

(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2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/016243 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/20 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) *C09B 11/28* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *C09B 69/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070012
- (22) 国際出願日: 2014年7月30日(30.07.2014)
- (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 2013-160687 2013年8月1日(01.08.2013) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田口 貴規(TAGUCHI Yoshinori); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 尾田 和也(OOTA Kazuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 室 祐継(MURO Naotsugu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 渡邊 哲也(WATANABE Tetsuya); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 金子 祐士(KANEKO Yuushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 伊藤 純一(ITO Junichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

Shizuoka (JP). 鮫島 賢(SAMEJIMA Suguru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COLORING COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, METHOD FOR MANUFACTURING COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGE PICKUP DEVICE, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置

(57) Abstract: Provided are a coloring composition unlikely to produce foreign matter when left in a low-temperature environment for a long period of time, a cured film, a color filter, a method for manufacturing a color filter, a solid-state image pickup device, and an image display device. A coloring composition containing (A) a dye multimer and (B) a solvent, wherein the (A) dye multimer has an anionic site and a partial structure derived from xanthene dye having a cationic site, and the sodium ion concentration and/or the potassium ion concentration in the coloring composition is 0.1 to 10 ppm.

(57) 要約: 低温度環境下に長期間置いた場合、異物を発生しにくい着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置を提供する。(A)色素多量体と(B)溶剤を含有する着色組成物であって、(A)色素多量体が、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造とアニオン部位を有し、着色組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方が0.1~10ppmである、着色組成物。

WO 2015/016243 A1

明 細 書

発明の名称：

着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、着色組成物およびこれを用いた硬化膜に関する。また、硬化膜を有するカラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、カラーフィルタを有する固体撮像素子および画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを製造する方法の1つに、顔料分散法があり、この顔料分散法としては、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感光性組成物を用い、フォトリソ法によってカラーフィルタを製造する方法である。すなわち、着色組成物を基板上にスピンコーターやロールコーター等を用いて塗布し、乾燥させて塗布膜を形成し、塗布膜をパターン露光し現像することによって、着色された画素を得る。この操作を所望の色相分だけ繰り返すことで、カラーフィルタを作製する。

上記の方法は、顔料を用いることから光や熱に対して安定であると共に、フォトリソ法によってパターンニングを行うことから位置精度が十分に確保され、カラーディスプレイ用カラーフィルタ等の製造に好適な方法として広く利用されてきた。

[0003] 特許文献1には、カラーフィルタの作製に、染料や顔料を含む着色感光性組成物を用いることが開示されている。特許文献2には、キサンテン骨格を色素部位の部分構造として含む色素多量体を用いることで現像性を改良することが開示されている。また、特許文献2には、色素多量体におけるカチオン部位とアニオン部位との組み合わせについても開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-268242号公報

特許文献2：特開2012-32754号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造と、アニオン部位を有する色素多量体を含む組成物を用いて形成されたカラーフィルタを低温度環境下に長期間置いた場合、異物を発生しやすい傾向にあることがわかった。

本発明はかかる課題を解決するものであって、低温度環境下に長期間置いた場合、異物を発生しにくい着色組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造とアニオン部位を有する色素多量体を含む組成物中において、ナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方を特定範囲に調整することにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、以下の手段<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> (A) 色素多量体と (B) 溶剤を含有する着色組成物であって、

(A) 色素多量体が、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造とアニオン部位を有し、

着色組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方が0.1～10ppmである、着色組成物。

<2>着色組成物中のトルエン濃度が1～13ppmである、<1>に記載の着色組成物。

<3>着色組成物中の含水率が0.1～5質量%である、<1>または<2>に記載の着色組成物。

<4>アニオン部位が低求核性のアニオン部位である、<1>～<3>のいずれかに記載の着色組成物。

＜5＞さらにフタロシアニン顔料を含む、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜6＞さらに光重合開始剤を含む、＜1＞～＜5＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜7＞さらに硬化性化合物を含む、＜1＞～＜6＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜8＞着色組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方が3～7 ppmである、＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜9＞カラーフィルタの着色層形成用である、＜1＞～＜8＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜10＞＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の着色組成物を硬化してなる硬化膜。

＜11＞＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、着色組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程とを含むカラーフィルタの製造方法。

＜12＞＜1＞～＜9＞のいずれかに記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程、

着色層上にフォトレジスト層を形成する工程、

露光および現像することによりフォトレジスト層をパターニングしてレジストパターンを得る工程、および

レジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングする工程を含む、カラーフィルタの製造方法。

＜13＞＜10＞に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ、または＜11＞または＜12＞に記載のカラーフィルタの製造方法によって製造したカラーフィルタ。

＜14＞＜13＞に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子または画像

表示装置。

発明の効果

[0007] 本発明によれば低温度環境下に長期間置いた場合、異物を発生しにくい着色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

[0008] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

[0009] 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。

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。

[0010] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」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範囲を意味する。

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

[0011] また、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、い

れかを表す。

また、本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。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「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。

[0012] <着色組成物>

本発明の着色組成物（以下、本発明の組成物ともいう。）は、（A）色素多量体と（B）溶剤を含有する着色組成物であって、（A）色素多量体が、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造（以下、「色素構造」ということがある）とアニオン部位を有し、本発明の組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方が0.1～10ppmであることを特徴とする。

本発明によれば、低温度環境下（例えば－30～0℃）に長期間（例えば1か月以上）置いた場合、異物が発生しにくい着色組成物を提供することができる。

このメカニズムは推定であるが、ナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方を10ppm以下にすることにより、色素多量体中のカチオンと、組成物中のナトリウムイオンおよびカリウムイオンの少なくとも一方とのイオン交換反応を抑制し、色素構造と、組成物中のその他の成分（例えば樹脂、モノマー、溶剤等）との相溶性をより良好にすることができる。そのため、色素構造と、組成物中のその他の成分との相分離をより効果的に抑制することができる。結果として、低温度環境下（例えば冷蔵保

存状態)に長期間置かれた組成物を製膜した場合、異物の発生をより効果的に抑制することができる。

また、ナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方を0.1 ppm以上にするにより、色素構造と、その他の成分との相溶性が高くなりすぎるのを抑制でき、結果として、異物の発生をより効果的に抑制できる。

特に、組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度がそれぞれ1～10 ppmであることが好ましく、3～7 ppmがより好ましい。このような範囲に調整することにより、本発明の効果をより効果的に達成することができる。

[0013] 本発明の組成物は、組成物中のトルエン濃度が1～13 ppmであることが好ましく、2～10 ppmがより好ましく、3～7 ppmがさらに好ましい。トルエン濃度をこのような範囲に調整することにより、本発明の組成物を用いて形成した着色パターンを長時間引き置きした場合、パターンの線幅をより効果的に均一にすることができる。長時間の引き置きとは、着色パターンを形成する際に、組成物を用いた膜の形成後、i線露光するまでに膜を長時間放置することをいう。

トルエン濃度を13 ppm以下にすることにより、トルエンが組成物中の疎水的な成分(例えば硬化性化合物等)を必要以上に凝集してしまうことを効果的に抑制できる。結果として、長時間の引き置きしても、相分離を引き起こさず、パターンの線幅をより均一に維持することができる。

また、トルエン濃度を1 ppm以上にするにより、色素構造中のカチオン部位と、組成物中の疎水的な成分との相溶性をより良好にすることができる。長時間の引き置きしても、相分離を引き起こさず、パターンの線幅をより均一に維持することができる。例えば、引き置き時間を2日以上とし、パターンサイズを1.0 μm とし、露光後の現像液として1.0質量%の水酸化テトラメチルアンモニウムを用いた場合でも、パターンの線幅をより均一に維持することができる。

[0014] 本発明の組成物は、組成物中の含水率が0.1～5質量%であることが好ましく、0.1～1質量%がより好ましく、0.2～0.5質量%がさらに好ましい。

含水率を3質量%以下にすることにより、色素多量体中のカチオン部位とアニオン部位が分離するのをより効果的に抑制することができる。カチオン部位とアニオン部位が分離しにくい状態で形成された膜は、低酸素濃度下において、光励起した色素ラジカルが酸素により捕捉（トラップ）されにくくなり、色素がより分解されにくくなる。

また、含水率を0.1質量%以上にすることにより、カチオン部位とアニオン部位の距離が近くなりすぎないため、光励起時のエネルギー移動や電子移動が起きにくくなることにより、色素がより分解されにくくなる。結果として、低酸素濃度下に長期間置いても良好な耐光性を維持することができる。

特に、低酸素濃度下、照度500ルクスで2か月以上照射した場合であっても、良好な耐光性を維持することができる。

[0015] 本発明の組成物は、長時間サイクルサーモの性能の観点から、固形分の電圧保持率が10～80%であることが好ましく、60～99%であることが好ましく、80～99%がより好ましい。

[0016] また、本発明では、上記のような構成とすることにより、長期間経過後に、粘度の変化率が小さく着色組成物を得ることができる。例えば室温（23℃）で3か月以上経過後させても、粘度の変化率を小さくすることができる。また、本発明では、種々の温度（例えば-30～150℃）および／または高湿度（例えば相対湿度80%以上）環境下に長時間置かれた場合に、異物の発生率が小さい着色組成物を得ることができる。例えば冷凍（-15℃以下）の環境下に1か月以上置いた場合や、110℃85%RHの環境下に2週間以上置いた場合にも異物の発生率を小さくすることができる。

[0017] 本発明の組成物は、カラーフィルタの着色層の形成用に好ましく用いられる。本発明の着色組成物は、好ましくは、硬化性化合物および顔料を含む。

硬化性化合物としては、重合性化合物やアルカリ可溶性樹脂（重合性基を含むアルカリ可溶性樹脂を含む）が例示され、用途や製造方法に応じて適宜選択される。さらに、本発明の着色組成物は、光重合開始剤を含んでいることが好ましい。

例えば、フォトレジストによって、着色層を形成する場合、本発明の着色組成物は、色素多量体、溶剤、硬化性化合物としてのアルカリ可溶性樹脂、顔料および光重合開始剤を含むことが好ましい。さらに、界面活性剤等の成分を含んでもよい。

また、ドライエッチングによって、着色層を形成する場合、色素多量体、溶剤、硬化性化合物としての重合性化合物、顔料および光重合開始剤を含むことが好ましい。さらに、界面活性剤等の成分を含んでもよい。

[0018] << (A) 色素多量体 >>

色素多量体は、二量体、三量体およびポリマーなどの構造を包含する。色素多量体は、本発明の着色組成物において、例えば着色剤として機能する。

色素多量体は、最大吸収波長が420～700nmであることが好ましく、450～650nmであることがより好ましい。

色素多量体の酸価は、5～100mg KOH/gであることが好ましく、15～60mg KOH/gであることがより好ましい。

本発明では、色素に由来する構造を含む繰り返し単位が合計繰り返し単位を100モル%としたとき、色素多量体中、10～100モル%であることが好ましく、50～100モル%であることがさらに好ましく、60～100モル%であることが特に好ましい。

[0019] 色素多量体は、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造とアニオン部位を有する。色素多量体の好ましい形態としては以下が挙げられる。

(A1) カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造を有する繰り返し単位を含み、対アニオン部位を有する色素多量体。

(A2) カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造を有する

繰り返し単位を含み、かつ、上記色素構造がアニオン部位を有する色素多量体。

(A3) カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造を有するモノマーと、対アニオン部位を有する繰り返し単位を含む色素多量体。

(A4) 上記において、さらに、他のカチオンおよびアニオン部位を有する色素多量体。

以下、各形態について詳細に説明する。

[0020] <<< (A1) の形態 >>>

<<<< 対アニオン部位 >>>>

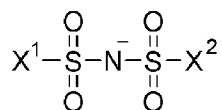
色素多量体 (A) が有する対アニオン部位は、非求核性であることが好ましい。非求核性とは、加熱により色素を求核攻撃しない性質を意味する。

対アニオンは、有機アニオンであっても、無機アニオンであってもよく、有機アニオンが好ましい。アニオンの例として、特開 2007-310315 号公報の段落番号 0075 に記載のものが挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

好ましくは、ビス (スルホニル) イミドアニオン、トリス (スルホニル) メチドアニオン、テトラアリールボレートアニオン、 $B^-(CN)_{n1}(OR^a)_{4-n1}$ (R^a は炭素数 1~10 のアルキル基または炭素数 6~10 のアリール基を表し、 $n1$ は 1~4 を表す) および $PF_{n2}R^p_{(6-n2)^-}$ (R^p は炭素数 1~10 のフッ素化アルキル基を表し、 $n2$ は 1~6 の整数を表す) が挙げられ、ビス (スルホニル) イミドアニオン、トリス (スルホニル) メチドアニオンおよびテトラアリールボレートアニオンから選択されることがより好ましく、ビス (スルホニル) イミドアニオンであることがさらに好ましい。このような対アニオンを用いることにより、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

[0021] ビス (スルホニル) イミドアニオンとしては、下記一般式 (AN-1) で表される構造が好ましい。

[化1]



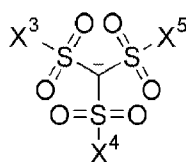
(AN-1)

(式 (AN-1) 中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子またはフッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基を表す。 X^1 および X^2 は互いに結合して環を形成しても良い。)

X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子またはフッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基を表し、フッ素原子またはフッ素原子を有する炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～10のペルフルオロアルキル基であることがより好ましく、炭素数1～4のペルフルオロアルキル基であることがさらに好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

[0022] トリス(スルホニル)メチドアニオンとしては、下記一般式 (AN-2) である構造が好ましい。

[化2]



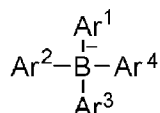
(AN-2)

(式 (AN-2) 中、 X^3 、 X^4 および X^5 はそれぞれ独立に、フッ素原子または炭素数1～10のフッ素原子を有するアルキル基を表す。)

X^3 、 X^4 および X^5 は、それぞれ独立に、 X^1 および X^2 と同義であり、好ましい範囲も同義である。

[0023] テトラアリアルボレートアニオンとしては、下記一般式 ((AN-5) で表される化合物であることが好ましい。

[化3]



(AN-5)

(式 (AN-5) 中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立に、アリール基を表す。)

[0024] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立に、炭素数 6 ～ 20 のアリール基が好ましく、炭素数 6 ～ 14 のアリール基がより好ましく、炭素数 6 ～ 10 のアリール基がさらに好ましい。

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 が表わすアリール基は、置換基を有しても良い。置換基を有する場合、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルバモイル基、スルホ基、スルホンアミド基、ニトロ基等が挙げられ、ハロゲン原子およびアルキル基が好ましく、フッ素原子、アルキル基がより好ましく、フッ素原子、炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキル基がさらに好ましい。

[0025] Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子および／またはハロゲン原子を有するアルキル基を有するフェニル基がより好ましく、フッ素原子および／またはフッ素を有するアルキル基を有するフェニル基がさらに好ましい。

[0026] 対アニオン部位は、また、 $-\text{B}(\text{CN})_{n1}(\text{OR}^a)_{4-n1}$ (R^a は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基または炭素数 6 ～ 10 のアリール基を表し、 $n1$ は 1 ～ 4 の整数を表す) であることが好ましい。炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としての R^a は、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基がより好ましい。炭素数 6 ～ 10 のアリール基としての R^a は、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

$n1$ は、1 ～ 3 が好ましく、1 ～ 2 がより好ましい。

[0027] 対アニオン部位は、さらにまた、 $-\text{PF}_6\text{R}^p_{(6-n2)-}$ (R^p は炭素数 1 ～ 10 のフ

ッ素化アルキル基を表し、 n は 1 ～ 6 の整数を表す) であることが好ましい。R^Pは、炭素数 1 ～ 6 のフッ素原子を有するアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 4 のフッ素を有するアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ～ 3 のペルフルオロアルキル基がさらに好ましい。

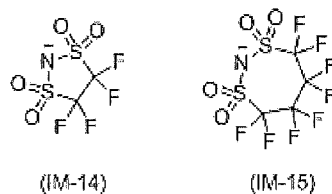
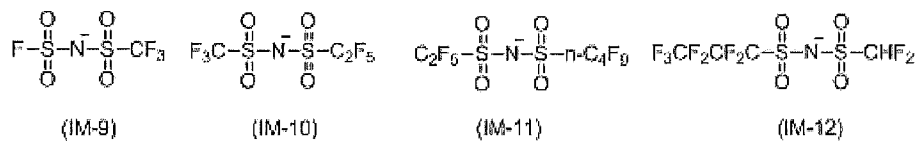
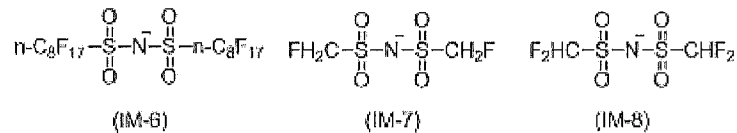
n は、1 ～ 4 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

[0028] 対アニオン部位の 1 分子あたりの質量は、100 ～ 1,000 が好ましく、200 ～ 500 がより好ましい。

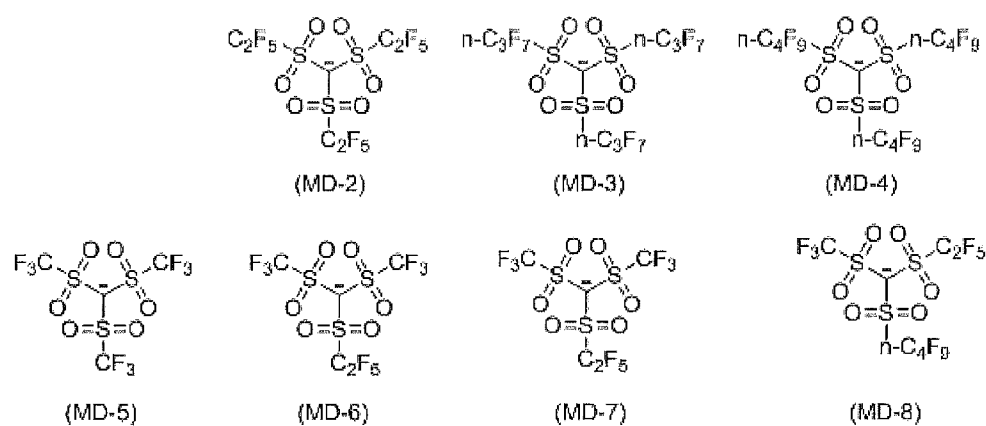
色素多量体は、対アニオン部位を 1 種類のみ含んでも良いし、2 種類以上を含んでも良い。

[0029] 以下に、対アニオン部位の具体例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

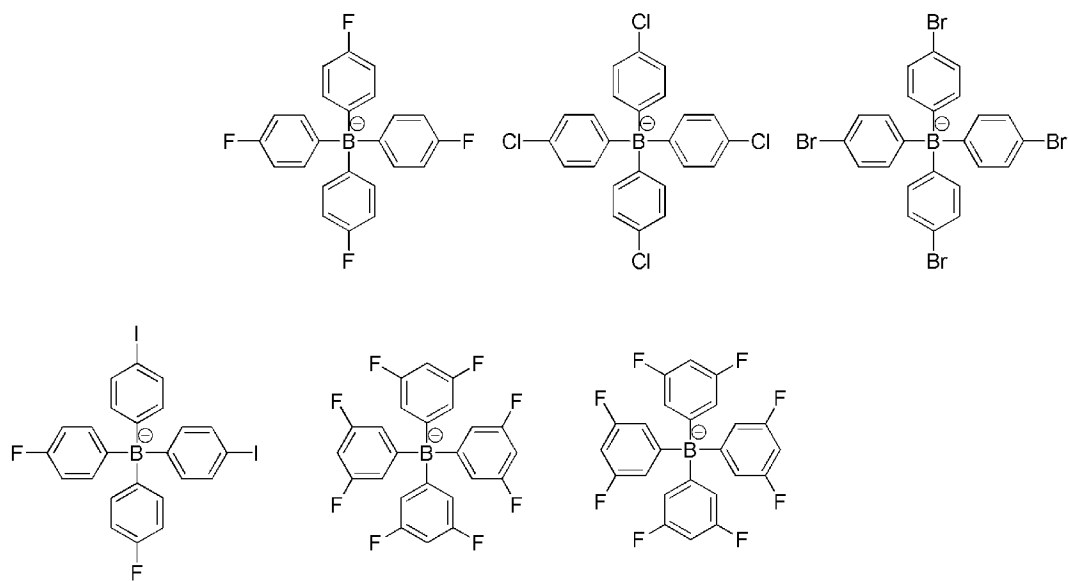
[化4]



[化5]

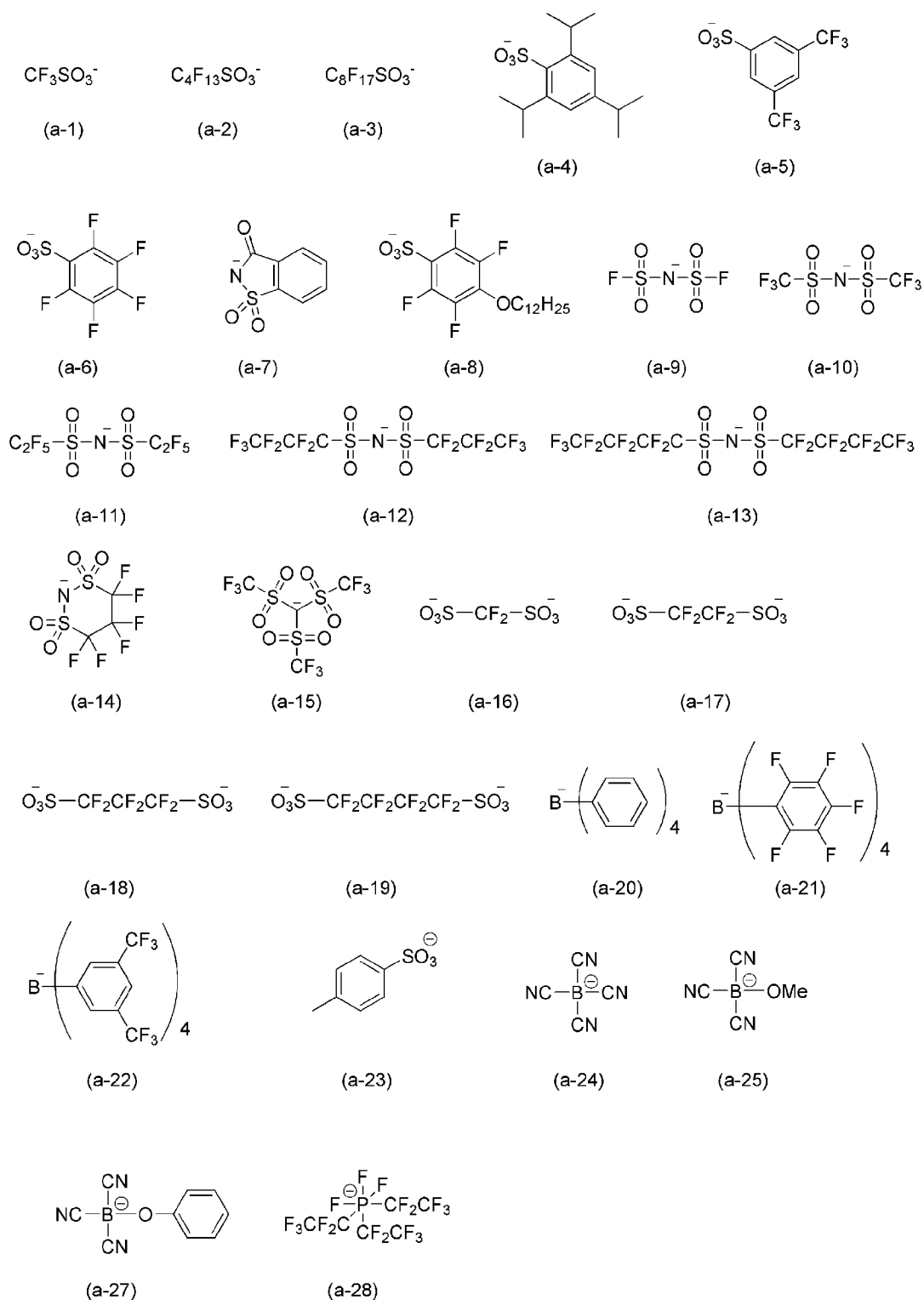


[0030] [化6]



[0031]

[化7]



[0032] <<<<色素構造>>>>

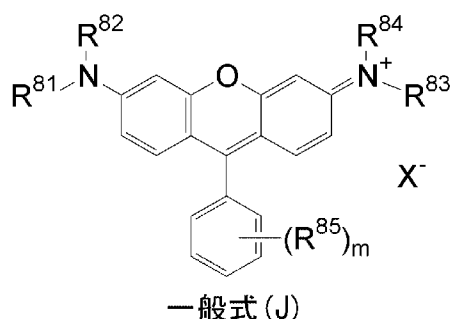
本発明における色素構造とは、カチオン部位を有するキサンテン色素に由

来する部分構造であり、色素構造を形成しうる具体的な色素（以下、色素化合物とも称する。）から水素原子を除いた、色素多量体連結部（ポリマー鎖や dendrimer のコア等）と連結可能である構造をいう。以下、これらの詳細について説明する。

[0033] 色素構造としては、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する構造であれば特に制限はなく、公知のものを含む種々の構造を適用することができる。

[0034] 色素多量体（A）としては、下記一般式（J）で表されるキサンテン化合物に由来する部分構造を、色素部位の部分構造として有するものが含まれる。

[0035] [化8]



（一般式（J）中、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} および R^{84} は、各々独立に、水素原子または1価の置換基を表し、 R^{85} は、各々独立に1価の置換基を表し、 m は、0～5の整数を表す。 X^{-} は、対アニオン部位を表す。）

[0036] 一般式（J）における $R^{81} \sim R^{84}$ および R^{85} が取りうる置換基は、後述する置換基群Aの項で挙げた置換基と同様である。

[0037] 一般式（J）中の R^{81} と R^{82} 、 R^{83} と R^{84} 、および m が2以上の場合の R^{85} 同士は、各々独立に、互いに結合して5員、6員若しくは7員の飽和環、または5員、6員若しくは7員の不飽和環を形成していてもよい。形成される5員、6員または7員の環が、さらに置換可能な基である場合には、上記 $R^{81} \sim R^{85}$ で説明した置換基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

一般式（J）中の R^{81} と R^{82} 、 R^{83} と R^{84} 、および m が2以上の場合の R^{85} 同士は、各々独立に、互いに結合して、置換基を有しない5員、6員並びに7員の飽和環または5員、6員並びに7員の不飽和環を形成する場合、置換基を有しない5員、6員並びに7員の飽和環または5員、6員並びに7員の不飽和環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、プリダジン環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環が挙げられる。

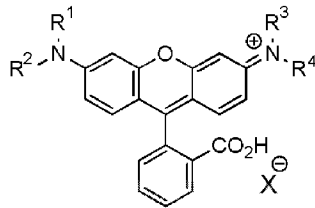
[0038] 特に、 R^{82} および R^{83} は水素原子または置換または無置換のアルキル基であり、 R^{81} および R^{84} は置換または無置換のアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。また、 R^{85} はハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖または分岐のアルキル基、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシル基、アミド基であることが好ましく、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシル基、アミド基であることがさらに好ましい。 R^{85} はキサントゲン環と連結した炭素の隣接部に結合することが好ましい。 R^{81} および R^{84} のフェニル基が有する置換基は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～5の直鎖または分岐のアルキル基、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシル基であることが特に好ましい。

[0039] 一般式（J）で表されるキサントゲン骨格を有する化合物は、文献記載の方法で合成することができる。具体的には、テトラヘドロン レターズ、2003年、vol.44, No.23、4355～4360頁、テトラヘドロン、2005年、vol.61, No.12、3097～3106頁などに記載の方法を適用することができる。

[0040] 以下にキサントゲン化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

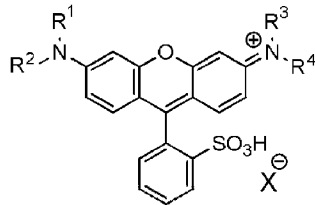
[0041]

[表1]



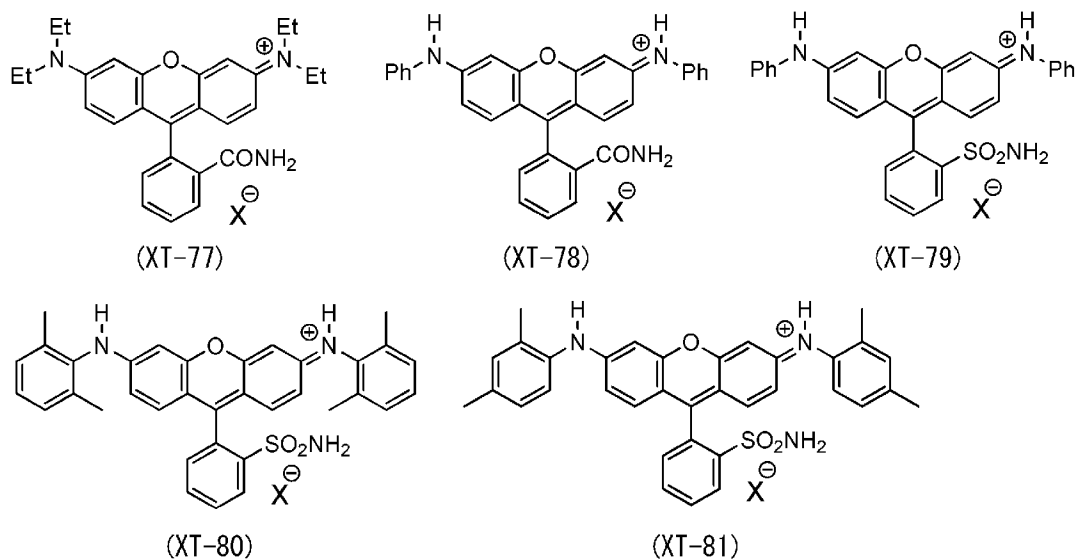
番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(XT-1)	-Me	-Me	-Me	-Me	(XT-21)	-Me	-H	-Me	-H
(XT-2)	-Et	-Et	-Et	-Et	(XT-22)	-Et	-H	-Et	-H
(XT-3)	-n-Pr	-n-Pr	-n-Pr	-n-Pr	(XT-23)	-n-Pr	-H	-n-Pr	-H
(XT-4)	-i-Pr	-i-Pr	-i-Pr	-i-Pr	(XT-24)	-i-Pr	-H	-i-Pr	-H
(XT-5)	-n-Bu	-n-Bu	-n-Bu	-n-Bu	(XT-25)	-n-Bu	-H	-n-Bu	-H
(XT-6)	-sec-Bu	-sec-Bu	-sec-Bu	-sec-Bu	(XT-26)	-H	-H	-H	-H
(XT-7)	-i-Bu	-i-Bu	-i-Bu	-i-Bu	(XT-27)	-i-Bu	-H	-i-Bu	-H
(XT-8)	-tert-Bu	-tert-Bu	-tert-Bu	-tert-Bu	(XT-28)	-tert-Bu	-H	-tert-Bu	-H
(XT-9)	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	(XT-29)	-n-C ₆ H ₁₃	-H	-n-C ₆ H ₁₃	-H
(XT-10)	-n-C ₁₈ H ₃₇	-n-C ₁₈ H ₃₇	-n-C ₁₈ H ₃₇	-n-C ₁₈ H ₃₇	(XT-30)	-n-C ₁₈ H ₃₇	-H	-n-C ₁₈ H ₃₇	-H
(XT-11)	-Me	-Et	-Me	-Et	(XT-31)	-Ph	-H	-Ph	-H
(XT-12)	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	(XT-32)	-CH ₂ Ph	-H	-CH ₂ Ph	-H
(XT-13)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	(XT-33)	-cyclo-C ₆ H ₁₁	-H	-cyclo-C ₆ H ₁₁	-H
(XT-14)	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-34)	-cyclo-C ₅ H ₉	-H	-cyclo-C ₅ H ₉	-H
(XT-15)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-35)	-CH ₂ C≡CH	-H	-CH ₂ C≡CH	-H
(XT-16)	-CH ₂ Ph	-CH ₂ Ph	-CH ₂ Ph	-CH ₂ Ph	(XT-36)	-CH ₂ CH=CH ₂	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	-H
(XT-17)	-Et	-CH ₂ CH ₂ OMe	-Et	-CH ₂ CH ₂ OMe	(XT-37)		-H		-H
(XT-18)	-Me	-cyclo-C ₆ H ₁₁	-Me	-cyclo-C ₆ H ₁₁	(XT-38)		-H		-H
(XT-19)	-CH ₂ C≡CH	-CH ₂ C≡CH	-CH ₂ C≡CH	-CH ₂ C≡CH					
(XT-20)	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂					

[0042] [表2]

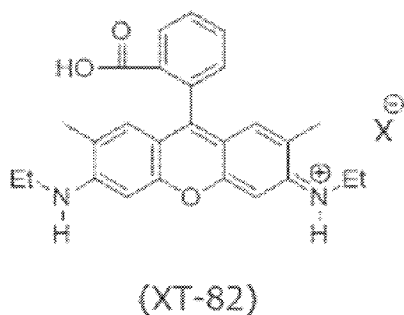


番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(XT-39)	-Me	-Me	-Me	-Me	(XT-59)	-Me	-H	-Me	-H
(XT-40)	-Et	-Et	-Et	-Et	(XT-60)	-Et	-H	-Et	-H
(XT-41)	-n-Pr	-n-Pr	-n-Pr	-n-Pr	(XT-61)	-n-Pr	-H	-n-Pr	-H
(XT-42)	-i-Pr	-i-Pr	-i-Pr	-i-Pr	(XT-62)	-i-Pr	-H	-i-Pr	-H
(XT-43)	-n-Bu	-n-Bu	-n-Bu	-n-Bu	(XT-63)	-H	-H	-H	-H
(XT-44)	-sec-Bu	-sec-Bu	-sec-Bu	-sec-Bu	(XT-64)	-sec-Bu	-H	-sec-Bu	-H
(XT-45)	-i-Bu	-i-Bu	-i-Bu	-i-Bu	(XT-65)	-i-Bu	-H	-i-Bu	-H
(XT-46)	-tert-Bu	-tert-Bu	-tert-Bu	-tert-Bu	(XT-66)	-tert-Bu	-H	-tert-Bu	-H
(XT-47)	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	-n-C ₆ H ₁₃	(XT-67)	-n-C ₆ H ₁₃	-H	-n-C ₆ H ₁₃	-H
(XT-48)	-n-C ₁₈ H ₃₇	-n-C ₁₈ H ₃₇	-n-C ₁₈ H ₃₇	-n-C ₁₈ H ₃₇	(XT-68)	-n-C ₁₈ H ₃₇	-H	-n-C ₁₈ H ₃₇	-H
(XT-49)	-Me	-Et	-Me	-Et	(XT-69)	-Ph	-H	-Ph	-H
(XT-50)	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	(XT-70)	-CH ₂ Ph	-H	-CH ₂ Ph	-H
(XT-51)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	(XT-71)	-cyclo-C ₆ H ₁₁	-H	-cyclo-C ₆ H ₁₁	-H
(XT-52)	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-72)	-cyclo-C ₅ H ₉	-H	-cyclo-C ₅ H ₉	-H
(XT-53)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-73)	-CH ₂ C≡CH	-H	-CH ₂ C≡CH	-H
(XT-54)	-CH ₂ Ph	-CH ₂ Ph	-CH ₂ Ph	-CH ₂ Ph	(XT-74)	-CH ₂ CH=CH ₂	-H	-CH ₂ CH=CH ₂	-H
(XT-55)	-Et	-CH ₂ CH ₂ OMe	-Et	-CH ₂ CH ₂ OMe	(XT-75)		-H		-H
(XT-56)	-Me	-cyclo-C ₆ H ₁₁	-Me	-cyclo-C ₆ H ₁₁	(XT-76)		-H		-H
(XT-57)	-CH ₂ C≡CH	-CH ₂ C≡CH	-CH ₂ C≡CH	-CH ₂ C≡CH					
(XT-58)	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂	-CH ₂ CH=CH ₂					

[0043] [化9]



[化10]



[0044] 色素多量体は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、色素構造中の水素原子が下記置換基群Aから選択された置換基により置換されていてもよい。

[0045] 置換基群A：

色素多量体が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファ

モイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基などが挙げられる。以下詳細に記述する。

[0046] ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖もしくは分岐のアルキル基（直鎖または分岐の置換もしくはは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数1～30のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3～30の置換またはは無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチルが挙げられ、多シクロアルキル基、例えば、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5～30の置換もしくはは無置換のビシクロアルキル基で、例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル）やトリシクロアルキル基等の多環構造の基が挙げられる。好ましくは単環のシクロアルキル基、ビシクロアルキル基であり、単環のシクロアルキル基が特に好ましい。）、

[0047] 直鎖もしくは分岐のアルケニル基（直鎖または分岐の置換もしくはは無置換のアルケニル基で、好ましくは炭素数2～30のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3～30の置換もしくはは無置換のシクロアルケニル基で、例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イルが挙げられ、多シクロアルケニル基、例えば、ビシクロアルケニル基（好ましくは、炭素数5～30の置換もしくはは無置換のビシクロアルケニル基で、例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシク

ロ〔2, 2, 2〕オクトー2-エン-4-イル) やトリシクロアルケニル基であり、単環のシクロアルケニル基が特に好ましい。) アルキニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、

[0048] アリール基(好ましくは炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリール基で、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、ヘテロ環基(好ましくは5~7員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族もしくは非芳香族、単環もしくは縮環のヘテロ環基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有するヘテロ環基であり、さらに好ましくは、炭素数3~30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、4-ピリジル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、

[0049] アルコキシ基(好ましくは、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、tert-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは、炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは、炭素数3~20のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、

[0050] アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2~30の置換も

しくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基であり、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジー-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基で、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、tert-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

[0051] アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、炭素数0～30のヘテロ環アミノ基であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ、N-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基であり、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカル

ボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ)、

[0052] アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数7~30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0~30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基で、例えば、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基であり、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、

[0053] アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換のヘテロ環チオ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30の置換もしくは無置換のスルファモイル基で、例えば、N-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N、

N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、

[0054] アルキルまたはアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数1～30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6～30の置換または無置換のアリールスルフィニル基であり、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキルまたはアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数1～30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6～30の置換または無置換のアリールスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数2～30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基であり、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-tert-ブチルフェノキシカルボニル)、

[0055] アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールまたはヘテロ環アゾ基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3～30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基（ヘテロ環部は前述のヘテロ

環基で説明されたヘテロ環部が好ましい)、例えば、フェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のイミド基で、例えばN-スクシンイミド、N-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニル基で、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、

[0056] ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基で、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基で、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換もしくは無置換のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、tert-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)が挙げられる。

[0057] 上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、官能基中の水素原子の部分が、上記いずれかの基で置換されていてもよい。置換基として導入可能な官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられ、具体的には、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

[0058] <色素多量体の構造>

本発明の着色組成物に用いる色素多量体(A)としては、特に定めるものではないが、下記一般式(a1-1)、および一般式(a1-2)で表され

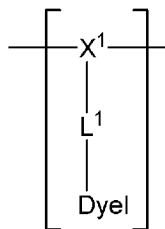
る繰り返し単位の少なくとも一つを含む色素多量体であるか、または、一般式 (a 1 - 3) で表される色素多量体であることが好ましい。一般式 (a 1 - 1) で表される繰り返し単位は、1 種類の色素多量体中に、1 種類のみ含まれていても良いし、2 種類以上含まれていてもよい。さらに、後述するとおり、他の繰り返し単位を含んでいてもよい。

本発明では、一般式 (a 1 - 1) で表される色素多量体を含むことが好ましい。これらを順次説明する。

[0059] <<一般式 (a 1 - 1) で表される繰り返し単位>>

一般式 (a 1 - 1)

[化11]



(一般式 (a 1 - 1) 中、X¹は主鎖を形成する基を表し、L¹は単結合または2価の連結基を表す。DyeIはカチオン部位を有する色素構造を表す。)

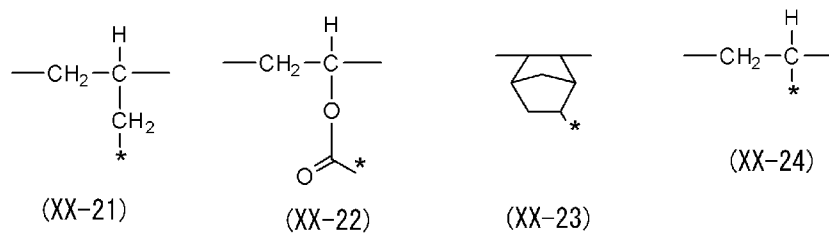
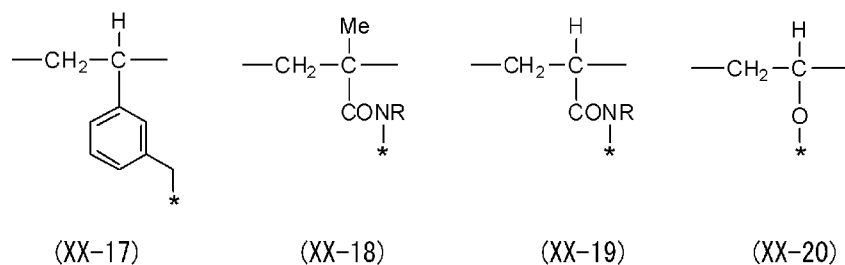
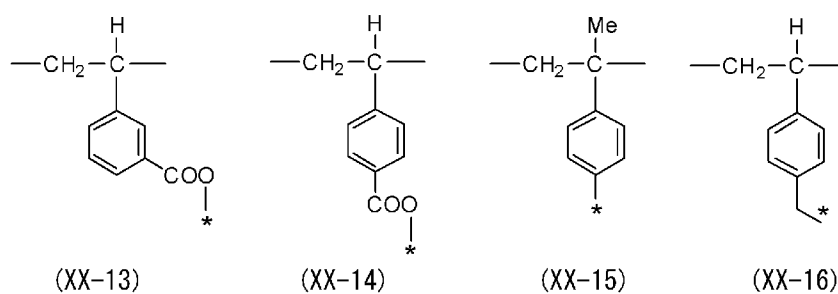
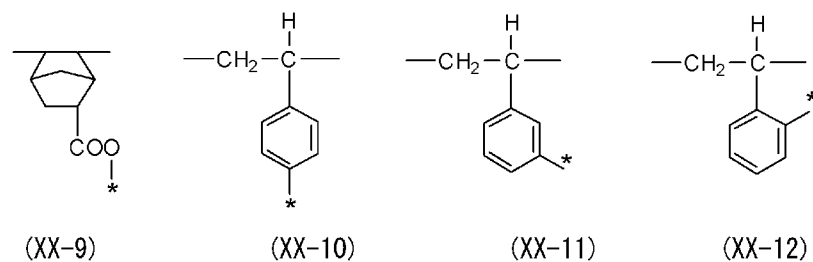
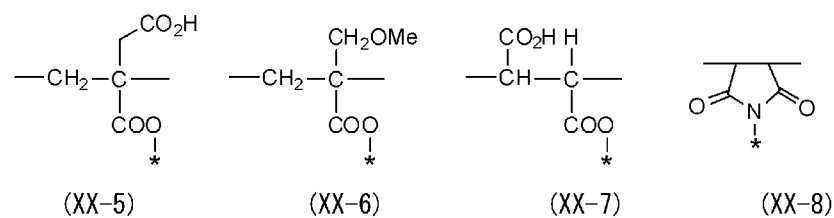
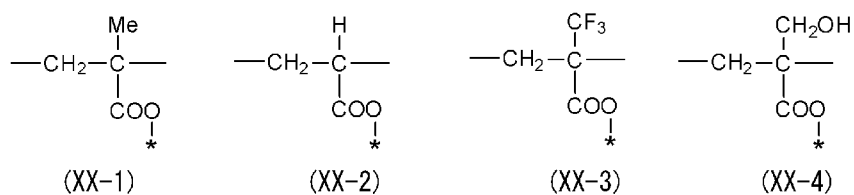
以下、一般式 (a 1 - 1) について詳細に説明する。

[0060] 一般式 (a 1 - 1) 中、X¹は主鎖を形成する基を表す。すなわち重合反応で形成される主鎖に相当する繰り返し単位を形成する部分を指す。X¹としては、公知の重合可能なモノマーから形成される連結基であれば特に制限ないが、特に下記 (XX-1) ~ (X-24) で表される連結基が好ましく、(XX-1) および (XX-2) で表される(メタ)アクリル系連結鎖、(XX-10) ~ (XX-17) で表されるスチレン系連結鎖、および (XX-24) で表されるビニル系連結鎖から選択されることがより好ましく、(XX-1) および (XX-2) で表される(メタ)アクリル系連結鎖および (XX-11) で表されるスチレン系連結鎖がより好ましい。

(XX-1) ~ (XX-24) 中、*で示された部位でL¹と連結していることを表す。

Meはメチル基を表す。また、(XX-18)および(XX-19)中のRは、水素原子、炭素数1～5のアルキル基またはフェニル基を表す。

[0061] [化12]



[0062] 一般式 (a 1 - 1) 中、 L^1 は単結合または 2 価の連結基を表す。 L^1 が 2 価の連結基を表す場合、上記 2 価の連結基としては、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-O_2C-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ およびこれらを 2 個以上連結して形成される連結基を表す。 L^1 は、単結合またはアルキレン基がより好ましく、単結合または $-(CH_2)_n-$ (n は 1 ~ 5 の整数) がより好ましい。ここで、 R は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。

L^1 が表わす 2 価の連結基としては、 $Dye I$ とイオン結合または配位結合可能な基であってもよい。この場合、アニオン性基またはカチオン性基のどちらでもよい。

アニオン性基としては、 $-COO^-$ 、 $-PO_3H^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3NH^-$ 、 $-SO_3N^-CO-$ 等が挙げられ、 $-COO^-$ 、 $-PO_3H^-$ 、 $-SO_3^-$ が好ましい。

カチオン性基としては、置換または無置換のオニウムカチオン（例えば、アンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウムおよびホスホニウム等）が挙げられ、特にアンモニウムカチオンが好ましい。

L^1 が $Dye I$ とイオン結合または配位結合可能な基を有する場合、 L^1 は、 $Dye I$ が有しているアニオン部 ($-COO^-$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-O^-$ 等) やカチオン部 (上記オニウムカチオンや金属カチオン等) と結合することができる。

[0063] 一般式 (a 1 - 1) 中、 $Dye I$ は前述した色素化合物に由来する色素構造を表す。

[0064] 一般式 (a 1 - 1) で表される繰り返し単位を有する色素多量体は、(1) 色素残基を有するモノマーを付加重合により合成する方法、(2) イソシアネート基、酸無水物基またはエポキシ基等の高反応性官能基を有するポリ

マーと、高反応性基と反応可能な官能基（ヒドロキシル基、一級または二級アミノ基、カルボキシル基等）を有する色素とを反応させる方法により合成できる。

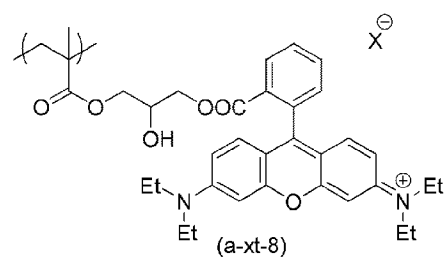
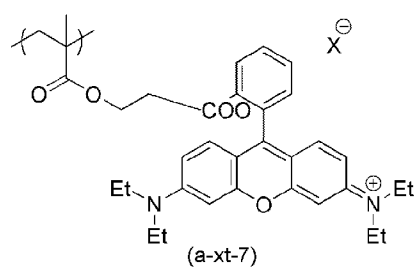
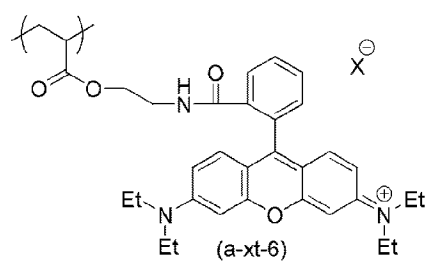
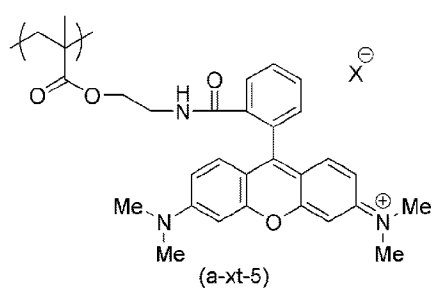
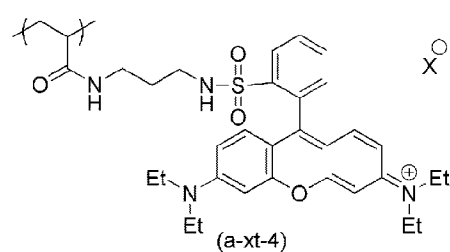
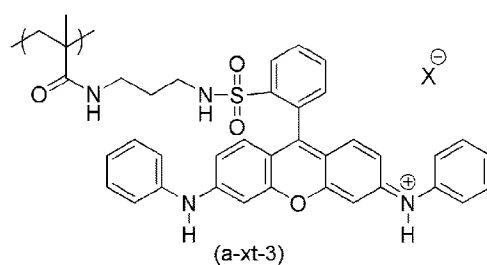
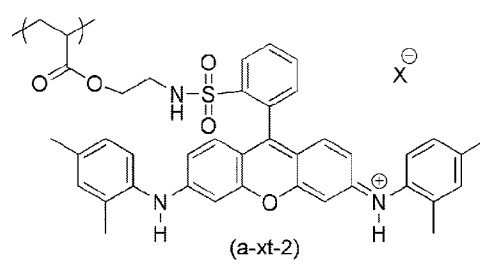
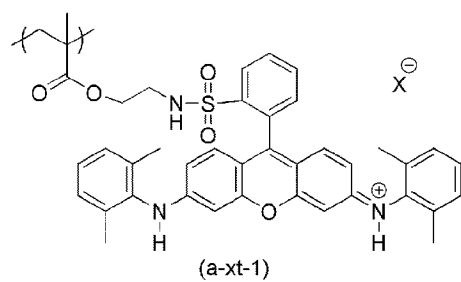
付加重合には公知の付加重合（ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合）が適用できるが、このうち、特にラジカル重合により合成することが反応条件を穏和化でき、色素構造を分解させないため好ましい。ラジカル重合には、公知の反応条件を適用することができる。

中でも、一般式（a 1 - 1）で表される繰り返し単位を有する色素多量体は、耐熱性の観点から、エチレン性不飽和結合を有する色素単量体を用いてラジカル重合して得られたラジカル重合体であることが好ましい。

[0065] 以下に一般式（a 1 - 1）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

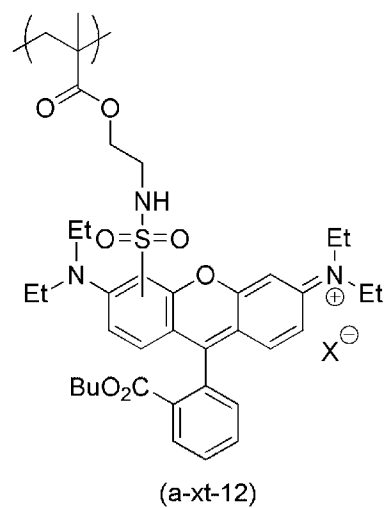
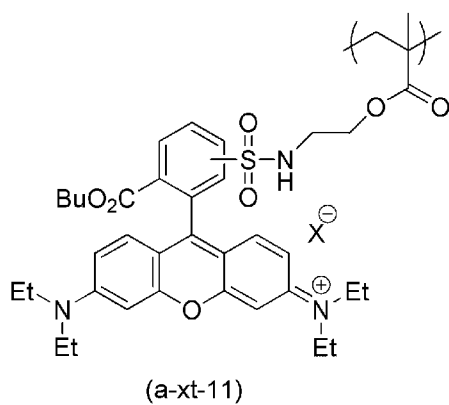
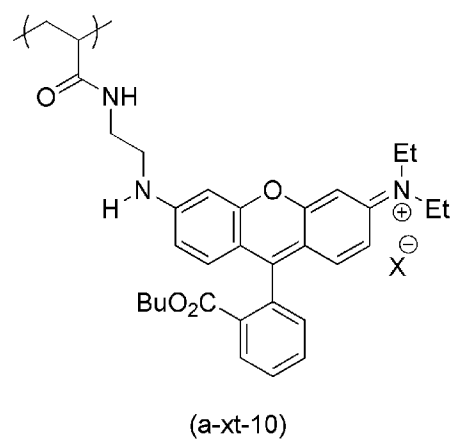
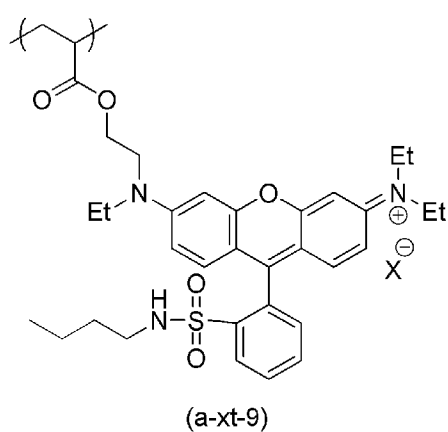
[0066]

[化13]

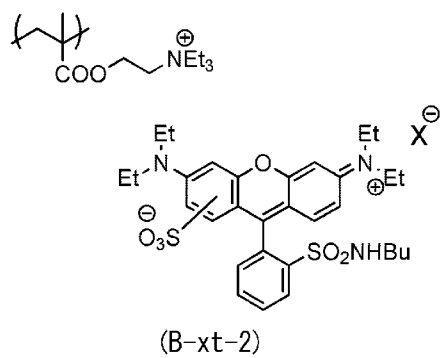
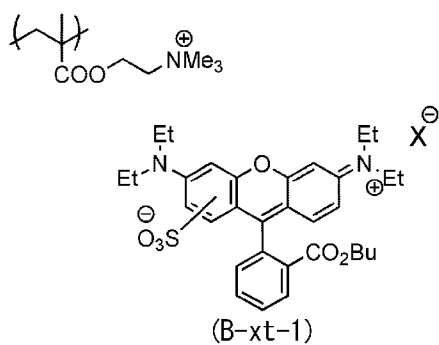


[0067]

[化14]



[0068] [化15]



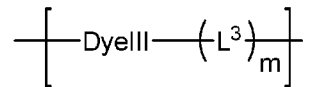
[0069] <<一般式 (a 1 - 2) で表される繰り返し単位>>

次に、一般式 (a 1 - 2) で表される色素多量体について詳細を説明する

。

一般式 (a 1 - 2)

[化16]



(一般式 (a 1 - 2) 中、 L^3 は単結合または2価の連結基を表す。D y e I I I は、カチオン部位を有する色素構造を表す。mは0または1を表す。)

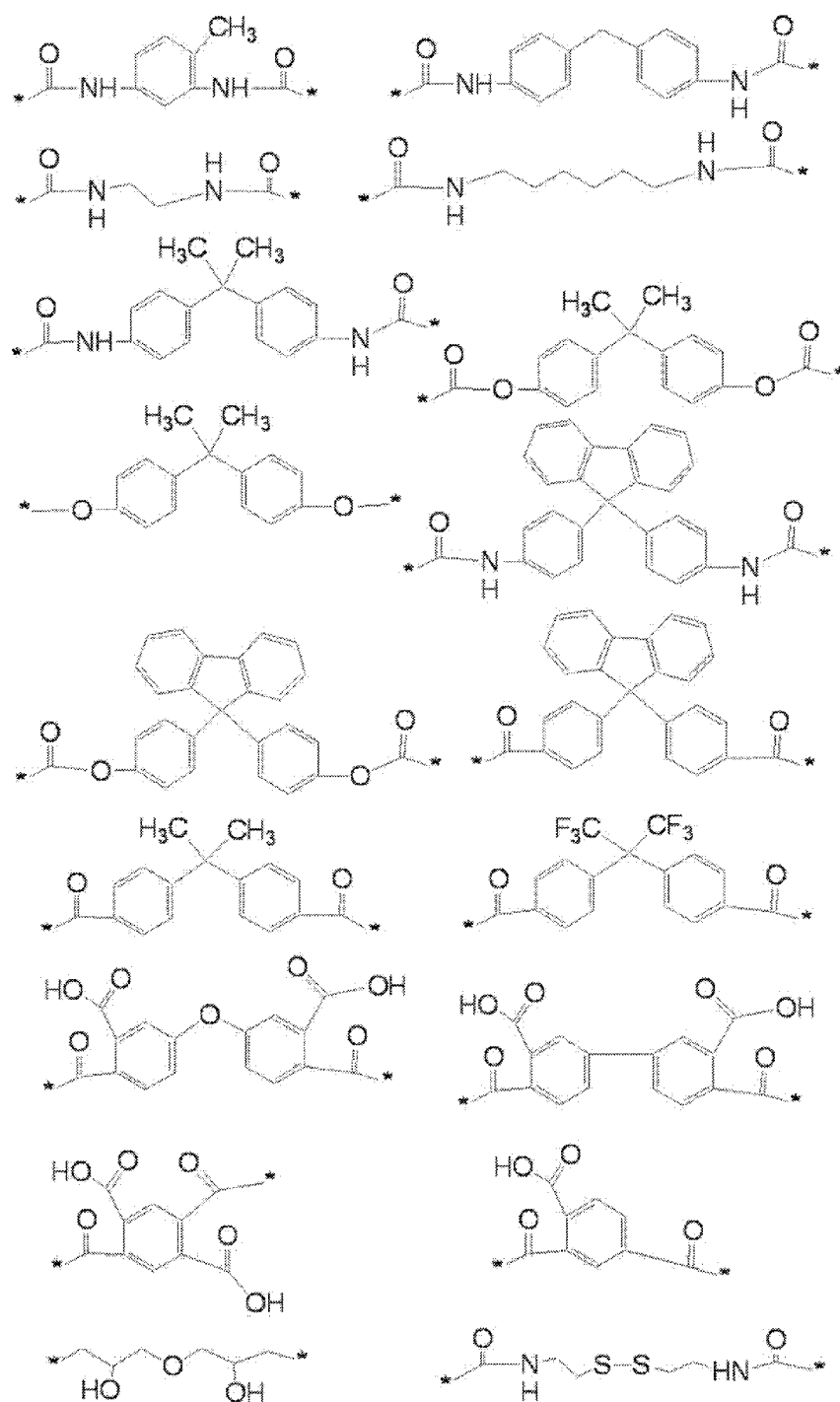
[0070] 一般式 (a 1 - 2) 中、 L^3 は単結合または2価の連結基を表す。 L^3 で表される2価の連結基としては、炭素数1～30の置換もしくは無置換の直鎖、分岐もしくは環状アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など）、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリーレン基（例えば、フェニレン基、ナフタレン基等）、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、 ---CH=CH--- 、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---NR--- （Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。）、 ---C(=O)--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、および、これらを2個以上連結して形成される連結基が好適に挙げられる。

mは0または1を表すが、1であることが好ましい。

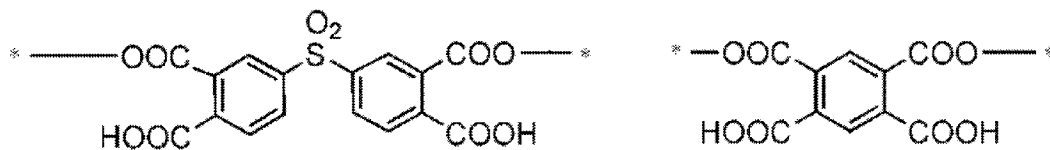
[0071] 以下に一般式 (a 1 - 2) 中の L^3 で表される2価の連結基として好適に使用される具体例を記載するが、本発明の L^3 としてはこれらに限定されるものではない。なお、*で示された部位は、D y e I I I 等との連結部位を表す。

[0072]

[化17]



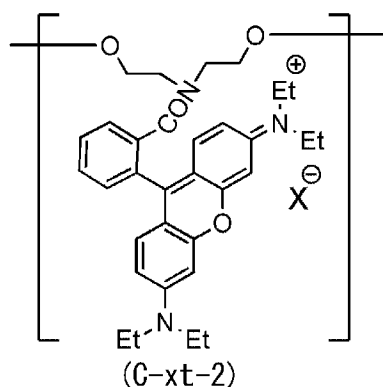
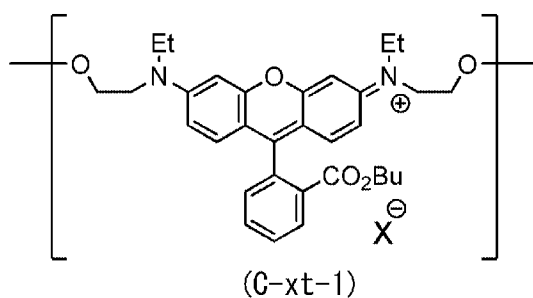
[化18]



[0073] 一般式 (a 1 - 2) で表される繰り返し単位を有する色素多量体は、逐次重合により合成される。逐次重合とは、重付加（例えば、ジイソシアナート化合物とジオールとの反応、ジエポキシ化合物とジカルボン酸との反応、テトラカルボン酸二無水物とジオールとの反応等）および重縮合（例えば、ジカルボン酸とジオールとの反応、ジカルボン酸とジアミンとの反応等）が挙げられる。このうち、特に重付加反応により合成することが反応条件を穏和化でき、色素構造を分解させないため好ましい。逐次重合には、公知の反応条件を適用することができる。

[0074] 以下に一般式 (a 1 - 2) で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0075] [化19]

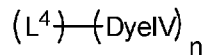


[0076] <<一般式 (a 1 - 3) で表される色素多量体>>

次に、一般式 (a 1 - 3) で表される色素多量体について詳細を説明する。
。

[0077] 一般式 (a 1 - 3)

[化20]



(一般式 (a 1 - 3) 中、 L^4 は n 価の連結基を表す。 n は 2 ~ 20 の整数を表す。DyeIVは、カチオン部位を有する色素構造を表す。)

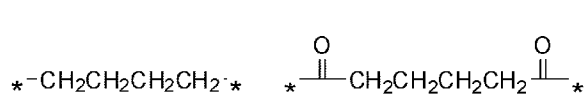
[0078] 一般式 (a 1 - 3) 中、 n は好ましくは 3 ~ 15 であり、特に好ましくは 3 ~ 6 である。

一般式 (a 1 - 3) において、 n が 2 の場合、 L^4 で表される 2 価の連結基としては、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキレン基 (例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など)、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリーレン基 (例えば、フェニレン基、ナフタレン基等)、置換もしくは無置換のヘテロ環連結基、 ---CH=CH--- 、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---NR--- (R は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。)、 ---C(=O)--- 、 ---SO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、およびこれらを 2 個以上連結して形成される連結基が好適に挙げられる。

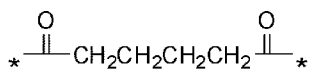
[0079] n が 3 以上の n 価の連結基は、置換もしくは無置換のアリーレン基 (1, 3, 5-フェニレン基、1, 2, 4-フェニレン基、1, 4, 5, 8-ナフタレン基など)、ヘテロ環連結基 (例えば、1, 3, 5-トリアジン基など)、アルキレン連結基等を中心母核とし、上記 2 価の連結基が置換して形成される連結基が挙げられる。

[0080] 以下に一般式 (a 1 - 3) 中の L^4 の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、*で示された部位は、DyeIV との連結部位を表す。

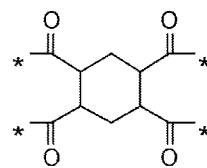
[0081] [化21]



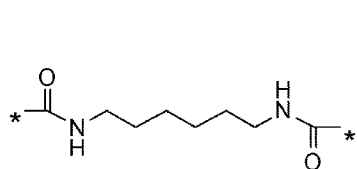
(L4-1)



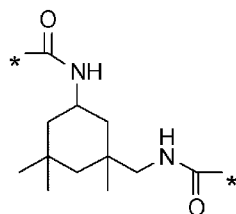
(L4-2)



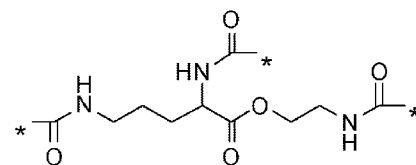
(L4-3)



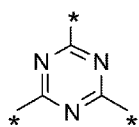
(L4-4)



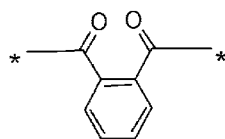
(L4-5)



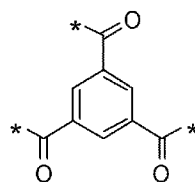
(L4-6)



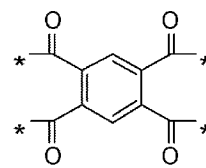
(L4-7)



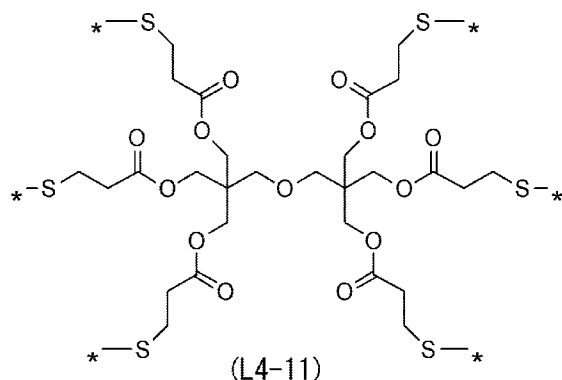
(L4-8)



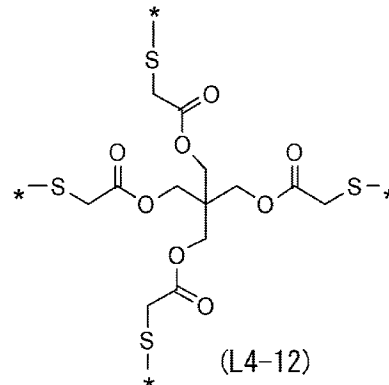
(L4-9)



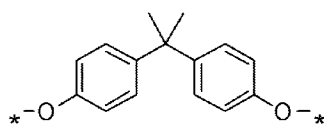
(L4-10)



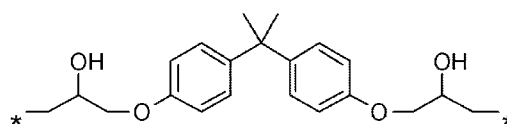
(L4-11)



(L4-12)



(L4-13)

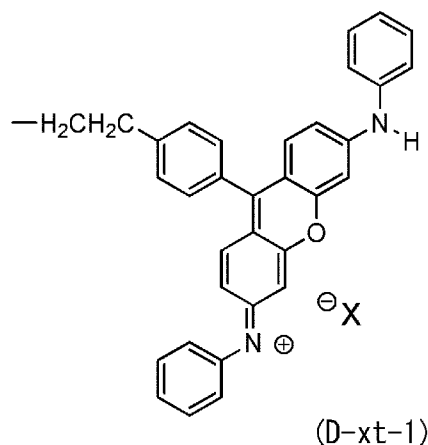


(L4-14)

[0082] 以下に一般式 (a 1 - 3) 中の D y e I V の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0083]

[化22]



[0084] 一般式 (a 1 - 1)、および一般式 (a 1 - 2) で表される繰り返し単位の少なくとも 1 種を有する色素多量体、および、一般式 (a 1 - 3) で表される色素多量体のうち、一般式 (a 1 - 1) で表される繰り返し単位を有する色素多量体、一般式 (a 1 - 2) で表される繰り返し単位を有する色素多量体、および一般式 (a 1 - 3) で表される色素多量体は、色素に由来する部分構造が分子構造中に共有結合で連結されているため、上記色素多量体を含有する着色組成物は耐熱性に優れる。このため、着色組成物を、高温プロセスを有するパターン形成に適用した場合において、隣接する他の着色パターンへの色移り抑制に効果があるため好ましい。また、特に一般式 (a 1 - 1) で表される化合物は、色素多量体の分子量の制御がし易く好ましい。

[0085] <<他の官能基および繰り返し単位>>

色素多量体は、上述した色素多量体の色素構造部分に他の官能基を有していても良い。他の官能基としては、重合性基、酸基およびアルカリ可溶性基等が例示される。

また、色素多量体は、上述した色素構造を含む繰り返し単位の他に、他の繰り返し単位を含んでも良い。他の繰り返し単位は、官能基を有していても良い。

また、他の繰り返し単位としては、重合性基、酸基およびアルカリ可溶性基の少なくとも 1 種を含む繰り返し単位が例示される。

すなわち、色素多量体は、一般式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 3) で表される繰り返し単位のほかに、他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位は、1つの色素多量体中に、1種類のみ含まれていても良いし、2種類以上含まれていてもよい。

また、色素多量体は、一般式 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 3) で表される色素多量体中に、他の官能基を有していても良い。以下、これらの詳細について説明する。

[0086] <<<色素多量体 (A) が有する重合性基>>>

色素多量体は、重合性基を含むことが好ましい。重合性基は1種類のみ含んでいても良いし、2種類以上含んでいても良い。

重合性基は、色素構造が重合性基を含んでいても良いし、他の部分を含んでいても良い。本発明では、色素構造が重合性基を含むことが好ましい。このような構成とすることにより耐熱性が向上する傾向にある。

また、本発明では、色素構造以外の他の部分が重合性基を含む態様も好ましい。

重合性基としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性基を用いることができ、例えば、エチレン性不飽和結合を含む基、環状エーテル基（エポキシ基、オキセタン基）、メチロール基等が挙げられるが、特にエチレン性不飽和結合を含む基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましく、（メタ）アクリル酸グリシジルおよび3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート由来の（メタ）アクリロイル基がさらに好ましい。

重合性基は、色素多量体中に、重合性基を有する繰り返し単位として含まれることが好ましく、エチレン性不飽和結合を有する繰り返し単位として含まれることがより好ましい。すなわち、色素多量体の好ましい実施形態の一例は、色素多量体が色素単量体を含む繰り返し単位と重合性基を有する繰り返し単位を含有する態様であり、色素単量体を含む繰り返し単位とエチレン性不飽和結合を有する繰り返し単位を含有することがより好ましい。

[0087] 重合性基の導入方法としては、（１）色素多量体を重合性基含有化合物で変性して導入する方法、（２）色素単量体と重合性基含有化合物を共重合して導入する方法等がある。以下、詳細に述べる。

[0088] （１）色素多量体を重合性基含有化合物で変性して導入する方法：

色素多量体を重合性基含有化合物で変性して導入する方法としては、特に制限なく公知の方法を用いることができる。例えば、（a）色素多量体が有するカルボン酸と不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる方法、（b）色素多量体が有するヒドロキシル基またはアミノ基と不飽和結合含有イソシアネート化合物とを反応させる方法、（c）色素多量体が有するエポキシ化合物と不飽和結合含有カルボン酸化合物とを反応させる方法が製造上の観点から好ましい。

[0089] （a）色素多量体が有するカルボン酸と不飽和結合含有エポキシ化合物とを反応させる方法における不飽和結合含有エポキシ化合物としては、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等が挙げられうるが、特にメタクリル酸グリシジルおよび３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートが、架橋性および保存安定性に優れ好ましい。反応条件は公知の条件を用いることができる。

[0090] （b）色素多量体が有するヒドロキシル基またはアミノ基と不飽和結合含有イソシアネート化合物とを反応させる方法における不飽和結合含有イソシアネート化合物として、２－イソシアナトエチルメタクリレート、２－イソシアナトエチルアクリレート、１，１－ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等が挙げられるが、２－イソシアナトエチルメタクリレートが、架橋性および保存安定性に優れ好ましい。反応条件は公知の条件を用いることができる。

[0091] （c）色素多量体が有するエポキシ化合物と不飽和結合含有カルボン酸化合物とを反応させる方法における不飽和結合含有カルボン酸化合物として、

公知の（メタ）アクリロイルオキシ基を有するカルボン酸化合物であれば特に制限なく使用できるが、メタクリル酸およびアクリル酸が好ましく、特にメタクリル酸が架橋性および保存安定性に優れ好ましい。反応条件は公知の条件を用いることができる。

[0092] （２）色素モノマーと重合性基含有化合物を共重合して導入する方法：

（２）色素単量体と重合性基含有化合物を共重合して導入する方法としては、特に制限なく公知の方法を用いることができるが、（ｄ）ラジカル重合可能な色素単量体とラジカル重合可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法、（ｅ）重付加可能な色素単量体と重付加可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法が好ましい。

[0093] （ｄ）ラジカル重合可能な色素単量体とラジカル重合可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法におけるラジカル重合可能な重合性基含有化合物として、特にアリル基含有化合物（例えば、（メタ）アクリル酸アリル等）、エポキシ基含有化合物（例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等）、オキセタン基含有化合物（例えば、３－メチルー３－オキセタニルメチル（メタ）アクリレート等）、メチロール基含有化合物（例えば、Ｎ－（ヒドロキシメチル）アクリルアミド等）が挙げられ、特にエポキシ化合物、オキセタン化合物が好ましい。反応条件は公知の条件を用いることができる。

[0094] （ｅ）重付加可能な色素単量体と重付加可能な重合性基含有化合物とを共重合する方法における重付加可能な重合性基含有化合物として、不飽和結合含有ジオール化合物（例えば、２，３－ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等）が挙げられる。反応条件は公知の条件を用いることができる。

[0095] 重合性基の導入方法として、色素多量体が有するカルボン酸と不飽和結合含有エポキシ化合物を反応させる方法が特に好ましい。

[0096] 色素多量体が有する重合性基量は、色素多量体（Ａ）１ｇに対し０．１～２．０ｍｍｏｌであることが好ましく、０．２～１．５ｍｍｏｌであることがさらに好ましく、０．３～１．０ｍｍｏｌであることが特に好ましい。

また、色素多量体が重合性基を含有する繰返し単位の割合は、全繰返し単位 100 モルに対し、例えば、5～50 モルが好ましく、10～20 モルがより好ましい。

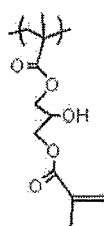
[0097] 重合性基の導入方法として、色素多量体が有するカルボン酸と不飽和結合含有エポキシ化合物を反応させる方法が特に好ましい。

[0098] 重合性基を有する繰返し単位としては、以下のような具体例が挙げられる。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

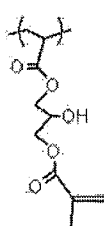
[0099]

[化23]

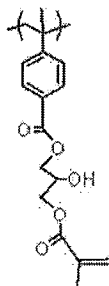
(G-1)



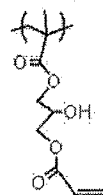
(G-2)



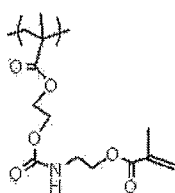
(G-3)



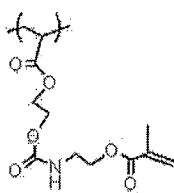
(G-4)



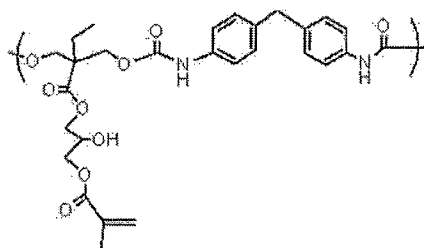
(G-5)



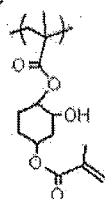
(G-6)



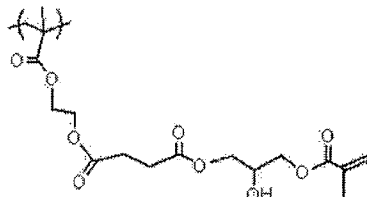
(G-7)



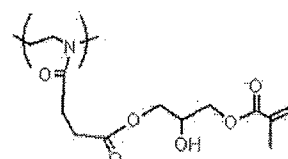
(G-8)



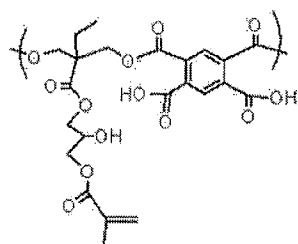
(G-9)



(G-10)

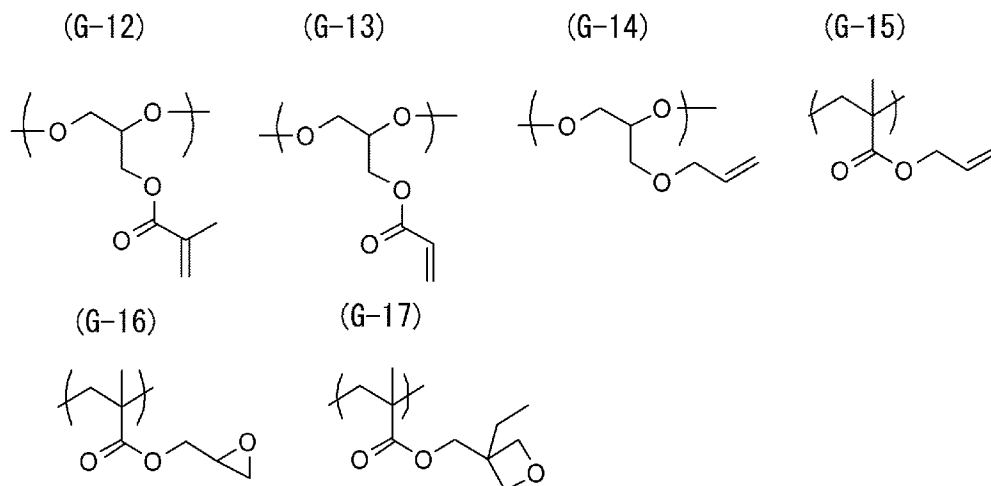


(G-11)



[0100]

[化24]



[0101] 上記した具体例のうち、基板密着性および表面粗度の観点より、エチレン性不飽和結合を有する色素単量体が好ましく、中でもメタクリロイル基、アクリロイル基、スチリル基、またはビニルオキシ基が好ましく、メタクリロイル基、アクリロイル基がより好ましく、メタクリロイル基がさらに好ましい。

[0102] <<<色素多量体（A）が有する酸基およびアルカリ可溶性基>>>>

色素多量体が有していてもよい酸基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基が例示される。また、アルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、カルボン酸基が例示される。

本発明では、好ましくは、酸基および／またはアルカリ可溶性基は、酸基および／またはアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位として、色素多量体中に含まれることが好ましい。

酸基を有する繰り返し単位の酸価としては、 $15 \text{ mg KOH/g} \sim 110 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $20 \text{ mg KOH/g} \sim 90 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $30 \text{ mg KOH/g} \sim 60 \text{ mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。

色素多量体の酸価は、例えば、色素多量体中における酸基の平均含有量から算出することができる。また、色素多量体を構成する酸基を含有するモノ

マー単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

[0103] 色素多量体へのアルカリ可溶性基の導入方法としては、色素単量体にあらかじめアルカリ可溶性基を導入しておく方法およびアルカリ可溶性基を有する色素単量体以外のモノマー（（メタ）アクリル酸、アクリル酸のカプロラクトン変性物、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの無水こはく酸変性物、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの無水フタル酸変性物、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチルの 1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物変性物、スチレンカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、ノルボルネンカルボン酸等のカルボン酸含有モノマー、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、ビニルホスホン酸等のリン酸含有モノマー、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸等のスルホン酸含有モノマー）を共重合する方法が挙げられるが、双方の方法を用いることがさらに好ましい。

[0104] 色素多量体が有するアルカリ可溶性基量は、色素多量体 1 g に対し 0.3 mmol ~ 2.0 mmol であることが好ましく、0.4 mmol ~ 1.5 mmol であることがさらに好ましく、0.5 mmol ~ 1.0 mmol であることが特に好ましい。

また、色素多量体が色素単量体を含む繰り返し単位と酸基を有する繰り返し単位を含有する場合、酸基を有する繰り返し単位を含有する繰り返し単位の割合は、色素単量体を含む繰り返し単位 100 モルに対し、例えば、5 ~ 70 モルが好ましく、10 ~ 50 モルがより好ましい。

[0105] 色素多量体が有するその他の官能基として、ラクトン、酸無水物、アミド、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ 、シアノ基等の現像促進基、長鎖および環状アルキル基、アラルキル基、アリール基、ポリアルキレンオキシド基、ヒドロキシル基、マレイミド基、アミノ基等の親疏水性調整基等が挙げられ、適宜導入することができる。

導入方法として、色素単量体にあらかじめ導入しておく方法、および上記

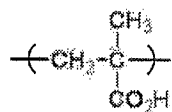
官能基を有するモノマーを共重合する方法が挙げられる。

[0106] 色素多量体が有するその他の官能基を有する繰り返し単位の実例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

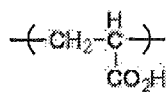
[0107]

[化25]

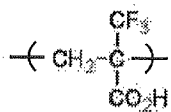
(H-1)



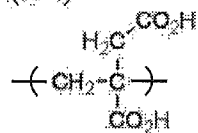
(H-2)



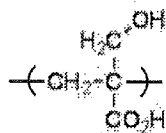
(H-3)



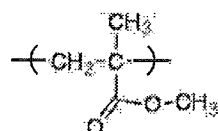
(H-4)



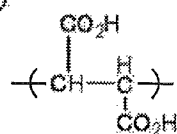
(H-5)



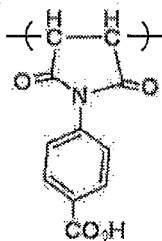
(H-6)



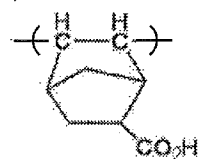
(H-7)



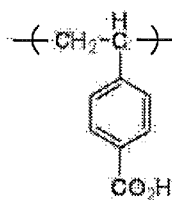
(H-8)



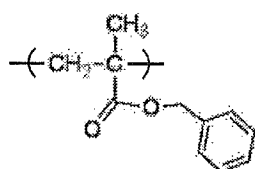
(H-9)



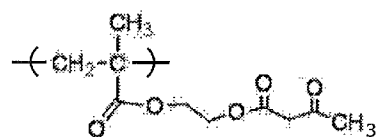
(H-10)



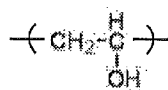
(H-11)



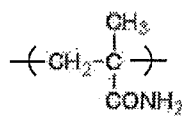
(H-12)



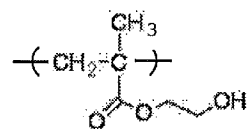
(H-13)



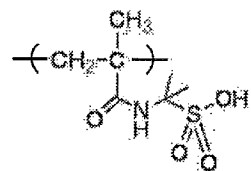
(H-14)



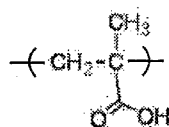
(H-15)



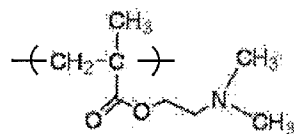
(H-16)



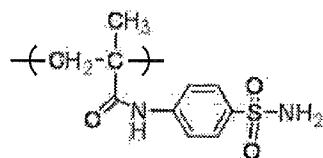
(H-17)



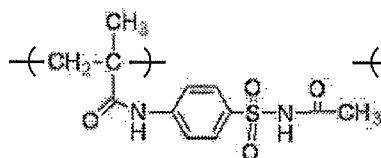
(H-18)



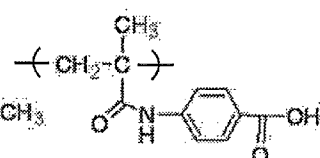
(H-19)



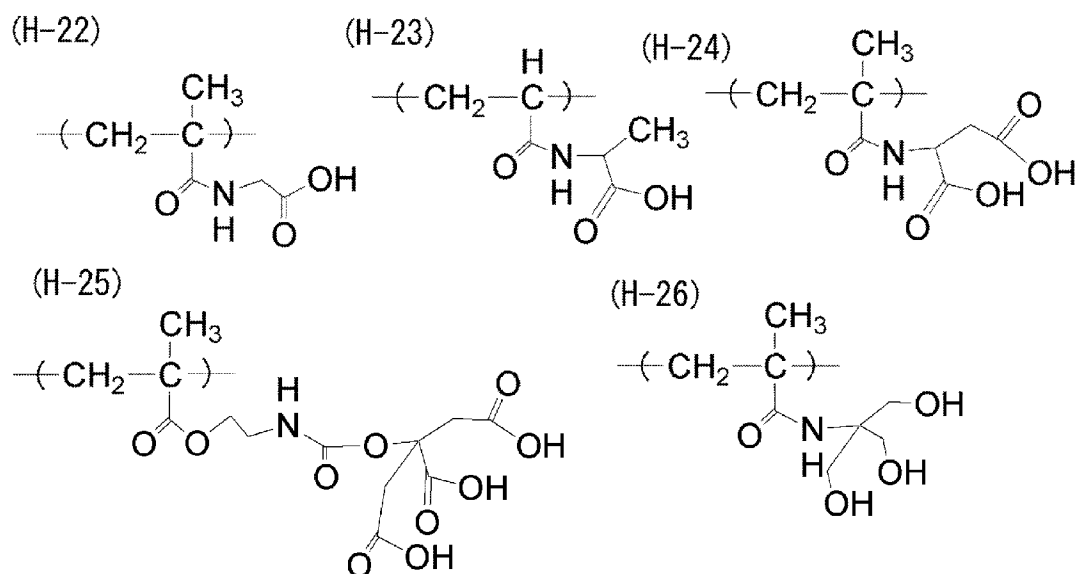
(H-20)



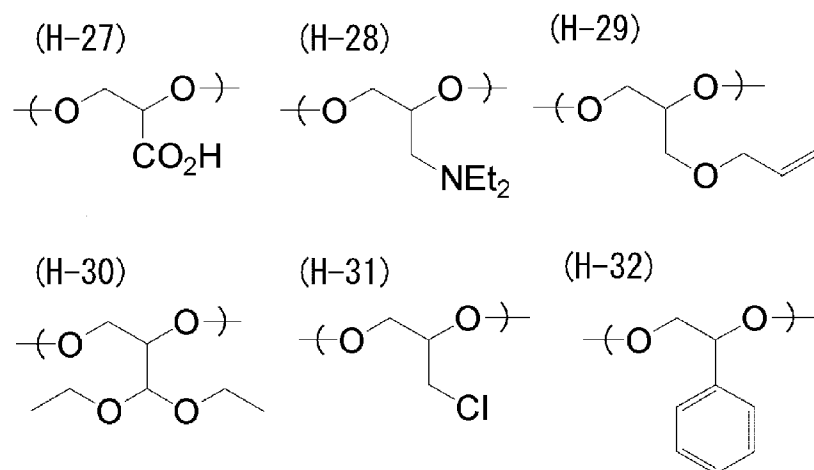
(H-21)



[0108] [化26]

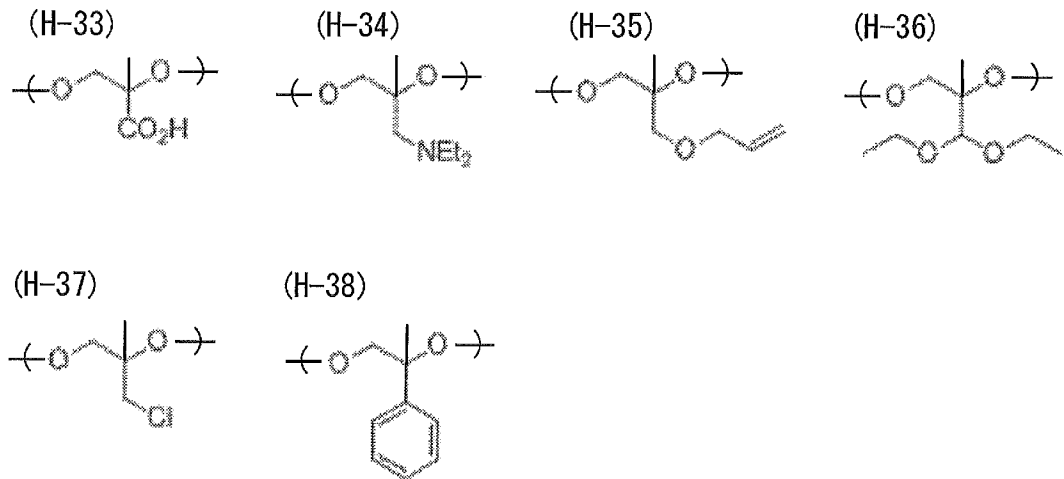


[0109] [化27]

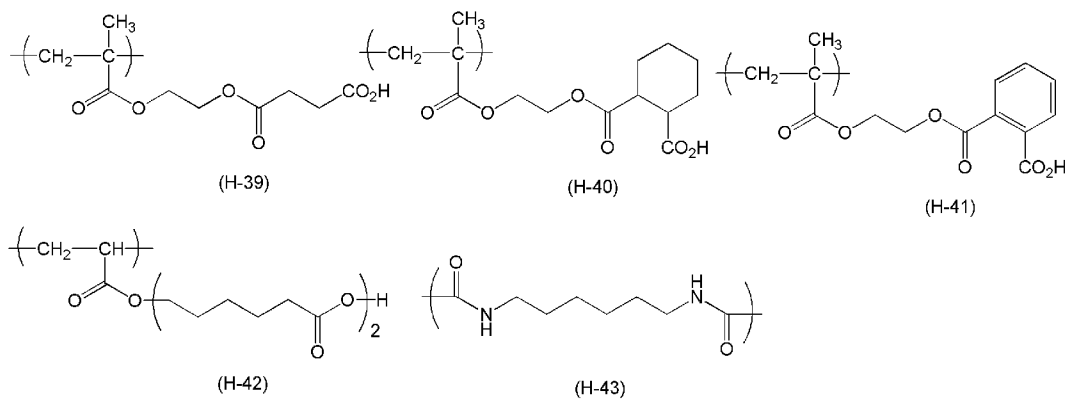


[0110]

[化28]



[化29]



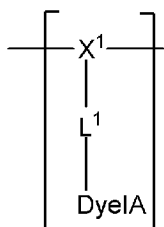
[0111] <<< (A 2) の形態 >>>

色素多量体の (A 2) の形態は、色素構造を有する繰り返し単位を含み、かつ、色素構造がアニオン部位を有する色素多量体である。

例えば、色素多量体は、一般式 (a 2) で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0112] 一般式 (a 2)

[化30]



(一般式 (a 2) 中、 X^1 は主鎖を形成する基を表し、 L^1 は単結合または2価の連結基を表す。 $Dye\ I\ A$ はカチオン部位およびアニオン部位を有する色素構造を表す。)

一般式 (a 2) 中、 X^1 および L^1 は上述した一般式 (a 1 - 1) と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (a 2) 中、 $Dye\ I\ A$ は、上述した一般式 (a 1 - 1) 中の $Dye\ I$ が、さらにアニオン部位を有するものである。アニオン部位としては、 $-SO_3^-$ 、 $-CO_2^{2-}$ 等が挙げられる。

[0113] 色素多量体の (A 2) の形態の具体例としては、特開 2012-032754 号公報の段落 0069 に記載の A-1、A-3~A-6 を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0114] <<< (A 3) の形態 >>>

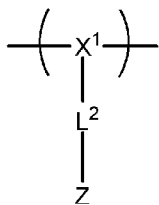
色素多量体の (A 3) の形態は、色素構造を有するモノマーと、対アニオン部位を有する繰り返し単位を含む色素多量体である。

色素構造を有するモノマーは、上述した一般式 (J) で表されるキサントン化合物に由来する部分構造を含むモノマーと同義である。

対アニオン部位を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (a 3) で表される繰り返し単位を含むことが好ましい。

一般式 (a 3)

[化31]



(一般式 (a 3) 中、 X^1 は主鎖を形成する基を表し、 L^2 は単結合または2価の連結基を表し、 Z は対アニオン部位を有する構造を表す。)

[0115] 一般式 (a 3) 中、 X^1 は上述した一般式 (a 1 - 1) と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (a 3) 中、 L^2 が2価の連結基を表す場合、炭素数1～20（好ましくは1～10）のアルキレン基、炭素数6～20（好ましくは6～10）のアリーレン基、炭素数4～20（好ましくは5～10）のヘテロ環基、炭素数1～20（好ましくは1～10）のアルキルスルホニル基、炭素数6～20好ましくは6～10）のアリールスルホニル基、炭素数1～20（好ましくは1～10）のアルキルカルボニル基）、炭素数6～20（好ましくは6～11）のアリールカルボニル基、炭素数1～20（好ましくは1～10）のアルキルアミノ基、炭素数6～20（好ましくは6～10）のアリールアミノ基、炭素数1～20（好ましくは1～10）のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～20（好ましくは6～11）のアリールカルボニルオキシ基などが挙げられる。これら2価の連結基は、電子吸引性基で置換されていることが好ましく、電子吸引性基としては、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン化アルキル基（例えばトリフルオロメチル基）、ハロゲン化アリール基が挙げられる。

L^2 は、後述する、一般式 (1) 中のZが、上記一般式 (2-1) で表される低求核性アニオン構造の場合、炭素数1～10のフッ素原子で置換されたアルキレン基（フッ素化アルキレン基）であることが好ましい。

[0116] 一般式 (a 3) 中、Zは、一般式 (2-1) で表される基、フッ素化アルキルスルホンイミド基またはフッ素化アルキルスルホンメチド基、一般式 (2-3) で表される基を表すことが好ましい。

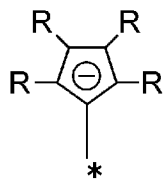
一般式 (2-1)



（一般式 (2-1) 中、*は、一般式 (a 3) 中の L^2 との結合部位を表し、 Y^1 はフッ素化アルキレン基を表し、 A^1 は SO_3^- を表す。）

一般式 (2-3)

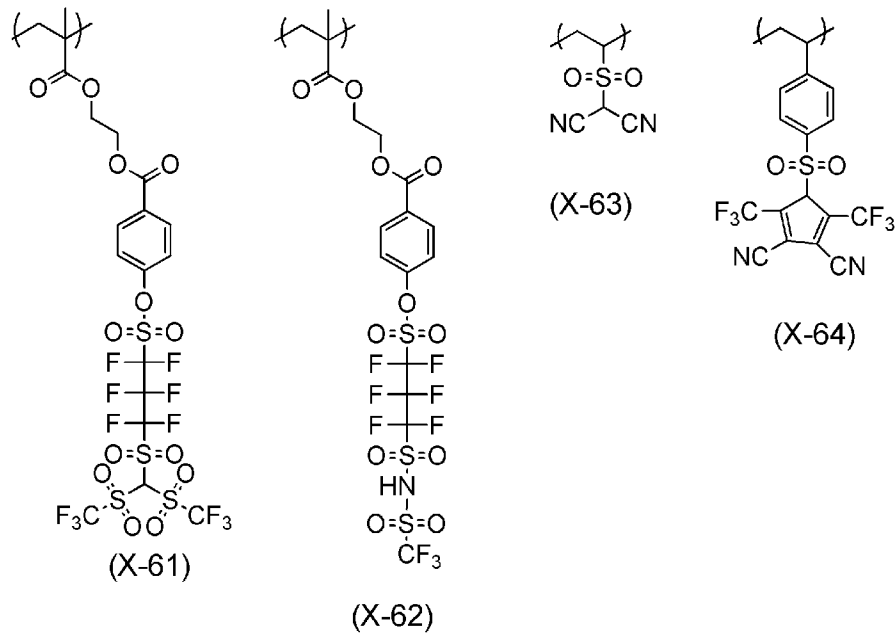
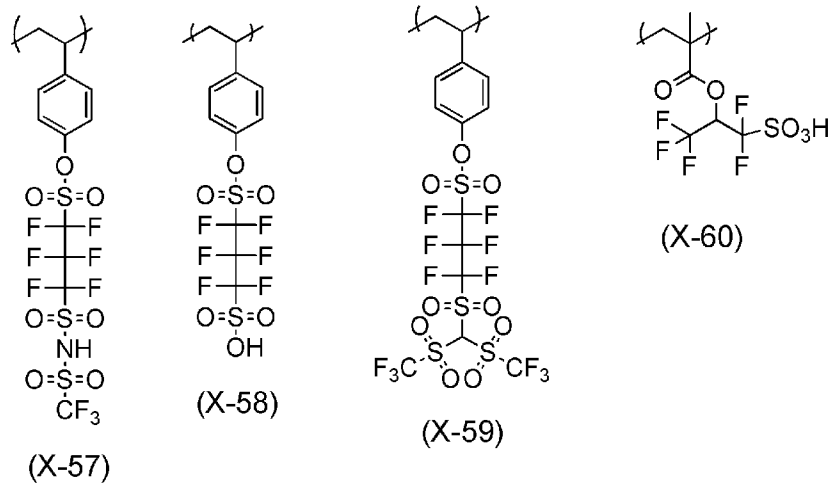
[化32]



(一般式(2-3)中、*は、一般式(a3)中の L^2 との結合部位を表し、Rは、それぞれシアノ基、またはフッ素化アルキル基を表し、シアノ基が好ましい。)

[0117] 以下、本発明で用いられる一般式(a3)で表される繰り返し単位の実例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。なお、具体例は、アニオン部位が解離していない状態を示しているが、アニオン部位が解離している状態も本発明の範囲内であることは言うまでもない。

[化33]



[0118] <<< (A4) の形態 >>>

色素多量体の (A4) の形態は、さらに、他のカチオンおよびアニオン部位を有する色素多量体である。例えば、色素構造を有するモノマーと、カチオン部位を有する繰り返し単位を有し、色素構造を有するモノマーが、対応するアニオン部位を含む色素多量体である。

カチオン部位を有する繰り返し単位としては、特開 2011-24275 2 号公報の段落 0018~0061 の記載を参酌でき、この内容は本明細書

に組み込まれる。

色素構造を有するモノマーが、対応するアニオン部位を含むものとしては、C. 1. アシッドレッド289が例示される。

色素多量体の(A4)の具体例としては、特開2011-242752号公報の段落0165の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0119] 色素多量体は、最大吸収波長が420～700nmであることが好ましく、450～650nmであることがより好ましい。

色素多量体の酸価は、5～100mg KOH/gであることが好ましく、15～60mg KOH/gであることがより好ましい。

本発明では、色素に由来する構造を含む繰り返し単位が合計繰り返し単位を100モル%としたとき、色素多量体中、10～100モル%であることが好ましく、50～100モル%であることがさらに好ましく、60～100モル%であることが特に好ましい。

色素多量体の重量平均分子量は、2,000～20,000であることが好ましく、3,000～15,000であることがさらに好ましく、4,000～10,000であることが特に好ましい。

重量平均分子量および数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めることができる。

また、色素多量体の重量平均分子量(Mw)と、数平均分子量(Mn)との比[(Mw)/(Mn)]は1.0～3.0であることが好ましく、1.6～2.5であることがさらに好ましく、1.6～2.0であることが特に好ましい。

[0120] 色素多量体のガラス転移温度(Tg)は、50℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましい。また、熱重量分析(TGA測定)による5%重量減少温度が、120℃以上であることが好ましく、150℃以上であることがより好ましく、200℃以上であることがさらに好ましい。

[0121] また、色素多量体の単位重量あたりの吸光係数（以後 ϵ' と記す。 $\epsilon' = \epsilon / \text{平均分子量}$ 、単位： $\text{L} / \text{g} \cdot \text{cm}$ ）が、30以上であることが好ましく、60以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましい。この範囲にあることで、本発明の着色組成物を適用してカラーフィルタを作製する場合において、色再現性のよいカラーフィルタを作製することができる。

[0122] 色素多量体のモル吸光係数は、着色力の観点から、できるだけ高いほうが好ましい。

[0123] 色素多量体の還元粘度は、色移りの観点から、4.0～10.0であることが好ましく、5.0～9.0であることがより好ましく、6.0～7.0であることがさらに好ましい。還元粘度は、例えばウベローデ型粘度計を用いて測定することができる。

[0124] 色素多量体は、以下の溶剤に溶解する化合物であることが好ましい。

溶剤としては、エステル類（例えば、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、乳酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等）、エーテル類（例えば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、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等）、ケトン類（メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等）、芳香族炭化水素類（例えば、トルエン、キシレン等）が挙げられ、これら溶剤に対し、1質量%以上50質量%以下溶解することが好ましく、より好ましくは5質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。この領域にあることで、本発明の着色組成物をカラーフィルタ等の作製に適用する際に、好適な塗布面状や、他色塗布後の溶出による濃度低下を低減させることができるようになる。

[0125] 本発明の着色組成物は、色素多量体を1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。2種以上用いる場合、その合計量が後述する含有量に相当することが好ましい。

[0126] 本発明の着色組成物中における色素多量体（A）の含有量は、後述する顔料との含有比率を考慮した上で設定することが好ましい。

顔料に対する色素多量体の質量比（色素多量体（A）／顔料）としては、0.1～5が好ましく、0.2～2がよりに好ましく、0.3～1がさらに好ましい。

[0127] 本発明の着色組成物は、上述した色素多量体以外の公知の染料を含んでもよい。

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、特開2010-250291号公報、特開2011-95732号公報、特開2012-13945号公報、特開2012-46708号公報、特開2012-46712号公報、特開2012-181502号公報、特開2012-208494号公報、特開2013-28764号公報、特開2013-29760号公報を参酌することができ、これらの内容は、本願明細書に組み込まれる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、ピロメテン系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、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。

[0128] <<（B）溶剤>>

本発明の着色組成物は、溶剤を含有する。

溶剤は、各成分の溶解性や着色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。

[0129] 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、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、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、シクロペンタノン等、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。

これらの中でも、分子量が90～135の範囲、もしくは沸点が120～160℃の範囲にある溶媒が塗布後の乾燥の観点で好ましい。これらに該当するものとして、酢酸-n-ブチル、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メチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノンが挙げられる。

[0130] これらの有機溶剤は、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、シクロペンタノン、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、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

[0131] これらの有機溶剤は、上記観点に加えて、キサンテン染料の溶解性に優れる溶剤、例えばシクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、を溶剤中に10%以上含有することで、引き置き安定性をより向上させることができる。具体例として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを主溶剤として、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルから選択される1種以上の溶剤を10%以上含有することで、塗布性と引き置き安定性の向上を両立できる。

[0132] 溶剤の着色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5～90質量%になる量とすることが好ましく、5～60質量%がさらに好ましく、10～50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。

[0133] <硬化性化合物>

本発明の着色組成物は、硬化性化合物を含有することが好ましい。

硬化性化合物としては、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、多官能の重合性化合物が好ましく、4官能以上の多官能重合性化合物がより好ましく、5官能以上がさらに好ましく、6官能以上が特に好ましい。

特に、多官能モノマー（好ましくは4官能以上、より好ましくは6官能以上）であり、アルキレンオキサイド変性したものが好ましい。

[0134] このような化合物群は本発明の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。

[0135] 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。

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。

[0136] また、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（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号公報、特公昭50-603

4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。

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。

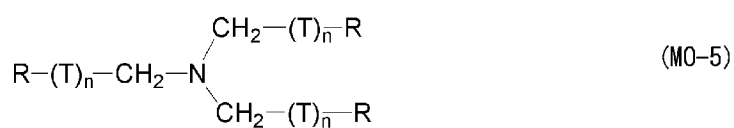
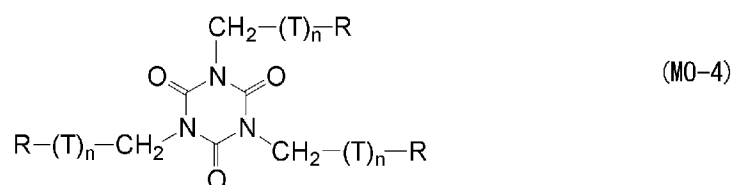
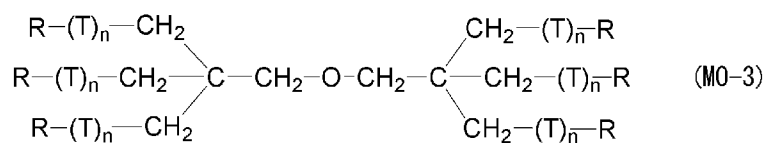
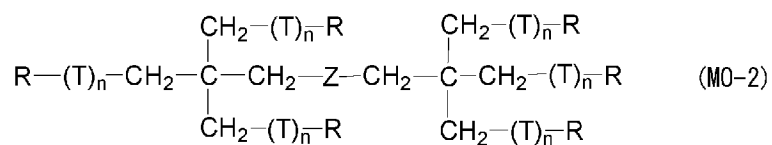
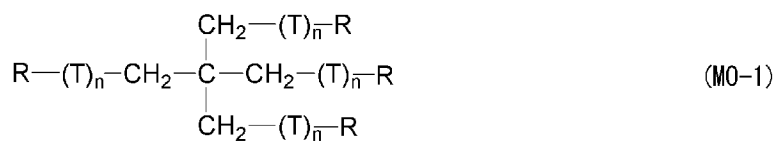
また、その他の好ましい重合性化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号明細書等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和基を2官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

[0137] 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。

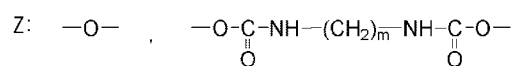
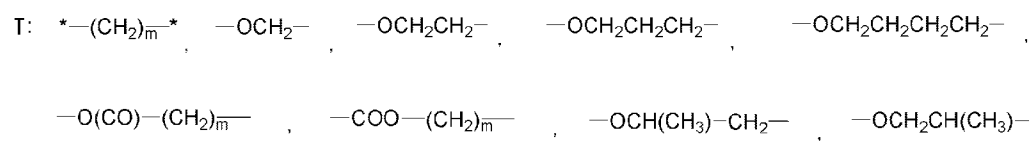
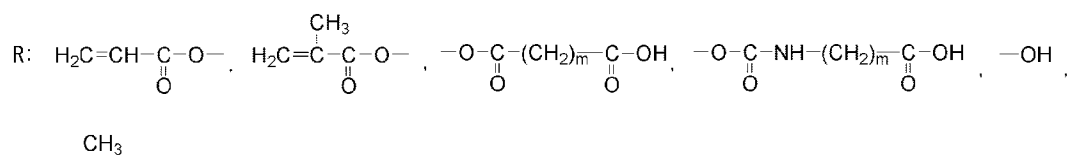
[0138] 上記のほか、下記一般式（MO-1）～（MO-5）で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

[0139]

[化34]



[0140] [化35]



[0141] 上記一般式において、 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。

上記一般式(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。

上記一般式(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。

[0142] 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上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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 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。

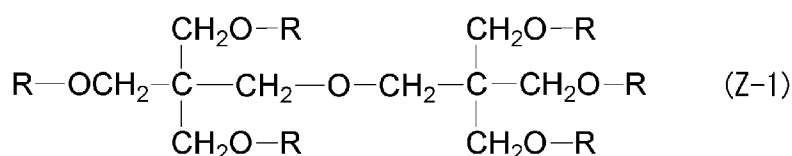
酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、 $0.1 \text{ mg KOH/g} \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ であり、特に好ましくは $5 \text{ mg KOH/g} \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ である。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ま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

[0147] 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。

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

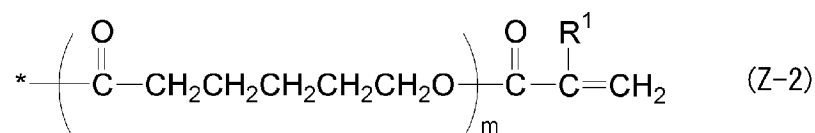
トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラク톤をエステル化することにより得られる、ε-カプロラク톤変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記一般式(Z-1)で表されるカプロラク톤構造を有する多官能性単量体が好ましい。

[0148] [化36]



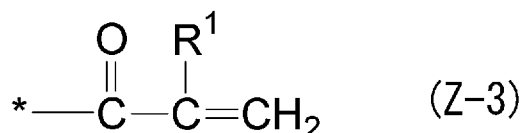
[0149] 一般式(Z-1)中、6個のRは全てが下記一般式(Z-2)で表される基であるか、または6個のRのうち1～5個が下記一般式(Z-2)で表される基であり、残余が下記一般式(Z-3)で表される基である。

[0150] [化37]



[0151] 一般式(Z-2)中、R¹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。

[0152] [化38]



[0153] 一般式(Z-3)中、R¹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。)

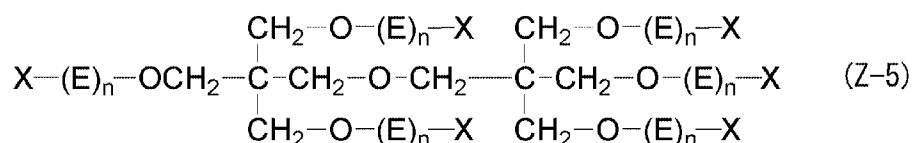
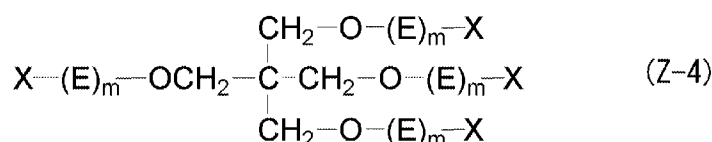
[0154] このようなカプロラク톤構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20(上記式(1)～(3)においてm=1、式(2)で表され

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。

[0155] 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。

[0156] [化39]



[0157] 上記一般式(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、またはカルボキシ基を表す。

上記一般式(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つはカルボキシ基である。

上記一般式(ii)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つはカルボキシル基である。

[0158] 上記一般式(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。

上記一般式(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。

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。

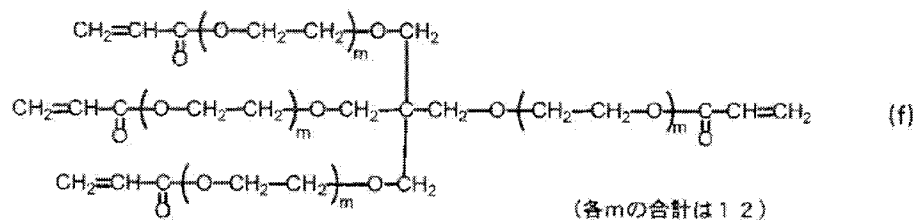
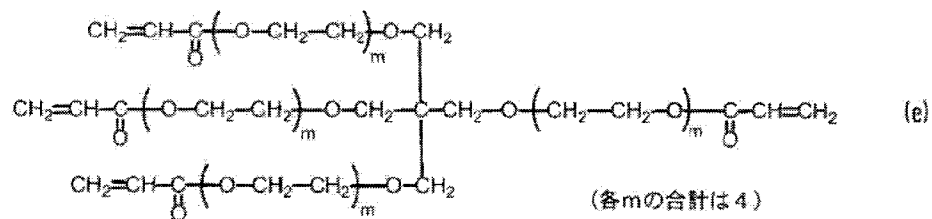
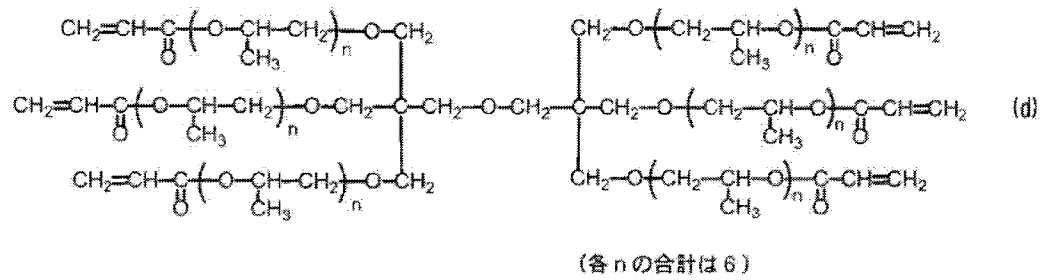
[0159] 上記一般式(Z-4)または一般式(Z-5)で表される化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。特に、一般式(ii)において、6個の X 全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

[0160] 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。

[0161] 上記一般式(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(i)または(ii)で表される化合物を合成することができる。

[0162] 上記一般式(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

[化41]



[0165] 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。

[0166] 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。

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。

[0167] 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、DI

C (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。

[0168] 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、着色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、着色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、着色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。

また、着色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。

[0169] 本発明の組成物中における硬化性化合物の含有量は、組成物中の全固形分に対して０．１～９０質量％が好ましく、１．０～６０質量％がさらに好ましく、２．０～４０質量％が特に好ましい。

本発明の組成物は、硬化性化合物を、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。

[0170] <顔料>

本発明の着色組成物は、さらに、（Ｃ）顔料を含有することが好ましい。

本発明で使用する顔料としては、従来公知の種々の無機顔料または有機顔料を用いることができ、有機顔料を用いることが好ましい。上記顔料としては、高透過率であることが好ましい。

[0171] 無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができ、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、上記金属の複合酸化物、カーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料を挙げることができる。

[0172] 有機顔料としては、例えば、

Ｃ．１．ピグメントイエロー１１，２４，３１，５３，８３，９３，９９，１０８，１０９，１１０，１３８，１３９，１４７，１５０，１５１，１５４，１５５，１６７，１８０，１８５，１９９，；

Ｃ．１．ピグメントオレンジ３６，３８，４３，７１；

Ｃ．１．ピグメントレッド８１，１０５，１２２，１４９，１５０，１５５，１７１，１７５，１７６，１７７，２０９，２２０，２２４，２４２，２５４，２５５，２６４，２７０；

C. I. ピグメントバイオレット 19, 23, 32, 39 ;

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

C. I. ピグメントグリーン 7, 36, 37, 58 ;

C. I. ピグメントブラウン 25, 28 ;

C. I. ピグメントブラック 1 ;

等を挙げることができる。

[0173] 本発明において好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されるものではない。

[0174] C. I. ピグメントイエロー 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185,

C. I. ピグメントオレンジ 36, 71,

C. I. ピグメントレッド 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255, 264,

C. I. ピグメントバイオレット 19, 23, 32,

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

C. I. ピグメントグリーン 7, 36, 37, 58 ;

C. I. ピグメントブラック 1

[0175] これら有機顔料は、単独もしくは、分光の調整や色純度を上げるために種々組合せて用いることができる。上記組合せの具体例を以下に示す。例えば、赤の顔料として、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独またはそれらの少なくとも一種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料またはペリレン系赤色顔料と、の混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド 177 が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド 155、C. I. ピグメントレッド 224 が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメン

トレッド 254 が挙げられ、色分解性の点で C. I. ピグメントイエロー 139 との混合が好ましい。また、赤色顔料と黄色顔料との質量比は、100 : 5 ~ 100 : 50 が好ましい。100 : 4 以下では 400 nm から 500 nm の光透過率を抑えることが困難であり、また 100 : 51 以上では主波長が短波長寄りになり、色分解能を上げることができない場合がある。特に、上記質量比としては、100 : 10 ~ 100 : 30 の範囲が最適である。尚、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、求める分光に併せて調整することができる。

[0176] また、緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、または、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料若しくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C. I. ピグメントグリーン 7、36、37 と C. I. ピグメントイエロー 83、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 139、C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントイエロー 180 または C. I. ピグメントイエロー 185 との混合が好ましい。緑顔料と黄色顔料との質量比は、100 : 5 ~ 100 : 150 が好ましい。上記質量比としては 100 : 30 ~ 100 : 120 の範囲が特に好ましい。

[0177] 青の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、若しくはこれとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。例えば C. I. ピグメントブルー 15 : 6 と C. I. ピグメントバイオレット 23 との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料との質量比は、100 : 0 ~ 100 : 100 が好ましく、より好ましくは 100 : 10 以下である。

[0178] また、ブラックマトリックス用の顔料としては、カーボン、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン単独または混合が用いられ、カーボンとチタンブラックとの組合せが好ましい。また、カーボンとチタンブラックとの質量比は、100 : 0 ~ 100 : 60 の範囲が好ましい。

[0179] 本発明の着色組成物は、黒以外の顔料を配合することが好ましく、青色の

顔料に適している。

- [0180] 顔料の一次粒子サイズは、カラーフィルタ用として用いる場合には、色ムラやコントラストの観点から、100 nm以下であることが好ましく、また、分散安定性の観点から5 nm以上であることが好ましい。顔料の一次粒子サイズとしてより好ましくは、5～75 nmであり、さらに好ましくは5～55 nmであり、特に好ましくは5～35 nmである。

顔料の一次粒子サイズは、電子顕微鏡等の公知の方法で測定することができる。

- [0181] 中でも、顔料としては、アントラキノン顔料、ジケトピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料、キノフタロン顔料、イソインドリン顔料、アゾメチン顔料、およびジオキサジン顔料から選ばれる顔料であることが好ましい。特に、C. I. ピグメントレッド177（アントラキノン顔料）、C. I. ピグメントレッド254（ジケトピロロピロール顔料）、C. I. ピグメントグリーン7、36、58、C. I. ピグメントブルー15：6（フタロシアニン顔料）、C. I. ピグメントイエロー138（キノフタロン顔料）、C. I. ピグメントイエロー139、185（イソインドリン顔料）、C. I. ピグメントイエロー150（アゾメチン顔料）、C. I. ピグメントバイオレット23（ジオキサジン顔料）が特に好ましい。

特に、顔料としてはフタロシアニン顔料が好ましい。

- [0182] 顔料としてフタロシアニン顔料を用いる場合、フタロシアニン顔料と上述した色素多量体との質量比は、90：10～30：70が好ましく、65：35～55：45がより好ましい。

顔料の含有量は、着色組成物に含有される溶剤を除いた全成分に対して、10～70質量%が好ましく、より好ましくは20～60質量%であり、さらに好ましくは25～50質量%である。

顔料としてフタロシアニン顔料を用いる場合の含有量は、着色組成物に含有される溶剤を除いた全成分に対して、25～60質量%が好ましく、より好ましくは30～50質量%であり、さらに好ましくは35～45質量%で

ある。

本発明の組成物は、顔料を、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。

[0183] <光重合開始剤>

本発明の着色組成物は、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。

光重合開始剤としては、上記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。

また、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。

[0184] 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、ヘキサアリアルビイミダゾール、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。

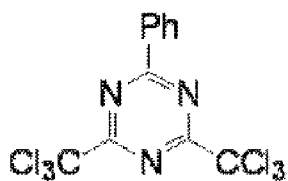
[0185] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン

化合物およびその誘導体、シクロペンタジエンーベンゼンー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。

[0186] さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -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、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリ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。

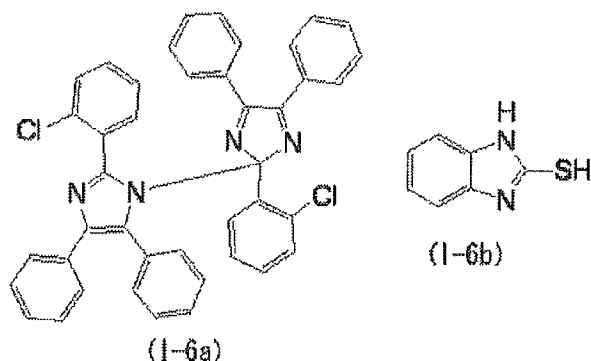
具体的には、トリハロメチルトリアジン化合物としては、以下の化合物が例示される。なお、Phはフェニル基である。

[化42]



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。

[化43]



[0187] 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。

特に、本発明の着色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。

[0188] 上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、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924（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. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29、1527（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。

[0189] 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。

[0190] 上記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 0077 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。

[0191] 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。

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、365 nm または 405 nm 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。

[0192] 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。

[0193] 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-ベンゾイロキシミノブタン-2-オン、3-アセトキシミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシミノブタン-2-オン、2-アセトキシミノペンタン-3-オン、2-アセトキシミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシミノ-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ミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

[0194] 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. 156-162、Journal of Photopolym er 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。

[0195] 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、色素部位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、405nm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。

[0196] 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

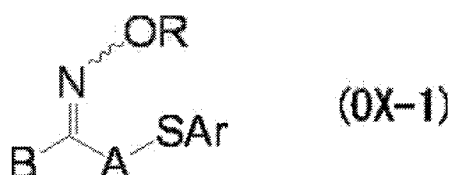
適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開 2010-32985 号公報、特開 2010-185072 号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

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。

[0197] 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。

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。

[0198] [化44]



[0199] 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、Ar 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。

上記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。

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。

[0200] 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、特開2009-191061号公報の段落0025を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0201] 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、特開2009-191061号公報の段落0026を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0202] 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、特開2009-191061号公報の段落0033を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0203] 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、特開2009-191061号公報の段落0034を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0204] アリールオキシカルボニル基として具体的には、炭素数6～30のアリールオキシカルボニル基が好ましく、特開2009-191061号公報の段落0035を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0205] 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。

具体的には、特開2009-191061号公報の段落0037を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0206] アルキルチオカルボニル基として具体的には、炭素数1～20のアルキルチオカルボニル基が好ましく、特開2009-191061号公報の段落0038を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0207] アリールチオカルボニル基として具体的には、炭素数6～30のアリールチオカルボニル基が好ましく、特開2009-191061号公報の段落0039を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0208] 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。

[0209] なかでも、特に好ましくは特開2009-191061号公報の段落0044を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0210] 上記式 (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。

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。

[0211] 上記式 (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。

[0212] 式 (OX-1) においては、上記式 (OX-1) 中のArとそれに隣接するSとで形成される「SAr」の好ましい構造としては、特開2009-191061号公報の段落0049の記載を参酌でき、この内容は本明細書に

組み込まれる。

[0213] オキシム化合物は、特開2009-191061号公報の段落0050～0106の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0214] 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。

[0215] 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。

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、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0216] 本発明の着色組成物に光重合開始剤が含まれる場合、光重合開始剤の含有量は、着色組成物の全固形分に対し0.1～50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5～30質量%、さらに好ましくは1～20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。

[0217] <顔料分散剤>

本発明の着色組成物が顔料を有する場合は、顔料分散剤を、所望により併用することができる。

本発明に用いる顔料分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（

メタ) アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物]、および、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン等の界面活性剤、および、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造からさらに直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

[0218] 顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子としては、例えば、特開平3-112992号公報、特表2003-533455号公報等に記載の末端にりん酸基を有する高分子、特開2002-273191号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平9-77994号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子などが挙げられる。また、特開2007-277514号公報に記載の高分子末端に2個以上の顔料表面へのアンカー部位(酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等)を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

[0219] 顔料表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子としては、例えば、ポリエステル系分散剤等が挙げられ、具体的には、特開昭54-37082号公報、特表平8-507960号公報、特開2009-258668号公報等に記載のポリ(低級アルキレンイミン)とポリエステルの反応生成物、特開平9-169821号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開平10-339949号公報、特開2004-37986号公報、国際公開パンフレットWO2010/110491等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開2003-238837号公報、特開2008-9426号公報、特開2008-81732号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開2010-106268号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。特に、特開2009-203462号公報に記載の塩基性基と酸性基を有する両性分散樹脂は、顔料分散物の分散性、分散安定性、および顔料分散物を用いた着色組成物が示す現像性の観点から

特に好ましい。

[0220] 顔料表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーAA-6（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、AS-6（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、AN-6S（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルの共重合体）、AB-6（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、ダイセル化学工業（株）製のプラセルFM5（メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン5モル当量付加品）、FA10L（アクリル酸2-ヒドロキシエチルの ϵ -カプロラクトン10モル当量付加品）、および特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性且つ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、顔料分散物の分散性、分散安定性、および顔料分散物を用いた着色組成物が示す現像性の観点から特に好ましく、さらに、特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが特に好ましい。

[0221] 顔料表面へのアンカー部位を有するブロック型高分子としては、特開2003-49110号公報、特開2009-52010号公報等に記載のブロック型高分子が好ましい。

[0222] 本発明に用いる顔料分散剤は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、楠木化成株式会社製「DA-7301」、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110、111（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA4330～4340（プロ

ック共重合体)、4400~4402(変性ポリアクリレート)、5010(ポリエステルアミド)、5765(高分子量ポリカルボン酸塩)、6220(脂肪酸ポリエステル)、6745(フタロシアニン誘導体)、6750(アゾ顔料誘導体)」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレントG-710(ウレタンオリゴマー)」、「ポリフロ-No. 50E、No. 300(アクリル系共重合体)」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150(脂肪族多価カルボン酸)、#7004(ポリエーテルエステル)、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N(ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物)、MS、C、SN-B(芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物)」、「ホモゲノールL-18(高分子ポリカルボン酸)」、「エマルゲン920、930、935、985(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル)」、「アセタミン86(ステアリルアミンアセテート)」、日本ルーブリゾール(株)製「ソルスパス5000(フタロシアニン誘導体)、22000(アゾ顔料誘導体)、13240(ポリエステルアミン)、3000、17000、27000(末端部に機能部を有する高分子)、24000、28000、32000、38500(グラフト型高分子)」、日光ケミカル者製「ニコールT106(ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-1EX(ポリオキシエチレンモノステアレート)」、川研ファインケミカル(株)製「ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業(株)製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商(株)製「W001:カチオン系界面活性剤」、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等のノニオン系界面活性剤、「W004、W005、W017」等のアニオン系界面活性剤、森下産

業（株）製「EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450」、サンノブコ（株）製「ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100」等の高分子分散剤、（株）ADEKA製「アデカプルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、および三洋化成（株）製「イオネット（商品名）S-20」等が挙げられる。

[0223] これらの顔料分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本発明においては、特に、顔料誘導体と高分子分散剤とを組み合わせ使用することが好ましい。また、顔料分散剤は、上記顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子と共に、アルカリ可溶性樹脂と併用して用いても良い。アルカリ可溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、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、が挙げられるが、特に（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。また、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共重合体、特開2004-300204号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平7-319161号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。具体的には、アルカリ可溶性樹脂：メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸／メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体が例示される。

[0224] 着色組成物において、顔料分散剤を含有する場合、顔料分散剤の総含有量としては、顔料100質量部に対して、1質量部～80質量部であることが好ましく、5質量部～70質量部がより好ましく、20質量部～40質量部であることがさらに好ましい。

本発明の組成物は、顔料分散剤を、それぞれ、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。

[0225] 具体的には、高分子分散剤を用いる場合であれば、その使用量としては、顔料100質量部に対して、質量換算で5質量部～100質量部の範囲が好ましく、10質量部～80質量部の範囲であることがより好ましい。

また、顔料誘導体を併用する場合、顔料誘導体の使用量としては、顔料100質量部に対し、質量換算で1質量部～30質量部の範囲にあることが好ましく、3質量部～20質量部の範囲にあることがより好ましく、5質量部～15質量部の範囲にあることが特に好ましい。

[0226] 着色組成物において、硬化感度、色濃度の観点から、着色剤および分散剤成分の含有量の総和が、着色組成物を構成する全固形分に対して50質量%以上90質量%以下であることが好ましく、55質量%以上85質量%以下であることがより好ましく、60質量%以上80質量%以下であることがさらに好ましい。

[0227] <アルカリ可溶性樹脂>

本発明の着色組成物は、さらに、アルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。

アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、特に定めるものではないが、 M_w が5000～100,000であることが好ましい。また、 M_n は1000～20,000であることが好ましい。

本発明で用いられる化合物の重量平均分子量は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。重量平均分子量及び数平均分子量は、例えば、HLC-8220（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM-H（東ソー（株）製、6.0mmID×15.0cmを、溶離液として10mmol/L リチウムブロミドNMP（N-メチルピロリジノン）溶液を用いることによって求めることができる。

[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 上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。

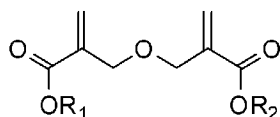
なお、重合後に酸基を付与しうるモノマーを単量体成分として酸基を導入する場合には、重合後に例えば後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

[0231] 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。

[0232] 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、 α -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。

[0233] アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式(ED)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。

[0234] [化45]



一般式 (E D)

[0235] 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。

[0236] これにより、本発明の着色組成物は、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。上記エーテルダイマーを示す上記一般式 (1) 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。

[0237] 上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(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、等が挙げられる。

〕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 (tert-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。上記一般式 (ED) 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。

[0238] また、本発明における着色組成物の架橋効率を向上させるために、重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂を使用することが好ましい。重合性基を有する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。

重合性基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（COOH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 CF200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 α 位または β 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。

[0239] 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

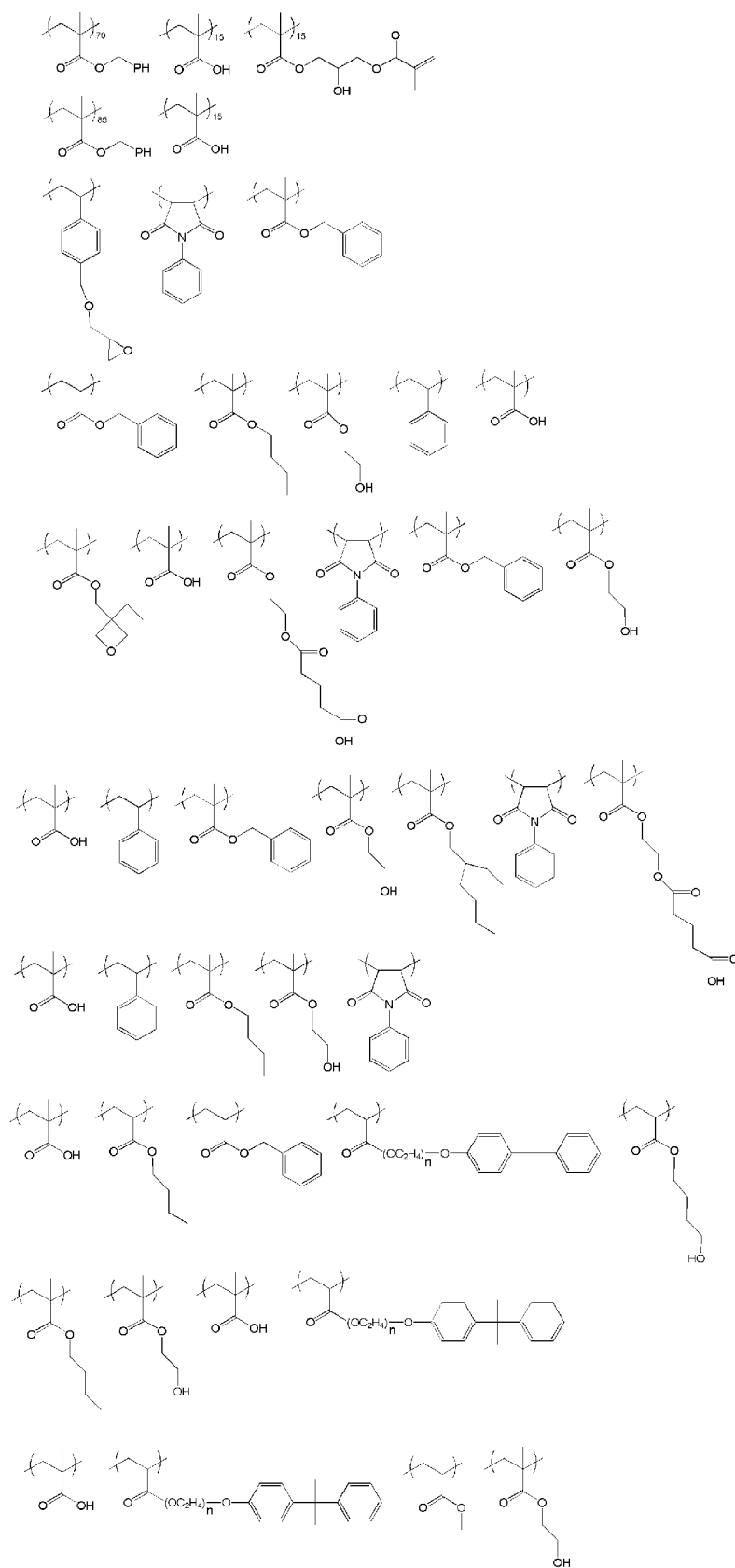
タ) アクリル酸／(メタ) アクリル酸－２－ヒドロキシエチル共重合体、特開平 7－1 4 0 6 5 4 号公報に記載の 2－ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2－ヒドロキシ－3－フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられ、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。

[0240] アルカリ可溶性樹脂としては、特開 2 0 1 2－2 0 8 4 9 4 号公報段落 0 5 5 8～0 5 7 1 (対応する米国特許出願公開第 2 0 1 2／0 2 3 5 0 9 9 号明細書の[0 6 8 5]～[0 7 0 0]) 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。

さらに、特開 2 0 1 2－3 2 7 6 7 号公報に記載の段落番号 0 0 2 9～0 0 6 3 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 2 0 1 2－2 0 8 4 7 4 号公報の段落番号 0 0 8 8～0 0 9 8 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 2 0 1 2－1 3 7 5 3 1 号公報の段落番号 0 0 2 2～0 0 3 2 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 2 0 1 3－0 2 4 9 3 4 号公報の段落番号 0 1 3 2～0 1 4 3 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 2 0 1 1－2 4 2 7 5 2 号公報の段落番号 0 0 9 2～0 0 9 8 および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2 0 1 2－0 3 2 7 7 0 号公報の段落番号 0 0 3 0～0 0 7 2 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。

[0241]

[化46]



[0242] 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 $50 \text{ mg KOH/g} \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $70 \text{ mg KOH/g} \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ であることが特に好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量 (Mw) 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、 $7,000 \sim 20,000$ が特に好ましい。

[0243] 着色組成物中にアルカリ可溶性樹脂を含有する場合、アルカリ可溶性樹脂の含有量としては、着色組成物の全固形分に対して、 $1 \text{ 質量}\% \sim 15 \text{ 質量}\%$ が好ましく、より好ましくは、 $2 \text{ 質量}\% \sim 12 \text{ 質量}\%$ であり、特に好ましくは、 $3 \text{ 質量}\% \sim 10 \text{ 質量}\%$ 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が、2種以上含むことが好ましく、少なくとも1種が重合性基を有することがより好ましい。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。

[0244] <他の成分>

本発明の着色組成物は、上述の各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに、界面活性剤、架橋剤、重合禁止剤、有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物などの他の成分を含んでいてもよい。

[0245] <<界面活性剤>>

本発明の着色組成物には、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。

[0246] 特に、本発明の着色組成物は、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。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する着色組成物を適用した塗布液を用い

て膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0247] 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、着色組成物中における溶解性も良好である。

[0248] 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。

[0249] 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）、ソルスパス

20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。

[0250] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：E F K A－745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローN o. 75、N o. 90、N o. 95（共栄社化学（株）製）、W 0 0 1（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0251] アニオン系界面活性剤として具体的には、W 0 0 4、W 0 0 5、W 0 1 7（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0252] 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。

本発明の着色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、着色組成物の全質量に対して、0.001質量%～2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.05質量%～1.0質量%である。

本発明の組成物は、界面活性剤を、1種類のみ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。

[0253] <<架橋剤>>

本発明の着色組成物に補足的に架橋剤を用い、着色組成物を硬化させる硬化膜の硬度をより高めることもできる。

架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行なえるものであれば、特に限

定はなく、例えば、（a）エポキシ樹脂、（b）メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、（c）メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

架橋剤の具体例などの詳細については、特開2004-295116号公報の段落0134～0147の記載を参照することができる。

本発明の着色組成物中に架橋剤を含有する場合、架橋剤の配合量は、特に定めるものではないが、組成物の全固形分の2～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。

本発明の組成物は、架橋剤を、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。

[0254] <<重合禁止剤>>

本発明の着色組成物においては、着色組成物の製造中または保存中において、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。

本発明の着色組成物中に重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の添加量は、全組成物の質量に対して、0.01～5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。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。

[0255] <<有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物>>

本発明の着色組成物は、分子量1000以下の有機カルボン酸、および／または有機カルボン酸無水物を含有していてもよい。

有機カルボン酸化合物としては、具体的には、脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸が挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、グリコール酸、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸、トリカルバリル酸、アコニット酸等のトリカルボン酸等が挙げられる。また、芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸等のフェニル基に直接カルボキシル基が結合したカルボン酸、およびフェニル基から炭素結合を介してカルボキシル基が結合したカルボン酸類が挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量50～500のもの、具体的には、例えば、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、イタコン酸が好ましい。

[0256] 有機カルボン酸無水物としては、例えば、脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸無水物が挙げられ、具体的には、例えば、無水酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、無水n-オクタデシルコハク酸、無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸無水物が挙げられる。芳香族カルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸等が挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量50～500のもの、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無

水シトラコン酸、無水イタコン酸が好ましい。

[0257] 本発明の着色組成物に有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物を含有する場合、有機カルボン酸および／または有機カルボン酸無水物の添加量は、通常、全固形分中0.01～10重量%、好ましくは0.03～5重量%、より好ましくは0.05～3重量%の範囲である。

本発明の組成物は、有機カルボン酸および／または有機カルボン酸無水物を、それぞれ、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。

これら分子量1000以下の有機カルボン酸、および／または有機カルボン酸無水物を添加することによって、高いパターン密着性を保ちながら、着色組成物の未溶解物の残存をより一層低減することが可能である。

[0258] 上記のほか、着色組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開2004-295116号公報の段落0155～0156に記載のものを挙げることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

本発明の着色組成物においては、特開2004-295116号公報の段落0078に記載の増感剤や光安定剤、同公報の段落0081に記載の熱重合防止剤を含有することができる。

本発明の組成物は、上記成分を、それぞれ、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。

[0259] <着色組成物の調製方法>

本発明の着色組成物は、前述の成分を混合することで調製される。

なお、着色組成物の調製に際しては、着色組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、

全成分を同時に溶剤に溶解・分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

上記のようにして調製された着色組成物は、好ましくは、孔径 $0.01\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは孔径 $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて濾別した後、使用に供することができる。

また、本発明の組成物に顔料を配合する場合、洗浄した顔料を用いることが好ましい。洗浄した顔料を用いることにより、組成物中の異物をより低減することができる。顔料を洗浄する方法は、特開2010-83997号公報の段落0011～0099を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0260] 本発明の着色組成物は、カラーフィルタの着色層形成用として好ましく用いられる。より具体的には、本発明の着色組成物は、耐熱性および色特性に優れた硬化膜を形成することができるため、カラーフィルタの着色パターン（着色層）を形成するために好適に用いられる。また、本発明の着色組成物は、固体撮像素子（例えば、CCD、CMOS等）や、液晶表示装置（LCD）などの画像表示装置に用いられるカラーフィルタなどの着色パターン形成用として好適に用いることができる。さらに、印刷インキ、インクジェットインキおよび塗料などの作製用途としても好適に用いることができる。なかでも、CCDおよびCMOS等の固体撮像素子用のカラーフィルタを作製用途として好適に用いることができる。

[0261] <硬化膜、パターン形成方法、カラーフィルタおよびカラーフィルタの製造方法>

次に、本発明における硬化膜、パターン形成方法およびカラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

本発明の硬化膜は、本発明の着色組成物を硬化してなる。かかる硬化膜はカラーフィルタに好ましく用いられる。

[0262] 本発明のパターン形成方法は、本発明の着色組成物を支持体上に適用して

着色組成物層を形成し、不要部分を除去して、着色パターンを形成する。

本発明のパターン形成方法は、カラーフィルタが有する着色パターン（画素）の形成に好適に適用することができる。

本発明の組成物は、いわゆるフォトリソグラフィ法でパターン形成によって、カラーフィルタを製造してもよいし、ドライエッチング法によってパターンを形成してもよい。

すなわち、本発明のカラーフィルタの第一の製造方法として、着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、上記着色組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程とを含むカラーフィルタの製造方法が例示される。

また、本発明のカラーフィルタの第二の製造方法として、着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程、上記着色層上にフォトレジスト層を形成する工程、露光および現像することにより上記フォトレジスト層をパターニングしてレジストパターンを得る工程、および上記レジストパターンをエッチングマスクとして上記着色層をドライエッチングする工程を含む、カラーフィルタの製造方法が例示される。

本発明では、フォトリソグラフィ法で製造することがより好ましい。

以下これらの詳細を述べる。

[0263] 以下、本発明のパターン形成方法における各工程については、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法を通じて詳細に説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。以下、固体撮像素子用カラーフィルタを単に「カラーフィルタ」ということがある。

[0264] <<着色組成物層を形成する工程>>

着色組成物層を形成する工程では、支持体上に、本発明の着色組成物を適用して着色組成物層を形成する。

[0265] 本工程に用いる支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にCCD（Charge Coupled Device）やCMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子

用基板を用いることができる。

本発明における着色パターンは、固体撮像素子用基板の撮像素子形成面側（おもて面）に形成されてもよいし、撮像素子非形成面側（裏面）に形成されてもよい。

固体撮像素子における着色パターンの間や、固体撮像素子用基板の裏面には、遮光膜が設けられていてもよい。

また、支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止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。下塗り層には、溶剤、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、重合禁止剤、界面活性剤、光重合開始剤等を配合でき、これらの各成分は、上述の本発明の組成物に配合する成分から適宜選択されることが好ましい。

[0266] 支持体上への本発明の着色組成物の付与方法としては、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。

[0267] 支持体上に塗布された着色組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オーブン等で 50°C ～ 140°C の温度で10秒～300秒で行うことができる。

[0268] <フォトリソグラフィ法でパターン形成する工程>

<<露光する工程>>

露光工程では、着色組成物層形成工程において形成された着色組成物層を、例えば、ステッパ等の露光装置を用い、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパターン露光する。これにより、硬化膜が得られる。

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、特に、g線、i線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはi線）用いられる。照射量（露光量）は $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ～ $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ～ $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましく、 $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ～ $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ が特に好ましい。

[0269] 硬化膜（着色膜）の膜厚は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 0.1

$\mu\text{m} \sim 0.9 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

膜厚を、 $1.0 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、高解像性、高密着性を得られるため、好ましい。

また、本工程においては、 $0.7 \mu\text{m}$ 以下の薄い膜厚を有する硬化膜も好適に形成することができ、得られた硬化膜を、後述するパターン形成工程にて現像処理することで、薄膜でありながらも、現像性、表面荒れ抑制、およびパターン形状に優れた着色パターンを得ることができる。

[0270] <<現像工程>>

次いでアルカリ現像処理を行うことにより、露光工程における光未照射部分の着色組成物層がアルカリ水溶液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、下地の撮像素子や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 $20^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、現像時間は、従来 $20 \text{秒} \sim 90 \text{秒}$ であった。より残渣を除去するため、近年では $120 \text{秒} \sim 180 \text{秒}$ 実施する場合もある。さらには、より残渣除去性を向上するため、現像液を 60秒 ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返す場合もある。

[0271] 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、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、 $1,8\text{-ジアザビシクロ}[5,4,0]-7\text{-ウンデセン}$ 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 $0.001 \text{質量}\% \sim 10 \text{質量}\%$ 、好ましくは $0.01 \text{質量}\% \sim 1 \text{質量}\%$ 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、現像液には無機アルカリを用いてもよく、無機アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナ

トリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウムなどが好ましい。

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）する。

[0272] 次いで、乾燥を施した後に加熱処理（ポストバーク）を行うことが好ましい。多色の着色パターンを形成するのであれば、色ごとに上記工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルタが得られる。

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℃～240℃、好ましくは200℃～240℃の熱硬化処理を行う。

このポストバーク処理は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

[0273] <ドライエッチング法でパターン形成する場合>

ドライエッチングは、着色層を、パターニングされたフォトレジスト層をマスクとしてエッチングガスを用いて行うことができる。具体的には、着色層上にポジ型またはネガ型の感放射線性組成物を塗布し、これを乾燥させることによりフォトレジスト層を形成する。フォトレジスト層の形成においては、さらにプリバーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトレジストの形成プロセスとしては、露光後の加熱処理（PEB）、現像後の加熱処理（ポストバーク処理）を実施する形態が望ましい。

[0274] フォトレジストとしては、例えば、ポジ型の感放射線性組成物が用いられる。このポジ型の感放射線性組成物としては、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマー・レーザ等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するポジ型フォトレジスト用に好適なポジ型レジスト組成物が使用できる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物お

よびアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型の感放射線性組成物は、500nm以下の波長の光照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、結果としてアルカリ不溶状態からアルカリ可溶性になることを利用するものである。このポジ型フォトレジストは解像力が著しく優れているので、ICやLSI等の集積回路の作製に用いられている。キノンジアジド化合物としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。市販品としては例えば「FHI622BC」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）などが挙げられる。

[0275] フォトレジスト層の厚みとしては、0.1～3μmが好ましく、0.2～2.5μmが好ましく、0.3～2μmがさらに好ましい。なお、フォトレジスト層の塗布は、既述の着色層における塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0276] 次に、フォトレジスト層を露光、現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィーの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光、現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、着色層上に設けられる。

[0277] フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、g線、h線、i線等、好ましくはi線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

[0278] 上記現像液としては、着色剤を含む着色層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能であり、例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶

液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0279] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、着色層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターンニングする。これにより、着色パターンが形成される。貫通孔群は、着色層に、市松状に設けられている。よって、着色層に貫通孔群が設けられてなる第1着色パターンは、複数の四角形状の第1着色画素を市松状に有している。

[0280] 具体的には、ドライエッチングは、レジストパターンをエッチングマスクとして、着色層をドライエッチングする。ドライエッチングの代表的な例としては、特開昭59-126506号、特開昭59-46628号、同58-9108号、同58-2809号、同57-148706号、同61-41102号などの各公報に記載の方法がある。

[0281] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

フッ素系ガスと酸素ガス(O_2)との混合ガスを用い、支持体が露出しない領域(深さ)までエッチングを行なう第1段階のエッチングと、この第1段階のエッチングの後に、窒素ガス(N_2)と酸素ガス(O_2)との混合ガスを用い、好ましくは支持体が露出する領域(深さ)付近までエッチングを行なう第2段階のエッチングと、支持体が露出した後に行なうオーバーエッチング

とを含む形態が好ましい。以下、ドライエッチングの具体的手法、並びに第1段階のエッチング、第2段階のエッチング、およびオーバーエッチングについて説明する。

[0282] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

(1) 第1段階のエッチングにおけるエッチングレート (nm/min) と、第2段階のエッチングにおけるエッチングレート (nm/min) とをそれぞれ算出する。(2) 第1段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間と、第2段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間とをそれぞれ算出する。(3) 上記(2)で算出したエッチング時間に従って第1段階のエッチングを実施する。(4) 上記(2)で算出したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施する。あるいはエンドポイント検出でエッチング時間を決定し、決定したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施してもよい。(5) 上記(3)、(4)の合計時間に対してオーバーエッチング時間を算出し、オーバーエッチングを実施する。

[0283] 上記第1段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス (O_2) を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、上記第2段階のエッチング工程および上記オーバーエッチング工程は、第1段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよび酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0284] 第1段階のエッチング工程でのエッチング量と、第2段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第1段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量 (第1段階のエッチング工程でのエッチング量と第2段階のエ

エッチング工程でのエッチング量との総和) 中における後者の比率は、0%より大きく50%以下である範囲が好ましく、10~20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

[0285] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトリソグレイスのエッチング耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の30%以下であることが好ましく、5~25%であることがより好ましく、10~15%であることが特に好ましい。

[0286] 次に、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0287] レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤を少なくともレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0288] また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げるこ

とができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを2回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

[0289] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶媒をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、1)炭化水素系化合物、2)ハロゲン化炭化水素系化合物、3)アルコール系化合物、4)エーテルまたはアセタール系化合物、5)ケトンまたはアルデヒド系化合物、6)エステル系化合物、7)多価アルコール系化合物、8)カルボン酸またはその酸無水物系化合物、9)フェノール系化合物、10)含窒素化合物、11)含硫黄化合物、12)含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0290] 非環状含窒素化合物としては、水酸基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、N-エチルモルホリン、 ϵ -カプロラクタム、キノリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニルモルホリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジンなどが挙げられ、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルモルホリンであり、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。

[0291] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好まし

いが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも１種と、環状含窒素化合物として、N-メチル-2-ピロリドンおよびN-エチルモルホリンから選ばれる少なくとも１種とを含むことがより好ましく、モノエタノールアミンとN-メチル-2-ピロリドンとを含むことがさらに好ましい。

[0292] 剥離液で除去するときには、第１着色パターン１２の上に形成されたレジストパターン５２が除去されていればよく、第１着色パターン１２の側壁にエッチング生成物であるデポ物が付着している場合でも、上記デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が着色層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0293] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液１００質量部に対して９質量部以上１１質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液１００質量部に対して６５質量部以上７０質量部以下であるものが望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

[0294] なお、本発明の製造方法は、必要に応じ、上記以外の工程として、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法として公知の工程を有していてもよい。例えば、上述した、着色組成物層形成工程、露光工程およびパターン形成工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを加熱および／または露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

[0295] また、本発明に係る着色組成物を用いる場合、例えば、塗布装置吐出部のノズルや配管部の目詰まりや塗布機内への着色組成物や顔料の付着・沈降・乾燥による汚染等が生じる場合がある。そこで、本発明の着色組成物によってもたらされた汚染を効率よく洗浄するためには、前掲の本組成物に関する溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。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 2 0 0 6 - 2 9 1 1 9 1 号 公 報、特 開 2 0 0 7 - 2 1 0 1 号 公 報、特 開 2 0 0 7 - 2 1 0 2 号 公 報、特 開 2 0 0 7 - 2 8 1 5 2 3 号 公 報 などに記載の洗浄液も本発明に係る着色組成物の洗浄除去として好適に用いることができる。

上記のうち、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およびアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20である。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、汚染物に対する洗浄液の浸透性を向上させるために、洗浄液には前掲の本組成物に関する界面活性剤を添加してもよい。

[0296] 本発明のカラーフィルタは、本発明の着色組成物を用いているため、露光マージンに優れた露光ができる共に、形成された着色パターン（着色画素）は、パターン形状に優れ、パターン表面の荒れや現像部における残渣が抑制されていることから、色特性に優れたものとなる。

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

[0297] なお、本発明のカラーフィルタにおける着色パターン（着色画素）の膜厚としては、2.0 μm 以下が好ましく、1.0 μm 以下がより好ましく、0.7 μm 以下がさらに好ましい。

また、着色パターン（着色画素）のサイズ（パターン幅）としては、2.5 μm 以下が好ましく、2.0 μm 以下がより好ましく、1.7 μm 以下が特に好ましい。

[0298] <固体撮像素子>

本発明の固体撮像素子は、既述の本発明のカラーフィルタを備える。本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明におけるカラーフィルタが備えられた構成であり、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0299] 支持体上に、固体撮像素子（CCDイメージセンサー、CMOSイメージセンサー、等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、上記フォトダイオードおよび上記転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、上記デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

さらに、上記デバイス保護層上であってカラーフィルタの下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。

[0300] <画像表示装置>

本発明のカラーフィルタは、上記固体撮像素子のみならず、液晶表示装置や有機EL表示装置などの、画像表示装置に用いることができ、特に液晶表示装置の用途に好適である。本発明のカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、表示画像の色合いが良好で表示特性に優れた高画質画像を表示することができる。

[0301] 表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」な

どに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0302] 本発明のカラーフィルタは、カラーTFT方式の液晶表示装置に用いてもよい。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。さらに、本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、およびR-OCB等にも適用できる。

また、本発明におけるカラーフィルタは、明るく高精細なCOA（Color-filter On Array）方式にも供することが可能である。COA方式の液晶表示装置にあっては、カラーフィルタ層に対する要求特性は、前述のような通常の要求特性に加えて、層間絶縁膜に対する要求特性、すなわち低誘電率および剥離液耐性が必要とされることがある。本発明のカラーフィルタにおいては、色相に優れた色素多量体を用いることから、色純度、光透過性などが良好で着色パターン（画素）の色合いに優れるので、解像度が高く長期耐久性に優れたCOA方式の液晶表示装置を提供することができる。なお、低誘電率の要求特性を満足するためには、カラーフィルタ層の上に樹脂被膜を設けてもよい。

これらの画像表示方式については、例えば、「EL、PDP、LCDディスプレイ技術と市場の最新動向－（東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行）」の43ページなどに記載されている。

[0303] 本発明におけるカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、本発明におけるカラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成される。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置に

適用することができる。これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島 健太郎（株）シーエムシー 1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表良吉（株）富士キメラ総研、2003年発行）」に記載されている。

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380 (2005) (A.Konno et al.) や、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18～24ページ（島康裕）、同25～30ページ（八木隆明）などに記載されている。

[0304] 本発明におけるカラーフィルタを液晶表示装置に用いると、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、さらに、赤、緑、青のLED光源（RGB-LED）をバックライトとすることによって輝度が高く、また、色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

実施例

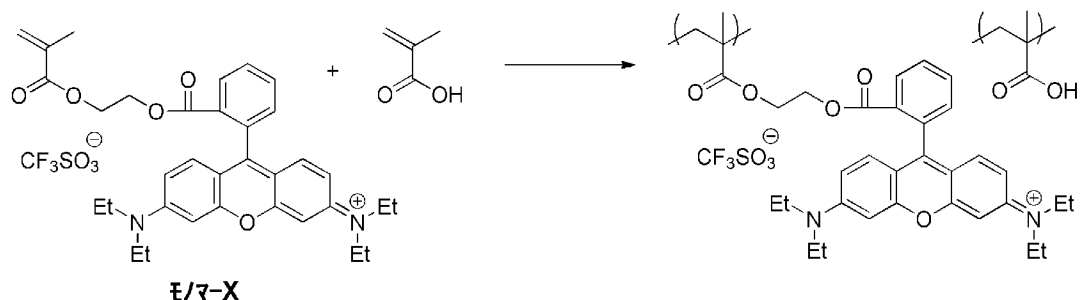
[0305] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0306] 色素多量体の合成例

下記キサンテン1～4は、上述した色素多量体の好ましい形態（A1）に含まれる。下記キサンテン5は、上述した色素多量体の好ましい形態（A2）に含まれる。下記キサンテン6は、上述した色素多量体の好ましい形態（A3）に含まれる。下記キサンテン7、8は、上述した色素多量体の好ましい形態（A4）に含まれる。

<キサンテン1の合成>

[化47]



[0307] ローダミンB 20.0g (41.8mmol) をクロロホルム125g を溶解させた後、氷浴で冷却しながらオキシ塩化りん9.6g (62.6mmol) を滴下した。その後、外温65℃で3時間加熱した20℃まで冷却後、氷浴で冷却しながらメタクリル酸2-ヒドロキシエチル9.8g (75.2mmol) を添加し、トリエチルアミン30.8g (304mmol) を添加した。内温を20℃にし3時間攪拌した後にクロロホルムを100g 添加し、水で分液した後、クロロホルム層を濃縮した。得られた濃縮物をメタノール100mLに添加し、トリフルオロメチルスルホン酸テトラブチルアンモニウム塩16.4g (41.8mmol) を添加した。酢酸エチル200mL、水100mLで分液し、酢酸エチル層を濃縮することでモノマーXが18.0g得られた。

[0308]三口フラスコに、モノマーX (8.2g)、メタクリル酸 (0.46g)、ドデシルメルカプタン (0.255g)、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート (以下、「PGMEA」とも称する。) (23.3g) を添加し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。この溶液に、モノマーX (8.2g)、メタクリル酸 (1.075g)、ドデシルメルカプタン (0.255g)、2,2'-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル [商品名: V601、和光純薬工業 (株) 製] (0.58g)、PGMEA (23.3g) の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後4時間攪拌した後、90℃に昇温し、2時間加熱攪拌した後、放冷して中間体 (MD-1) のPGMEA溶液を得た。冷却後、メタノール/イオン交換水=100mL/10mLの混合溶媒に滴下して再沈した。40℃で送風乾燥を2日行った後、色素

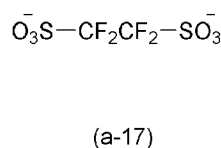
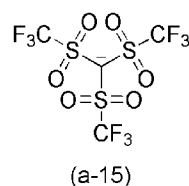
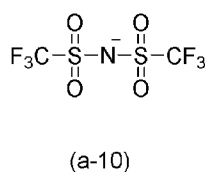
多量体（キサンテン 1）を 7.9 g 得た。

[0309] GPC 測定により確認した色素多量体（キサンテン 1）の重量平均分子量（Mw）は、7,700 であった。また、0.1 N 水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、酸価は 37 mg KOH / g であった。

[0310] <キサンテン 2～キサンテン 4 の合成>

合成例 1 におけるモノマー X における対アニオンを下記表に記載のものに変更した以外は同様の操作を行い、色素多量体（キサンテン 2～キサンテン 4）を合成した。

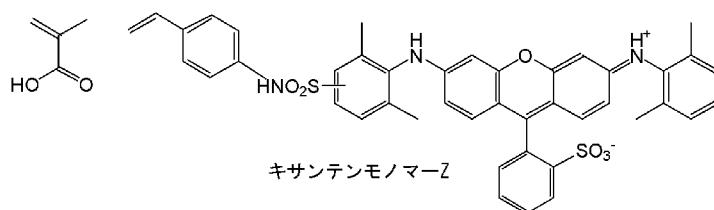
[化48]



[0311] <キサンテン 5 の合成>

以下のモノマー（キサンテンモノマー 55 mol % とメタクリル酸 45 mol %）を共重合して、キサンテン 5 を合成した。

[化49]



[0312] C. I. アシッドレッド 289 27.4 g (41.8 mmol) をクロロホルム 125 g を溶解させた後、氷浴で冷却しながらオキシ塩化りん 9.6 g (62.6 mmol) を滴下した。その後、外温 65℃ で 3 時間加熱した 20℃ まで冷却後、氷浴で冷却しながら 4-アミノスチレン 9.0 g (75.2 mmol) を添加し、トリエチルアミン 30.8 g (304 mmol) を添加した。内温を 20℃ にし 3 時間攪拌した後にクロロホルムを 100 g

添加し、水で分液した後、クロロホルム層を濃縮することでモノマーZが15.0 g得られた。なお、この際水層からは、モノマーZ 2が10.0 g得られた。

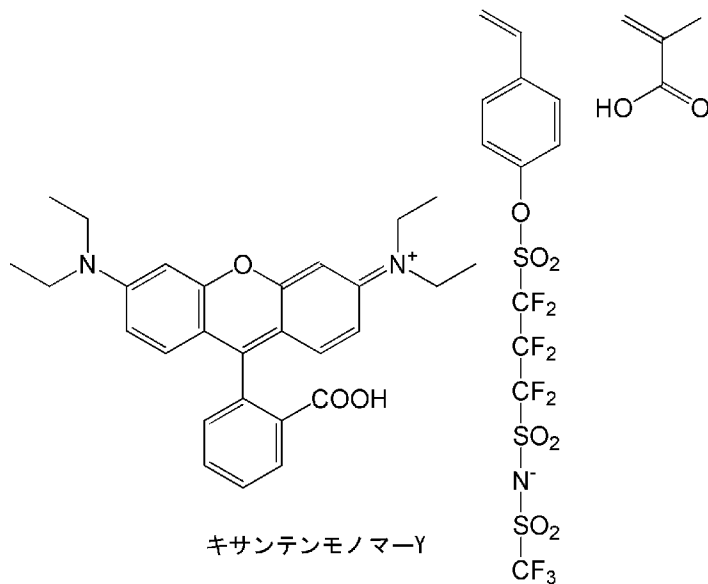
[0313]三口フラスコに、モノマーZ (8.2 g)、メタクリル酸 (0.46 g)、ドデシルメルカプタン (0.255 g)、PGMEA (23.3 g) を添加し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。この溶液に、モノマーZ (8.2 g)、メタクリル酸 (1.075 g)、ドデシルメルカプタン (0.255 g)、2, 2'-アゾビス (イソ酪酸) ジメチル [商品名: V601、和光純薬工業 (株) 製] (0.58 g)、PGMEA (23.3 g) の混合溶液を4時間かけて滴下した。その後4時間攪拌した後、93℃に昇温し、2時間加熱攪拌した後、放冷して中間体 (MD-1) のPGMEA溶液を得た。冷却後、メタノール/イオン交換水=100 mL/10 mLの混合溶媒に滴下して再沈した。40℃で送風乾燥を2日行った後、色素多量体 (キサンテン5) を7.4 g得た。

[0314] GPC測定により確認した色素多量体 (キサンテン5) の重量平均分子量 (Mw) は、6,500であった。また、0.1 N水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、酸価は38 mg KOH/gであった。

[0315] <キサンテン6の合成>

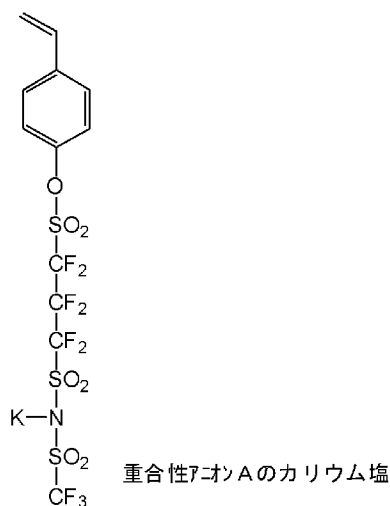
キサンテンモノマーY 61 mol%とメタクリル酸 39 mol%

[化50]



[0316] ローダミンB 20.0g (41.8mmol) と下記重合性アニオンのカリウム塩24.3g (41.8mmol) をメタノール200ml中で塩交換し、水1Lを加えてクロロホルム500mlで抽出して濃縮し、モノマーYが25g得られた。

[化51]



[0317]三口フラスコに、モノマーY (8.2g)、メタクリル酸 (0.46g)、ドデシルメルカプタン (0.255g)、PGMEA (23.3g) を添加し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。この溶液に、モノマーY (8.2

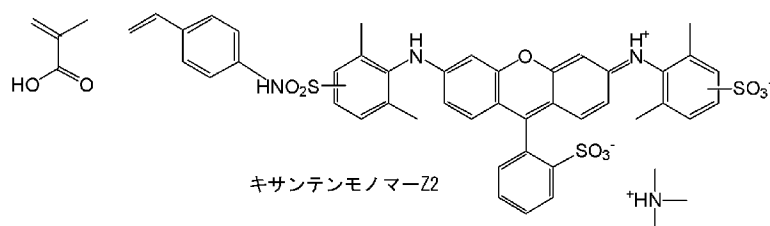
g)、メタクリル酸(1.075 g)、ドデシルメルカプタン(0.255 g)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル〔商品名:V601、和光純薬工業(株)製〕(0.58 g)、PGMEA(23.3 g)の混合溶液を5時間かけて滴下した。その後5時間攪拌した後、93℃に昇温し、2時間加熱攪拌した後、放冷して中間体(MD-1)のPGMEA溶液を得た。冷却後、メタノール/イオン交換水=100 mL/10 mLの混合溶媒に滴下して再沈した。40℃で送風乾燥を2日行った後、色素多量体(キサンテン6)を4.8 g得た。

[0318] GPC測定により確認した色素多量体(キサンテン6)の重量平均分子量(Mw)は、6,900であった。

[0319] <キサンテン7の合成>

以下のモノマー(キサンテンモノマーZ2(51 mol%)とメタクリル酸(49 mol%))を共重合して、キサンテン7を合成した。

[化52]



[0320]三口フラスコに、キサンテン5の合成で得られたモノマーZ2(8.2 g)、メタクリル酸(0.46 g)、ドデシルメルカプタン(0.255 g)、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート(以下、「PGMEA」とも称する。)(23.3 g)を添加し、窒素雰囲気下で80℃に加熱した。この溶液に、モノマーZ2(8.2 g)、メタクリル酸(1.075 g)、ドデシルメルカプタン(0.255 g)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル〔商品名:V601、和光純薬工業(株)製〕(0.58 g)、PGMEA(23.3 g)の混合溶液を3時間かけて滴下した。その後4時間攪拌した後、90℃に昇温し、2時間加熱攪拌した後、放冷して中間体(MD-1)のPGMEA溶液を得た。冷却後、メタノール/

イオン交換水＝１００ｍＬ／１０ｍＬの混合溶媒に滴下して再沈した。４０℃で送風乾燥を２日行った後、色素多量体（キサンテン７）を７．８ｇ得た。

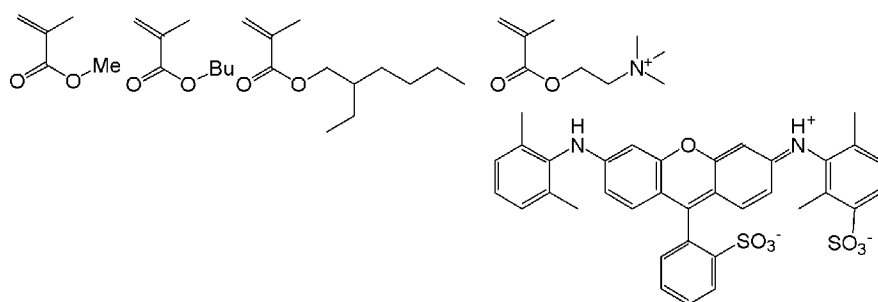
[0321] GPC測定により確認した色素多量体（キサンテン７）の重量平均分子量（Mw）は、８，２００であった。また、０．１N水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、酸価は３８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0322] ＜キサンテン８の合成＞

（以下のモノマーの共重合体）

特開２０１１－２４２７５２号公報の段落０１６５に記載の造塩化合物（A－１）の製造方法に従って、色素多量体（キサンテン８）を得た。GPC測定により確認した色素多量体（キサンテン７）の重量平均分子量（Mw）は、１５，０００であった。

[化53]



[0323] 着色組成物の調製

青色顔料分散液の調製

青色顔料分散液１を、以下のようにして調製した。

C. I. Pigment Blue 15 : 6を１０．０部（青色顔料、平均粒子サイズ５５ｎｍ）、および顔料分散剤であるDisperbyk 111を３．０部、PGMEA 70．０部、シクロヘキサノン 17．０部からなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ 0．３mm径）により３時間混合・分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、２０００kg／cm³の圧力下で流量５００g／分として分散処理を行なった。

この分散処理を10回繰り返す、実施例または比較例の着色組成物に用いる青色用顔料分散液1 (C. I. Pigment Blue 15:6分散液、顔料濃度10質量%)を得た。

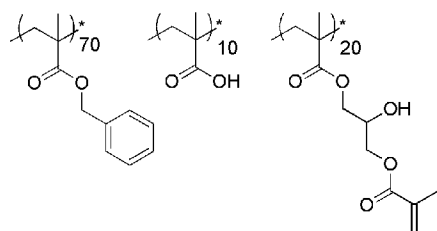
[0324] 実施例0の調製

下記の各成分を混合して分散、溶解し、実施例0の着色組成物を得た。

なお実施例0を調製する前に、使用溶媒の蒸留および乾燥剤を使用し、系中のトルエン、水分を取り除き、染料、顔料については蒸留水で洗浄、乾燥を繰り返して、系中のNa、Kイオンを取り除いた。その他のモノマー等の素材については使用前に精製を行い、不純物 (トルエン、Na、Kイオン等) を除いてから、調製を行った。

- ・ 上記青色用顔料分散液1 390.0部
- ・ アルカリ可溶性樹脂1 (ベンジルメタクリレート55mol%とメタクリル酸45mol%との共重合体、重量平均分子量10,000、以下、「B1」と呼ぶ) 3.8部
- ・ アルカリ可溶性樹脂2 (以下の樹脂、重量平均分子量11,000、以下、「B2」と呼ぶ) 1.0部

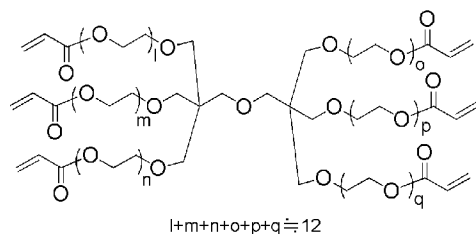
[化54]



- ・ 硬化性化合物 (以下の構造の6官能モノマー、以下「m1」と呼ぶ)

9.0部

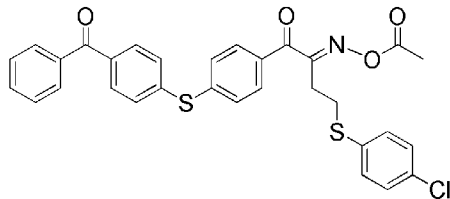
[化55]



・光重合開始剤（以下の構造、以下「I-1」と呼ぶ、特開2011-158654号公報に記載）

8.5部

[化56]



・色素多量体（キサンテン1）

固形分として25部

・フッ素系界面活性剤（DIC（株）製、F-475）

0.2部

・PGMEA

260部

[0325] 実施例0の組成物中の以下の成分の濃度を測定した結果を示す。

含水率：0.01質量%以下

トルエン濃度：0.005ppm以下

Naイオン濃度：0.005ppm以下

Kイオン濃度：0.005ppm以下

[0326] 含水率は、カールフィッシャー法により、公知の方法に準拠して測定した。具体的には、カールフィッシャー水分計（三菱ケミカルホールディングス社製 KF-06）を用いて測定資料の水分量を測定し、水分量／測定資料の質量×100として、含水率を測定した。

トルエン濃度は、公知の方法に従い、ガスクロマトグラフィーにて検量線を作成のうえ、定量した。本願において、組成物の各素材を真空乾燥し、トルエン含有量が0.005ppm以下であることを確認した後に、組成物の調製時にトルエンを別途添加することで、トルエン濃度の異なる組成物を作製した。

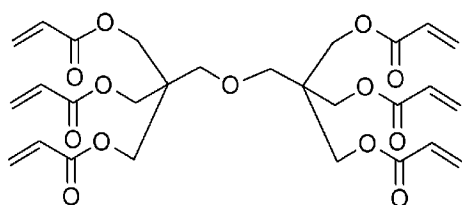
[0327] 実施例0の組成物に 水、トルエン、Naイオン源（具体的には塩化ナトリウムのメタノール溶液を調製し、これを添加することにより調製した。）
、Kイオン源（具体的には臭化カリウムのメタノール溶液を調整し、これを添加することにより調製した。）を追加して実施例1～6のサンプルを作製

した。

[0328] また、色素多量体、硬化性化合物（モノマー）、光重合開始剤を下記表のように変更したこと以外は、実施例 0 と同様に、実施例 7 ～ 77 および比較例 1 ～ 16 の組成物を作製した。

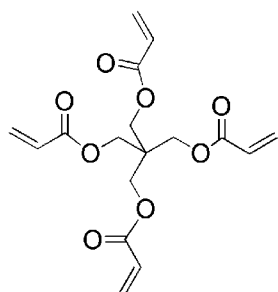
硬化性化合物（モノマー（m-2））

[化57]



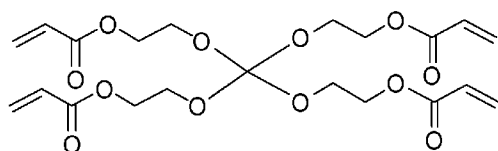
硬化性化合物（モノマー（m-3））

[化58]



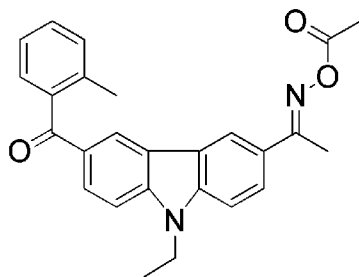
硬化性化合物（モノマー（m-4））

[化59]



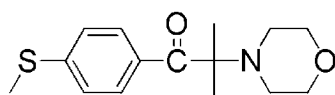
[0329] 光重合開始剤（I-2、BASF製 OXE-02）

[化60]



光重合開始剤（I-3、BASF製 Irgacure 907）

[化61]



[0330] ＜長期経時安定性の評価＞

実施例および比較例で得られた組成物の初期での粘度（ V_i ）を測定し、密閉容器中で 23°C 100 日経時させた。また、経時後の粘度（ V_d ）を測定した。 $|V_i - V_d| / V_i \times 100\%$ の値を計算し、その値により評価を行った。判定基準 3 以上が実用上望ましい。結果を下記表に示す。

- 6：粘度変化率が 0.5 % 以下（特に良好）
- 5：粘度変化率が 0.5 % より高く 3 % 以下（良好）
- 4：粘度変化率が 3 % より高く 7 % 以下（やや良好）
- 3：粘度変化率が 7 % より高く 8 % 以下（許容範囲内）
- 2：粘度変化率が 8 % より高く 12 % 以下（許容範囲外）
- 1：粘度変化率が 12 % より高い（許容範囲外）

[0331] 着色組成物によるカラーフィルタの作製

＜パターン形成＞

上記のように調製した実施例および比較例の着色組成物の各々を、ガラス基板上に塗布し、着色組成物層（塗布膜）を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜厚が $0.6\ \mu\text{m}$ になるように、 100°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）を行なった。

[0332] ＜低酸素濃度下での長時間耐光性＞

実施例および比較例で得られた成膜品（パターン）にガラスカバーを被せ、（酸素供給が遮断され低酸素状態になる）キセノンランプ光源の耐光性試験器であるスガ試験機（株）製、S X 7 5 Fを用いて、照度500ルクスで2000時間照射して耐光性試験を行なった。

大塚電子（株）製、MCPD-2000により、照射前後の色差（ ΔE^*a b）を測定して、評価を行った。判定基準3以上が実用上望ましい。結果を下記表に示す。

- 6 : 0.5%以下（特に良好）
- 5 : 0.5%より高く1%以下（良好）
- 4 : 1%より高く2%以下（やや良好）
- 3 : 2%より高く3%以下（許容範囲内）
- 2 : 3%より高く5%以下（許容範囲外）
- 1 : 5%より高い（許容範囲外）

[0333] <長期経時後の欠陥評価（異物増加率評価）>

上記で得られた各感放射線性組成物を、塗布後の膜厚が0.6 μ mになるように、シリコンウェハ上に塗布し、その後ホットプレート上で、100℃で2分間加熱して着色組成物層を得た。

着色組成物層が形成された基板に対して、欠陥評価装置COMPLUS（アプライド・マテリアルズ社製）を使用して、1.0 μ m以上の大きさの異物をカウントした。

この評価を、着色組成物層の調製直後、冷凍（-18℃）経時1ヶ月後の各々において実施し、異物増加率を下記の判定基準で評価した。

なお、異物増加率は、（冷凍1ヵ月後の異物数／調製直後の異物数）で算出した。判定基準3以上が実用上望ましい。結果を表に示す。

（判定基準）

- 6 : 1.1未満
- 5 : 1.1以上1.3未満
- 4 : 1.3以上1.5未満

3 : 1.5 以上 2.0 未満

2 : 2.0 以上 3.0 未満

1 : 3.0 以上

[0334] <長時間引きおき評価>

(下塗り層付シリコンウエハの作製)

レジストCT-4000L溶液（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製；下地透明剤）を、シリコンウエハの上に膜厚0.1 μm になるようにスピncóターを用いて塗布し、220℃で1時間加熱乾燥させて、下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハを得た。

(着色パターンの作製)

実施例および比較例の着色組成物を、塗布後の膜厚が0.6 μm になるように、下塗り層付きシリコンウエハ上にスピncóト法で塗布し、その後ホットプレート上で、90℃で2分間加熱して着色組成物層を得た。

次いで、得られた着色組成物層に対し、i線ステッパ露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を用い、1.0 μm のアイランドパターンを、マスクを介して300 mJ/cm^2 で露光した。次いで、露光後の着色組成物層に対し、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）1.0%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピncóシャワーにてリンスを行い、さらに純水にて水洗し、着色パターンを得た。

得られた着色パターンの線幅を測長SEM（商品名：S-7800H、（株）日立製作所製）を用いて観察した。引き置き時間が72時間の場合の1画素内での線幅の最大値と最小値の差を、ウエハ内で任意の10点を測定し平均値を求めた。なお、引き置き時間が0時間の場合は、いずれの実施例、比較例においても平均値は<0.02 μm であった。

判定基準3以上が実用上望ましい。結果を表に示す。

(判定基準)

6 : 0.02 μm 未満（最良）

5 : 0.02 μm 以上 0.04 μm 未満（良）

4 : 0.04 μm 以上0.06 μm 未満 (やや良)

3 : 0.06 μm 以上0.10 μm 未満 (許容内)

2 : 0.10 μm 以上0.20 μm 未満 (許容外)

1 : 0.20 μm 以上 (許容外)

[0335] <耐湿試験後の欠陥評価 (異物増加率評価) >

実施例および比較例の組成物を、塗布後の膜厚が0.6 μm になるように、シリコンウェハ上に塗布し、ホットプレート上で、100℃で2分間加熱して着色組成物層を得た。その後、1000 mJ/cm^2 の露光量で全面i線露光を行い、ホットプレート上で200℃/10分間の追加加熱を行い初期サンプルとした。

初期サンプルに関して、110℃85%RHの条件下で408時間耐湿を行ったサンプルを耐湿試験後のサンプルとした。

各々のサンプルに対して、欠陥評価装置COMPLUS (アプライド・マテリアルズ社製) を使用して、1.0 μm 以上の大きさの異物をカウントした。異物増加率を下記の判定基準で評価した。

なお、異物増加率は、(耐湿試験後のサンプルの異物数/初期サンプルの異物数) で算出した。判定基準3以上が実用上望ましい。結果を表に示す。

(判定基準)

6 : 1.1 未満

5 : 1.1 以上1.3 未満

4 : 1.3 以上1.5 未満

3 : 1.5 以上2.0 未満

2 : 2.0 以上3.0 未満

1 : 3.0 以上

[0336] <長時間サイクルサーモ試験>

実施例および比較例の組成物を以下の温度条件で保管した後の、塗布異物の増加率を評価した。

温度条件 (1) : 30℃/72hr

温度条件（２）：２３℃／７２ｈｒ

温度条件（３）：５℃／７２ｈｒ

温度条件（１）、温度条件（２）および温度条件（３）の順序で２回繰り返した後に塗布異物を評価した。

＜塗布異物評価＞

着色組成物を、塗布後の膜厚が０．６μｍになるように、シリコンウェハ上に塗布し、その後ホットプレート上で、９０℃で２分間加熱して着色組成物層を得た。

着色組成物層が形成された基板に対して、欠陥評価装置ＣｏｍＰＬＵＳ（アプライド・マテリアルズ社製）を使用して、２．０μｍ以上の大きさの異物をカウントした。

なお、異物増加率は、（サイクルサーモ試験後の異物数／調製直後の異物数）で算出し、以下の区分に従って評価した。

（判定基準）

６：１．１未満（最良）

５：１．１以上１．３未満（良）

４：１．３以上１．５未満（やや良）

３：１．５以上２．０未満（許容内）

２：２．０以上４．０未満（許容外）

１：４．０以上（許容外）

[0337]

[表3]

	色素多量体	アニオン部位またはカチオン部位	アルカリ可溶性樹脂	硬化性化合物	光重合開始剤	含水率(質量%)	組成物のトロン濃度(ppm)	組成物のNa+濃度(ppm)	組成物のK+濃度(ppm)	①低酸素濃度下での長時間耐光性	②長期経時安定性	③長期経時後の欠陥	④長期耐湿性	⑤長期引きおき	⑥長時間サイクルサーモ
実施例1	キサンチン	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	5	4	4	6	5
実施例2	キサンチン	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	5	4	4	6	5
実施例3	キサンチン	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	5	5	5	6	5
実施例4	キサンチン	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	5	6	6	6	5
実施例5	キサンチン	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	5	6	6	6	5
実施例6	キサンチン	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	5	5	5	6	5
実施例7	キサンチン	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	6	4	4	6	6
実施例8	キサンチン	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	6	4	4	6	6
実施例9	キサンチン	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	6	5	5	6	6
実施例10	キサンチン	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	6	6	6	6	6
実施例11	キサンチン	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	6	6	6	6	6
実施例12	キサンチン	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	6	5	5	6	6
実施例13	キサンチン	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	6	5	5	6	6
実施例14	キサンチン	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	6	5	5	6	6
実施例15	キサンチン	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	6	6	6	6	6
実施例16	キサンチン	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	6	6	6	6	6
実施例17	キサンチン	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	6	6	6	6	6
実施例18	キサンチン	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	6	5	5	6	6
実施例19	キサンチン	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	5	4	4	6	5
実施例20	キサンチン	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	5	4	4	6	5
実施例21	キサンチン	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	5	5	5	6	5
実施例22	キサンチン	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	5	6	6	6	5
実施例23	キサンチン	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	5	6	6	6	5
実施例24	キサンチン	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	5	5	5	6	5
実施例25	キサンチン	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	5	5	5	6	5
実施例26	キサンチン	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	6	5	5	6	6
実施例27	キサンチン	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	6	6	6	6	6
実施例28	キサンチン	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	6	6	6	6	6
実施例29	キサンチン	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	6	6	6	6	6
実施例30	キサンチン	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	6	5	5	6	6
実施例31	キサンチン	アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	5	4	4	6	5
実施例32	キサンチン	アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	5	4	4	6	5
実施例33	キサンチン	アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	5	5	5	6	5
実施例34	キサンチン	アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	5	6	6	6	5
実施例35	キサンチン	アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	5	6	6	6	5
実施例36	キサンチン	アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	5	5	5	6	5
実施例37	キサンチン	キサンチン側アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	5	4	4	6	5
実施例38	キサンチン	キサンチン側アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	5	4	4	6	5
実施例39	キサンチン	キサンチン側アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	5	5	5	6	5
実施例40	キサンチン	キサンチン側アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	5	6	6	6	5
実施例41	キサンチン	キサンチン側アゾポリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	0	6	5	6	6	6	5

[0338] [表4]

	色素多量体	アニオン部位またはカチオン部位	アルカリ可溶性樹脂	硬化性化合物	光重合開始剤	含水率(質量%)	組成物中のトエン濃度 (ppm)	組成物中のNaイオン濃度 (ppm)	組成物中のKイオン濃度 (ppm)	①低酸素濃度下での長時間耐光性	②長期経時安定性	③長期経時後の欠陥	④長期耐湿性	⑤長時間引きおき	⑥長時間サイクルサーモ
実施例42	キサンテ7	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	5	6	6	6	5
実施例43	キサンテ7	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	5	5	5	6	5
実施例44	キサンテ8	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.1	0.1	6	5	4	4	6	5
実施例45	キサンテ8	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.5	0.5	6	5	4	4	6	5
実施例46	キサンテ8	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	1	1	6	5	5	5	6	5
実施例47	キサンテ8	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	4	4	6	5	6	6	6	5
実施例48	キサンテ8	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	7	7	6	5	6	6	6	5
実施例49	キサンテ8	キサンテ側アゾボリマー	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	10	10	6	5	5	5	6	5
実施例50	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.4	1	5	5	6	6	6	6	5	6
実施例51	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.4	3	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例52	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.4	5	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例53	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.4	7	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例54	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.4	13	5	5	6	6	6	6	4	6
実施例55	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.1	0.01	5	5	5	6	6	6	6	6
実施例56	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.2	0.01	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例57	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.5	0.01	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例58	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	1	0.01	5	5	5	6	6	6	6	6
実施例59	キサンテ3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	3	0.01	5	5	4	6	6	6	6	6
実施例60	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.4	1	5	5	6	6	6	6	5	6
実施例61	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.4	3	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例62	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.4	5	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例63	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.4	7	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例64	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.4	13	5	5	6	6	6	6	4	6
実施例65	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.1	0.01	5	5	5	6	6	6	6	6
実施例66	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.2	0.01	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例67	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.5	0.01	5	5	6	6	6	6	6	6
実施例68	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	1	0.01	5	5	5	6	6	6	6	6
実施例69	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	3	0.01	5	5	4	6	6	6	6	6
実施例70	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.4	4	4	4						6
実施例71	キサンテ5	分子内	B1のみ	m-1	I-1	0.4	4	4	4						5
実施例72	キサンテ5	分子内	B2のみ	m-1	I-1	0.4	4	4	4						5
実施例73	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-2	0.4	4	4	4						5
実施例74	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-1	I-3	0.4	4	4	4						4
実施例75	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-2	I-1	0.4	4	4	4						5
実施例76	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-3	I-1	0.4	4	4	4						4
実施例77	キサンテ5	分子内	B1/B2	m-4	I-1	0.4	4	4	4						3

[0339] [表5]

	色素多量 体	アニオン部位また はカチオン部位	アルカリ可 溶性樹脂	硬化性 化合物	光重合 開始剤	含水率 (質 量%)	組成物中 のトルエン濃 度 (ppm)	組成物中 のNaイオン濃 度 (ppm)	組成物中 のKイオン濃 度 (ppm)	①低酸素濃 度下での最 長時間耐光性	②長期経 時安定性	③長期経 時後の欠 陥	④長期耐湿 性	⑤長時間 引きおき	⑥最時 間サイ クル サーモ
比較例1	キサンテン1	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	5	2	2	6	5
比較例2	キサンテン1	a-1	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	5	1	1	6	5
比較例3	キサンテン2	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	6	2	2	6	5
比較例4	キサンテン2	a-10	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	6	1	1	6	6
比較例5	キサンテン3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	6	2	2	6	6
比較例6	キサンテン3	a-15	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	6	2	2	6	6
比較例7	キサンテン4	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	5	2	2	6	5
比較例8	キサンテン4	a-17	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	5	1	1	6	5
比較例9	キサンテン5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	6	2	2	6	6
比較例10	キサンテン5	分子内	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	6	2	2	6	6
比較例11	キサンテン6	ア-カボ' リマ-	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	5	2	2	6	5
比較例12	キサンテン6	ア-カボ' リマ-	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	5	1	1	6	5
比較例13	キサンテン7	キサンテン側ア-カボ' リマ-	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	5	2	2	6	5
比較例14	キサンテン7	キサンテン側ア-カボ' リマ-	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	5	1	1	6	5
比較例15	キサンテン8	カチオン' リマ-	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	0.01	0.01	6	5	2	2	6	5
比較例16	キサンテン8	カチオン' リマ-	B1/B2	m-1	I-1	0.35	4	15	15	6	5	1	1	6	5

[0340] 上記表に示す結果から、着色組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方が0.1～10ppmであることにより、低温度環境下に長期間置いた場合、異物を発生しにくいことがわかった。

また、着色組成物中の含水率が0.1～5質量%であることにより、低酸素濃度下に長期間置いても良好な耐光性を維持できることがわかった。

また、着色組成物中のトルエン濃度が1～13ppmであることにより、長時間引き置きをしても、着色パターンの線幅の均一性をより良好に維持できることがわかった。

また、実施例70～77では、長時間サイクルサーモ試験の評価以外のいずれの評価結果も良好であることがわかった。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 色素多量体と (B) 溶剤を含有する着色組成物であって、
(A) 色素多量体が、カチオン部位を有するキサンテン色素に由来する部分構造とアニオン部位を有し、
着色組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方が0.1～10ppmである、着色組成物。
- [請求項2] 着色組成物中のトルエン濃度が1～13ppmである、請求項1に記載の着色組成物。
- [請求項3] 着色組成物中の含水率が0.1～5質量%である、請求項1または2に記載の着色組成物。
- [請求項4] 前記アニオン部位が低求核性のアニオン部位である、請求項1～3のいずれか1項に記載の着色組成物。
- [請求項5] さらにフタロシアニン顔料を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色組成物。
- [請求項6] さらに光重合開始剤を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の着色組成物。
- [請求項7] さらに硬化性化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色組成物。
- [請求項8] 着色組成物中のナトリウムイオン濃度およびカリウムイオン濃度の少なくとも一方が3～7ppmである、請求項1～7のいずれか1項に記載の着色組成物。
- [請求項9] カラーフィルタの着色層形成用である、請求項1～8のいずれか1項に記載の着色組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色組成物を硬化してなる硬化膜。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、着色組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程と

を含むカラーフィルタの製造方法。

- [請求項12] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程、着色層上にフォトレジスト層を形成する工程、露光および現像することによりフォトレジスト層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程、およびレジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングする工程を含む、カラーフィルタの製造方法。
- [請求項13] 請求項10に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ、または請求項11または12に記載のカラーフィルタの製造方法によって製造したカラーフィルタ。
- [請求項14] 請求項13に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。
- [請求項15] 請求項13に記載のカラーフィルタを有する画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/20(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, C09B11/28(2006.01)n, C09B69/10(2006.01)n

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)

C09B67/20, C09D201/00, G02B5/20, G03F7/004, C09B11/28, C09B69/10

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.
A	JP 2012-32754 A (Fujifilm Corp.), 16 February 2012 (16.02.2012), claims; examples & KR 10-2012-0002453 A	1-15
A	JP 2012-181502 A (Fujifilm Corp.), 20 September 2012 (20.09.2012), claims; examples; paragraph [0643] & US 2012/0202145 A1 & KR 10-2012-0099347 A	1-15
A	JP 2012-208494 A (Fujifilm Corp.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; examples & US 2012/0235099 A1 & KR 10-2012-0107051 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
26 August, 2014 (26.08.14)

Date of mailing of the international search report
02 September, 2014 (02.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09B67/20(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, C09B11/28(2006.01)n, C09B69/10(2006.01)n		
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. C09B67/20, C09D201/00, G02B5/20, G03F7/004, C09B11/28, C09B69/10		
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 カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-32754 A（富士フイルム株式会社）2012.02.16 特許請求の範囲, 実施例 & KR 10-2012-0002453 A	1-15
A	JP 2012-181502 A（富士フイルム株式会社）2012.09.20 特許請求の範囲, 実施例, [0643] & US 2012/0202145 A1 & KR 10-2012-0099347 A	1-15
☒ 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 6 . 0 8 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 0 2 . 0 9 . 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） 爾見 武志 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3	4 H 9 5 4 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-208494 A (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 25 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0235099 A1 & KR 10-2012-0107051 A	1-15