般式(4)で表される化合物については、2012-181378号公報の段落0025~0047を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0068] <その他の色材>

本発明で用いられる色材は、上述した赤色および青色顔料以外の着色材を含有していてもよい。着色材としては、顔料および染料を挙げることができる。また、顔料と染料を組み合わせ使用してもよい。

顔料は、有機顔料であることが好ましく、以下のものを挙げることができる。

[0069] C. I. Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214等（以上、黄色顔料）、

[0070] C. I. Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73等（以上、オレンジ色顔料）、

[0071] C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58等（以上、緑色顔料）、

C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42等（以上、紫色顔料）、

[0072] C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79,

80等（以上、青色顔料）、

C. I. Pigment Black 1, 7等（以上、黒色顔料）

これら有機顔料は、単独若しくは種々組合せて用いることができる。

[0073] 本発明では、上述した赤色顔料および青色顔料以外に、黄色および紫色の着色材をさらに含んでいることが好ましい。

黄色の着色材としては、C. I. Pigment Yellow 139、C. I.

Pigment Yellow 150、C. I. Pigment Yellow 18

5が好ましく、C. I. Pigment Yellow 139がより好ましい。

紫色の着色材としては、C. I. Pigment Violet 23、C. I. Pigment Violet 37が好ましく、C. I. Pigment Violet 23を用いることがより好ましい。

[0074] 染料としては特に制限はなく、従来カラーフィルタ用として公知の染料が使用できる。染料は、1種単独でも、2種以上を併用してもよい。

また、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、他の顔料および／または染料を含んでもよい。これらの他の顔料および染料は、全色材の1質量%以下であることが好ましい。

例えば特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、米国特許5667920号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等に記載されている色素を使用できる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、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、オキシノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、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等の染料を使用できる。

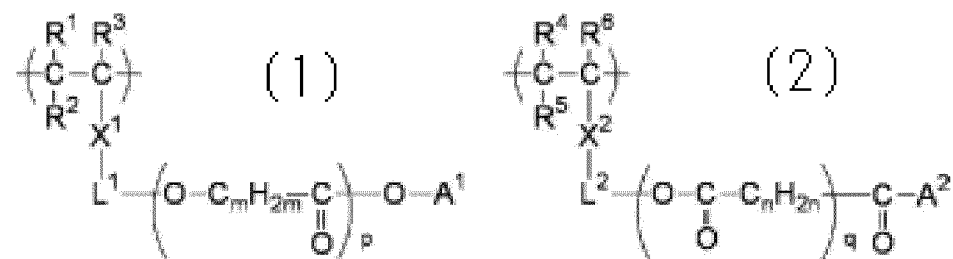
また、染料としては色素多量体を用いてもよい。色素多量体としては、特開 2011-213925 号公報、特開 2013-041097 号公報等に記載されている化合物が挙げられる。

[0075] 本発明の樹脂組成物の全色材中、上述した赤色顔料および青色顔料以外の色材の含有量の合計は、5～45 質量%であることが好ましく、15～35 質量%であることがより好ましい。

[0076] <<分散剤>>

本発明の組成物は、分散剤をさらに含んでもよい。特に、下記一般式 (1) および下記一般式 (2) のいずれかで表される構造単位を含む分散剤を含むことが好ましい。

[化25]



[0077] 上記一般式 (1) および (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  は、それぞれ、水素原子、または 1 価の有機基を表し、 $\text{X}^1$  および  $\text{X}^2$  は、それぞれ、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^1$  および  $\text{L}^2$  は、それぞれ、単結合、または 2 価の有機連結基を表し、 $\text{A}^1$  および  $\text{A}^2$  は、それぞれ、1 価の有機基を表し、 $m$  および  $n$  は、それぞれ、2～8 の整数を表し、 $p$  および  $q$  は、それぞれ、1～100 の整数を表す。

[0078] 一般式 (1) および (2) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^6$  は、それぞれ、水素原子、または 1 価の有機基を表す。1 価の有機基としては、置換もしくは無置換のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、炭素数 1～12 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～8 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基が特に好ましい。

[0079] アルキル基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～5、より好ましくは炭素数1～3である。）メトキシ基、エトキシ基、シクロヘキシロキシ基等が挙げられる。

[0080] 好ましいアルキル基として、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-メトキシエチル基が挙げられる。

[0081] 一般式（1）および（2）中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ としては、水素原子が好ましく、 $R^3$ および $R^6$ としては、水素原子またはメチル基が、顔料表面への吸着効率の点からも最も好ましい。

[0082] 一般式（1）および（2）中、 $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OC(=O)-$ 、またはフェニレン基を表す。中でも、 $-C(=O)O-$ 、 $-CONH-$ 、フェニレン基が、顔料への吸着性の観点で好ましく、 $-C(=O)O-$ が最も好ましい。

[0083] 一般式（1）および（2）中、 $L^1$ および $L^2$ は、それぞれ、単結合、または2価の有機連結基を表す。2価の有機連結基としては、置換もしくは無置換のアルキレン基や、該アルキレン基とヘテロ原子またはヘテロ原子を含む部分構造とからなる2価の有機連結基が好ましい。ここで、アルキレン基としては、炭素数1～12のアルキレン基が好ましく、炭素数1～8のアルキレン基がさらに好ましく、炭素数1～4のアルキレン基が特に好ましい。また、ヘテロ原子を含む部分構造におけるヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられ、中でも、酸素原子、窒素原子が好ましい。

好ましいアルキレン基として、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基が挙げられる。

アルキレン基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、ヒドロキシ基等が挙げられる。

- [0084] 2価の有機連結基としては、上記のアルキレン基の末端に、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})-$ 、 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ から選ばれるヘテロ原子またはヘテロ原子を含む部分構造を有し、該ヘテロ原子またはヘテロ原子を含む部分構造を介して、隣接した酸素原子と連結したものが、顔料への吸着性の点から好ましい。ここで、隣接した酸素原子とは、一般式(1)における $\text{L}^1$ 、および一般式(2)における $\text{L}^2$ に対し、側鎖末端側で結合する酸素原子を意味する。
- [0085] 一般式(1)および(2)中、 $\text{A}^1$ および $\text{A}^2$ は、それぞれ、1価の有機基を表す。1価の有機基としては、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のアルキル基、または、置換もしくは非置換のアリール基が好ましい。
- [0086] 好ましいアルキル基の例としては、炭素原子数が1から20までの直鎖状、分岐状、および環状のアルキル基を挙げることができる。
- [0087] 置換アルキル基の置換基としては、水素を除く1価の非金属原子団の基が用いられる。好ましい例としては、ハロゲン原子( $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{I}$ )、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルジチオ基、アリールジチオ基、アミノ基、 $\text{N}$ -アルキルアミノ基、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジアアルキルアミノ基、 $\text{N}$ -アリールアミノ基、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジアリールアミノ基、 $\text{N}$ -アルキル- $\text{N}$ -アリールアミノ基、カルバモイルオキシ基、 $\text{N}$ -アルキルカルバモイルオキシ基、 $\text{N}$ -アリールカルバモイルオキシ基、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジアアルキルカルバモイルオキシ基、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジアリールカルバモイルオキシ基、 $\text{N}$ -アルキル- $\text{N}$ -アリールカルバモイルオキシ基、アルキルスルホキシ基、アリールスルホキシ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、 $\text{N}$ -アルキルアシルアミノ基、 $\text{N}$ -アリールアシルアミノ基、ウレイド基、 $\text{N}'$ -アルキルウレイド基、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -ジアアルキルウレイド基、 $\text{N}'$ -アリールウレイド基、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -ジアリールウレイド基、 $\text{N}'$ -アルキル- $\text{N}'$ -アリールウレイド基、 $\text{N}$ -アルキルウレイド基、 $\text{N}$ -アリールウレイド基、 $\text{N}'$ -アルキル- $\text{N}$ -アルキルウレイド基、 $\text{N}'$ -アルキル- $\text{N}$ -アリールウレイド基、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -ジアアルキ

ルーN-アルキルウレイド基、N', N'-ジアルキル-*N*-アリアルウレイド基、N'-アリアル-*N*-アルキルウレイド基、N'-アリアル-*N*-アリアルウレイド基、N', N'-ジアリアル-*N*-アルキルウレイド基、N', N'-ジアリアル-*N*-アリアルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリアル-*N*-アルキルウレイド基、N'-アルキル-N'-アリアル-*N*-アリアルウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、*N*-アルキル-*N*-アルコキシカルボニルアミノ基、*N*-アルキル-*N*-アリーロキシカルボニルアミノ基、*N*-アリアル-*N*-アルコキシカルボニルアミノ基、*N*-アリアル-*N*-アリーロキシカルボニルアミノ基、ホルミル基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、*N*-アルキルカルバモイル基、*N*, *N*-ジアルキルカルバモイル基、*N*-アリアルカルバモイル基、*N*, *N*-ジアリアルカルバモイル基、*N*-アルキル-*N*-アリアルカルバモイル基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルホ基 ( $-SO_3H$ ) およびその共役塩基基、アルコキシスルホニル基、アリーロキシスルホニル基、スルフィナモイル基、*N*-アルキルスルフィナモイル基、*N*, *N*-ジアルキルスルフィナモイル基、*N*-アリアルスルフィナモイル基、*N*, *N*-ジアリアルスルフィナモイル基、*N*-アルキル-*N*-アリアルスルフィナモイル基、スルファモイル基、*N*-アルキルスルファモイル基、*N*, *N*-ジアルキルスルファモイル基、*N*-アリアルスルファモイル基、*N*, *N*-ジアリアルスルファモイル基、*N*-アルキル-*N*-アリアルスルファモイル基、ホスホノ基 ( $-PO_3H_2$ ) およびその共役塩基基 (以下、ホスホナト基と称す)、ジアルキルホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)_2$ )、ジアリアルホスホノ基 ( $-PO_3(aryl)_2$ )、アルキルアリアルホスホノ基 ( $-PO_3(alkyl)(aryl)$ )、モノアルキルホスホノ基 ( $-PO_3H(alkyl)$ ) およびその共役塩基基 (以後、アルキルホスホナト基と称す)、モノアリアルホスホノ基 ( $-PO_3H(aryl)$ ) およびその共役塩基基、ホスホノオキシ基 ( $-OPO_3H_2$ ) およびその共

役塩基基、ジアルキルホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{alkyl})_2$ )、ジアリールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{aryl})_2$ )、アルキルアリールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3(\text{alkyl})(\text{aryl})$ )、モノアルキルホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{alkyl})$ ) およびその共役塩基基、モノアリールホスホノオキシ基 ( $-\text{OPO}_3\text{H}(\text{aryl})$ ) およびその共役塩基基 (以後、アリールホスホナトオキシ基と称す)、シアノ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基が挙げられる。

これらの置換基における、アルキル基の具体例としては、前述のアルキル基が挙げられ、これらはさらに置換基を有していてもよい。

[0088] 置換基としては、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N, N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルオキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、シリル基が、分散安定性の点から好ましい。

[0089] アリール基の具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、クメニル基、クロロフェニル基、ブromoフェニル基、クロロメチルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、フェノキシフェニル基、アセトキシフェニル基、ベンゾイロキシフェニル基、メチルチオフェニル基、フェニルチオフェニル基、メチルアミノフェニル基、ジメチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、カルボキシフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシフェニルカルボニル基、フェノキシカルボニルフェニル基、N-フェニルカルバモイルフェニル基、フェニル基、シアノフェニル基、スルホフェニル基、スルホナトフェニル基、ホスフォノフェニル基、ホスフォナトフェニル基等を挙げることができる。

[0090]  $A^1$ および $A^2$ としては、分散安定性、現像性の点から、炭素原子数1から20までの直鎖状、炭素原子数3から20までの分岐状、ならびに炭素原子数

5 から 20 までの環状のアルキル基が好ましく、炭素原子数 4 から 15 までの直鎖状、炭素原子数 4 から 15 までの分岐状、ならびに炭素原子数 6 から 10 までの環状のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 6 から 10 までの直鎖状、炭素原子数 6 から 12 までの分岐状のアルキル基がさらに好ましい。

[0091] 一般式 (1) および (2) 中、 $m$  および  $n$  は、それぞれ、2～8 の整数を表す。分散安定性、現像性の点から、4～6 が好ましく、5 が最も好ましい。

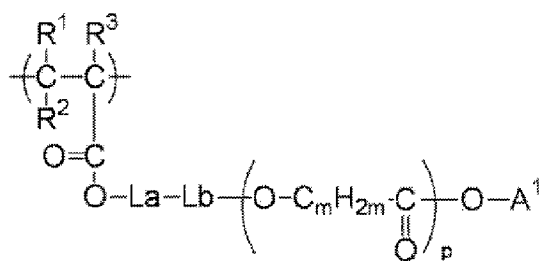
[0092] 一般式 (1) および (2) 中、 $p$  および  $q$  は、それぞれ、1～100 の整数を表す。 $p$  の異なるもの、 $q$  の異なるものが 2 種以上、混合されてもよい。 $p$  および  $q$  は、分散安定性、現像性の点から、5～60 が好ましく、5～40 がより好ましく、5～20 がさらに好ましい。

[0093] 上記一般式 (1) および一般式 (2) のいずれかで表される構造単位を含む共重合体としては、分散安定性の点から、上記一般式 (1) で表される繰り返し単位を含むものが好ましい。

[0094] また、一般式 (1) で表される繰り返し単位としては、下記一般式 (1) - 2 で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

一般式 (1) - 2

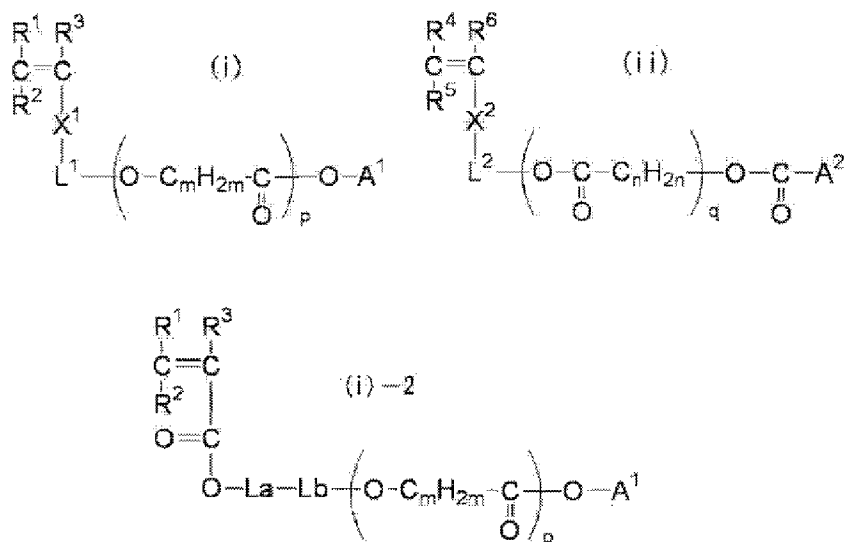
[化26]



[0095] 上記一般式 (1) - 2 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$  は、それぞれ、水素原子、または 1 価の有機基を表し、 $\text{La}$  は、炭素数 2～10 のアルキレン基を表し、 $\text{Lb}$  は、 $\text{---C(=O)---}$ 、または  $\text{NH C(=O)---}$  を表し、 $\text{A}^1$  は、1 価の有機基を表し、 $m$  は、2～8 の整数を表し、 $p$  は、1～100 の整数を表す。

[0096] 一般式 (1)、(2)、または、(1) - 2 で表される繰り返し単位は、それぞれ、下記一般式 (i)、(ii)、または、(i) - 2 で表される単量体を、重合或いは共重合することにより、高分子化合物の繰り返し単位として導入される。

[化27]



[0097] 上記一般式 (i)、(ii)、および (i) - 2 中、 $R^1 \sim R^6$  は、それぞれ、水素原子、または 1 価の有機基を表し、 $X^1$  および  $X^2$  は、それぞれ、 $-CO-$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-CONH-$ 、 $-OC(=O)-$ 、またはフェニレン基を表し、 $L^1$  および  $L^2$  は、それぞれ、単結合、または 2 価の有機連結基を表し、 $La$  は、炭素数 2 ~ 10 のアルキレン基を表し、 $Lb$  は、 $-C(=O)-$ 、または  $NHC(=O)-$  を表し、 $A^1$  および  $A^2$  は、それぞれ、1 価の有機基を表し、 $m$  および  $n$  は、それぞれ、2 ~ 8 の整数を表し、 $p$  および  $q$  は、それぞれ、1 ~ 100 の整数を表す。

[0098] 以下に、一般式 (i)、(ii)、または (i) - 2 で表される単量体の好ましい具体例としては、特開 2012-173356 号公報の段落番号 0081 ~ 0084 に記載の単量体 (XA-1) ~ (XA-23) が例示されるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

[0099] 上記一般式 (1) および一般式 (2) のいずれかで表される構造単位を含む共重合体は、一般式 (1) および (2) のいずれかで表される繰り返し単

位から選択される少なくとも1種の繰り返し単位を含んでいればよく、1種のみ含むものであってもよいし、2種以上を含んでもよい。

[0100] また、上記一般式(1)および一般式(2)のいずれかで表される構造単位を含む共重合体において、一般式(1)および(2)のいずれかで表される繰り返し単位の含有量は、特に制限はないが、重合体に含有される全繰り返し単位を100質量%とした場合に、一般式(1)および(2)のいずれかで表される繰り返し単位を5質量%以上含有することが好ましく、50質量%含有することがより好ましく、50質量%~80質量%含有することがさらに好ましい。

[0101] 上記一般式(1)および一般式(2)のいずれかで表される構造単位を含む共重合体は、顔料への吸着を高める目的で、顔料に吸着し得る官能基を有する単量体と、前述の一般式(i)、(ii)、(i)-2で表される単量体と、を共重合した高分子化合物であることが好ましい。

[0102] 顔料に吸着し得る官能基を有する単量体としては、具体的には、酸性基を有するモノマー、有機色素構造或いは複素環構造を有するモノマー、塩基性窒素原子を有するモノマー、イオン性基を有するモノマーなどを挙げることができる。中でも、顔料への吸着力の点で、酸性基を有するモノマー、有機色素構造或いは複素環構造を有するモノマーが好ましい。

[0103] 酸性基を有するモノマーの例としては、カルボキシル基を有するビニルモノマーやスルホン酸基を有するビニルモノマーが挙げられる。

[0104] 上記一般式(1)および一般式(2)のいずれかで表される構造単位を含む共重合体は、上述のような酸性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0105] 上記一般式(1)および一般式(2)のいずれかで表される構造単位を含む共重合体は、酸性基を有するモノマーに由来する繰り返し単位を、1種のみ含むものであってもよいし、2種以上を含んでもよい。

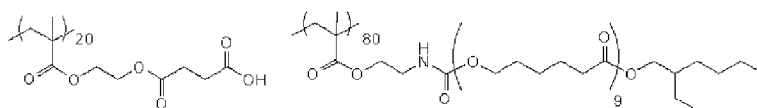
[0106] 上記一般式(1)および一般式(2)のいずれかで表される構造単位を含む共重合体の好ましい態様は、少なくとも一般式(i)、(ii)、または(

i) -2で表される単量体と、酸性基を有するモノマー、または有機色素構造或いは複素環構造を有するモノマーと、を共重合したもので、さらに好ましくは、少なくとも前述の一般式(i)-2で表される単量体と、酸基を有するモノマーと、を共重合したものである。

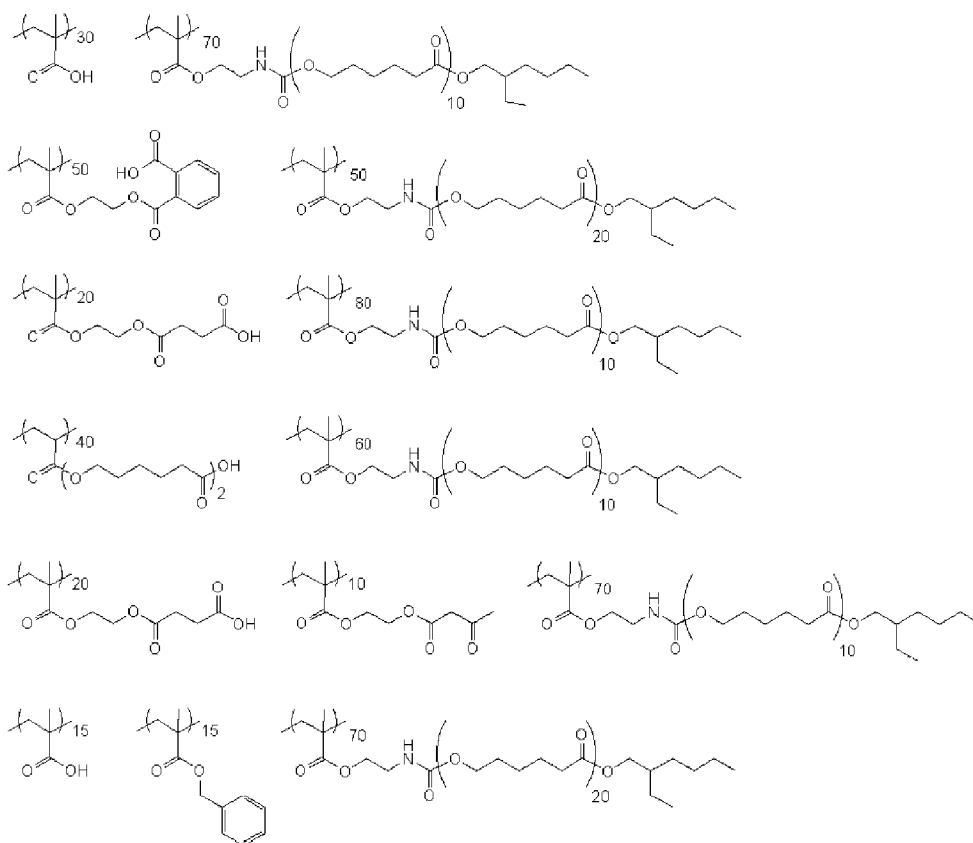
[0107] その他の分散剤としては、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体やベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他のモノマーからなる多元共重合体を用いることも好ましい。また、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを共重合したもの、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

[0108] 本発明においては、分散剤として、以下に示すものが特に好ましい。

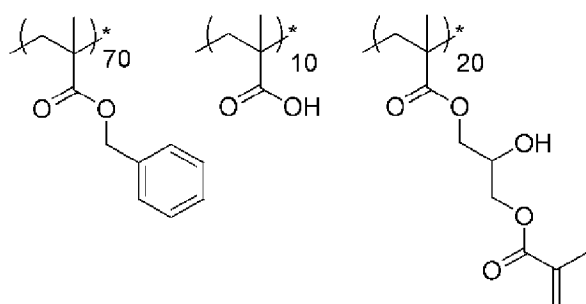
[化28]



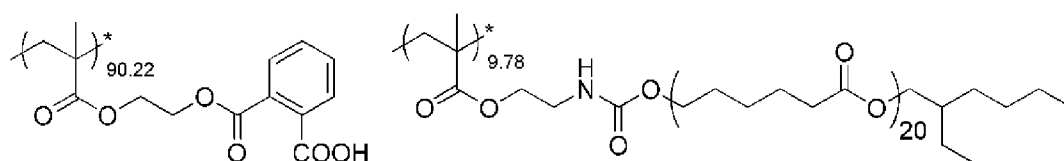
## [化29]



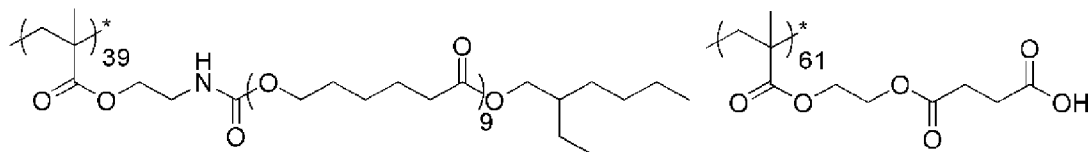
## [化30]



## [化31]



[化32]



[0109] 分散剤の酸価は、 $10 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $20 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $30 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。分散剤の酸価は、例えば、分散剤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。

本発明で用いる分散剤の分子量は、重量平均分子量（Mw）で $2,000 \sim 50,000$ が好ましく、 $5,000 \sim 40,000$ がより好ましい。

分散剤の含有量は、全顔料 $100$ 質量部に対して、 $10 \sim 80$ 質量部であることが好ましく、 $10 \sim 40$ 質量部であることがより好ましい。

[0110] 分散剤は、本発明の組成物中に $1$ 種のみ含まれていても良いし、 $2$ 種以上含まれていても良い。 $2$ 種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0111] <<顔料誘導体>>

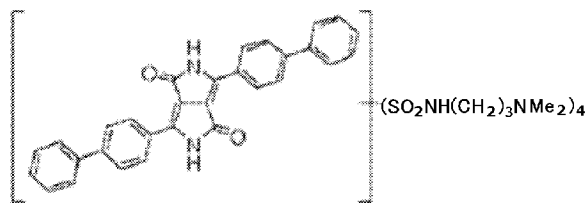
本発明の組成物は、顔料誘導体を有することが好ましい。顔料誘導体としては、顔料の一部を、塩基性基で置換した構造を有する化合物であることが好ましい。顔料誘導体を構成するための顔料としては、キノリン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料等が挙げられる。

顔料誘導体としては、キノリン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリン系の顔料誘導体が好ましく、ベンズイミダゾロン系の顔料誘導体がさらに好ましい。

[0112] 顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましい。このような

化合物として、例えば、以下のような化合物が挙げられる。

[化33]

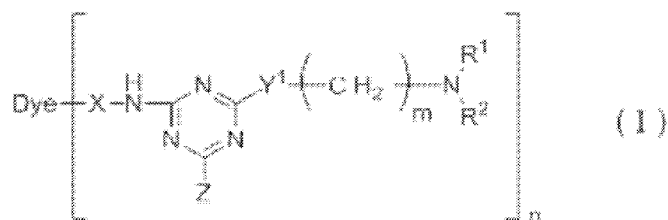


[0113] 本発明で用いる顔料誘導体としては、平面構造的性の高い構造を有するものが好ましい。平面構造的性の高い構造としては、芳香族炭化水素基を含む構造、芳香族複素環基を含む構造等が挙げられ、特に、トリアジン骨格を有するものが好ましい。顔料誘導体がトリアジン骨格を有することにより、平面構造的性がより高くなるため、本発明の樹脂組成物内の相互作用がより向上して、硬化性がより向上するため、密着性をより向上させることができる。また顔料誘導体がトリアジン骨格を有することにより、下地剤との相互作用も向上するため、密着性をより向上させることができる。

特に、下記一般式（Ⅰ）～（Ⅳ）で表される顔料誘導体の少なくとも１種であることが好ましい。以下、下記一般式（Ⅰ）～（Ⅳ）で表される顔料誘導体について説明する。

[0114] 一般式（Ⅰ）で表される顔料誘導体

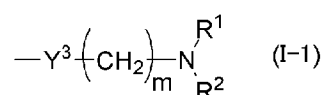
[化34]



（一般式（Ⅰ）中、Dyeはn個の有機色素残基を表し、Xは単結合、 $-\text{CONH}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ または $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ （ $\text{Y}^2$ は置換基を有していても良いアルキレン基またはアリーレン基を表す。）を表し、 $\text{Y}^1$ は $-\text{NH}-$ または $-\text{O}-$ を表し、Zは、nが1を表す場合は水酸基、アルコキシ基、下記一般式（Ⅰ-1）で表される基、または $-\text{NH}-\text{X}$

—Dye (Xは一般式(1)中のXと同義である)を表し、nが2～4の整数を表す場合はそれぞれ水酸基、アルコキシ基、または下記一般式(1-1)で表される基を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、置換基を有していても良いアルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。mは1～6の整数を表し、nは1～4の整数を表す。nが2以上の場合、複数のX、Y<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、同一であってもよく、異なってもよい。)

[化35]



(一般式(1-1)中、Y<sup>3</sup>は—NH—または—O—を表す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、

置換基を有していても良いアルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。mは1～6の整数を表す)

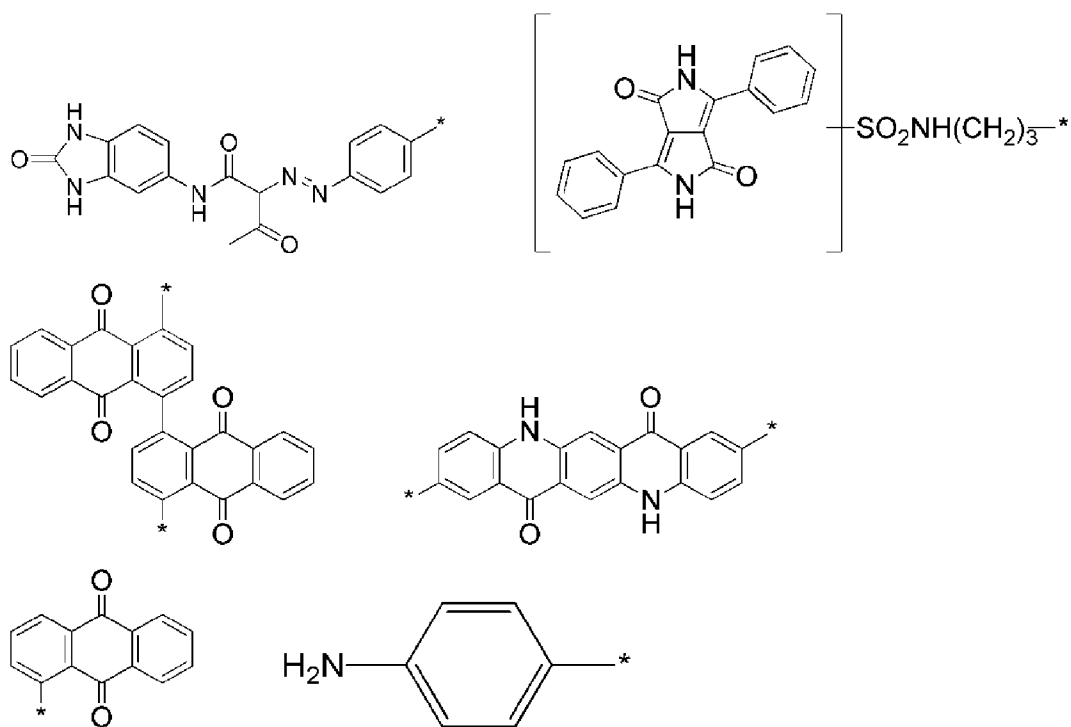
[0115] Dyeはn個の有機色素残基を表す。有機色素残基としては、前記の如く顔料における発色原子団、その類似構造、或いは部分構造が挙げられ、具体的には、アゾ基を有する骨格、ウレア構造を有する骨格、アミド構造を有する骨格、環状アミド構造を有する骨格、ヘテロ原子含有5員環を有する芳香族環、及び、ヘテロ原子含有6員環を有する芳香族環から選択される1種以上の部分構造を含む構造が挙げられ、Dyeはこれらの有機色素残基を含む置換基である。

[0116] Dyeとしては、好ましくは顔料母核構造、又は顔料母核構造と芳香環、或いは含窒素芳香環、或いは含酸素芳香環、或いは含硫黄芳香環を有し、アミノ基は顔料母核構造、芳香環、含窒素芳香環、含酸素芳香環、含硫黄芳香環のいずれかに直接或いは連結基により結合されている。具体的には、キノリン系残基、ベンズイミダゾロン系残基、イソインドリン系残基、ジケトピロロピロール系残基、アゾ系残基、フタロシアニン系残基、アントラキノン系残基、キナクリドン系残基、ジオキサジン系残基、ペリノン系残基、ペリ

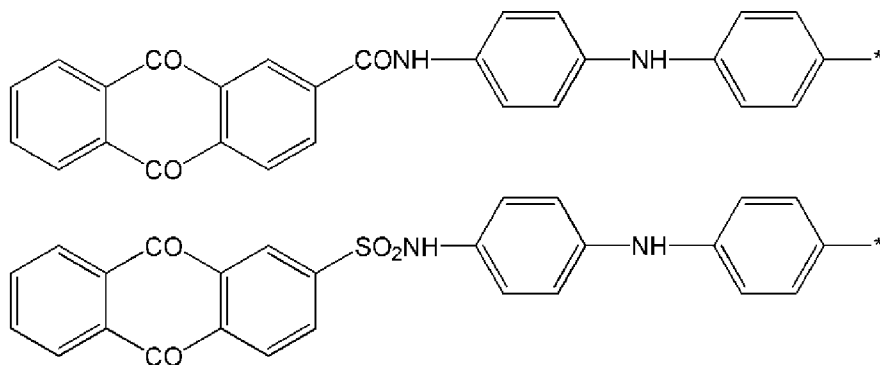
レン系残基、チオインジゴ系残基、イソインドリン系残基、イソインドリノン系残基、キノフタロン系残基、スレン系残基、金属錯体系残基等が挙げられる。

[0117] Dye が表す有機色素残基としては、具体的には、銅フタロシアニン残基、以下の有機色素残基などが挙げられる。式中、\*は一般式(1)中のXとの結合部位を表す。

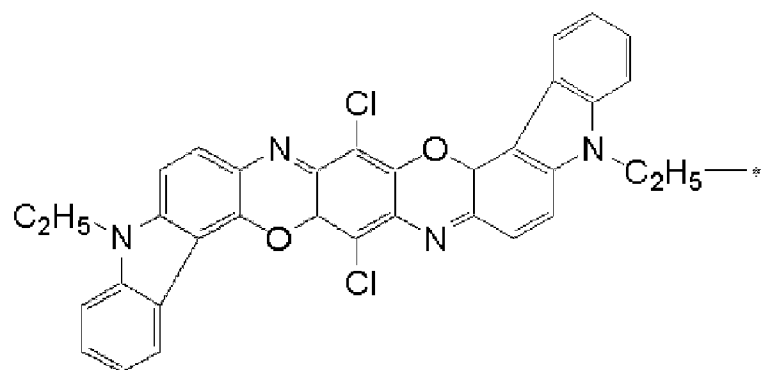
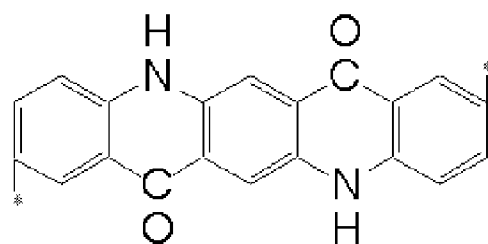
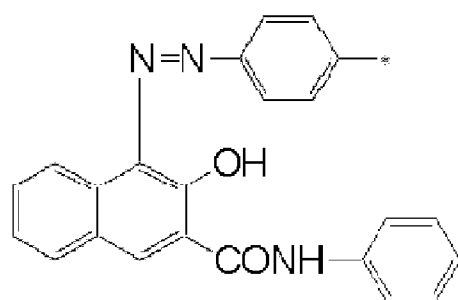
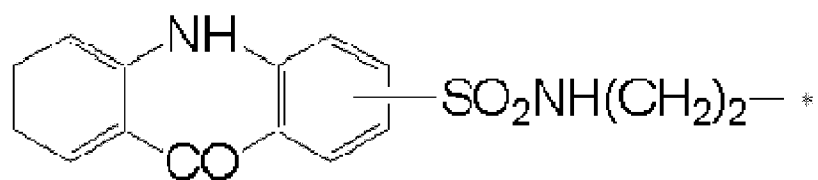
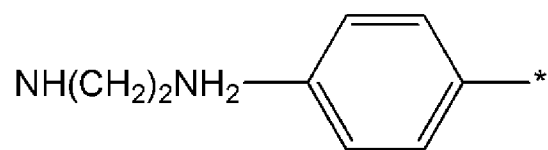
[0118] [化36]



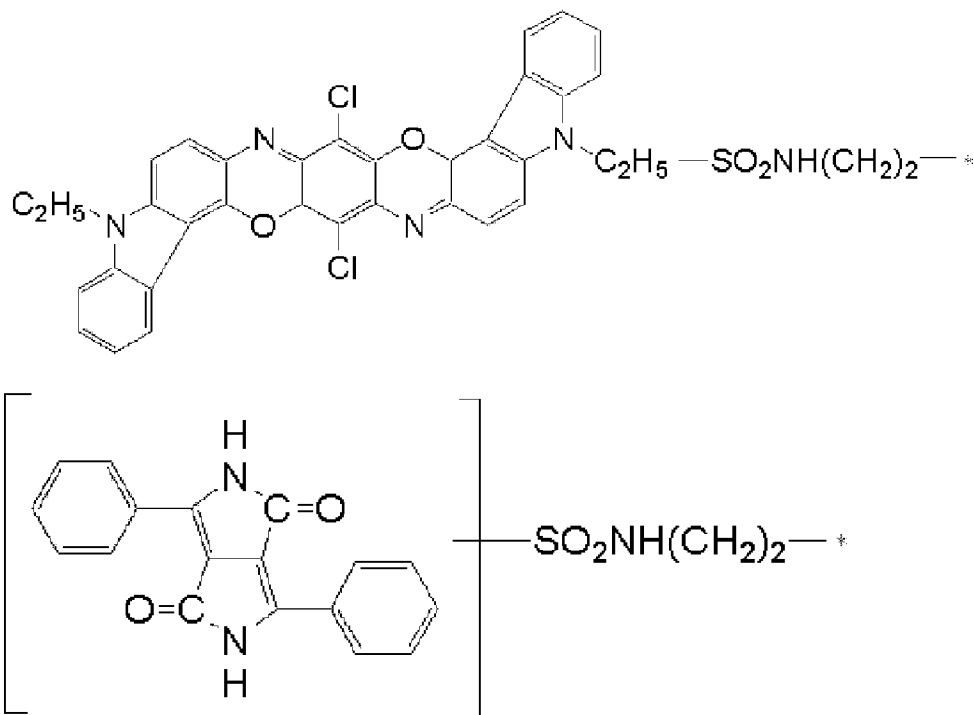
[化37]



[化38]



[化39]



[0119] これらの中でも、ベンズイミダゾロン骨格を有するモノアゾ色素が好ましい。

[0120] Xは、単結合、 $-\text{CONH}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ または $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ を表し、単結合が好ましい。

[0121]  $\text{Y}^2$ は置換基を有していても良いアルキレン基またはアリーレン基を表す。前記アルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～6のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がさらに好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。アルキレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0122] 前記アリーレン基としては、炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、炭素数6～10のアリーレン基がより好ましい。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。

アルキレン基およびアリーレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0123] Y<sup>1</sup>は－NH－または－O－を表し、－NH－が好ましい。

[0124] R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、置換基を有していても良いアルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。

[0125] 前記アルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一の置換基を有していてもよいアルキル基を表すことが好ましい。

[0126] mは1～6の整数を表し、1～4が好ましく、1～3がより好ましい。

nは1～4の整数を表し、1～3が好ましく、1または2がより好ましい。

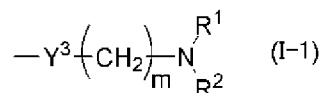
[0127] Zは、nが1を表す場合は水酸基、アルコキシ基、下記一般式(1-1)で表される基、または－NH－X－Dye(Xは一般式(1)中のXと同義である)を表し、nが2～4の整数を表す場合はそれぞれ水酸基、アルコキシ基、または下記一般式(1-1)で表される基を表す。

[0128] nが1を表す場合、Zは、下記一般式(1-1)で表される基、または－NH－X－Qが好ましく、下記一般式(1-1)で表される基であることがより好ましい。

nが2～4の整数を表す場合、Zは、下記一般式(1-1)で表される基であることが好ましい。

一般式(1-1)

[化40]



[0129] (一般式 (I-1) 中、 $Y^3$ は $-NH-$ または $-O-$ を表す。 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、

置換基を有していても良いアルキル基を表し、 $R^1$ と $R^2$ が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。 $m$ は1～6の整数を表す)

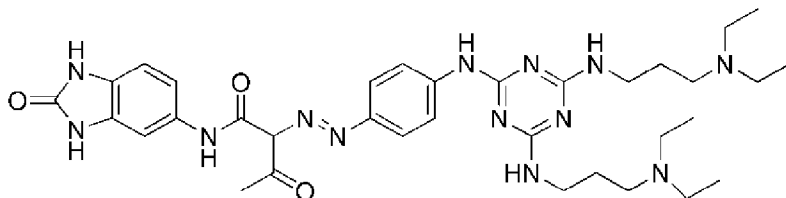
[0130]  $Y^3$ は $-NH-$ または $-O-$ を表し、 $-NH-$ が好ましい。 $Y^3$ は一般式 (I) における $Y^1$ と同一の基を表すことが好ましい。

[0131] 一般式 (I-1) における $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、置換基を有していても良いアルキル基を表し、一般式 (I) における $R^1$ および $R^2$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式 (I-1) における $R^1$ および $R^2$ は、同一の置換基を有していてもよいアルキル基を表すことが好ましい。また、一般式 (I-1) における $R^1$ および $R^2$ は、一般式 (I) における $R^1$ および $R^2$ と同一の置換基を有していてもよいアルキル基を表すことが好ましい。

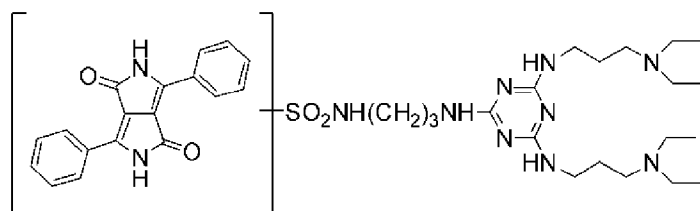
[0132]  $m$ は1～6の整数を表し、1～4が好ましく、1～3がより好ましい。 $m$ は一般式 (I) における $m$ と同一の整数を表すことが好ましい。

[0133] 以下、本発明に用いられる顔料誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

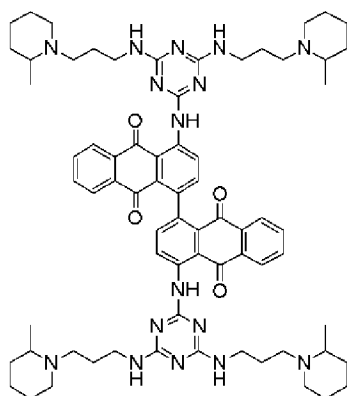
[化41]



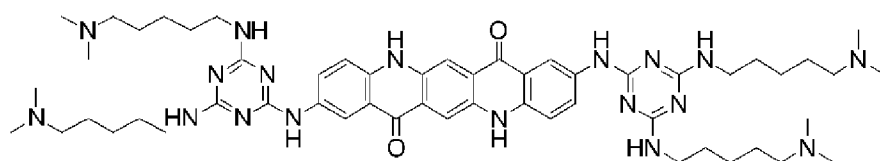
[化42]



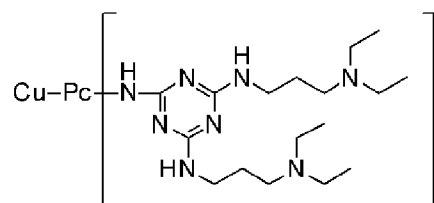
[化43]



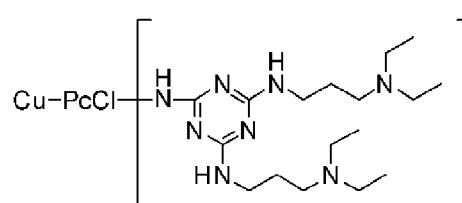
[化44]



[化45]

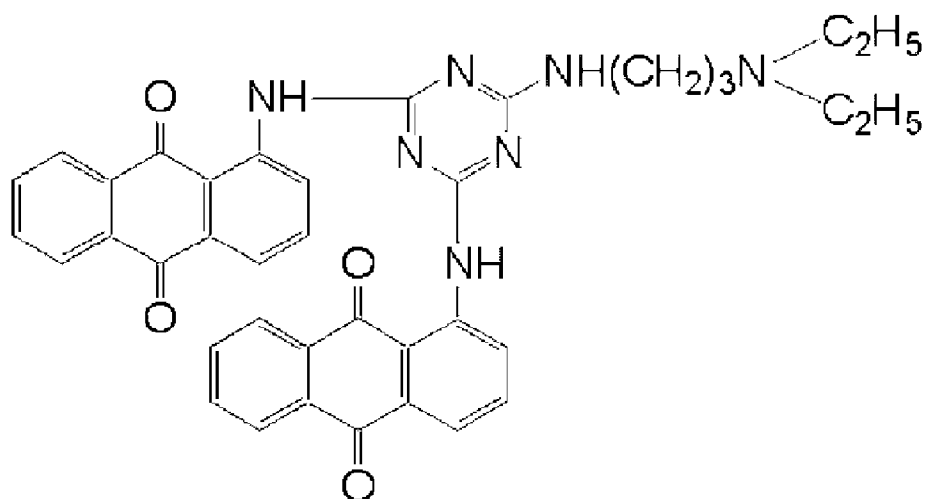


Cu-Pc : 銅フタロシアニン残基

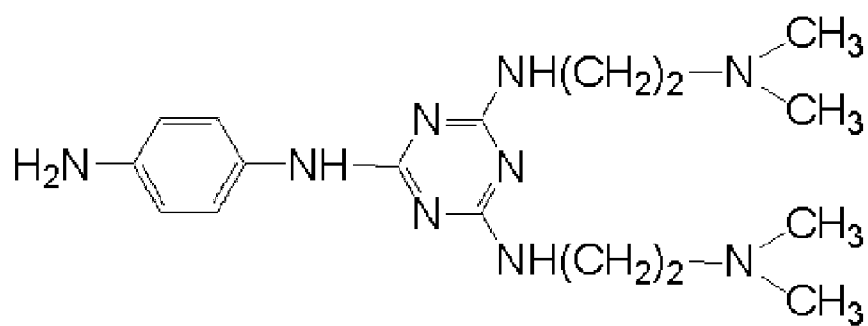


Cu-PcCl : 塩素化銅フタロシアニン残基

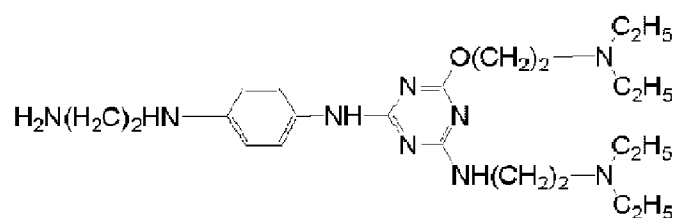
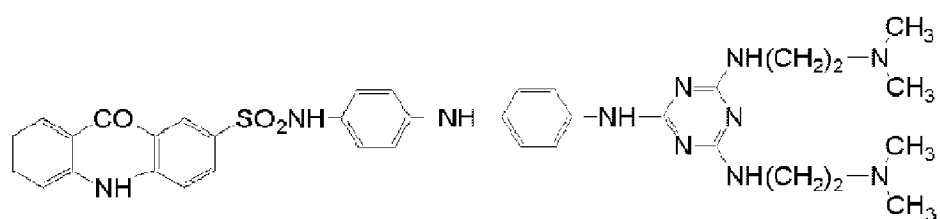
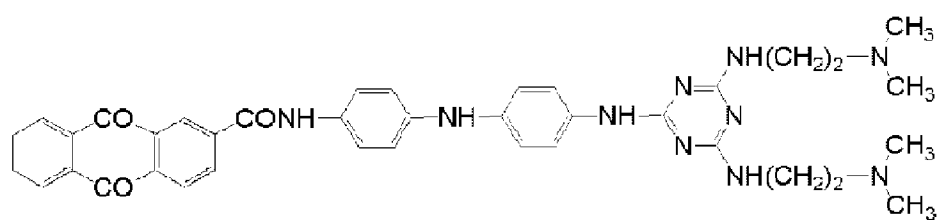
[化46]



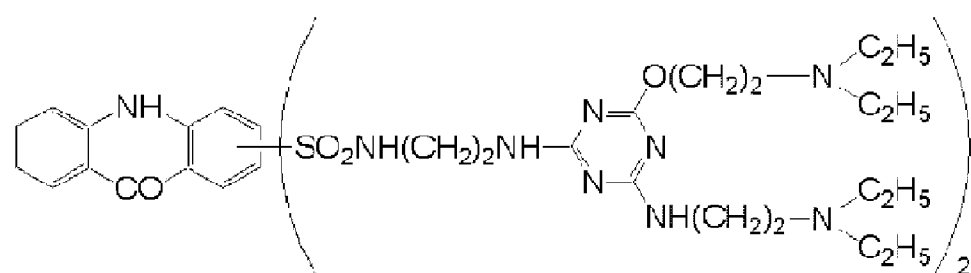
[化47]



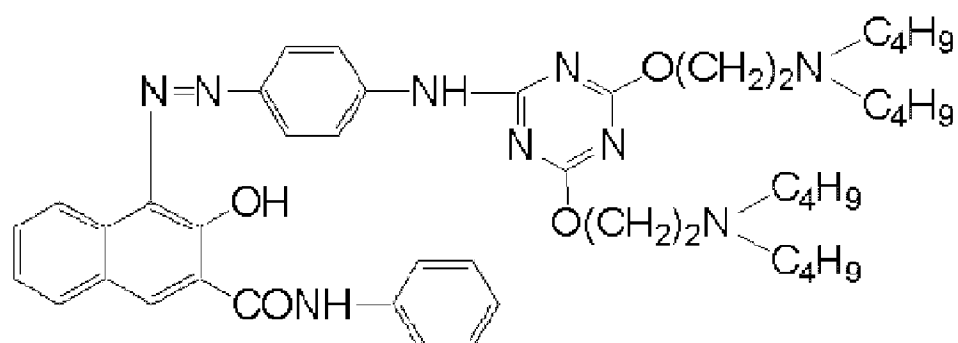
[化48]



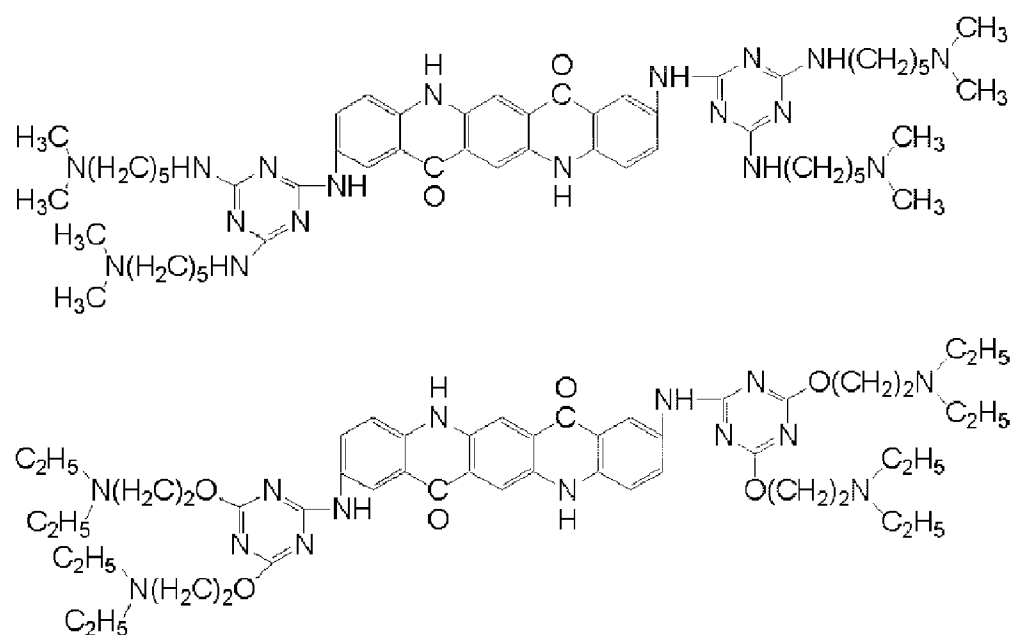
[化49]



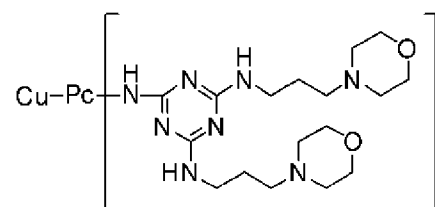
[化50]



[化51]

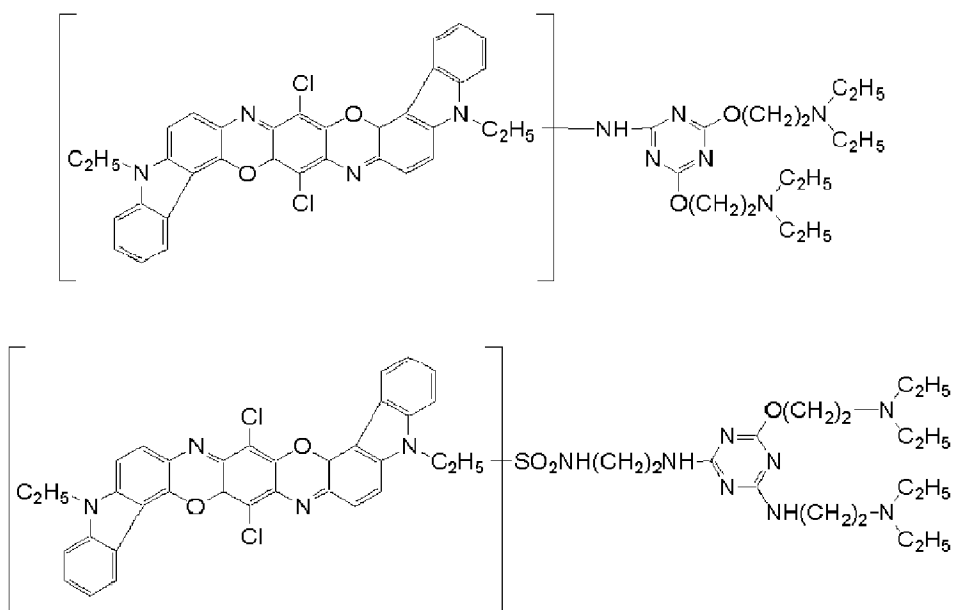


[化52]

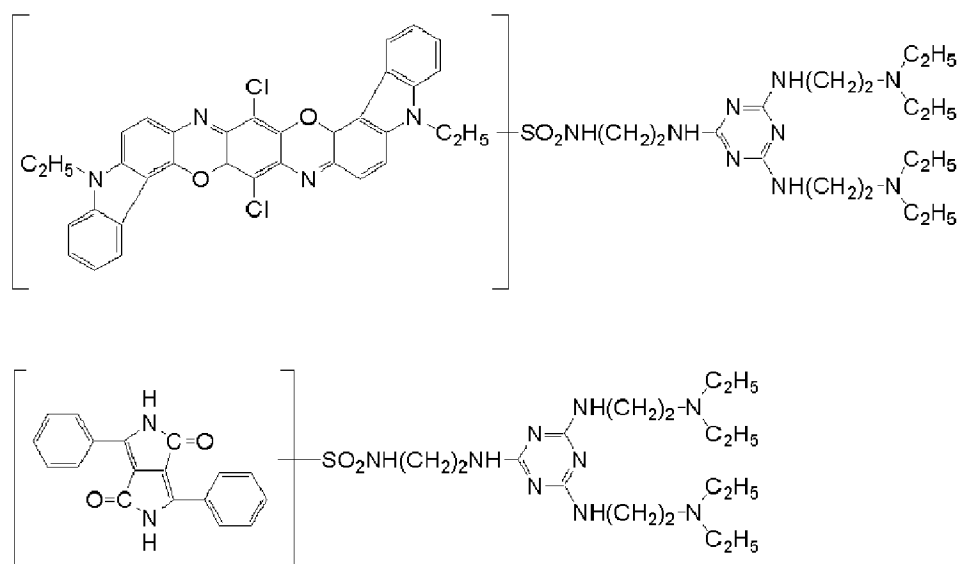


Cu-Pc : 銅フタロシアニン残基

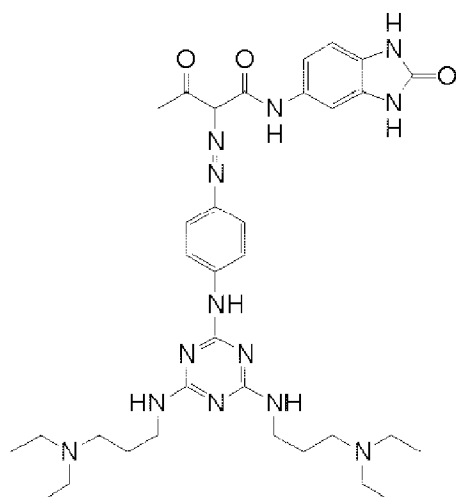
[化53]



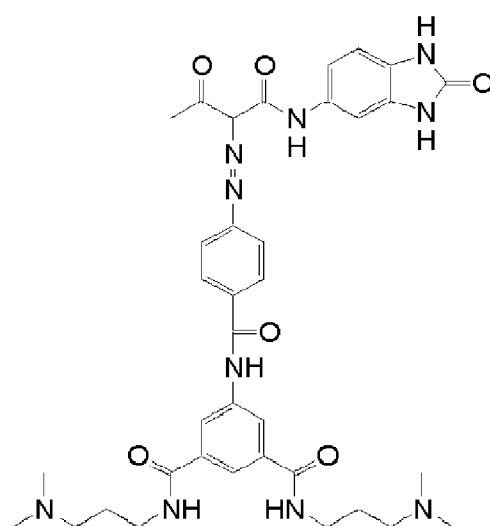
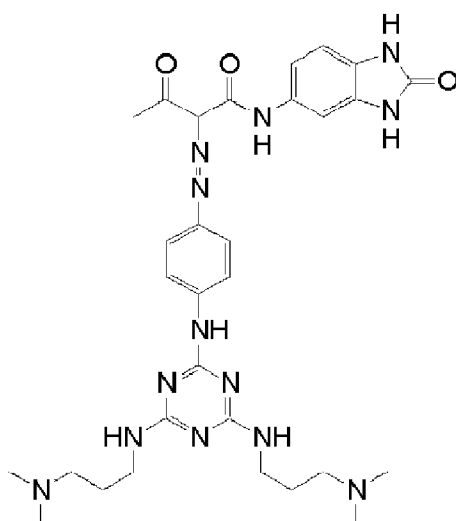
[化54]



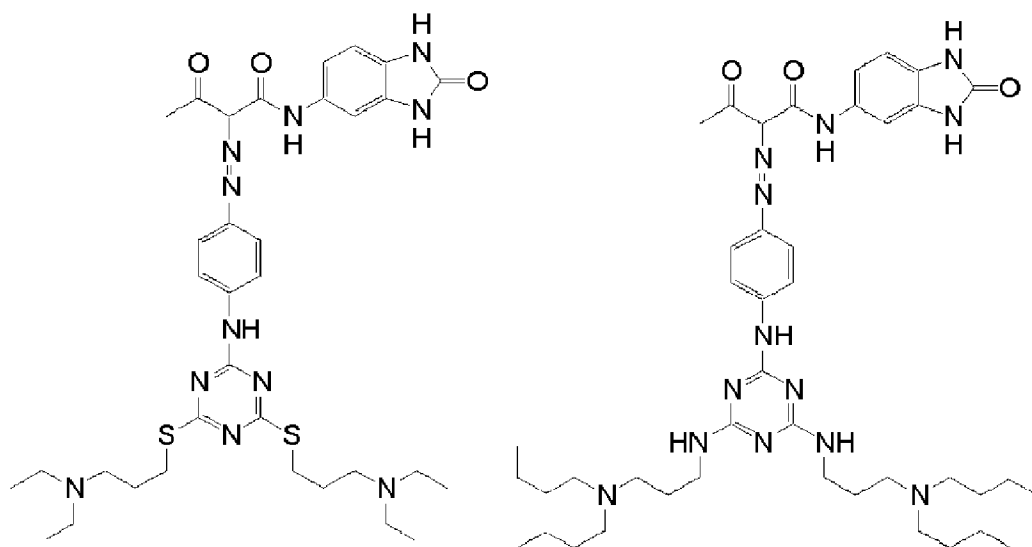
[化55]



[化56]



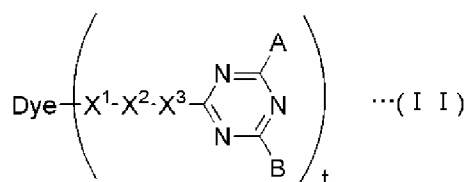
[化57]



[0134] 一般式 ( I I ) で表される顔料誘導体

一般式 ( I I )

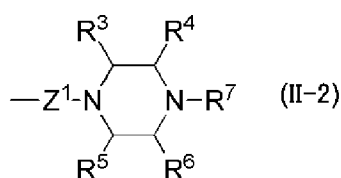
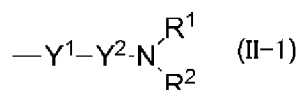
[化58]



[0135] (一般式 ( I I ) 中、D y eは置換基を有してもよいキノフタロン残基を表し、 $\text{X}^1$ は、 $-\text{NR}'\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}'-$ 、 $-\text{CONR}'-$ 、 $-\text{CH}_2\text{NR}'\text{COCH}_2\text{NR}'-$ 、または $-\text{NR}'\text{CO}-$ を表し、 $\text{X}^2$ は、置換基を有してもよい炭素数が6~20のアリーレン基、または置換基を有してもよい炭素数が4~20の複素芳香環基を表し、これらの基は、 $-\text{NR}'$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。 $\text{X}^3$ は、 $-\text{NR}'$ または $-\text{O}-$ を表す。 $\text{R}'$ は、水素原子、置換基を有してもよい炭素数が1~20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数が2~20のアルケニル基、または置換基を有してもよい炭素数が6~20のアリール基を表す。 $\text{A}$ および $\text{B}$ は、それぞれ、下記一般式 ( I I - 1 ) で表される基、下記一般式 ( I I - 2 ) で表され

る基、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^8$ 、 $-\text{OR}^9$ 、 $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{F}$ および  
 $\text{X}^3-\text{X}^2-\text{X}^1-\text{Dye}$ から選ばれる基を表し、 $\text{R}^8$ は置換されていてもよい含  
 窒素複素環残基を表し、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ 、 $\text{R}^{11}$ は、それぞれ、水素原子、置換基を有  
 していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい  
 炭素数が2～20のアルケニル基または置換基を有していてもよい炭素数が  
 6～20のアリール基を表し、 $n$ は0～20の整数を表す。AおよびBのい  
 ずれか一方は、下記一般式(II-1)で表される基、下記一般式(II-2)  
 で表される基、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{R}^8$ 、 $-\text{OR}^9$ または $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ であり  
 、 $t$ は1～3の整数を表す。 $t$ が2以上の場合、複数の $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 、 $\text{X}^3$ 、A、お  
 よびBは同一であってもよく、異なってもよい。)

[0136] [化59]



(一般式(II-1)中、 $\text{Y}^1$ は $-\text{NR}'$ または $-\text{O}-$ を表し、 $\text{Y}^2$ は置換基  
 を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有してい  
 てもよい炭素数が2～20のアルケニレン基、または置換基を有していてもよ  
 い炭素数が6～20のアリーレン基を表し、これらの基は、 $-\text{NR}'$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されてい  
 てもよい。 $\text{R}'$ は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20  
 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基  
 、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。  
 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ はそれぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアル  
 キル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基  
 を表す。 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ が一体となって、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子

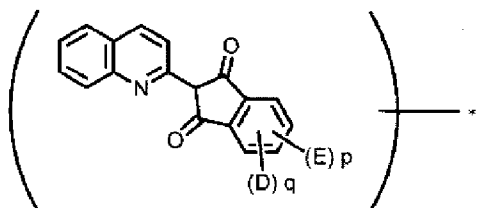
を含み置換されていてもよい複素環構造を形成してもよい。

- [0137] 一般式 (11-2) 中、 $Z^1$  はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-NR'$ 、 $-NR'-G-CO-$ 、 $NR'-G-CONR''$ 、 $-NR'-G-SO_2-$ 、 $-NR'-G-SO_2NR''$ 、 $-O-G-CO-$ 、 $-O-G-CONR'$ 、 $-O-G-SO_2-$  または  $-O-G-SO_2NR'$  を表し、 $G$  は置換基を有していてもよい炭素数が 1 ～ 20 のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が 2 ～ 20 のアルケニレン基または置換基を有していてもよい炭素数が 6 ～ 20 のアリーレン基を表し、 $R'$  および  $R''$  は、それぞれ水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が 2 ～ 20 のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が 6 ～ 20 のアリール基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および  $R^6$  はそれぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が 2 ～ 20 のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $R^7$  は置換基を有していてもよい炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が 2 ～ 20 のアルケニル基を表す。
- )

- [0138] 一般式 (11) 中、 $Dye$  は、置換基を有していてもよいキノフタロン残基を表す。キノフタロン残基としては、具体的には以下の一般式 (11-3) で表される。

一般式 (11-3)

[化60]



- [0139] (一般式 (11-3) 中、 $D$  および  $E$  はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子

、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、D および E が結合したベンゼン環とともに形成し、置換基を有してもよい芳香環基または複素環基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシル基、カルボキシル基あるいはその塩あるいは炭素数 1 ～ 20 のエステルあるいは炭素数 1 ～ 20 のアミド、スルホン基あるいはその塩、スルファモイル基、 $-NR'R''$ 、ニトロ基から選ばれるいずれかの基を表す。式中、 $R'$  および  $R''$  は、それぞれ、水素原子、置換基を有していてもよく炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表す。 $p$  は 0 ～ 4 の整数を表し、 $q$  は  $4 - p$  で算出される整数を表す。 $*$  は、一般式 (I) における  $X^1$  との結合部位を表す。)

[0140] D および E はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、D および E が結合したベンゼン環とともに形成し、置換基を有してもよい芳香環基または複素環基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシル基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基）、カルボキシル基あるいはその塩あるいは炭素数 1 ～ 20 のエステルあるいは炭素数 1 ～ 20 のアミド、スルホン基あるいはその塩、スルファモイル基、 $-NR'R''$ 、ニトロ基から選ばれるいずれかの基を表す。 $R'$  および  $R''$  は、それぞれ、水素原子、置換基を有していてもよく炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表す。

[0141] 炭素数 1 ～ 20 のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。

芳香環基または複素環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、チオフェン環基、ピリジン環基、ピロール環基などが挙げられる。

[0142] DおよびEが表わす芳香環基または複素環基、R'およびR''が表わす炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、および炭素数6～20のアリール基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

これらの中でも、DおよびEは、水素原子、ハロゲン原子であることが好ましい。

[0143] pは、0～4の整数を表し、1～4の整数がより好ましく、4がさらに好ましい。qは、4-pで算出される整数を表し、具体的には、0～3の整数が好ましく、2～3がより好ましく、4がさらに好ましい。

[0144] 一般式(11)におけるX<sup>1</sup>との結合部位としては、特に制限はないが、キノフタロン残基中のキノリン骨格の5位または8位が結合部位であることが好ましく、8位が結合部位であることがより好ましい。

[0145] 一般式(11)中、X<sup>1</sup>は、-NR'SO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>NR'-, -CONR'-, -CH<sub>2</sub>NR'COCH<sub>2</sub>NR'-, または-NR'CO-を表し、-NR'SO<sub>2</sub>-が好ましい。なお、tが2以上の場合、複数のX<sup>1</sup>は同一であってもよく、異なってもよい。

[0146] 上記X<sup>1</sup>中のR'は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表し、水素原子が好ましい。

[0147] 前記炭素数が1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。

[0148] 前記炭素数2～20のアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基など

が挙げられる。

[0149] 前記炭素数 6 ～ 20 のアリール基としては、炭素数 6 ～ 10 のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

これらは、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0150] 一般式 (I I) 中、 $X^2$ は、置換基を有していてもよい炭素数が 6 ～ 20 のアリーレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が 4 ～ 20 の複素芳香環基を表し、これらの基は、 $-NR'$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ から選ばれる 2 価の連結基で相互に結合されていてもよい ( $R'$  は上記  $X^1$  中の  $R'$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。)。なお、 $t$  が 2 以上の場合、複数の  $X^2$ は同一であってもよく、異なってもよい。

[0151] 炭素数 6 ～ 20 のアリーレン基は、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基が好ましく、具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。

炭素数 4 ～ 20 の複素芳香環基は、炭素数 4 ～ 10 の複素芳香環基が好ましく、具体的には、チオフェン環基、ピリジン環基、ピロール環基などが挙げられる。

これらは、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0152]  $X^3$ は、 $-NR'$ または $-O-$ を表し、 $-NR'$ が好ましい。なお、 $t$  が 2 以上の場合、複数の  $X^3$ は同一であってもよく、異なってもよい。 $R'$  は上記  $R'$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0153] A および B は、それぞれ、下記一般式 (I I - 1) もしくは下記一般式 (I I - 2) で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-Cl$ 、 $-F$  または  $-X^3-X^2-X^1-Dye$  から選ばれる基を表し、A および B のいずれか一方は、下記一般式

(I I - 1) もしくは (I I - 2) で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、

—OR<sup>9</sup>、または—NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>である。中でも、AおよびBは、ともに下記一般式（ⅠⅠ—1）または下記一般式（ⅠⅠ—2）で表される基が好ましく、AおよびBは下記一般式（ⅠⅠ—1）または下記一般式（ⅠⅠ—2）で表される基であり、かつAおよびBが同一の基であることがより好ましい。

[0154] R<sup>8</sup>は置換されていてもよい含窒素複素環残基を表し、具体的には、ピロール環残基、

ピリジン環残基などが挙げられる。

[0155] R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は、それぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～2

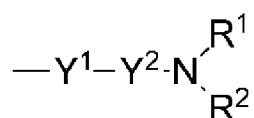
0アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。

R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>は、上記

R'と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0156] 一般式（ⅠⅠ—1）

[化61]



[0157] （一般式（ⅠⅠ—1）中、Y<sup>1</sup>は—NR'—または—O—を表し、Y<sup>2</sup>は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表し、これらの基は、—NR'—、—O—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。R'は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す。

す（ $R^1$ と $R^2$ が一体となって、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含み置換されていてもよい複素環構造を形成してもよい。））

[0158]  $Y^1$ は $-NR'$ —または $-O-$ を表し、 $-NR'$ —が好ましい。 $R'$ は上記 $R'$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0159]  $Y^2$ は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表し、これらの基は、 $-NR'$ —、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C$   
 $O-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい（ $R'$ は上記 $R'$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。））。

[0160] 前記炭素数が1～20のアルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～6のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がさらに好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。アルキレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0161] 前記炭素数が2～20のアルケニレン基としては、炭素数1～10のアルケニレン基が好ましく、炭素数1～6のアルケニレン基がより好ましく、炭素数1～3のアルケニレン基がさらに好ましい。具体的には、ビニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基などが挙げられる。アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0162] 前記炭素数が6～20のアリーレン基としては、炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、炭素数6～10のアリーレン基がより好ましい。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。アリーレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0163]  $R^1$ 、 $R^2$ はそれぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキ

ル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す（ $R^1$ と $R^2$ が一体となって、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含み置換されていてもよい複素環構造を形成してもよい）。

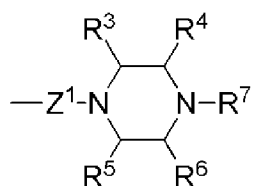
[0164] 前記炭素数が1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

[0165] 前記炭素数2～20のアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

これらの基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、前記置換基の項で述べた基が挙げられる。 $R^1$ 、 $R^2$ は、同一の基を表すことが好ましい。

[0166] 一般式（ⅠⅠ-2）

[化62]



[0167] （一般式（ⅠⅠ-2）中、 $Z^1$ はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-NR'$ 、 $-NR'-G-CO-$ 、 $NR'-G-CONR''$ 、 $-NR'-G-SO_2-$ 、 $-NR'-G-SO_2NR''$ 、 $-O-G-CO-$ 、 $-O-G-CONR'$ 、 $-O-G-SO_2-$ または $-O-G-SO_2NR'$ を表し、 $G$ は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表し、 $R'$ および $R''$ は、それぞれ水素原子、置換基を有していてもよ

い炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ はそれぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表し、 $R^7$ は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す。  
)

[0168]  $Z^1$ はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-NR'$ 、 $-NR'-G-CO-$ 、 $N$   
 $R'-G-CONR''$ 、 $-NR'-G-SO_2-$ 、 $-NR'-G-SO_2NR''$   
 $R''$ 、 $-O-G-CO-$ 、 $-O-G-CONR'$ 、 $-O-G-SO_2-$   
 または $-O-G-SO_2NR'$ を表し、単結合が好ましい。

[0169]  $R'$  および  $R''$  は、それぞれ水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。 $R'$  および  $R''$  は、一般式 (I-1) 中の  $R'$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0170]  $G$ は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表す。 $G$ は、一般式 (I-1) における  $Y^2$  と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0171]  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ はそれぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ は、一般式 (I-1) 中の  $R'$  と同義であり、好ましい範囲も同

様である。

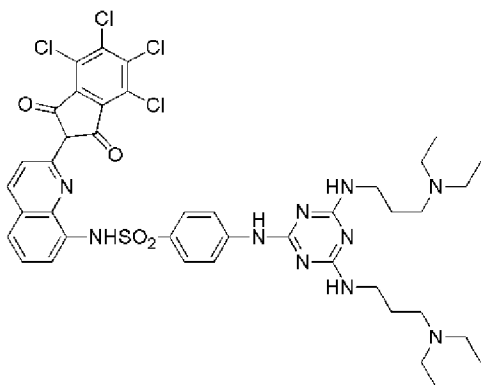
[0172]  $R^7$ は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す。 $R^7$ は、一般式(11-1)中の

$R^1$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

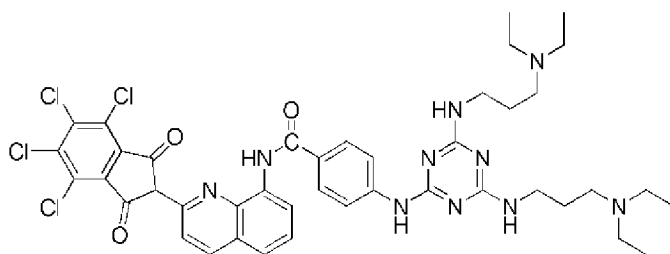
[0173] 一般式(11)における $t$ は、1～3の整数を表し、1または2が好ましく、1がより好ましい。

[0174] 以下、本発明に用いられる一般式(11)で表される顔料誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

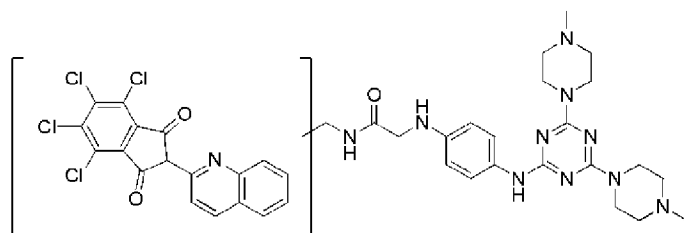
[化63]



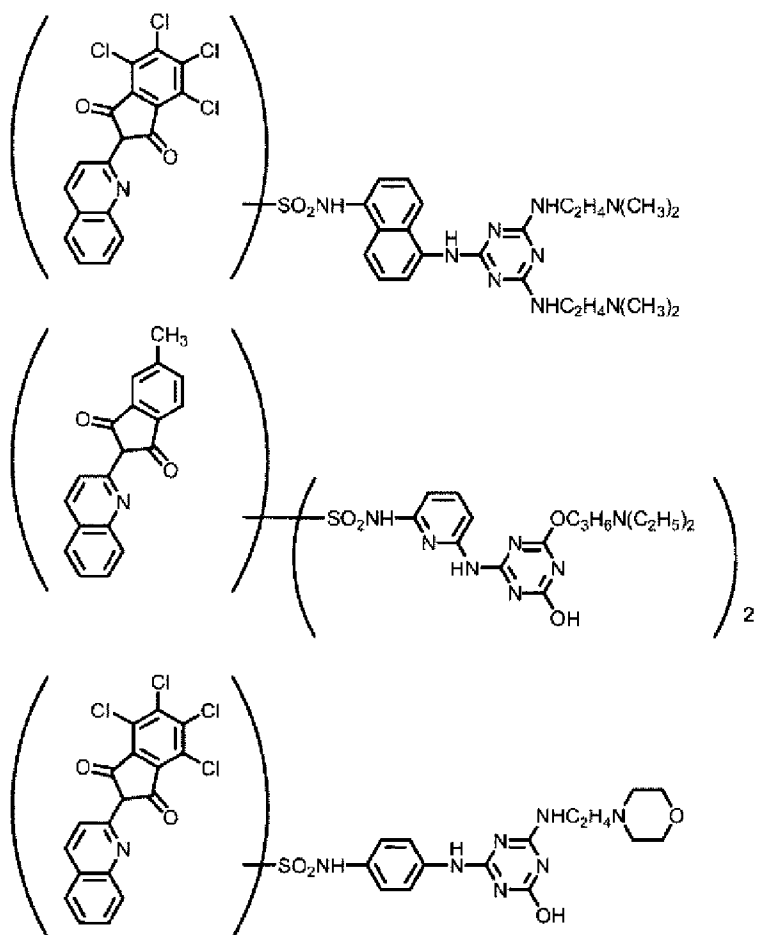
[化64]



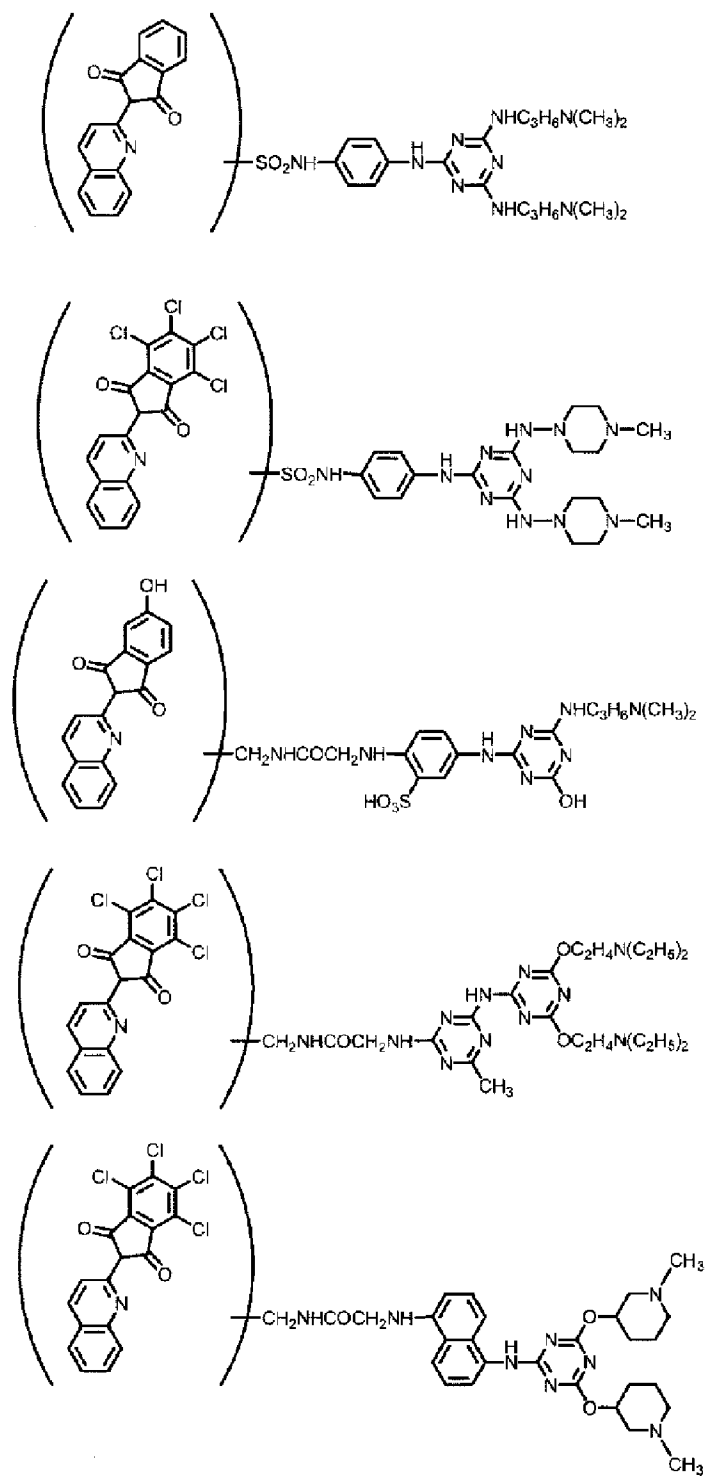
[化65]



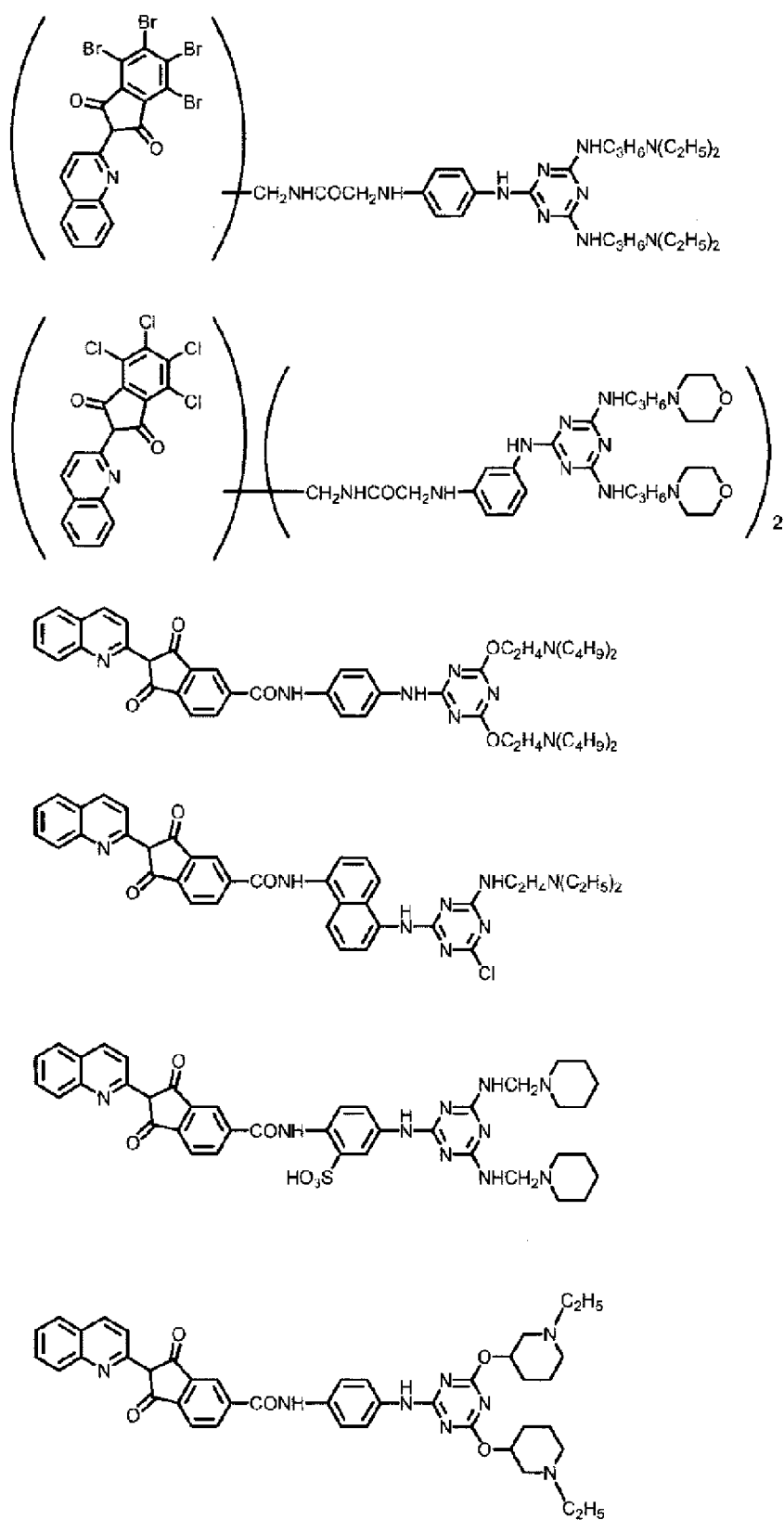
[化66]



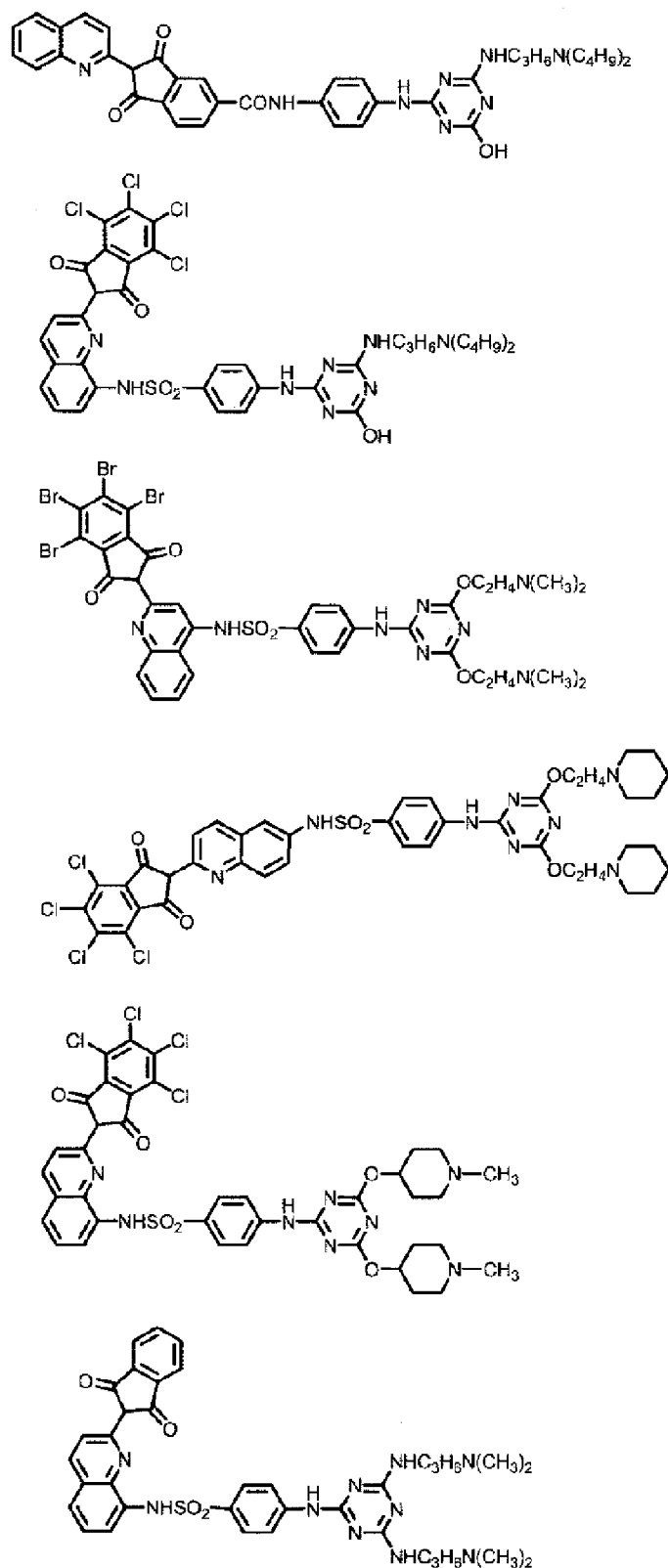
[化67]



[化68]



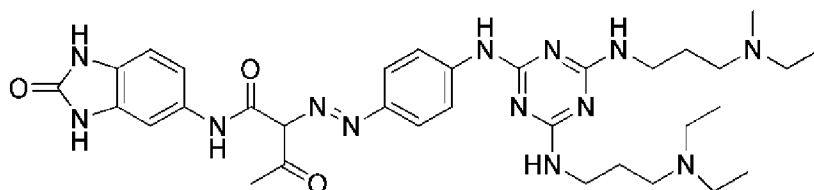
[化69]



[0175] その他、本発明に用いられる顔料誘導体の具体例を以下に示すが、本発明

はこれに限定されるものではない。

[化70]



[0176] 本発明における顔料誘導体の含有量としては、全顔料100質量部に対して0～30質量部であることが好ましく、5～15質量部であることがより好ましい。

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

[0177] <アルカリ可溶性樹脂>

本発明の樹脂組成物は、さらに、アルカリ可溶性樹脂を含有する。このような構成にすることにより、上述した一般式(A1)または(A2)で表される青色顔料と相互作用して、ザラおよび密着性を良好にすることができる。

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子(好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子)中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

[0178] アルカリ可溶性を促進する基(以下、酸基ともいう)としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ま

しく、（メタ）アクリル酸基が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0179] 前記重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するモノマー、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。これら酸基を導入するための単量体は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。アルカリ可溶性樹脂に酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび／または重合後に酸基を付与しうるモノマー（以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。）を、単量体成分として重合するようにすればよい。

[0180] なお、重合後に酸基を付与しうるモノマーを単量体成分として酸基を導入する場合には、重合後に例えば後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

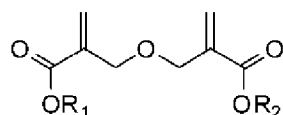
[0181] アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類およびその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

[0182] アルカリ可溶性樹脂として用いられる線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマーが好ましく、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの挙げられる。特に、（メタ）アクリル酸と、これと共重合可能な他の単量体との共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。（メタ）アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、アルキル（メタ）アクリレート、アリール（

メタ) アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル (メタ) アクリレートおよびアリール (メタ) アクリレートとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、トリル (メタ) アクリレート、ナフチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等、ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマーとして、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。なお、これらの (メタ) アクリル酸と共重合可能な他の単量体は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0183] アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式 (E D) で示される化合物 (以下「エーテルダイマー」と称することもある。) を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー (a) を含むことも好ましい。

[0184] [化71]



一般式 (E D)

[0185] 一般式 (E D) 中、 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基を表す。

[0186] これにより、本発明の樹脂組成物は、耐熱性ととも透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。前記エーテルダイマーを示す前記一般式 (E D)

）中、 $R_1$ および $R_2$ で表される置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*tert*-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、*tert*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい1級または2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

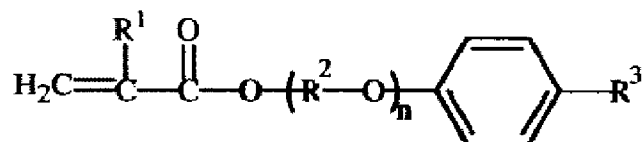
[0187] 前記エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル-2, 2'-[オキシビス

(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*n*-プロピル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソプロピル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*n*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*tert*-ブチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(*tert*-アミル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(ステアリル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(ラウリル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(2-エチルヘキシル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(1-メトキシエチル)-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(1-エトキシエチル)-2, 2'

- [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2  
 , 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジフェニル  
 -2,  
 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキ  
 シル-2,  
 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (t e r t  
 -ブチルシクロヘキシル) -2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2  
 -プロペノエート、ジ  
 (ジシクロペンタジエニル) -2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-  
 2-プロペノエート、ジ (トリシクロデカニル) -2, 2'-[オキシビス (メ  
 チレン)] ビス-2-プロペノエート、ジ (イソボルニル) -2, 2'-[  
 オキシビス (メチレン)] ビス-  
 2-プロペノエート、ジアダマンチル-2, 2'-[オキシビス (メチレン)]  
 ] ビス-2-プロペノエート、ジ (2-メチル-2-アダマンチル) -2,  
 2'-[オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート等が挙げられる。  
 これらの中でも特に、ジメチル-2, 2'-[オキシビス (メチレン)] ビ  
 ス-2-プロペノエート、ジエチル-2, 2'-[オキシビス (メチレン)]  
 ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシル-2, 2'-[オキシビス (メ  
 チレン)] ビス-2-プロペノエート、ジベンジル-2, 2'-[オキシビス  
 (メチレン)] ビス-2-プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイ  
 マーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。前記一般式  
 (E D) で示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させて  
 もよい。

[0188] 上記の他、アルカリ可溶性樹脂に共重合させる単量体として下記式 (X)  
 で示されるエチレン性不飽和単量体 (a) を含むことが好ましい。  
 式 (X)

[化72]



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

[0189] 上記式 (X) において、 $\text{R}^2$ のアルキレン基の炭素数は、2 ～ 3 であることが好ましい。また、 $\text{R}^3$ のアルキル基の炭素数は 1 ～ 20 であるが、より好ましくは 1 ～ 10 であり、 $\text{R}^3$ のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。 $\text{R}^3$ で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル(イソ)プロピル基等を挙げることができる。

[0190] エチレン性不飽和単量体 (a) としては、フェノールのエチレンオキシド (EO) 変性 (メタ) アクリレート、パラクミルフェノールの EO またはプロピレンオキシド (PO) 変性 (メタ) アクリレート、ノニルフェノールの EO 変性 (メタ) アクリレート、ノニルフェノールの PO 変性 (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0191] また、本発明における樹脂組成物の架橋効率を向上させるために、重合性を有したアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性を有したアルカリ可溶性樹脂としては、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有したアルカリ可溶性樹脂等が有用である。上述の重合性を含有するポリマーの例としては、ダイヤナール NR シリーズ (三菱レイヨン株式会社製)、Photomer 6173 (C00H 含有 polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co.Ltd., 製)、ビスコート R-264、KS レジスト 106 (いずれも大阪有機化学工業株式会社製)、サイクロマー P シリーズ、プラクセル CF 200 シリーズ (いずれもダイセル化学工業株式会社製)、Ebecryl 3800 (ダイセルユーシービー株式会社

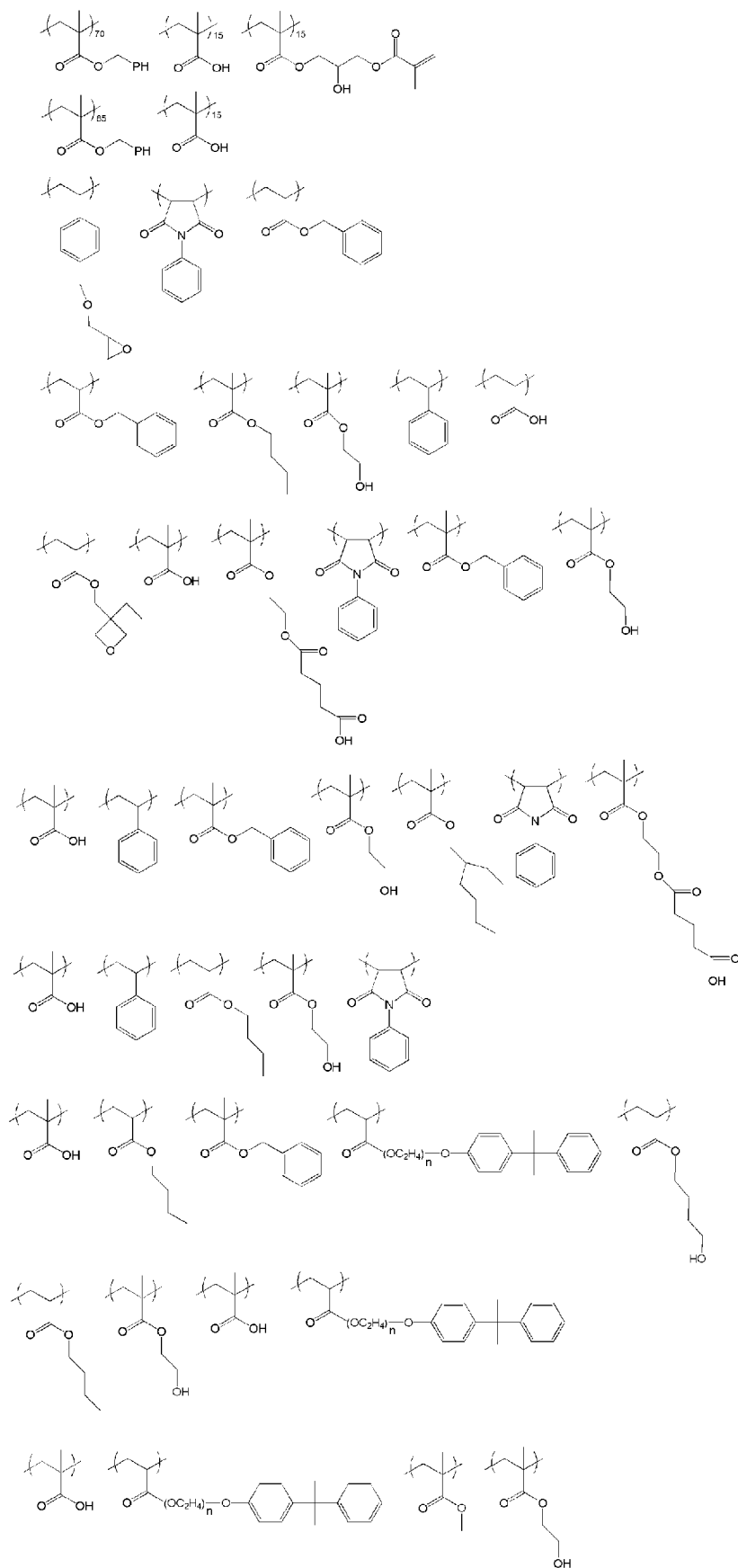
製)などが挙げられる。これら重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、予めイソシアネート基とOH基を反応させ、未反応のイソシアネート基を1つ残し、かつ(メタ)アクリロイル基を含む化合物とカルボキシル基を含むアクリル樹脂との反応によって得られるウレタン変性した重合性二重結合含有アクリル樹脂、カルボキシル基を含むアクリル樹脂と分子内にエポキシ基および重合性二重結合を共に有する化合物との反応によって得られる不飽和基含有アクリル樹脂、酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂、OH基を含むアクリル樹脂と重合性二重結合を有する2塩基酸無水物を反応させた重合性二重結合含有アクリル樹脂、OH基を含むアクリル樹脂とイソシアネートと重合性基を有する化合物を反応させた樹脂、特開2002-229207号公報および特開2003-335814号公報に記載される $\alpha$ 位または $\beta$ 位にハロゲン原子或いはスルホネート基などの脱離基を有するエステル基を側鎖に有する樹脂を、塩基性処理することで得られる樹脂などが好ましい。

[0192] アルカリ可溶性樹脂としては、特に、(メタ)アクリル酸ベンジル/(メタ)アクリル酸共重合体や(メタ)アクリル酸ベンジル/(メタ)アクリル酸/他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。この他、2-ヒドロキシエチルメタクリレートと共重合した(メタ)アクリル酸ベンジル/(メタ)アクリル酸/(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体、特開平7-140654号公報に記載の2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体などが挙げられ、特に好ましくはメタクリル酸ベンジル/メタクリル酸の共重合体等が挙げられる。

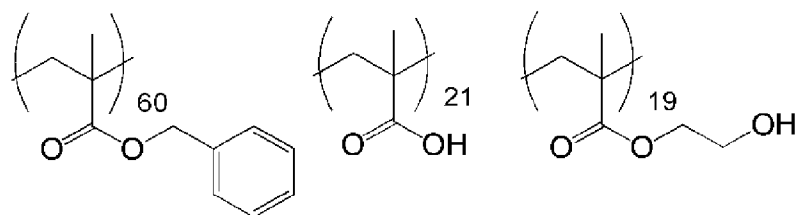
- [0193] アルカリ可溶性樹脂としては、特開 2012-208494 号公報段落 0558~0571（対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号明細書の[0685]~[0700]）以降の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。
- [0194] さらに、特開 2012-32767 号公報に記載の段落番号 0029~0063 に記載の共重合体（B）および実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開 2012-208474 号公報の段落番号 0088~0098 に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2012-137531 号公報の段落番号 0022~0032 に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2013-024934 号公報の段落番号 0132~0143 に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2011-242752 号公報の段落番号 0092~0098 および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2012-032770 号公報の段落番号 0030~0072 の記載のバインダー樹脂を用いること好ましい。これらの内容は本願明細書に組み込まれる。より具体的には、下記の樹脂が好ましい。下記繰返し単位における比はモル比である。

[0195]

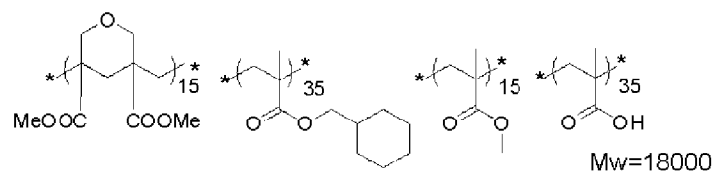
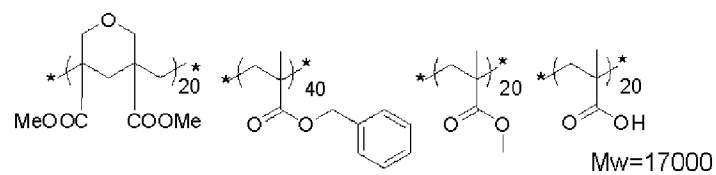
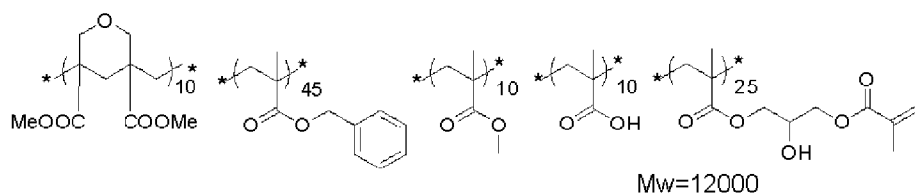
## [化73]



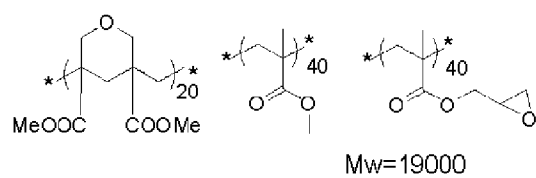
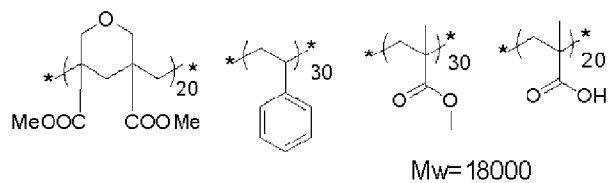
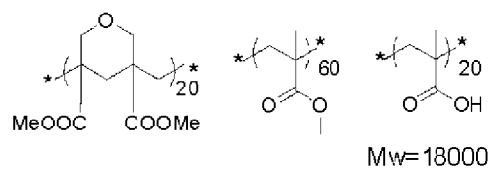
[化74]



[0196] [化75]



[0197] [化76]



[0198] アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは  $30 \text{ mg KOH/g} \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは  $40 \sim 180 \text{ mg KOH/g}$  であることが好ましく、 $50 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$  であることが特に好ましい。

[0199] また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) としては、 $2,000 \sim 50,000$  が好ましく、 $5,000 \sim 30,000$  がさらに好ましく、 $5,000 \sim 25,000$  が特に好ましい。

[0200] 樹脂組成物中のアルカリ可溶性樹脂の含有量としては、樹脂組成物の全固形分に対して、 $5 \sim 35$  質量%が好ましく、より好ましくは、 $5 \sim 25$  質量%であり、特に好ましくは、 $5 \sim 15$  質量%である。

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

[0201] <重合性化合物>

本発明の樹脂組成物は、重合性化合物を含有してもよい。重合性化合物としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性化合物を用いることができ、例えば、エチレン性不飽和結合、環状エーテル（エポキシ、オキセタン）、メチロール等を含む重合性化合物が挙げられる。重合性化合物は、感度の観点から、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から好適に選ばれる。中でも、4官能以上の多官能重合性化合物が好ましく、5官能以上の多官能重合性化合物がさらに好ましい。

[0202] このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマーまたはそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。本発明における重合性化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0203] より具体的には、モノマーおよびそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0204] これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号〔0095〕～〔0108〕に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0205] また、前記重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。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、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（アクリロイロキシエチル）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号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。

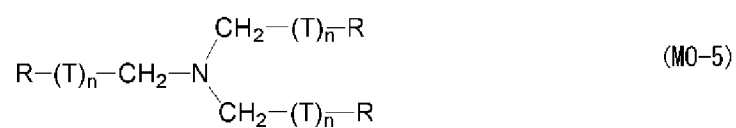
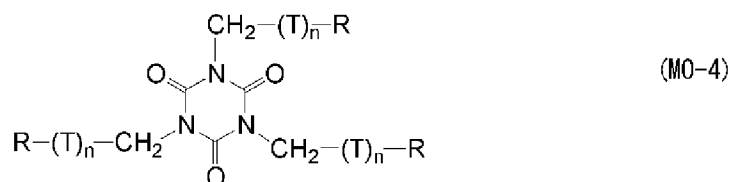
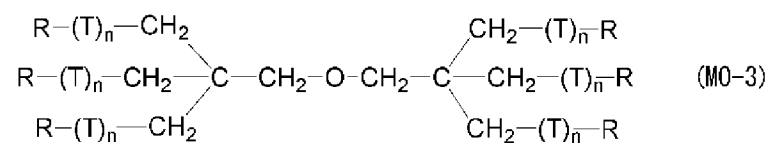
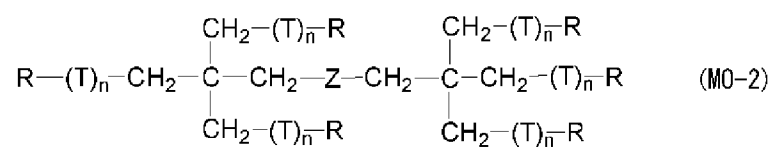
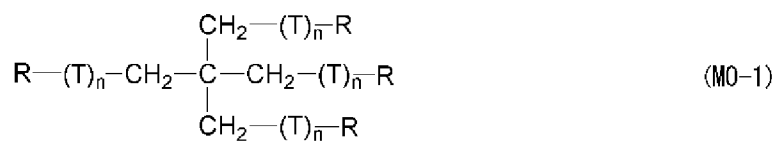
[0206] 多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

[0207] また、その他の好ましい重合性化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号明細書等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和基を2官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

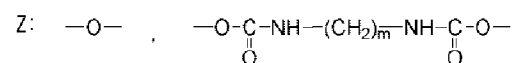
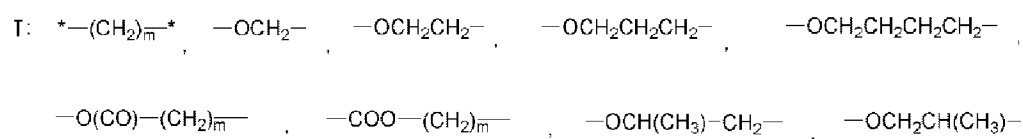
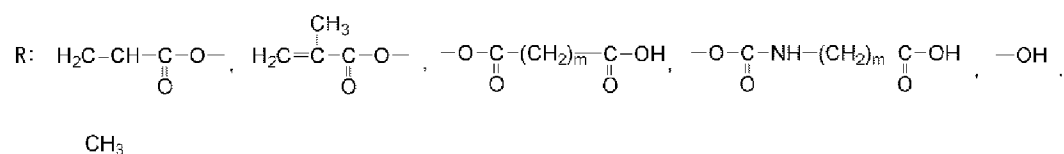
[0208] また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]～[0257]に記載の化合物も好適である。

[0209] 上記のほか、下記一般式（MO-1）～（MO-5）で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。なお、式中、T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に結合する。

[0210] [化77]



[0211] [化78]



- [0212] 前記一般式において、 $n$ は0～14であり、 $m$ は1～8である。一分子内に複数存在する $R$ 、 $T$ は、各々同一であっても、異なってもよい。
- [0213] 前記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される重合性化合物の各々において、複数存在する $R$ の少なくとも1つは、 $-OC(=O)CH=CH_2$ 、または、 $-OC(=O)C(CH_3)=CH_2$ で表される基を表す。
- [0214] 前記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される重合性化合物の具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～段落番号0251に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。
- [0215] また、特開平10-62986号公報において一般式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の前記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に(メタ)アクリレート化した化合物も、重合性化合物として用いることができる。
- [0216] 中でも、重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-330;日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-320;日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としてはKAYARAD D-310;日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としてはKAYARAD DPHA;日本化薬株式会社製)、およびこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。
- [0217] 重合性化合物としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述の

エチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入してもよい。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0218] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0219] これらのモノマーは1種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いてもよい。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

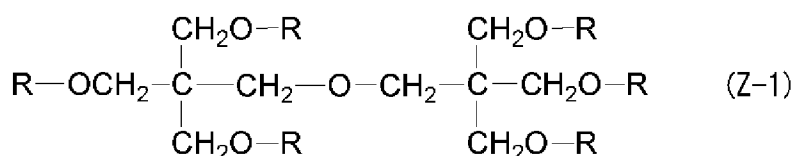
[0220] 酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、 $0.1\text{ mg KOH/g} \sim 40\text{ mg KOH/g}$ であり、特に好ましくは $5\text{ mg KOH/g} \sim 30\text{ mg KOH/g}$ である。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

[0221] また、重合性化合物として、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することも好ましい態様である。

[0222] カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプ

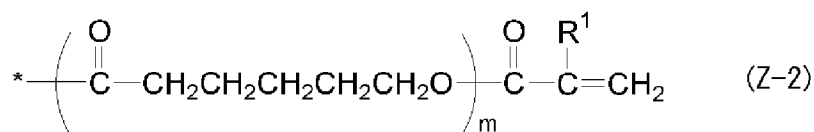
ロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラク톤をエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記一般式(Z-1)で表されるカプロラクトン構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0223] [化79]



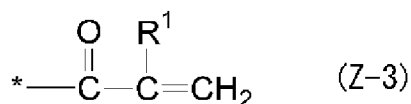
[0224] 一般式(Z-1)中、6個のRは全てが下記一般式(Z-2)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記一般式(Z-2)で表される基であり、残余が下記一般式(Z-3)で表される基である。

[0225] [化80]



[0226] 一般式(Z-2)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、mは1または2の数を示し、「\*」は結合手であることを示す。

[0227] [化81]



[0228] 一般式(Z-3)中、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示し、「\*」は結合手であることを示す。

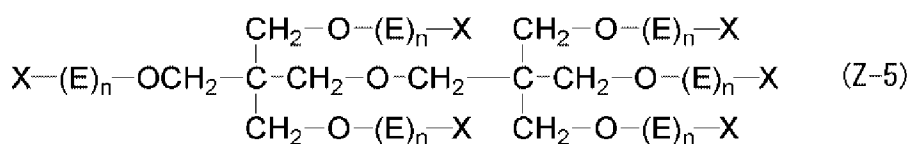
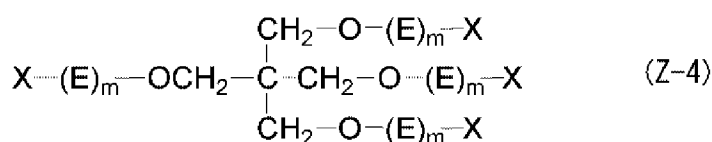
[0229] このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、

DPCA-20（上記式（1）～（3）において $m=1$ 、式（2）で表される基の数=2、 $R^1$ が全て水素原子である化合物）、DPCA-30（同式、 $m=1$ 、式（2）で表される基の数=3、 $R^1$ が全て水素原子である化合物）、DPCA-60（同式、 $m=1$ 、式（2）で表される基の数=6、 $R^1$ が全て水素原子である化合物）、DPCA-120（同式において $m=2$ 、式（2）で表される基の数=6、 $R^1$ が全て水素原子である化合物）等を挙げることができる。

本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

[0230] また、本発明における特定モノマーとしては、下記一般式（Z-4）または（Z-5）で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

[0231] [化82]



[0232] 前記一般式（Z-4）および（Z-5）中、Eは、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、または $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を表し、 $y$ は、各々独立に0～10の整数を表し、Xは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、またはカルボキシル基を表す。

[0233] 前記一般式（Z-4）中、アクリロイル基およびメタクリロイル基の合計は3個または4個であり、 $m$ は各々独立に0～10の整数を表し、各 $m$ の合計は0～40の整数である。但し、各 $m$ の合計が0の場合、Xのうちいずれか1つはカルボキシル基である。

[0234] 前記一般式 (Z-5) 中、アクリロイル基およびメタクリロイル基の合計は5個または6個であり、 $n$ は各々独立に0～10の整数を表し、各 $n$ の合計は0～60の整数である。但し、各 $n$ の合計が0の場合、 $X$ のうちいずれか1つはカルボキシ基である。

[0235] 前記一般式 (Z-4) 中、 $m$ は、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。また、各 $m$ の合計は、2～40の整数が好ましく、2～16の整数がより好ましく、4～8の整数が特に好ましい。

前記一般式 (Z-5) 中、 $n$ は、0～6の整数が好ましく、0～4の整数がより好ましい。

また、各 $n$ の合計は、3～60の整数が好ましく、3～24の整数がより好ましく、6～12の整数が特に好ましい。

[0236] また、一般式 (Z-4) または一般式 (Z-5) 中の  $-(CH_2)_yCH_2O)-$  または  $-(CH_2)_yCH(CH_3)O)-$  は、酸素原子側の末端が $X$ に結合する形態が好ましい。

[0237] 前記一般式 (Z-4) または一般式 (Z-5) で表される化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。特に、一般式 (Z-5) において、6個の $X$ 全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

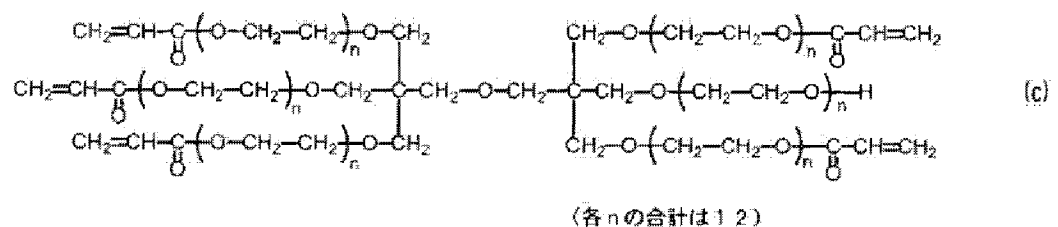
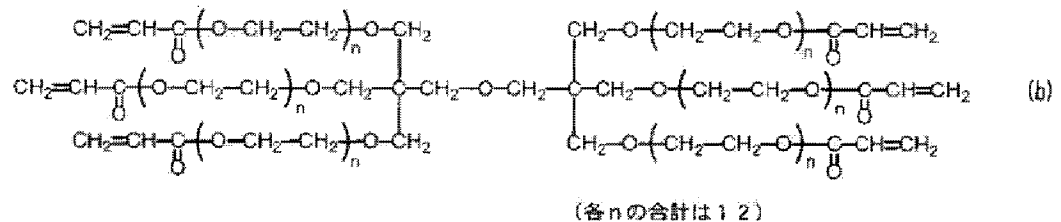
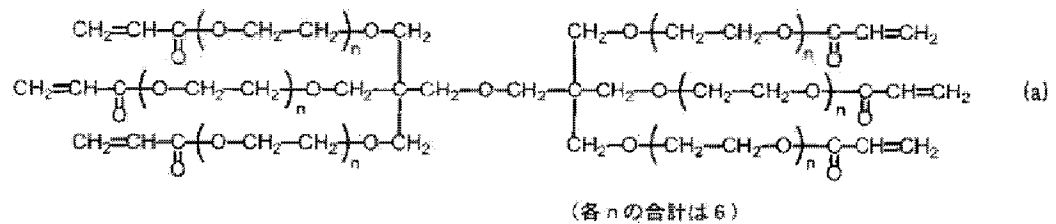
[0238] また、一般式 (Z-4) または一般式 (Z-5) で表される化合物の重合性化合物中における全含有量としては、20質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

[0239] 前記一般式 (Z-4) または一般式 (Z-5) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば(メタ)アクリロイルクロライドを反応させて(メタ)アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (Z-4) または (Z-5) で表される化合物を合成することができる。

[0240] 前記一般式（Z－4）または一般式（Z－5）で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体および／またはジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

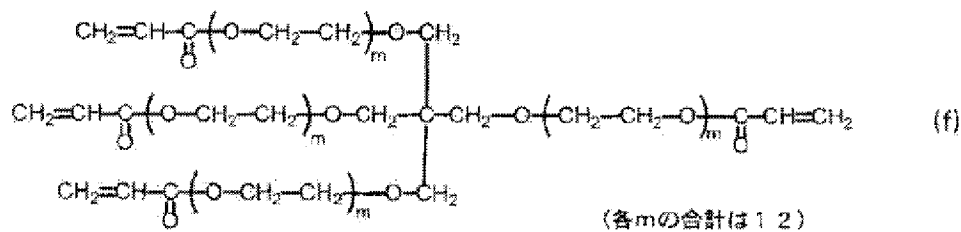
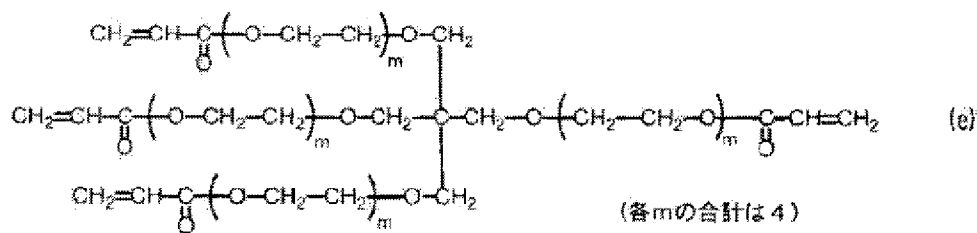
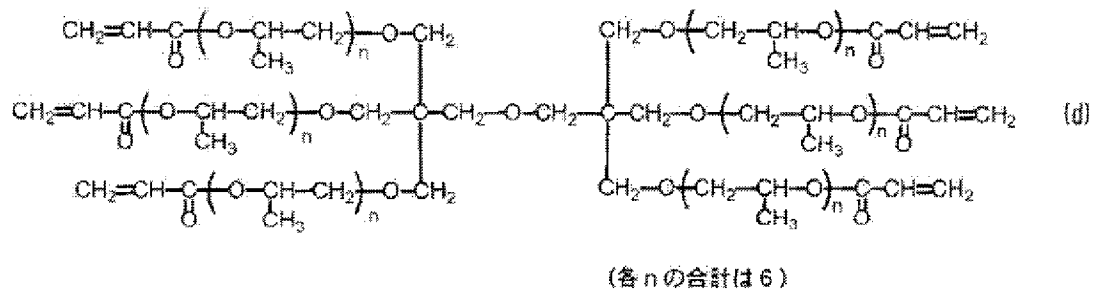
[0241] 具体的には、下記式（a）～（f）で表される化合物（以下、「例示化合物（a）～（f）」ともいう。）が挙げられ、中でも、例示化合物（a）、（b）、（e）、（f）が好ましい。

[0242] [化83]



[0243]

[化84]



[0244] 一般式 (Z-4)、(Z-5) で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0245] また、重合性化合物としては、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格

を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、重合性化合物として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

[0246] 重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（山陽国策パルプ社製）、UA-7200（新中村化学社製）、DPHA-40H（日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社製）などが挙げられる。

[0247] 環状エーテル（エポキシ、オキセタン）としては、例えば、エポキシ基を有するものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、JER-827、JER-828、JER-834、JER-1001、JER-1002、JER-1003、JER-1055、JER-1007、JER-1009、JER-1010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂として、JER-806、JER-807、JER-4004、JER-4005、JER-4007、JER-4010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、JER-152、JER-154、JER-157S70、JER-157S65（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上、DIC（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON

N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020（以上、日本化薬（株）製）、脂肪族エポキシ樹脂として、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE-3150（2，2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1，2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物）、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール EX-211L、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、JER-1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）等が挙げられる。このような重合性化合物は、ドライエッチング法でパターンを形成する場合に好適である。

[0248] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、樹脂組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、樹脂組成物により形成された硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、さらに、異なる官能基数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。さらに、3官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なる重合性化合物を併用することが、樹脂組成物の現像性を調節することができ、優れたパターン形成能が得られるという点で好ましい。

[0249] また、樹脂組成物に含有される他の成分（例えば、光重合開始剤、被分散体、アルカリ可溶性樹脂等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0250] 本発明の樹脂組成物中に重合性化合物を配合する場合、重合性化合物の含有量は、樹脂組成物中の全固形分に対して5～35質量%が好ましく、5～25質量%がさらに好ましく、5～15質量%が特に好ましい。

本発明の組成物は、重合性化合物を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0251] <重合開始剤>

本発明の樹脂組成物は、重合開始剤（好ましくは光重合開始剤）を含有することが、さらなる感度向上の観点から好ましい。

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

[0252] また、前記光重合開始剤は、約300nm～800nm（330nm～500nmがより好ましい。）の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。

[0253] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノ

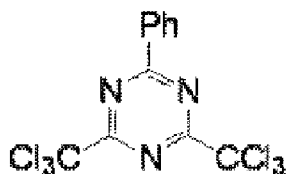
アセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられ、オキシム化合物が好ましい。

[0254] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、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、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0255] さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、トリアリールイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアリールイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が特に好ましい。また、トリアリールイミダゾール化合物は、ベンゾイミダゾールとの混合物であってもよい。

具体的には、トリハロメチルトリアジン化合物としては、以下の化合物が例示される。なお、Phはフェニル基である。

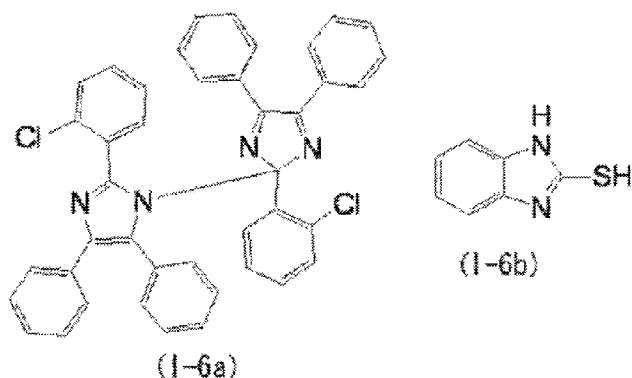
[0256] [化85]



トリアリールイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物としては、

以下の化合物が例示される。

[0257] [化86]



[0258] トリハロメチルトリアジン化合物としては、市販品も使用でき、例えば、T A Z - 1 0 7（みどり化学社製）を用いることもできる。

[0259] 特に、本発明の樹脂組成物を固体撮像素子が備えるカラーフィルタの作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性とともに未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには（D）光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが特に好ましい。

[0260] 前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、B u i l . C h e m . S o c . J a p a n , 4 2 , 2 9 2 4（1969）記載の化合物、英国特許第1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許第3337024号明細書記載の化合物、F. C. S c h a e f e r などによるJ. O r g . C h e m . ; 2 9 , 1 5 2 7（1964）記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物

、特開平５－３４９２０号公報記載化合物、米国特許第４２１２９７６号明細書に記載されている化合物、特に、特開２０１３－０７７００９号公報の段落番号００７５に記載の化合物などが挙げられる。

[0261] また、上記以外の光重合開始剤として、アクリジン誘導体が例示される。具体的には、特開２０１３－０７７００９号公報の段落番号００７６に記載の化合物などが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0262] ケトン化合物としては、例えば、特開２０１３－０７７００９号公報の段落番号００７  
７に記載の化合物などが挙げられこれらの内容は本願明細書に組み込まれる。  
。

[0263] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平１０－２９１９６９号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第４２２５８９８号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

[0264] ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE－１８４、DAROCUR－１１７３、IRGACURE－５００、IRGACURE－２９５９、IRGACURE－１２７（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE－９０７、IRGACURE－３６９、および、IRGACURE－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５nmまたは４０５nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９号公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE－８１９やDAROCUR－TPO（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

[0265] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報記載の化

合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、特開2006-342166号公報記載の化合物を用いることができる。

[0266] 本発明における光重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、および2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0267] オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-16

2、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではIRGACURE-OXE01 (BASF社製)、IRGACURE-OXE02 (BASF社製) も好適に用いられる。また、TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305 (常州強力電子新材料有限公司 (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD) 製) などの市販品も使用できる。

[0268] また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素構造にニトロ基が導入された特開2010-15025号

公報および米国特許公開 2009-292039 号記載の化合物、国際公開特許 2009-131189 号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許 7556910 号公報に記載の化合物、405 nm に吸収極大を有し g 線光源に対して良好な感度を有する特開 2009-221114 号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

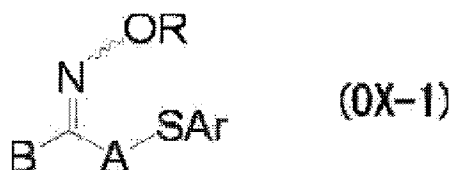
[0269] 好ましくはさらに、特開 2007-231000 号公報、および、特開 2007-322744 号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開 2010-32985 号公報、特開 2010-185072 号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

[0270] また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開 2009-242469 号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成でき好適に使用することができる。

[0271] 特に好ましくは、特開 2007-269779 号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開 2009-191061 号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

[0272] 具体的には、光重合開始剤であるオキシム化合物としては、下記一般式 (OX-1) で表される化合物が好ましい。なお、オキシムの N-O 結合が (E) 体のオキシム化合物であっても、(Z) 体のオキシム化合物であっても、(E) 体と (Z) 体との混合物であってもよい。

[0273] [化87]



[0274] 一般式 (OX-1) 中、R および B は各々独立に一価の置換基を表し、A

は二価の有機基を表し、A rはアリール基を表す。

一般式 (OX-1) 中、Rで表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。

[0275] 一価の非金属原子団としては、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基等が挙げられる。また、これらの基は、1以上の置換基を有していてもよい。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

[0276] 置換基としてはハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

[0277] アルキル基としては、炭素数1～30のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-エチルヘキシル基、フェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、4-メチルスルファニルフェナシル基、4-フェニルスルファニルフェナシル基、4-ジメチルアミノフェナシル基、4-シアノフェナシル基、4-メチルフェナシル基、2-メチルフェナシル基、3-フルオロフェナシル基、3-トリフルオロメチルフェナシル基、および、3-ニトロフェナシル基が例示できる。

[0278] アリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンズリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナфтаセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基およびp-クメニル基、メ

シチル基、ペンタレニル基、ピナフタレニル基、ターナフタレニル基、クオ  
ーターナフタレニル基、ヘプタレニル基、ビフェニレニル基、インダセニル  
基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フ  
ェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ビアントラセニル基、ター  
アントラセニル基、クオーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フ  
ェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタ  
セニル基、プレイアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル  
基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセ  
ニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニ  
ル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、並びに、オバレニル基が例示で  
きる。

[0279] アシル基としては、炭素数2～20のアシル基が好ましく、具体的には、  
アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロアセチル基、ペ  
ンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-  
メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファニルベンゾイル基  
、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-  
クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル  
基、2-ブトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオ  
ロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基  
、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、および、4-メト  
キシベンゾイル基が例示できる。

[0280] アルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニ  
ル基が好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル  
基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカル  
ボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オク  
タデシルオキシカルボニル基、および、トリフルオロメチルオキシカルボニ  
ル基が例示できる。

[0281] アリールオキシカルボニル基として具体的には、フェノキシカルボニル基

、1-ナフチルオキシカルボニル基、2-ナフチルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-ブトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基、および、4-メトキシフェニルオキシカルボニル基が例示できる。

[0282] 複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族または脂肪族の複素環基が好ましい。

[0283] 具体的には、チエニル基、ベンゾ[b]チエニル基、ナフト[2,3-b]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサントニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4aH-カルバゾリル基、カルバゾリル基、 $\beta$ -カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインド

リニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、および、チオキサントリル基が例示できる。

[0284] アルキルチオカルボニル基として具体的には、メチルチオカルボニル基、プロピルチオカルボニル基、ブチルチオカルボニル基、ヘキシルチオカルボニル基、オクチルチオカルボニル基、デシルチオカルボニル基、オクタデシルチオカルボニル基、および、トリフルオロメチルチオカルボニル基が例示できる。

[0285] アリールチオカルボニル基として具体的には、1-ナフチルチオカルボニル基、2-ナフチルチオカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルチオカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルチオカルボニル基、2-クロロフェニルチオカルボニル基、2-メチルフェニルチオカルボニル基、2-メトキシフェニルチオカルボニル基、2-ブトキシフェニルチオカルボニル基、3-クロロフェニルチオカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルチオカルボニル基、3-シアノフェニルチオカルボニル基、3-ニトロフェニルチオカルボニル基、4-フルオロフェニルチオカルボニル基、4-シアノフェニルチオカルボニル基、および、4-メトキシフェニルチオカルボニル基が挙げられる。

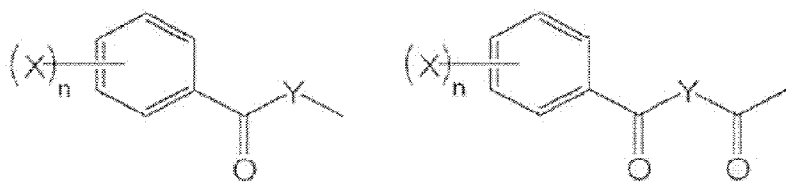
[0286] 一般式 (OX-1) 中、Bで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、または、複素環カルボニル基を表す。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

[0287] なかでも、特に好ましくは以下に示す構造である。

下記の構造中、Y、X、および、nは、それぞれ、後述する一般式 (OX-2) におけるY、X、および、nと同義であり、好ましい例も同様である。

[0288]

[化88]



[0289] 式（OX-1）中、Aで表される二価の有機基としては、炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルキニレン基が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

[0290] 中でも、式（OX-1）におけるAとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基）で置換されたアルキレン基、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基）で置換されたアルキレン基、アリール基（例えば、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基）で置換されたアルキレン基が好ましい。

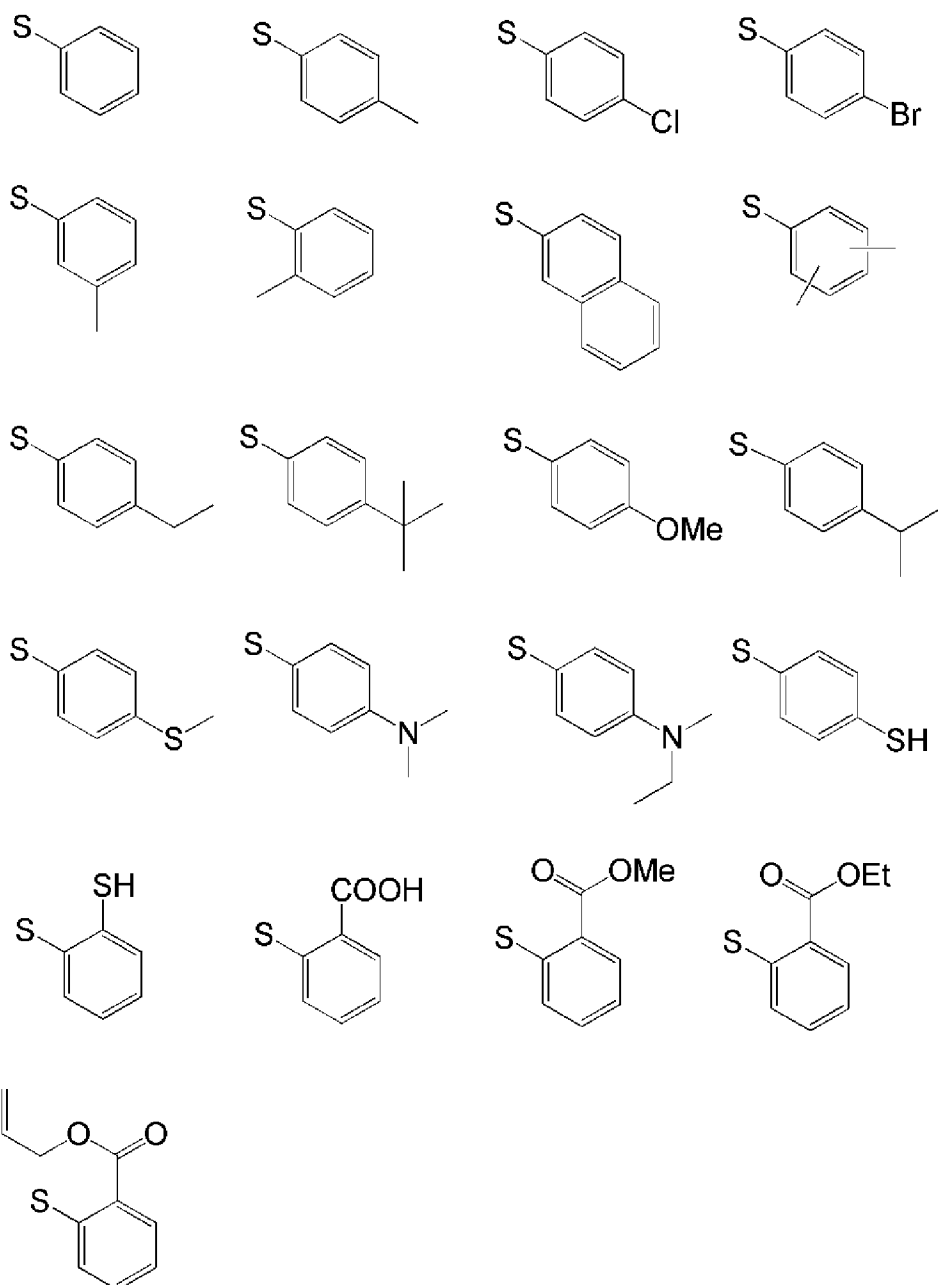
[0291] 式（OX-1）中、Arで表されるアリール基としては、炭素数6～30のアリール基が好ましく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、先に置換基を有していてもよいアリール基の具体例として挙げた置換アリール基に導入された置換基と同様のものが例示できる。

なかでも、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換または無置換のフェニル基が好ましい。

[0292] 式（OX-1）においては、式（OX-1）中のArとそれに隣接するSとで形成される「SAr」の構造が、以下に示す構造であることが感度の点で好ましい。なお、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

[0293]

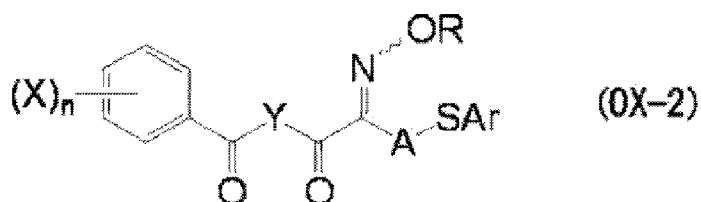
[化89]



[0294] オキシム化合物は、下記一般式（OX-2）で表される化合物であることが好ましい。

[0295]

[化90]



[0296] 一般式 (OX-2) 中、R および X は各々独立に一価の置換基を表し、A および Y は各々独立に二価の有機基を表し、Ar はアリール基を表し、n は 0～5 の整数である。一般式 (OX-2) における R、A、および Ar は、一般式 (OX-1) における R、A、および Ar と同義であり、好ましい例も同様である。

[0297] 一般式 (OX-2) 中、X で表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。また、これらの基は 1 以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

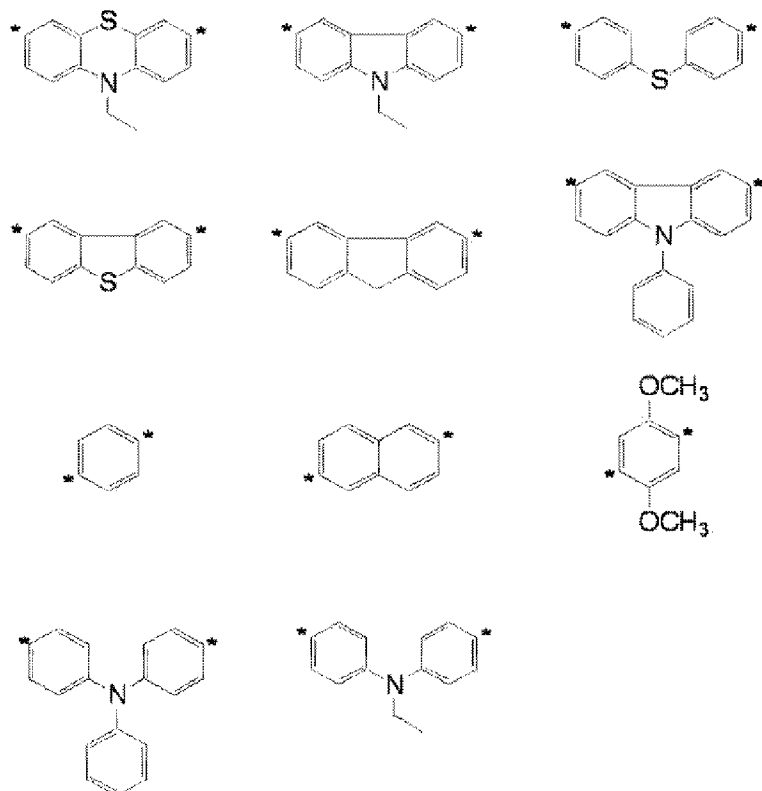
[0298] これらの中でも、一般式 (OX-2) における X としては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、アルキル基が好ましい。

また、式 (OX-2) における n は、0～5 の整数を表し、0～2 の整数が好ましい。

[0299] 一般式 (OX-2) 中、Y で表される二価の有機基としては、以下に示す構造が挙げられる。なお、以下に示される基において、「\*」は、式 (OX-2) において、Y と隣接する炭素原子との結合位置を示す。

[0300]

[化91]



[0301] 中でも、高感度化の観点から、下記に示す構造が好ましい。

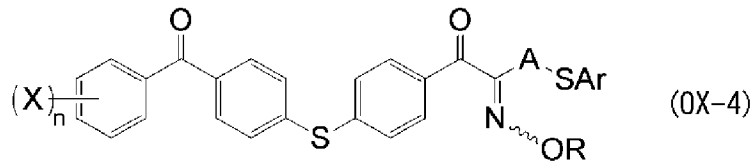
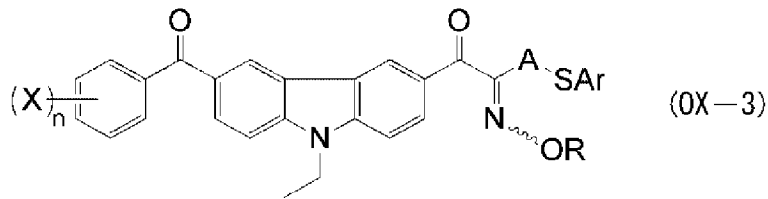
[0302] [化92]



[0303] さらにオキシム化合物は、下記一般式（OX-3）または（OX-4）で表される化合物であることが好ましい。

[0304]

[化93]



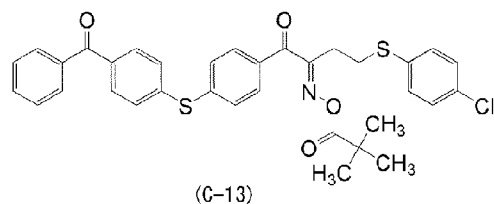
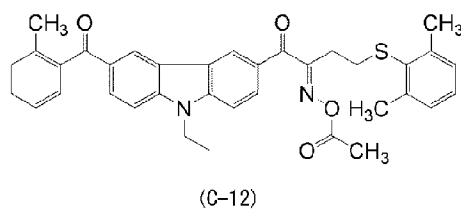
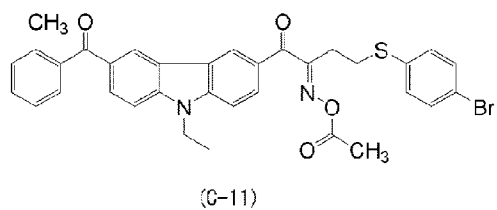
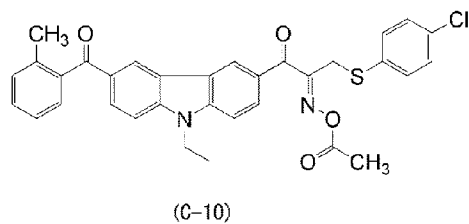
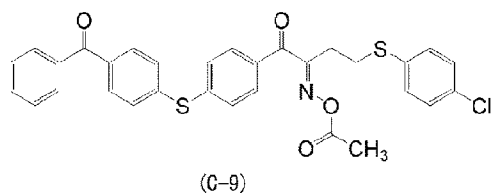
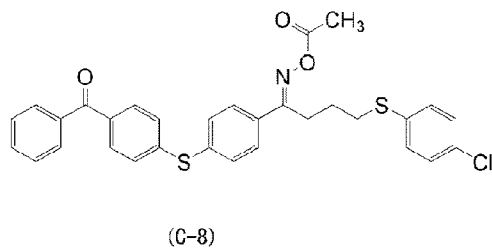
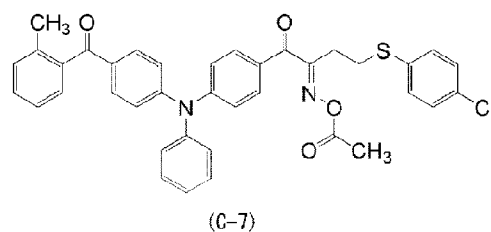
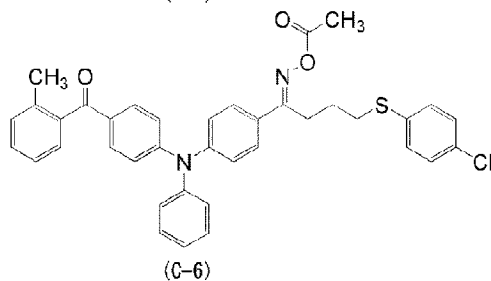
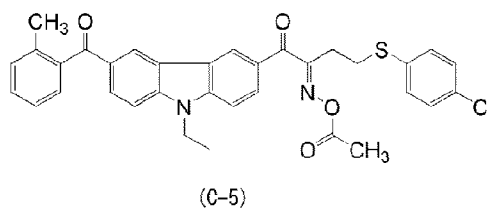
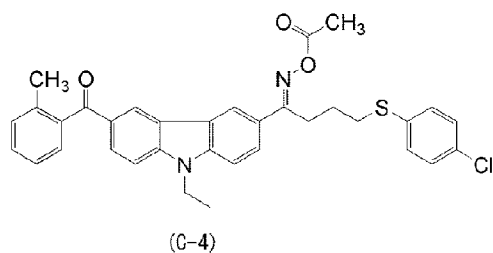
[0305] 一般式 (OX-3) または (OX-4) 中、R および X は各々独立に一価の置換基を表し、A は二価の有機基を表し、Ar はアリール基を表し、n は 0 ～ 5 の整数である。

[0306] 一般式 (OX-3) または (OX-4) における R、X、A、Ar、および、n は、一般式 (OX-2) における R、X、A、Ar、および、n とそれぞれ同義であり、好ましい例も同様である。

[0307] 以下好適に用いられるオキシム化合物の具体例 (C-4) ～ (C-13) を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0308]

## [化94]



[0309] オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであり、360nm～480nmの波長領域に吸収波長を有するものであることが好ましく、365nmおよび455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

[0310] オキシム化合物は、365nmまたは405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,

000～300, 000であることがより好ましく、5,000～200, 000であることが特に好ましい。

[0311] 化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、

紫外可視分光光度計 (Varian社製 Carry-5 spectrophotometer) にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01 g/L の濃度で測定することが好ましい。

[0312] 本発明の樹脂組成物に光重合開始剤が含有する場合、光重合開始剤の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し1～20質量%であることが好ましく、より好ましくは1～15質量%、さらに好ましくは1～10質量%である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得られる。

本発明の組成物は、光重合開始剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0313] <界面活性剤>

本発明の組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

[0314] 即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 $\mu$ m程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0315] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%～40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、特に好ましくは7質量%～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

[0316] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

[0317] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。

[0318] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポ

リフローNo. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0319] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

本発明の組成物に界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の添加量は、組成物の全質量に対して、0.001～5質量％が好ましく、より好ましくは0.005～3質量％である。

本発明の組成物は、界面活性剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

#### [0320] <溶剤>

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含有していてもよい。溶剤は、各成分の溶解性や樹脂組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、特に紫外線吸収剤、アルカリ可溶性樹脂や分散剤等の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、本発明における樹脂組成物を調製する際には、少なくとも2種類の溶剤を含むことが好ましい。

[0321] 溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、

酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール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、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0322] これらの溶剤は、紫外線吸収剤およびアルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

[0323] 溶剤の樹脂組成物中における含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が5～50質量%になる量とすることが好ましく、10～35質量%がさらに好ましく、10～25質量%が特に好ましい。

本発明の組成物は、溶剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0324] <重合禁止剤>

本発明における組成物においては、組成物の製造中又は保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の重合禁止剤を添加することが望ましい。

本発明に用いる重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-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-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。中でも、p-メトキシフェノールが好ましい。

重合禁止剤の添加量は、組成物の質量に対して、約0.01質量%～約5質量%が好ましい。本発明の組成物は、重合禁止剤を1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。

## [0325] &lt;その他の成分&gt;

本発明における組成物には、必要に応じて、N，N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステルや2-メルカプトベンゾチアゾールなどの連鎖移動剤、アゾ系化合物や過酸化物系化合物などの熱重合開始剤、熱重合成分、膜の強度、感度を高める目的で多官能チオールやエポキシ化合物、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、ジオクチルフタレートなどの可塑剤、低分子量有機カルボン酸などの現像性向上剤、その他充填剤、上記の特定バインダーやアルカリ可溶性樹脂以外的高分子化合物、酸化防止剤、凝集防止剤などの各種添加物を含有することができる。

[0326] また、現像後に後加熱で膜の硬化度を上げるために熱硬化剤を添加することができる。熱硬化剤としては、アゾ化合物、過酸化物等の熱重合開始剤、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、エポキシ化合物、スチレン化合物等があげられる。

## [0327] &lt;樹脂組成物の調製&gt;

本発明の樹脂組成物は、上記した各成分と共に、攪拌混合し、必要によって、下記のようなろ過を施して、樹脂組成物を調製することができる。

本発明の樹脂組成物は、上述した赤色顔料および青色顔料を含む顔料を必要により、分散剤、溶剤、顔料誘導体等の成分とともに分散して、顔料分散液を調製し、得られた顔料分散液を、その他の成分と混合して調製することが好ましい。

顔料分散液の調製方法は、特に制限されないが、例えば、顔料と分散剤等を予め混合して、ホモジナイザー等で予め分散しておいたものを、ジルコニアビーズ等を用いたビーズ分散機を用いて微分散させることによって行なえる。

[0328] 本発明における樹脂組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過することが好ましい。従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロンー6、ナイロン

ー 6, 6 等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のものを含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

[0329] フィルタの孔径は、 $0.01 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは  $0.01 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは  $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一及び平滑な樹脂組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

[0330] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第 1 のフィルタでのフィルタリングは、1 回のみでもよいし、2 回以上行ってもよい。

[0331] また、上述した範囲内で異なる孔径の第 1 のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

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

例えば、第 1 のフィルタでのフィルタリングは、分散液のみで行い、他の成分を混合した後で、第 2 のフィルタリングを行ってもよい。

[0332] <樹脂組成物による赤外線透過フィルタの製造>

次に、本発明の赤外線透過フィルタ及びその製造方法について説明する。

本発明の赤外線透過フィルタは、基板上に、上述の樹脂組成物を用いてなる着色領域（着色パターン）（好ましくは、黒色領域（黒色パターン））を有することを特徴とする。

以下、本発明の赤外線透過フィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

[0333] 本発明の赤外線透過フィルタを構成する着色画素の形成方法は、上記した樹脂組成物を調製してフォトリソ法で設ける方法、あるいは上記した樹脂組成物を調製し、インクジェット法で設ける方法等の方法が採用できる。

これらの中でも、樹脂組成物を調製してフォトリソ法で設ける方法が、微細なパターンを任意の形状に設けることが容易であり好ましい態様である。

[0334] 以下に、樹脂組成物を調製して、フォトリソ法で各着色画素を設ける方法により、固体撮像素子用途の赤外線透過フィルタを作製する方法について述べるが、本発明の赤外線透過フィルタはこれに限定されるものではない。

[0335] 本発明の赤外線透過フィルタの製造方法は、上述した樹脂組成物を用いて基板上に赤外線透過組成物層（着色層）を形成する工程（着色層形成工程）と、赤外線透過組成物層をパターン状に露光する工程（露光工程）と、露光後の赤外線透過組成物層を現像してパターンを形成する工程（現像工程）とを含む。

[0336] <着色層形成工程>

着色層形成工程では、基板上に、樹脂組成物を用いて樹脂組成物からなる着色層（赤外線透過組成物層）を形成する。

[0337] 本工程に用いる基板としては、例えば、固体撮像素子に用いられるCCD、CMOS、有機CMOSにおける光電変換素子基板、シリコン基板等や、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及びこれらに透明導電膜を付着させたもの等が挙げられる。これらの基板は、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されている場合もある。

また、これらの基板には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

[0338] 基板上に赤外線透過組成物層の形成方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

[0339] 基板上に塗布された着色層（赤外線透過組成物層）の乾燥（プリベーク）

は、ホットプレート、オーブン等で50℃～140℃の温度で10秒～300秒で行うことができる。

[0340] 着色層の乾燥後（プリベーク後）の膜厚としては、0.55  $\mu\text{m}$ ～1.8  $\mu\text{m}$ の範囲であり、0.60  $\mu\text{m}$ 以上1.8  $\mu\text{m}$ 未満が好ましく、0.70  $\mu\text{m}$ 以上1.6  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、0.80  $\mu\text{m}$ 以上1.4  $\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0341] <露光工程>

露光工程では、着色層形成工程において形成された着色層（赤外線透過組成物層）を、パターン状に露光する。

本工程における露光においては、着色層の露光は、所定のマスクパターンを介して露光し、光照射された着色層部分だけを硬化させることによりことにより行うことが好ましい。露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、h線、i線等の放射線が好ましく用いられ、特にi線が好ましい。照射量は30 mJ /  $\text{cm}^2$ ～1500 mJ /  $\text{cm}^2$ が好ましく、50 mJ /  $\text{cm}^2$ ～1000 mJ /  $\text{cm}^2$ がより好ましく、80 mJ /  $\text{cm}^2$ ～500 mJ /  $\text{cm}^2$ が最も好ましい。

[0342] <現像工程>

露光工程に次いで、アルカリ現像処理（現像工程）を行うことにより、露光後の未硬化部を現像液に溶出させ、光硬化した部分を残存させる。この現像工程により、着色画素からなるパターン状皮膜を形成することができる。

[0343] 現像方式は、ディップ方式、シャワー方式、スプレー方式、パドル方式などいずれでもよく、これらにスウィング方式、スピン方式、超音波方式などを組み合わせてもよい。

現像液に触れる前に、被現像面を予め水等で湿しておいて、現像むらを防ぐこともできる。

[0344] 現像液としては、下地の回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては、通常20℃～30℃であり、現像時間

は20～90秒である。

[0345] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメ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-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ剤を濃度が0.001質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。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、純水で洗浄（リンス）して余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施すことが好ましい。

[0346] なお、本発明の製造方法においては、上述した、着色層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを後加熱（ポストバーク）や後露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。ポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理であり、通常100℃～270℃の熱硬化処理を行う。

[0347] 光を用いる場合には、g線、h線、i線、KrFやArFなどのエキシマレーザ、電子線、X線等により行うことができるが、既存の高圧水銀灯で20～50℃程度の低温で行うことが好ましく、照射時間としては、10秒～180秒、好ましくは30秒～60秒である。後露光と後加熱との併用の場合、後露光を先に実施することが好ましい。

[0348] 以上説明した、着色層形成工程、露光工程、及び現像工程（更に、必要により硬化工程）を行うことにより、赤外線透過フィルタが作製される。

[0349] なお、本発明の特定の分光特性を示す着色画素だけで赤外線透過フィルタを構成してもよいし、上記した分光特性を示す着色画素と、赤、緑、青、マゼンタ、黄、シアン、黒、無色等の着色画素とを有するカラーフィルタを構

成してもよい。他の色の画素と共にカラーフィルタを構成する場合は、本発明の特定の分光特性を示す着色画素を先に設けても、後から設けてもよい。

[0350] 本発明における樹脂組成物は、例えば、塗布装置吐出部のノズル、塗布装置の配管部、塗布装置内等に付着した場合でも、公知の洗浄液を用いて容易に洗浄除去することができる。この場合、より効率の良い洗浄除去を行うためには、樹脂組成物に含まれる有機溶剤として前掲した有機溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。

[0351] また、特開平 7-128867 号公報、特開平 7-146562 号公報、特開平 8-278637 号公報、特開 2000-273370 号公報、特開 2006-85140 号公報、特開 2006-291191 号公報、特開 2007-2101 号公報、特開 2007-2102 号公報、特開 2007-281523 号公報などに記載の洗浄液も、本発明の樹脂組成物の洗浄除去用の洗浄液として好適に用いることができる。

洗浄液としては、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレート、又はアルキレングリコールモノアルキルエーテルを用いることが好ましい。

洗浄液として用いるこれら有機溶剤は、単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。

[0352] 有機溶剤 2 種以上を混合する場合、水酸基を有する有機溶剤と水酸基を有しない有機溶剤とを混合してなる混合溶剤が好ましい。水酸基を有する有機溶剤と水酸基を有しない有機溶剤との質量比は、 $1/99 \sim 99/1$ 、好ましくは  $10/90 \sim 90/10$ 、更に好ましくは  $20/80 \sim 80/20$  である。混合溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) とプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) の混合溶剤で、その比率が  $60/40$  であることが特に好ましい。

なお、樹脂組成物に対する洗浄液の浸透性を向上させるために、洗浄液には、樹脂組成物が含有しうる界面活性剤として前掲した界面活性剤を添加してもよい。

[0353] また、本発明の赤外線透過フィルタの製造方法によって製造された本発明の赤外線透過フィルタは、CCDセンサ、CMOSセンサ、有機CMOSセンサ、CIGSイメージセンサ等の固体撮像素子に好適に搭載されることができる。特に100万画素を超えるような高解像度のCCDセンサ、CMOSセンサ、有機CMOSセンサの固体撮像素子に搭載されることが好適である。本発明の赤外線透過フィルタは、例えば、CCD素子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ことができる。

本発明の赤外線透過フィルタは、波長400nm、波長520nmおよび波長700nmにおける光透過率が20%以下であることが好ましく、15%以下であることがより好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。

また、本発明の赤外線透過フィルタは、パターンの大きさが2 $\mu$ m以下であることが好ましく、1.5 $\mu$ m以下であることがより好ましい。

[0354] [赤外線センサ]

本発明の赤外線センサは、本発明の赤外線透過フィルタを備える。本発明の赤外線センサの構成としては、赤外線透過フィルタが備えられた構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0355] 基板上に、固体撮像素子（CCDセンサ、CMOSセンサ、有機CMOSセンサ等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオード及びポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオード及び転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面及びフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の赤外線透過フィルタを有する構成である。

[0356] 更に、デバイス保護層上であって赤外線透過フィルタの下（基板に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、赤

外線透過フィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。

[0357] なお、有機CMOSセンサは、光電変換層として薄膜のパシフィック感光性有機光電変換膜とCMOS信号読み出し基板を含んで構成され、光を捕捉しそれを電気信号に変換する役割を有機材料が担い、電気信号を外部に取り出す役割を無機材料が担う2層構成のハイブリッド構造であり、原理的には入射光に対して開口率を100%にすることができる。有機光電変換膜は構造フリーの連続膜でCMOS信号読みだし基板上に敷設できるので、高価な微細加工プロセスを必要とせず、画素微細化に適している。

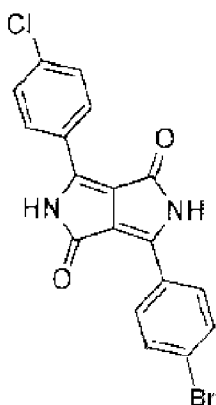
### 実施例

[0358] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」および「部」は質量基準である。

[0359] 赤色顔料

Red-1; 下記化合物とC. I. Pigment Red 254との混合物（質量比97:3）

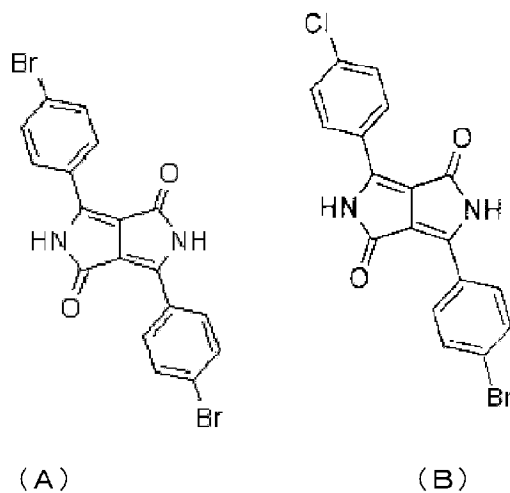
[化95]



Red-2; C. I. Pigment Red 254

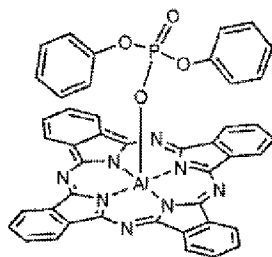
Red-3; 下記化合物(A)と下記化合物(B)との混合物（質量比97:3）

[化96]



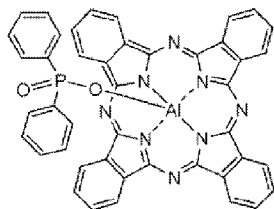
[0360] 青色顔料アルミニウムフタロシアニンー 1

[化97]



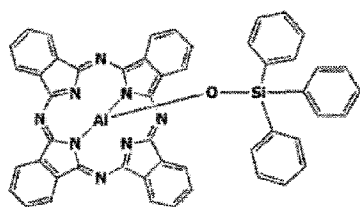
アルミニウムフタロシアニンー 2

[化98]



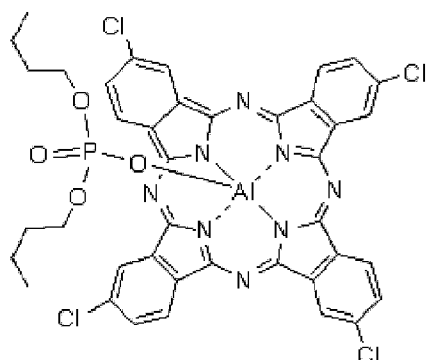
アルミニウムフタロシアニンー 3

[化99]



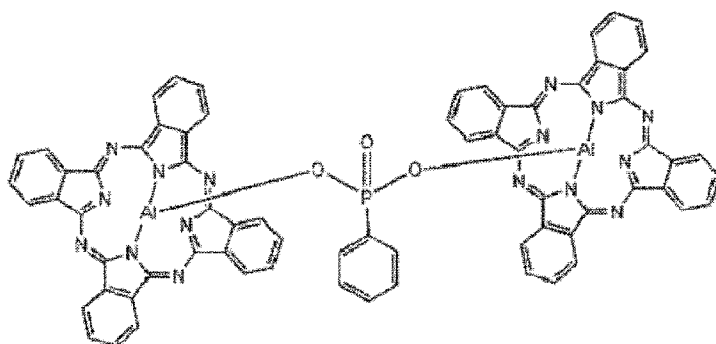
## アルミニウムフタロシアニンー 4

[化100]



## アルミニウムフタロシアニンー 5

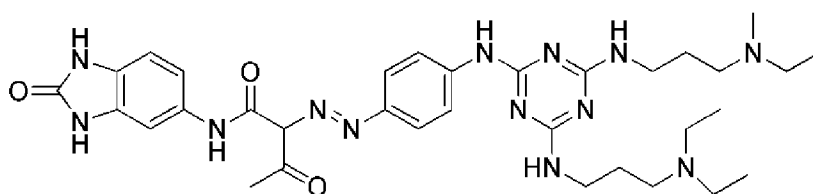
[化101]



PB15:6; C. I. Pigment Blue 15:6

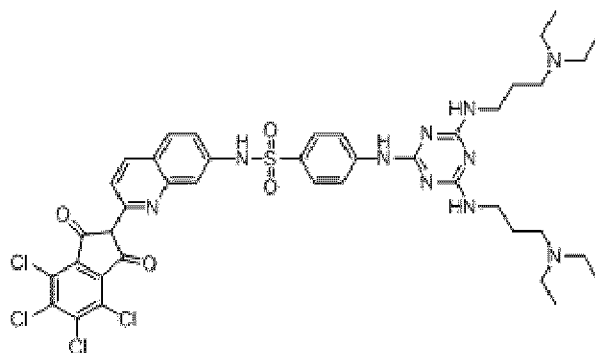
[0361] 顔料誘導体 1

[化102]



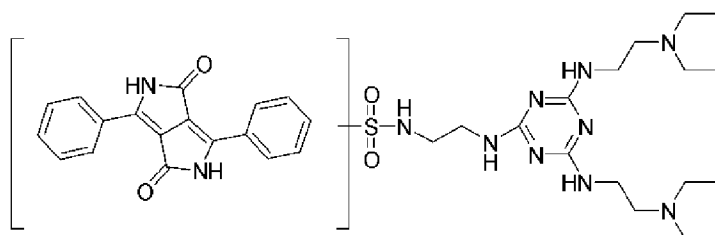
誘導体 2

[化103]



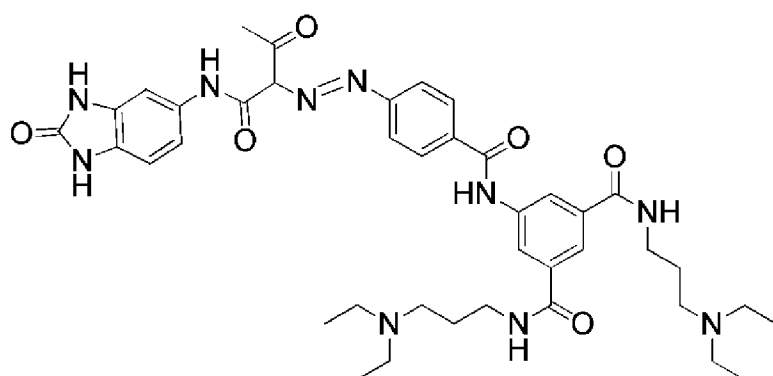
誘導体 3

[化104]



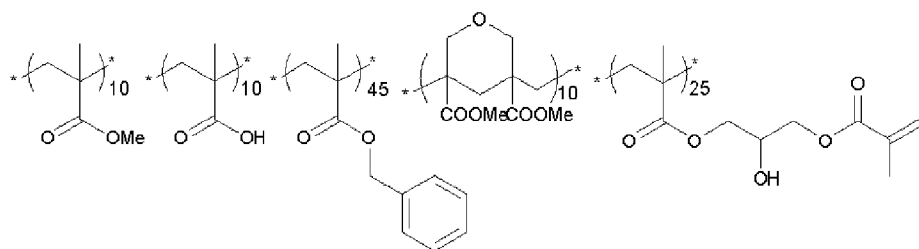
誘導体 4

[化105]



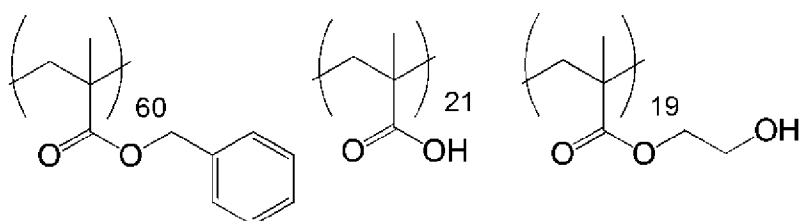
[0362] アルカリ可溶性樹脂 1 : 下記繰返し単位における比はモル比である。Mw = 11,000

[化106]



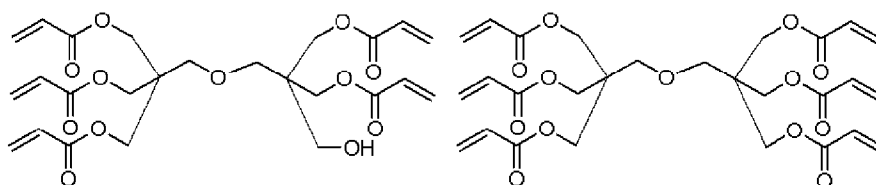
アルカリ可溶性樹脂 2 : 下記繰返し単位における比はモル比である。Mw = 14,000

[化107]



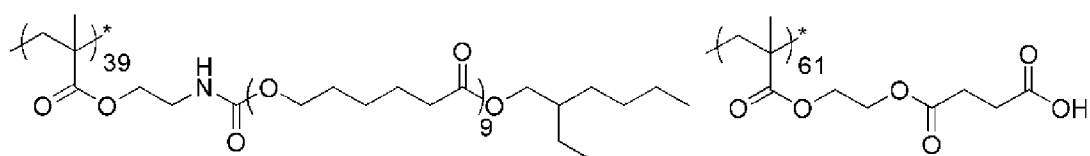
[0363] 重合性化合物 1 : 左側化合物と右側化合物とのモル比 7 : 3 の混合物

[化108]



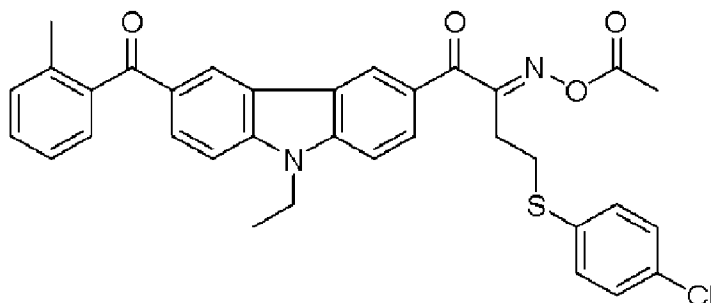
[0364] 分散剤 1 : Mw = 24,000

[化109]



[0365] 重合開始剤 1

[化110]



OXE01 : IRGACURE-OXE01 (BASF社製)

OXE02 : IRGACURE-OXE02 (BASF社製)

## [0366] 赤色顔料分散液（顔料分散液1）の調製

下記組成の混合液を、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製））で、3時間、混合、分散して、赤色顔料分散液を調製した。

- ・赤色顔料（Red-1） 13.5部
- ・上記分散剤1 4.0部
- ・上記顔料誘導体1 赤色顔料の10質量%
- ・有機溶剤：PGMEA 82.5部

## [0367] 黄色顔料分散液（顔料分散液2）の調製

下記組成の混合液を、0.3mm径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製））で、3時間、混合、分散して、黄色顔料分散液を調製した。

- ・黄色顔料（C. I. Pigment Yellow 139） 14.8部
- ・上記分散剤1 5.2部
- ・上記顔料誘導体1 黄色顔料の10質量%
- ・有機溶剤：PGMEA 80部

## [0368] 青色顔料分散液（顔料分散液 3）の調製

下記組成の混合液を、0.3 mm 径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機 NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製））で、3 時間、混合、分散して、青色顔料分散液を調製した。

- ・ 青色顔料（アルミニウムフタロシアニン顔料-1） 10.8 部
- ・ 上記分散剤 1 3.2 部
- ・ 上記顔料誘導体 1 青色顔料の 10 質量%
- ・ 有機溶剤：PGMEA 86 部

## [0369] 紫色顔料分散液（顔料分散液 4）の調製

下記組成の混合液を、0.3 mm 径のジルコニアビーズを使用して、ビーズミル（減圧機構付き高圧分散機 NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製））で、3 時間、混合、分散して、紫色顔料分散液を調製した。

- ・ 紫色顔料（C. I. Pigment Violet 23） 14.8 部
- ・ 上記分散剤 1 5.2 部
- ・ 上記顔料誘導体 1 紫色顔料の 10 質量%
- ・ 有機溶剤：PGMEA 80 部

## [0370] &lt;実施例 1&gt;

## 樹脂組成物の調製

下記成分を混合して、実施例 1 の樹脂組成物を調製した。

- ・ 赤色顔料分散液 32.8 部
- ・ 黄色顔料分散液 12.23 部
- ・ 青色顔料分散液 37.51 部
- ・ 紫色顔料分散液 6.13 部

- ・ 上記アルカリ可溶性樹脂 1 1. 2 1 8 部
- ・ 上記重合性化合物 1 1. 5 8 部
- ・ 上記重合開始剤 1 0. 7 5 8 部
- ・ 界面活性剤：D I C株式会社製M e g a f a c F - 7 8 1 Fの1 0. 0 質量% P G M E A 溶液  
0. 4 2 部
- ・ 重合禁止剤：p - メトキシフェノール 0. 0 0 0 8 部
- ・ 有機溶剤 1：P G M E A 全固形分中の顔料濃度が6 0 質量%となる量

[0371] <実施例 2 ～ 1 5、比較例 1 ～ 5>

実施例 1 の樹脂組成物の調製において、各成分を下記表に示すものおよび量に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして実施例 2 ～ 1 5 および比較例 1 ～ 5 の各樹脂組成物を調製した。

[0372] <分光特性の評価>

得られた各樹脂組成物を用いて、分光特性（遮光性）を評価した。

各樹脂組成物を、ガラス基板上に、スピンコートし、ポストバーク後の膜厚が0. 8  $\mu$ mとなるように塗布し、1 0 0℃、1 2 0 秒間ホットプレートで乾燥し、乾燥した後、さらに、2 0 0℃のホットプレートを用いて3 0 0 秒間加熱処理（ポストバーク）を行った。

[0373] 着色層を有する基板を、紫外可視近赤外分光光度計U - 4 1 0 0（日立ハイテック製）の分光光度計（r e f. ガラス基板）で、波長4 0 0 nm、5 2 0 nmおよび7 0 0 nmの光透過率を測定した。評価基準は以下の通りである。

3：4 0 0 nm、5 2 0 nmおよび7 0 0 nmの光透過率全てが1 0 %以下  
2：4 0 0 nm、5 2 0 nmおよび7 0 0 nmの光透過率全てが1 0 %を超え1 5 %以下  
1：4 0 0 nm、5 2 0 nmおよび7 0 0 nmの光透過率全てが1 5 %を超える

## [0374] &lt;赤外線透過フィルタの作製&gt;

実施例および比較例の樹脂組成物の各々を、シリコンウェハ上に乾燥後の膜厚が $1.0\ \mu\text{m}$ になるようにスピンコーターを用いて塗布し、 $100^\circ\text{C}$ 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FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して、 $1.4\ \mu\text{m}$ 角の正方形ピクセルパターンが形成されるフォトリソマスクを用いて $50\sim 750\text{ mJ}/\text{cm}^2$ まで $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ステップで露光を行うことで、上記正方形ピクセルパターンを解像する最適露光量を決定し、この最適露光量にて露光を行った。

その後、露光された塗布膜が形成されているシリコンウェハをスピン・シャワー現像機（DW-30型、（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、CD-2060（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 $23^\circ\text{C}$ で60秒間パドル現像を行い、シリコンウェハ上に着色パターンを形成した。

着色パターンが形成されたシリコンウェハを純水でリンス処理を行い、その後スプレー乾燥した。

さらに、 $200^\circ\text{C}$ のホットプレートを用いて300秒間加熱処理（ポストベーク）を行い、それぞれ、実施例および比較例の赤外線透過フィルタとしての、着色パターンを有するシリコンウェハを得た。

## [0375] &lt;&lt;ザラの評価&gt;&gt;

赤外線透過フィルタを測定した際のザラの値を評価した。ザラの値は、以下の方法により測定した。

下塗り層付きウェハの代わりにガラス基板を使用し、またマスクを用いずにベタで露光する以外は、固体撮像素子着色パターンの形成の方法と同様にして評価用基板を作成した。輝度分布は、下記方法で解析し、平均からのずれが $\pm 10\%$ 以上である画素数をもとに行った。

輝度分布の測定方法について説明する。評価用基板を光学顕微鏡の観測レンズと光源との間に設置して光を観測レンズに向けて照射し、その透過光状

態を、デジタルカメラを備えた光学顕微鏡MX-50（オリンパス社製）によって観察した。着色パターンの被膜表面の撮影は、任意に選択した5つの領域に対して行った。撮影画像の輝度を0～255までの256階調の濃度分布として数値化して保存した。この画像から輝度分布を解析し、平均からのズレが±10%を超える画素数（ザラの値）で色ムラを評価した。

評価基準は以下の通りである。

- 5：ザラの値が1万以下
- 4：ザラの値が1万を超え1万5千以下
- 3：ザラの値が1万5千を超え2万以下
- 2：ザラの値が2万を超え3万以下
- 1：ザラの値が3万を超える

[0376] <<密着性（着色パターンの剥がれ）の評価>>

上記得られた赤外線透過フィルタ付きシリコンウェハを光学顕微鏡（倍率100倍）で1ウェハあたり10視野をランダムで観察した。剥がれているパターン数を実際にカウントし、下記基準に従い評価した。

～評価基準～

- 3：剥がれ欠陥数が0個以上10個以下
- 2：剥がれ欠陥数が11個以上20個以下（実用上許容できる程度）
- 1：剥がれ欠陥数が21個以上

[0377] 下記表中、全色材中の赤色顔料比率および青色顔料比率とは組成物中の全顔料に対する赤色顔料または青色顔料の比率（質量%）を表す。

[0378]

[表1]

|       | 赤色顔料<br>(質量部) | 黄色顔料<br>(質量部) | 青色顔料<br>(質量部)       | 紫色顔料<br>(質量部) | 全色材中の赤<br>色顔料比率<br>(質量%) | 全色材中の青<br>色顔料比率<br>(質量%) | 顔料誘導体 | アルカリ可溶性<br>樹脂 | 光重合開始剤 | 遮光性 | ザラ | 密着性 |
|-------|---------------|---------------|---------------------|---------------|--------------------------|--------------------------|-------|---------------|--------|-----|----|-----|
| 実施例1  | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 5  | 3   |
| 実施例2  | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体2  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 5  | 3   |
| 実施例3  | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-2(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 4  | 3   |
| 実施例4  | Red-2(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 4  | 3   |
| 実施例5  | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体3  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 5  | 2   |
| 実施例6  | Red-1(23)     | PY139(12)     | アルミニウムフタロシアニン-1(52) | PV23(13)      | 23                       | 52                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 2   | 5  | 2   |
| 実施例7  | Red-1(47)     | PY139(18)     | アルミニウムフタロシアニン-1(28) | PV23(7)       | 47                       | 28                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 2   | 5  | 3   |
| 実施例8  | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-3(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 5  | 2   |
| 実施例9  | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-4(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 4  | 3   |
| 実施例10 | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-5(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 2   | 5  | 3   |
| 実施例11 | Red-3(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 2   | 5  | 3   |
| 実施例12 | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 2             | 重合開始剤1 | 3   | 5  | 3   |
| 実施例13 | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体4  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 4  | 2   |
| 実施例14 | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | OXE01  | 3   | 5  | 3   |
| 実施例15 | Red-1(40)     | PY139(17)     | アルミニウムフタロシアニン-1(34) | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | OXE02  | 3   | 5  | 3   |
| 比較例1  | Red-1(40)     | PY139(17)     | PB15:6(34)          | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 3  | 2   |
| 比較例2  | Red-1(40)     | PY139(17)     | PB15:6(34)          | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体2  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 3  | 2   |
| 比較例3  | Red-1(40)     | PY139(17)     | PB15:6(34)          | PV23(9)       | 40                       | 34                       | 誘導体3  | 1             | 重合開始剤1 | 3   | 1  | 1   |
| 比較例4  | Red-2(17)     | PY139(12)     | アルミニウムフタロシアニン-1(58) | PV23(13)      | 17                       | 58                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 1   | 3  | 1   |
| 比較例5  | Red-2(52)     | PY139(18)     | アルミニウムフタロシアニン-1(23) | PV23(7)       | 52                       | 23                       | 誘導体1  | 1             | 重合開始剤1 | 1   | 2  | 1   |

[0379] 上記表から明らかなように、実施例では、ザラおよび密着性に優れた樹脂組成物を提供することがわかった。また、遮光性にも優れていることがわかった。一方、比較例では、ザラおよび密着性に優れた樹脂組成物を提供することが困難であることがわかった。

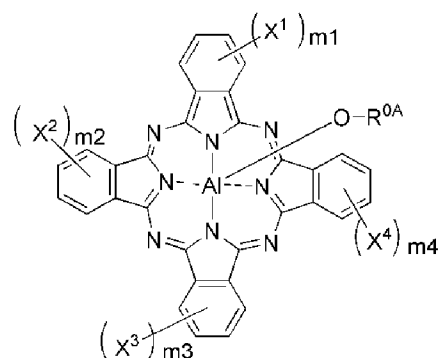
## 請求の範囲

## [請求項1]

色材およびアルカリ可溶性樹脂を含み、前記色材は少なくとも赤色顔料と下記一般式（A 1）および／または下記一般式（A 2）で表される青色顔料とを含み、全色材中、前記赤色顔料の含有量が20～50質量%、前記青色顔料の含有量が25～55質量%である、樹脂組成物。

一般式（A 1）

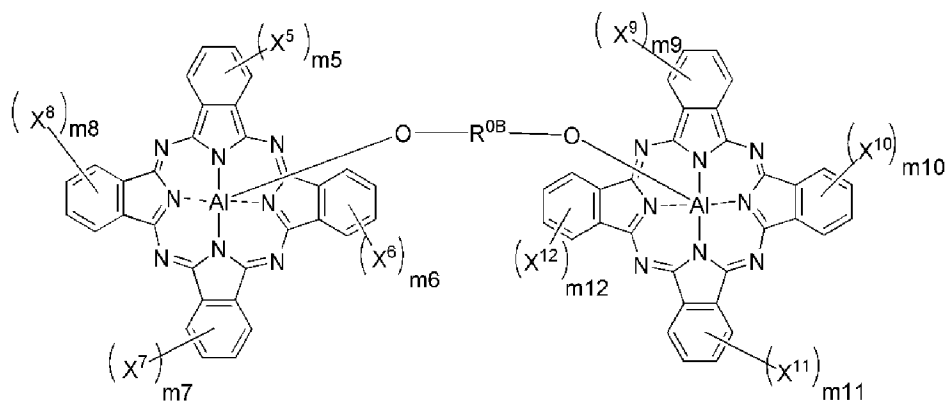
[化1]



一般式（A 1）中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $R^{0a}$ は、水素原子または1価の置換基を表す。 $m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立して0～4の整数を表す。 $m_1 \sim m_4$ が2以上のとき、複数の $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

一般式（A 2）

[化2]



一般式（A 2）中、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $R^{0b}$

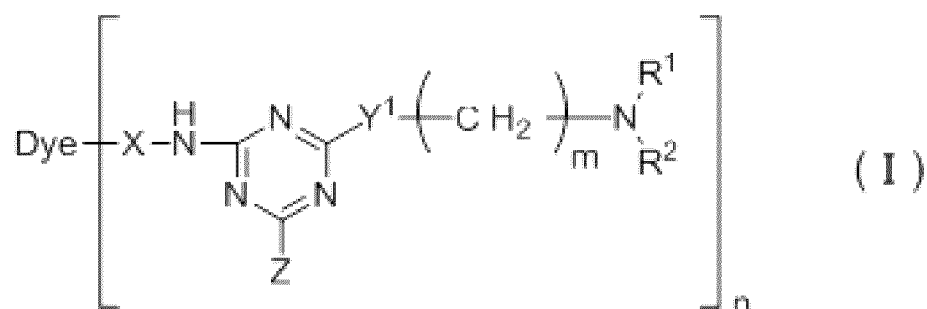
<sup>0B</sup>は2価の置換基を表す。m<sup>5</sup>～m<sup>12</sup>は、それぞれ独立して0～4の整数を表す。m<sup>5</sup>～m<sup>12</sup>が2以上のとき、複数のX<sup>5</sup>～X<sup>12</sup>はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[請求項2] さらに、顔料誘導体を含む、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記顔料誘導体がトリアジン骨格を有する、請求項2に記載の樹脂組成物。

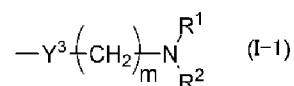
[請求項4] 前記顔料誘導体が、下記一般式(I)または下記一般式(I-1)で表される、請求項2または3に記載の樹脂組成物。

[化3]



一般式(I)中、Dyeはn価の有機色素残基を表し、Xは単結合、 $-\text{CONH}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ または $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ を表し、Y<sup>2</sup>はアルキレン基またはアリーレン基を表し、Y<sup>1</sup>は $-\text{NH}-$ または $-\text{O}-$ を表し、Zは、nが1を表す場合は水酸基、アルコキシ基、下記一般式(I-1)で表される基、または $-\text{NH}-\text{X}-\text{Dye}$ を表し、Xは一般式(I)中のXと同義であり、nが2～4の整数を表す場合はそれぞれ水酸基、アルコキシ基、または下記一般式(I-1)で表される基を表し、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はそれぞれ、アルキル基を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。mは1～6の整数を表し、nは1～4の整数を表す。nが2以上の場合、複数のX、Y<sup>1</sup>、R<sup>1</sup>、およびR<sup>2</sup>は、それぞれ、同一であってもよく、異なってもよい。

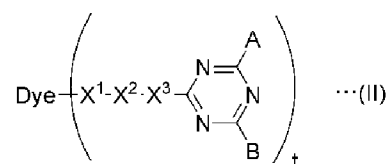
[化4]



一般式 (I-1) 中、 $Y^3$  は  $-NH-$  または  $-O-$  を表す。 $R^1$  および  $R^2$  はそれぞれ、

アルキル基を表し、 $R^1$  と  $R^2$  が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。 $m$  は 1 ～ 6 の整数を表す

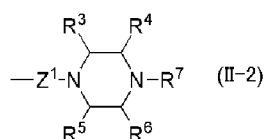
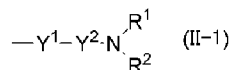
[化5]



一般式 (II) 中、 $\text{Dye}$  はキノフタロン残基を表し、 $X^1$  は、 $-NR'$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO_2NR'$ 、 $-CONR'$ 、 $-CH_2NR'$ 、 $-COCH_2NR'$ 、または  $-NR'CO-$  を表し、 $X^2$  は、炭素数が 6 ～ 20 のアリーレン基、または炭素数が 4 ～ 20 の複素芳香環基を表し、これらの基は、 $-NR'$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$  または  $-CO-$  から選ばれる 2 価の連結基で相互に結合されていてもよい。 $X^3$  は、 $-NR'$  または  $-O-$  を表す。 $R'$  は、水素原子、炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数が 2 ～ 20 のアルケニル基、または炭素数が 6 ～ 20 のアリール基を表す。 $A$  および  $B$  は、それぞれ、下記一般式 (II-1) で表される基、下記一般式 (II-2) で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-Cl$ 、 $-F$  および  $X^3-X^2-X^1-\text{Dye}$  から選ばれる基を表し、 $R^8$  は置換されていてもよい含窒素複素環残基を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  は、それぞれ、水素原子、炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数が 2 ～ 20 のアルケニル基または炭素数が 6 ～ 20 のアリール基を表し、 $n$  は 0 ～ 20 の整数を表す。 $A$  および  $B$  のいずれか一方は、下記一般式 (II-1) で表される基、下記一般式 (II-2) で表される基、 $-O-(CH_2$

)  $n - R^8$ 、 $-OR^9$ または $-NR^{10}R^{11}$ であり、 $t$ は1～3の整数を表す。 $t$ が2以上の場合、複数の $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $A$ 、および $B$ は同一であってもよく、異なってもよい。

[化6]



一般式 (II-1) 中、 $Y^1$ は $-NR'$ または $-O-$ を表し、 $Y^2$ は炭素数が1～20のアルキレン基、炭素数が2～20のアルケニレン基、または炭素数が6～20のアリーレン基を表し、これらの基は、 $-NR'$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。 $R'$ は、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基、または炭素数が6～20のアリール基を表す。 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ、炭素数が1～20のアルキル基、または炭素数が2～20のアルケニル基を表す。 $R^1$ と $R^2$ が一体となって、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含み置換されていてもよい複素環構造を形成してもよい。

一般式 (II-2) 中、 $Z^1$ はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-NR'$ 、 $-N$

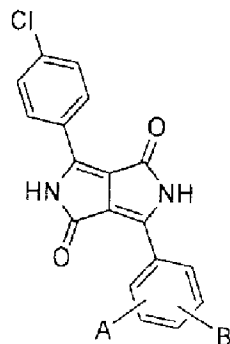
$R' - G - CO -$ 、 $NR' - G - CONR''$ 、 $-NR' - G - SO_2 -$ 、 $-NR' - G - SO_2NR''$ 、 $-O - G - CO -$ 、 $-O - G - CONR' -$ 、 $-O - G - SO_2 -$ または $-O - G - SO_2NR' -$ を表し、 $G$ は炭素数が1～20のアルキレン基、炭素数が2～20のアルケニレン基または炭素数が6～20のアリーレン基を表し、 $R'$ および $R''$ は、それぞれ水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基、または炭素数が6

～20のアリール基を表す。 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、および $R^6$ はそれぞれ、水素原子、炭素数が1～20のアルキル基、炭素数が2～20のアルケニル基、または炭素数が6～20のアリール基を表し、 $R^7$ は炭素数が1～20のアルキル基、または炭素数が2～20のアルケニル基を表す。

[請求項5] 前記赤色顔料として、下記一般式(4)で表される化合物を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

一般式(4)

[化7]



一般式(4)中、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基、シアノ基、 $-CF_3$ 、または $-CON(R^1)R^2$ である。 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、またはフェニル基である。

[請求項6] 前記赤色顔料として、対称構造の赤色顔料と、非対称構造の赤色顔料を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 重合性化合物および重合開始剤をさらに含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記樹脂組成物中の全固形分中の前記色材の含有量が40質量%以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 固体撮像素子用のカラーフィルタの形成に用いられる、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物を硬化して得られた硬化膜。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物により形成される赤外線透過フィルタ。
- [請求項12] 波長400nm、波長520nmおよび波長700nmにおける光透過率が15%以下である、請求項11に記載の赤外線透過フィルタ。
- [請求項13] 請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物を用いて基板上に赤外線透過組成物層を形成する工程と、前記赤外線透過組成物層をパターン状に露光する工程と、露光後の前記赤外線透過組成物層を現像してパターンを形成する工程と、を有する赤外線透過フィルタの製造方法。
- [請求項14] 請求項11または12に記載の赤外線透過フィルタを含有する赤外線センサ。
- [請求項15] 請求項13に記載の赤外線透過フィルタの製造方法により得られる赤外線透過フィルタを含有する赤外線センサ。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071477

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08K5/3417(2006.01)i, C08K5/3492(2006.01)i,  
G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/00, C08K5/3417, C08K5/3492, G02B5/20, G03F7/004

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                       | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2012-73336 A (Dainippon Printing Co., Ltd.),<br>12 April 2012 (12.04.2012),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                     | 1-15                  |
| Y         | JP 2013-87251 A (Toyo Ink SC Holdings Co.,<br>Ltd.),<br>13 May 2013 (13.05.2013),<br>claims; examples<br>& WO 2012/102395 A1 & TW 201235419 A<br>& CN 103370642 A & KR 10-2014-0041424 A | 1-15                  |
| Y         | JP 2013-148855 A (Toyo Ink SC Holdings Co.,<br>Ltd.),<br>01 August 2013 (01.08.2013),<br>claims; examples<br>& JP 2013-148850 A & JP 2013-149592 A                                       | 1-15                  |

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

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 October, 2014 (29.10.14)

Date of mailing of the international search report  
11 November, 2014 (11.11.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071477

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2007-231247 A (Fujifilm Corp.),<br>13 September 2007 (13.09.2007),<br>claims; examples<br>& US 8319916 B2 & US 2009/0190073 A1<br>& WO 2007/083431 A1 & WO 2007/088662 A1<br>& KR 10-2008-0093137 A & KR 10-2008-0094801 A<br>& CN 101336275 A & TW 00I428174 B | 1-15                  |
| A         | JP 2013-77009 A (Fujifilm Corp.),<br>25 April 2013 (25.04.2013),<br>entire text<br>& US 2014/0120473 A & EP 2715416 A<br>& WO 2013/038974 A1 & TW 201311830 A<br>& CN 103608704 A                                                                                  | 1-15                  |
| A         | JP 2003-169341 A (Fujifilm Microdevices Co.,<br>Ltd.),<br>13 June 2003 (13.06.2003),<br>entire text<br>& US 2003/0058357 A1                                                                                                                                        | 1-15                  |
| A         | JP 2013-156454 A (Toppan Printing Co., Ltd.),<br>15 August 2013 (15.08.2013),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                                                     | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08K5/3417(2006.01)i, C08K5/3492(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00, C08K5/3417, C08K5/3492, G02B5/20, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                        | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2012-73336 A（大日本印刷株式会社）2012.04.12,<br>特許請求の範囲、実施例<br>（ファミリーなし）                                                                                        | 1 - 1 5        |
| Y               | JP 2013-87251 A（東洋インキ S C ホールディングス株式会社）<br>2013.05.13,<br>特許請求の範囲、実施例<br>& WO 2012/102395 A1 & TW 201235419 A & CN 103370642 A<br>& KR 10-2014-0041424 A | 1 - 1 5        |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

久保 道弘

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

4 J

4 5 1 4

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                              | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2013-148855 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社)<br>2013.08.01,<br>特許請求の範囲、実施例<br>& JP 2013-148850 A & JP 2013-149592 A                                                                                                               | 1 - 15         |
| Y                     | JP 2007-231247 A (富士フイルム株式会社) 2007.09.13,<br>特許請求の範囲、実施例<br>& US 8319916 B2 & US 2009/0190073 A1 & WO 2007/083431 A1<br>& WO 2007/088662 A1 & KR 10-2008-0093137 A<br>& KR 10-2008-0094801 A & CN 101336275 A & TW 00I428174 B | 1 - 15         |
| A                     | JP 2013-77009 A (富士フイルム株式会社) 2013.04.25, 全文<br>& US 2014/0120473 A & EP 2715416 A & WO 2013/038974 A1<br>& TW 201311830 A & CN 103608704 A                                                                                     | 1 - 15         |
| A                     | JP 2003-169341 A (富士フイルムマイクロデバイス株式会社)<br>2003.06.13, 全文<br>& US 2003/0058357 A1                                                                                                                                                | 1 - 15         |
| A                     | JP 2013-156454 A (凸版印刷株式会社) 2013.08.15, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                        | 1 - 15         |