

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-199436

(P2014-199436A)

(43) 公開日 平成26年10月23日(2014. 10. 23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G O 2 B 5/20 1 O 1	2 H 1 2 5
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 5	2 H 1 4 8
C O 8 F 220/18 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 4	4 J 1 0 0
	C O 8 F 220/18	

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 128 頁)

(21) 出願番号	特願2014-42375 (P2014-42375)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成26年3月5日 (2014. 3. 5)		富士フイルム株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2013-54234 (P2013-54234)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(32) 優先日	平成25年3月15日 (2013. 3. 15)	(74) 代理人	110000109
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		特許業務法人特許事務所サイクス
		(72) 発明者	出井 宏明
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	尾田 和也
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	原田 昌之
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富
			士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色感放射線性組成物、着色硬化膜、カラーフィルタ、着色パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子及び液晶表示装置

(57) 【要約】

【課題】先に形成された画素に他の色の着色感放射線性組成物が浸透したりして、先に得られた画素の色純度が低下する現象を抑制することができる着色感放射線性組成物、および、それを用いた、着色硬化膜、カラーフィルタ、着色パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子ならびに画像表示装置を提供する。

【解決手段】染料、光重合性化合物、光重合開始剤、及び下記一般式(1)又は(2)で表される部分構造を有する重量平均分子量2500以下、かつ、グリフィン法によるHLB値が9.2～15.5であるノニオン系界面活性剤を含む、着色感放射線性組成物。一般式(1)及び(2)中、R¹及びR²は、各々独立して炭素数8以上の炭化水素基を表し、n1及びn2は、各々独立して4～25の数を表す。



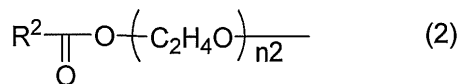
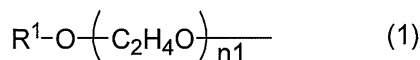
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

染料、光重合性化合物、光重合開始剤、及び下記一般式（１）又は（２）で表される部分構造を有する重量平均分子量 2500 以下、かつ、グリフィン法による HLB 値が 9.2 ～ 15.5 であるノニオン系界面活性剤を含む、着色感放射線性組成物；

【化 1】



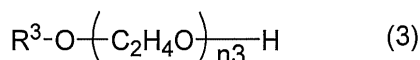
10

一般式（１）及び（２）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して炭素数 8 以上の炭化水素基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は、各々独立して 4 ～ 25 の数を表す。

【請求項 2】

前記ノニオン系界面活性剤が下記一般式（３）で表される化合物である、請求項 1 に記載の着色感放射線性組成物；

【化 2】



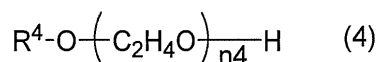
20

一般式（３）中、 R^3 は、炭素数 8 以上のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $n3$ は、4 ～ 25 の数を表す。

【請求項 3】

前記ノニオン系界面活性剤が下記一般式（４）で表される化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の着色感放射線性組成物；

【化 3】



30

一般式（４）中、 R^4 は、炭素数 15 ～ 19 のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $n4$ は、4 ～ 25 の数を表す。

【請求項 4】

前記染料の重量平均分子量が 5000 以上である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物。

【請求項 5】

前記着色感放射線性組成物の全固形分に対する前記染料を含む着色剤の濃度が 50 質量 % 以上である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物。

【請求項 6】

前記染料が、ジピロメテン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、キノフタロン色素、フタロシアニン色素及びサブフタロシアニン色素から選ばれる色素に由来する部分構造を有する、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物。

40

【請求項 7】

さらに、顔料を含有する請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物。

【請求項 8】

さらに、アルカリ可溶性樹脂を含有する請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物。

【請求項 9】

カラーフィルタの着色層形成に用いる請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の着色感放射

50

線性組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物を硬化してなる着色硬化膜。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の着色硬化膜を有するカラーフィルタ。

【請求項 12】

前記着色硬化膜の厚さが 0.2～1.5 μm である、請求項 11 に記載のカラーフィルタ。

【請求項 13】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物を支持体上に適用して着色感放射線性組成物層を形成する着色感放射線性組成物層形成工程と、着色感放射線性組成物層をパターン状に露光する露光工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成するパターン形成工程と、を含む着色パターン形成方法。

【請求項 14】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の着色感放射線性組成物を支持体上に適用して着色感放射線性組成物層を形成する着色感放射線性組成物層形成工程と、着色感放射線性組成物層をパターン状に露光する露光工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成するパターン形成工程と、を含むカラーフィルタの製造方法。

【請求項 15】

請求項 11 又は 12 に記載のカラーフィルタ又は請求項 14 に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する固体撮像素子。

【請求項 16】

請求項 11 又は 12 に記載のカラーフィルタ又は請求項 14 に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色画素形成に用いられるカラーフィルタを作製するのに好適な着色感放射線性組成物に関する。また、着色感放射線性組成物を用いた、着色硬化膜、カラーフィルタ、着色パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子及び液晶表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話等の普及から、CCD イメージセンサーなどの固体撮像素子の需要が大きく伸びている。これらのディスプレイや光学素子のキーデバイスとしてカラーフィルタが使用されており、更なる高感度化・小型化の要求が高まっている。このようなカラーフィルタは、通常、赤（R）、緑（G）、及び青（B）の 3 原色の着色パターンを備えており、透過光を 3 原色へ分解する役割を果たしている。

上記カラーフィルタを作製する方法の一つに顔料分散法を挙げることができる。顔料分散法で、フォトリソグラフィ法やインクジェット法によってカラーフィルタを作製する方法は、顔料を使用しているために光や熱に対して安定である。しかし、顔料自身が微粒子であるため、光散乱や色ムラ・ザラツキといった問題がしばしば生じる。それらを解決する為に顔料微細化が行われているが、分散安定性との両立が困難であるという課題がある。

【0003】

これら顔料分散法に変わるカラーフィルタの作製方法として、着色剤として染料を用いる方法が挙げられる。染料は、組成物中で溶解しているため、顔料のような光散乱や色ムラ・ザラツキを抑制することが可能である。近年、堅牢性に優れる染料が開発されている。

10

20

30

40

50

【0004】

また、染料を含む着色感放射線性組成物においては、製膜後に加熱処理を施した場合に、隣接の色相の異なる着色パターン間や積層されて重なり合っている層間で色移りする現象が生じやすいことが指摘されており、色素をポリマー化することでこれらの問題を解決する方法が開示されている（例えば、特許文献1～5参照）。

また、特許文献6及び7には、カラーフィルタに用いられる染料含有ネガ型硬化性組成物について記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【特許文献1】特開2007-139906号公報

【特許文献2】特開2007-138051号公報

【特許文献3】特開2000-162429号公報

【特許文献4】特開2011-95732号公報

【特許文献5】特開2013-029760号公報

【特許文献6】特開2006-106099号公報

【特許文献7】特開2005-274968号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

20

染料を用いる方法では、特に染料濃度が高い場合には以下のような色純度低下の問題が指摘されている。

例えば、カラーフィルタのように複数色の着色硬化膜の着色画素を有するものにおいて、このような複数色の画素を形成するには、一つ色を示す画素を形成した後に、他の色を示す画素を形成する必要がある。このとき、例えば図1に示すように、先に形成された画素101、102上に他の色の着色感放射線性組成物を塗布し、先に得られた画素とは異なる場所に、他の色の着色感放射線性組成物により画素103を順次形成する。

しかし、このような、複数の着色感放射線性組成物を用いて画素を順次形成する場合、先に形成された画素101、102上に他の色の着色感放射線性組成物が残渣104として残ったり、あるいは、先に形成された画素101、102に他の色の着色感放射線性組成物が浸透したりして、先に得られた画素101、102の色純度が低下するという現象（以下このような現象を「他色上残渣混色」とも称する。）を生じてしまう。

30

このような他色上残渣混色は、得られたカラーフィルタの色純度を低下させ、色純度が高く、着色力の高い着色剤を用いても、その効果が低減してしまい、色分解性の高いカラーフィルタを得ることができなかった。

【0007】

本発明は、他色上残渣混色を抑制することができる着色感放射線性組成物を提供することを目的とする。また、着色感放射線性組成物を用いた、着色硬化膜、カラーフィルタ、着色パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子及び画像表示装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

かかる状況のもと本願発明者が鋭意検討を行った結果、着色感放射線性組成物中に特定の構造を有し、HLB値が所定値であるノニオン系界面活性剤を配合することにより、他色上残渣混色を抑制することができることを見出した。

いかなる理論にも拘束されるものではないが、着色感放射線性組成物中に特定の部分構造を有し、HLB値が所定値であるノニオン系界面活性剤、すなわち、特定の親水性部分構造と、特定の疎水性部分構造とを有するノニオン系界面活性剤を配合することにより、他色上残渣混色を効果的に抑制することができると推定される。具体的には、ノニオン系界面活性剤中の特定の疎水性部分構造により、染料の疎水部との相互作用がより起こりや

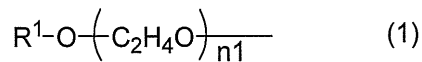
50

すくなるためノニオン系界面活性剤が染料を覆いやすくなり、また、ノニオン系界面活性剤中の特定の親水性部分構造により、現像液に対する染料の溶解性がより向上する結果、他色上残渣混色を効果的に抑制することができると推定される。

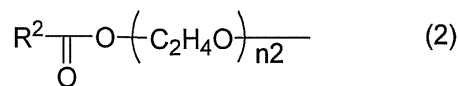
具体的には、以下の手段＜１＞により、好ましくは、＜２＞～＜１６＞により、上記課題は解決された。

＜１＞染料、光重合性化合物、光重合開始剤、及び下記一般式（１）又は（２）で表される部分構造を有する重量平均分子量２５００以下、かつ、グリフィン法によるHLB値が９．２～１５．５であるノニオン系界面活性剤を含む、着色感放射線性組成物。

【化１】



10

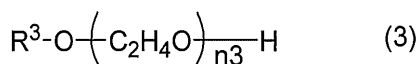


（一般式（１）及び（２）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して炭素数８以上の炭化水素基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は、各々独立して４～２５の数を表す。）

＜２＞ノニオン系界面活性剤が下記一般式（３）で表される化合物である、＜１＞に記載の着色感放射線性組成物。

【化２】

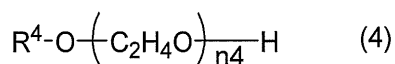
20



（一般式（３）中、 R^3 は、炭素数８以上のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $n3$ は、４～２５の数を表す。）

＜３＞ノニオン系界面活性剤が下記一般式（４）で表される化合物である、＜１＞又は＜２＞に記載の着色感放射線性組成物。

【化３】



30

（一般式（４）中、 R^4 は、炭素数１５～１９のアルキル基又はアルケニル基を表し、 $n4$ は、４～２５の数を表す。）

＜４＞染料の重量平均分子量が５０００以上である、＜１＞～＜３＞のいずれかに記載の着色感放射線性組成物。

＜５＞着色感放射線性組成物の全固形分に対する染料を含む着色剤の濃度が５０質量％以上である、＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の着色感放射線性組成物。

＜６＞染料が、ジピロメテン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、キサンテン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、キノフタロン色素、フタロシアニン色素及びサブフタロシアニン色素から選ばれる色素に由来する部分構造を有する、＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の着色感放射線性組成物。

40

＜７＞さらに、顔料を含有する＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の着色感放射線性組成物。

＜８＞さらに、アルカリ可溶性樹脂を含有する＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の着色感放射線性組成物。

＜９＞カラーフィルタの着色層形成に用いる＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の着色感放射線性組成物。

＜１０＞＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の着色感放射線性組成物を硬化してなる着色硬化膜。

＜１１＞＜１０＞に記載の着色硬化膜を有するカラーフィルタ。

50

<12>着色硬化膜の厚さが0.2~1.5 μmである、<11>に記載のカラーフィルタ。

<13><1>~<9>のいずれかに記載の着色感放射線性組成物を支持体上に適用して着色感放射線性組成物層を形成する着色感放射線性組成物層形成工程と、着色感放射線性組成物層をパターン状に露光する露光工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成するパターン形成工程と、を含む着色パターン形成方法。

<14><1>~<9>のいずれかに記載の着色感放射線性組成物を支持体上に適用して着色感放射線性組成物層を形成する着色感放射線性組成物層形成工程と、着色感放射線性組成物層をパターン状に露光する露光工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成するパターン形成工程と、を含むカラーフィルタの製造方法。

<15><11>又は<12>に記載のカラーフィルタ又は<14>に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する固体撮像素子。

<16><11>又は<12>に記載のカラーフィルタ又は<14>に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する画像表示装置。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、他色上残渣混色を抑制することができる着色感放射線性組成物を提供することができる。また、他色上残渣混色が抑制された着色硬化膜、カラーフィルタ、着色パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子及び液晶表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】複数色の画素を形成する際に、他色上残渣混色が生じてしまう場合の一例を示す概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

本願明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換及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も包含する。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）も包含する。

本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

本明細書中において、「着色層」は、カラーフィルタに用いられる画素を意味する。

本発明における顔料とは、例えば、溶剤に溶解しない不溶性の色素化合物を意味する。典型的には、組成物中に粒子として分散された状態で存在する色素化合物を意味する。ここで、溶剤とは、後述する溶剤の欄で例示する溶剤が挙げられる。したがって、これらの溶剤に溶解しない色素化合物が本発明における顔料に該当する。本発明に用いられる顔料は、例えば、プロプレングリコールモノメチルエーテルアセテートおよび水のいずれに対しても、25℃における溶解度が0.1g/100g Solvent以下が好ましい。

本明細書中において、着色領域とは、カラーフィルタにおける着色画素（着色パターン）領域、及び、遮光膜形成領域を包含するものである。

本明細書において、HLB（親水性-親油性のバランス（Hydrophilic-Lypophilic Balance））は、ノニオン系界面活性剤の全分子量に占める親水基部分の分子量を示すものであり、次のグリフィン（Griffin）の式により求められるものである。グリフィンの式は文献（W. C. Greiffin, J. Soc. Cosmetic Chemists, 1, 311 (1949)、吉田時行、進

10

20

30

40

50

藤信一、大垣忠義、山中樹好編、新版界面活性剤ハンドブック（１９８７）工学図書株式会社、p 234）に示されている。HLB値が大きいほど親水的であり、小さいほど疎水的であることを表す。

HLB値（グリフィン法による測定値）＝ $20 \times \text{親水部の式量の総和} / \text{分子量}$

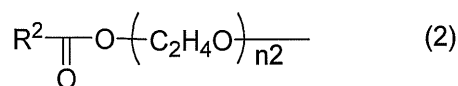
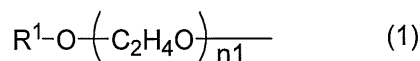
本明細書において、ノニオン系界面活性剤の親水部とは、例えば、エチレンオキシ部位、プロピレンオキシ部位、多価アルコール部位（グリコール、グリセリン、グルコシド、ソルビタン、マンニット又はソルビット）のことをいう。

【0012】

[着色感放射線性組成物]

本発明の着色感放射線性組成物は、染料、光重合性化合物、光重合開始剤、及び下記一般式（１）又は（２）で表される部分構造を有する重量平均分子量2500以下、かつ、HLB値が9.2～15.5であるノニオン系界面活性剤を含む。

【化４】



（一般式（１）及び（２）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して炭素数8以上の炭化水素基を表し、 $n1$ 及び $n2$ は、各々独立して4～25の数を表す。）

本発明の着色感放射線性組成物は、一般式（１）又は（２）で表される部分構造を有する重量平均分子量2500以下、かつ、HLB値が9.2～15.5であるノニオン系界面活性剤を含有することにより、他色上残渣混色を抑制することができる。また、本発明の着色感放射線性組成物は、経時安定性も向上させることができる。

いかなる理論にも拘束されるものではないが、ノニオン系界面活性剤中の疎水性部分構造（一般式（１）中の（ R^1-O- ）又は一般式（２）中の（ $R^2C(=O)O-$ ）により、染料の疎水部との相互作用がより起こりやすくなるため、ノニオン系界面活性剤が染料を覆いやすくなると推定される。また、ノニオン系界面活性剤中の親水性部分構造（一般式（１）中の（ $-C_2H_4O-$ ） $n1$ 、又は、一般式（２）中の（ $-C_2H_4O-$ ） $n2$ ）により、現像液に対する染料の溶解性がより向上し、その結果、他色上残渣混色を効果的に抑制できると推定される。

また、ノニオン系界面活性剤のHLB値を9.2～15.5とすることにより、ノニオン系界面活性剤中の親水性部分構造と疎水性部分構造の割合が調節されるため、他色上残渣混色を効果的に抑制できると推定される。

以下、本発明の着色感放射線性組成物の各成分について説明する。

【0013】

[ノニオン系界面活性剤]

本発明で用いられるノニオン系界面活性剤は、一般式（１）又は（２）で表される部分構造を有する重量平均分子量2500以下、かつ、HLB値が9.2～15.5である。

一般式（１）及び（２）中、 R^1 及び R^2 は、各々独立して炭素数8以上の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基が好ましく、アルキル基又はアルケニル基がより好ましい。

アルキル基としては、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状であることがより好ましい。アルキル基は、置換又は無置換であってもよいが、無置換であることが好ましい。アルキル基が環状である場合、単環、多環のいずれであってもよい。アルキル基の炭素数は、10以上が好ましく、15以上がより好ましく、18以上がさらに好ましい。また、アルキル基の炭素数の上限は、22以下が好ましく、20以下がより好ましく、19以下がさらに好ましい。特に、アルキル基の炭素数は18が好ましい。

アルケニル基としては、直鎖状、分枝状、環状のいずれであってもよいが、直鎖状であ

10

20

30

40

50

ることがより好ましい。アルケニル基は、置換又は無置換であってもよいが、無置換であることが好ましい。アルケニル基が環状である場合、単環、多環のいずれであってもよい。アルケニル基の炭素数は、10以上が好ましく、15以上がより好ましく、18以上がさらに好ましい。また、アルキル基の炭素数の上限は、22以下が好ましく、20以下がより好ましく、19以下がさらに好ましい。特に、アルケニル基の炭素数は18が好ましい。

アリール基としては、置換又は無置換の炭素数8～20のアリール基が好ましく、置換又は無置換の炭素数8～16のアリール基がより好ましい。アリール基としては、例えば、具体的にはフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

炭化水素基が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、重合性基、ハロゲン原子、アルキル基、カルボン酸エステル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、エーテル基、スルホニル基、スルフィド基、アミド基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基などが例示される。

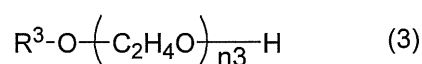
【0014】

一般式(1)及び(2)中、 n_1 及び n_2 は、各々独立して4～25の数を表し、4～20が好ましく、6～20がより好ましく、7～20がさらに好ましく、8～20が特に好ましい。

【0015】

本発明で用いられるノニオン系界面活性剤は、下記一般式(3)で表される化合物であることが好ましい。

【化5】



(一般式(3)中、 R^3 は、炭素数8以上のアルキル基又はアルケニル基を表し、 n_3 は、4～25の数を表す。)

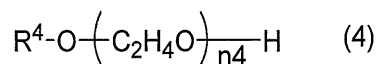
一般式(3)中、 R^3 は、炭素数8以上のアルキル基又はアルケニル基を表す。アルキル基又はアルケニル基は、一般式(1)及び(2)中の R^1 及び R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式(3)中、 n_3 は、4～25の数を表し、一般式(1)及び(2)中の n_1 及び n_2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0016】

特に、本発明で用いられるノニオン系界面活性剤は、下記一般式(4)で表される化合物であることが好ましい。

【化6】



(一般式(4)中、 R^4 は、炭素数15～19のアルキル基又はアルケニル基を表し、 n_4 は、4～25の数を表す。)

一般式(4)中、 R^4 は、炭素数15～19のアルキル基又はアルケニル基を表す。アルキル基又はアルケニル基は、一般式(3)中の R^3 と同義である。

R^4 がアルキル基を表す場合、アルキル基の炭素数は、15以上が好ましく、18以上がさらに好ましい。また、 R^4 がアルキル基を表す場合、アルキル基の炭素数の上限は、19以下が好ましく、特に、アルキル基の炭素数は18が好ましい。

R^4 がアルケニル基を表す場合、アルケニル基の炭素数は、15以上が好ましく、18以上がさらに好ましい。また、アルキル基の炭素数の上限は、19以下が好ましく、特に、アルケニル基の炭素数は18が好ましい。

一般式(4)中、 n_4 は、4～25の数を表し、一般式(1)及び(2)中の n_1 及び n_2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0017】

本発明における、ノニオン系界面活性剤の好ましい重合平均分子量は、他色上残渣混色を効果的に除く観点から、2500以下である。より好ましくは、350～2500であり、さらに好ましくは、500～2000であり、特に好ましくは、500～1500である。

【0018】

本発明におけるHLB値の範囲は、9.2～15.5であり、好ましくは、10.0～14.0であり、特に好ましくは、10.5～13.0である。HLB値が15.5以下であれば、ノニオン系界面活性剤の親水性が良好で、染料の疎水部とノニオン系界面活性剤の疎水部との相互作用が起こり易くなり、他色上残渣混色を抑制できる。また、HLB値が15.5以下であれば、溶剤への溶解性が良好で、着色感放射線性組成物中での分離等が生じにくく実用的である。HLB値が9.2以上であれば、ノニオン系界面活性剤の疎水性が高くなりすぎず、現像液に対する染料の溶解性が良好であり、他色上残渣混色を抑制できる。

10

【0019】

本発明で用いられるノニオン系界面活性剤としては、具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類（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2-エチルヘキシルエーテル）、ポリオキシエチレンアリールエーテル類（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、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、イソステアリン酸ポリエチレングリセル、トリステアリン酸ポリエチレングリセル等が挙げられる。これらの中では、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オレイルエーテル、又はイソステアリン酸ポリエチレングリセルが好ましい。

20

具体的には、花王社製のエマルゲンシリーズ（エマルゲン104P、エマルゲン106、エマルゲン108、エマルゲン210P、エマルゲン306P、エマルゲン408、エマルゲン409PV、エマルゲン420、エマルゲン707、エマルゲンLS-106）、エマノーンシリーズ（エマノーン1112）、ライオン社製のレオックスシリーズ（レオックスCL-30）、レオコールシリーズ（レオコールTD-50、SC-50）日本乳化剤社製のニューコールシリーズ（ニューコールNT-5、ニューコール2304YM、ニューコール1008、ニューコール707、ニューコール564）、日油社製のノニオンシリーズ（ノニオンL-2、ノニオンDL-4HN）、ユニオックスシリーズ（ユニオックスGM-5IS、ユニオックスGT-20IS）ユニループシリーズなどが挙げられる。

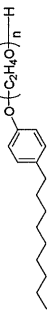
30

【0020】

以下、本発明に用いることができるノニオン系界面活性剤の例示化合物について、HLB値の具体例を挙げるが、本発明がこれらに限定されるものではない。

【0021】

【表 1】

ノニオン系 界面活性剤	製品名	販売元	構造	構造式	R	親水基			ノニオン系界面活性剤全体			
						親水基	n	分子量	組成式	分子量	HLB値 (グリフィン法)	重量平均 分子量
1	エマルゲン104P	花王	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	$\text{H}_{25}\text{C}_{12}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	EO	4	176	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_5$	362	9.7	600
2	エマルゲン106	花王			$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	EO	6	264	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_7$	450	11.7	900
3	エマルゲン108	花王			$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	EO	8	352	$\text{C}_{28}\text{H}_{58}\text{O}_9$	531	13.3	1000
4	エマルゲン210P	花王	ポリオキシエチレン セチルエーテル	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	EO	10	441	$\text{C}_{36}\text{H}_{74}\text{O}_{11}$	683	12.9	1200
5	エマルゲン306P	花王	ポリオキシエチレン ステアリルエーテル	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	EO	6	264	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_7$	535	9.9	1000
6	エマルゲン408	花王	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	$\text{H}_{35}\text{C}_{18}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	EO	8	352	$\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_9$	621	11.4	1200
7	エマルゲン409PV	花王			$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	EO	9	396	$\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{O}_{10}$	665	11.9	1300
8	エマルゲン420	花王			$\text{C}_{18}\text{H}_{35}$	EO	20	881	$\text{C}_{98}\text{H}_{118}\text{O}_{21}$	1150	15.3	2000
9	ニューコール1008	日本乳化剤	ポリオキシエチレン 2-エチルヘキシルエーテル	$\text{H}_{17}\text{C}_8-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	C_8H_{17}	EO	8	352	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_8$	483	14.6	800
10	ニューコール2304YM	日本乳化剤	ポリオキシアルキレン アルキルエーテル	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{n_1}-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{n_2}-\text{H}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	EO+PO	8	408	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}\text{O}_9$	595	13.7	1100
11	ニューコール564	日本乳化剤	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル		$\text{C}_{15}\text{H}_{23}$	EO	8	352	$\text{C}_{23}\text{H}_{40}\text{O}_5$	573	12.3	1000
12	ノニオンL-2	日油	モノラウリン酸ポリエチレング リコール	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{H}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	EO	4.5	198	$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_{6.5}$	399	9.9	700
13	ノニオンDL-4HN	日油	ジラウリン酸ポリエチレング リコール	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}$	EO	9	396	$\text{C}_{42}\text{H}_{82}\text{O}_{12}$	779	10.2	1300
14	ユニオックスGM5IS	日油	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセ リセル	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	EO+グリセリ ン	5	309	$\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_9$	579	10.7	800
15	ユニオックスGT20IS	日油	トリステアリン酸 ポリオキシエチレングリセ リセル	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{HC}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{array}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	EO+グリセリ ン	20	970	$\text{C}_{97}\text{H}_{190}\text{O}_{26}$	1773	10.9	2400

本発明におけるノニオン系界面活性剤の添加量は、他色上残渣混色を効果的に抑制する観点から、本発明の着色感放射線性組成物の全固形分に対して、0.1～15質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましく、2～6質量%であることが特に好ましい。

【0023】

本発明の着色感放射線性組成物中には、ノニオン系界面活性剤以外の他の界面活性剤を併用してもよい。他の界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤以外のノ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が挙げられる。特に、塗布性をより向上させる観点から、フッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤を併用することが好ましい。

10

【0024】

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましく、7～25質量%が特に好ましい。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、着色感光性組成物中における溶解性も良好である。

【0025】

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F479、同F482、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。

20

【0026】

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロノ.75、No.90、No.95（共栄社油脂化学工業（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

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

30

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコーン株式会社製「トーレシリコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11PA」、「トーレシリコーンSH21PA」、「トーレシリコーンSH28PA」、「トーレシリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、「トーレシリコーンSH8400」、東芝シリコーン株式会社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-444（4）（5）（6）（7）6」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、シリコーン株式会社製「KP341」、ビッグケミー社製「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

その他の界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

40

本発明の着色感放射線性組成物にその他の界面活性剤が添加される場合、その他の界面活性剤の添加量は、本発明の着色感放射線性組成物の全固形分に対して、0.005～2質量%であることが好ましく、0.01～1質量%であることがより好ましい。

【0027】

[染料]

本発明の着色感放射線性組成物は、染料を含有する。染料は、特に制限はなく、従来カラーフィルタ用として公知の染料が使用できる。例えば、染料の単量体及び染料の多量体を用いることができる。具体的には、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、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

50

ピラゾールアゾメチン系、キサテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系、メチン系等の染料が使用できる。また、これらの染料の多量体を用いてもよい。

また、水又はアルカリ現像を行う場合、現像により光未照射部のバインダー及び／又は染料を完全に除去するという観点では、酸性染料及び／又はその誘導体が好適に使用できる場合がある。

本発明に用いられる染料は、ジピロメテン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、キサテン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、キノフタロン色素、フタロシアニン色素及びサブフタロシアニン色素から選ばれる色素に由来する部分構造を有するものが好ましい。

10

さらに、本発明に用いられる染料は、部分構造と、重合性基とを有する多量体であることが好ましく、二量体、三量体及びポリマーなどの構造を包含するものが好ましい。

本発明に用いられる染料において、色素に由来する部分構造を構成する上記の各色素は、最大吸収波長が400～780nmの範囲に存在する色素骨格を有することが好ましい。この染料は、本発明の着色感放射線性組成物において、例えば着色剤として機能する。

なお、「色素に由来する部分構造」とは、後述する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（ポリマー鎖やデンドリマーのコア等）と連結可能である構造を表す。

【0028】

（色素に由来する部分構造）

20

本発明の着色感放射線性組成物に用いる染料における色素に由来する部分構造（以下、「色素構造」とも称する。）としては、例えば、キノン色素（ベンゾキノン色素、ナフトキノン色素、アントラキノン色素、アントラピリドン色素など）、カルボニウム色素（ジフェニルメタン色素、トリフェニルメタン色素、キサテン色素、アクリジン色素など）、キノンイミン色素（オキサジン色素、チアジン色素など）、アジン色素、ポリメチン色素（オキソノール色素、メロシアニン色素、アリーリデン色素、スチリル色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素など）、キノフタロン色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素、ペリノン色素、インジゴ色素、チオインジゴ色素、キノリン色素、ニトロ色素、ニトロソ色素、ジピロメテン色素、アゾ色素及びそれらの金属錯体色素から選ばれる色素構造などを挙げることができる。

30

これらの色素構造の中でも、色分離性、基板密着性及び表面粗度の観点から、ジピロメテン色素、アゾ色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、キサテン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、キノフタロン色素、フタロシアニン色素、サブフタロシアニン色素から選ばれる色素構造が特に好ましい。

【0029】

本発明に用いられる染料は、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。

【0030】

（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、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、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、アルキル又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、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又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、アリール又はヘテロ環アゾ基、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

40

50

、シリル基などが挙げられる。

詳細については、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 0 2 7 ~ 0 0 3 8 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

以下、特に好ましい色素骨格について説明する。

【 0 0 3 1 】

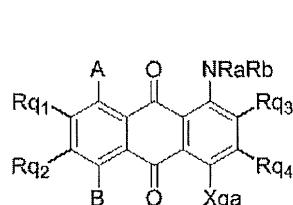
(アントラキノン色素)

アントラキノン色素 (アントラキノン化合物) に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式 (A Q - 1) ~ (A Q - 3) で表される化合物 (アントラキノン化合物) に由来する部分構造が好ましい。本発明においてアントラキノン化合物とは、分子内にアントラキノン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

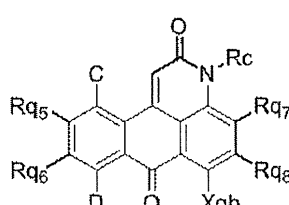
10

【 0 0 3 2 】

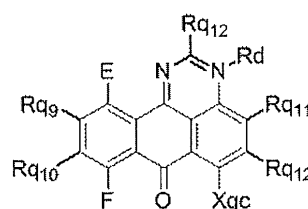
【化 7】



一般式 (A Q - 1)



一般式 (A Q - 2)



一般式 (A Q - 3)

20

【 0 0 3 3 】

一般式 (A Q - 1) 中、A 及び B は、それぞれ独立してアミノ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基又は水素原子を表す。X q a は O R q a₁ 又は N R q a₂ R q a₃ を表す。R q a₁ ~ R q a₃ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R q₁ ~ R q₄ は置換基を表す。R q₁ ~ R q₄ が取りうる置換基は、置換基群 A の項で挙げた置換基と同様である。R a 及び R b は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。

【 0 0 3 4 】

一般式 (A Q - 2) 中、C 及び D は、一般式 (A Q - 1) 中の A 及び B と同義である。X q b は O R q b₁ 又は N R q b₂ R q b₃ を表す。R q b₁ ~ R q b₃ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R q₅ ~ R q₈ は置換基を表す。R q₅ ~ R q₈ は、一般式 (A Q - 1) 中の R q₁ ~ R q₄ と同義である。R c は、一般式 (A Q - 1) 中の R a 又は R b と同義である。

30

【 0 0 3 5 】

一般式 (A Q - 3) 中、E 及び F は、一般式 (A Q - 1) 中の A 及び B と同義である。X q c は O R q c₁ 又は N R q c₂ R q c₃ を表す。R q c₁ ~ R q c₃ はそれぞれ独立して水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R q₉ ~ R q₁₂ は、一般式 (A Q - 1) 中の R q₁ ~ R q₄ と同義である。R d は、一般式 (A Q - 1) 中の R a 又は R b と同義である。

一般式 (A Q - 1)、(A Q - 2) 及び (A Q - 3) の好ましい範囲としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 0 4 5 ~ 0 0 4 7 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

40

【 0 0 3 6 】

アントラキノン色素の具体例としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 0 4 9、0 0 5 0 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【 0 0 3 7 】

(トリフェニルメタン色素)

トリフェニルメタン色素 (トリフェニルメタン化合物) に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式 (T P) で表される化合物 (トリフェニルメタン化合物) に由来する部分構造が好ましい。本発明においてトリフェニルメタン化合物とは、分子内にトリ

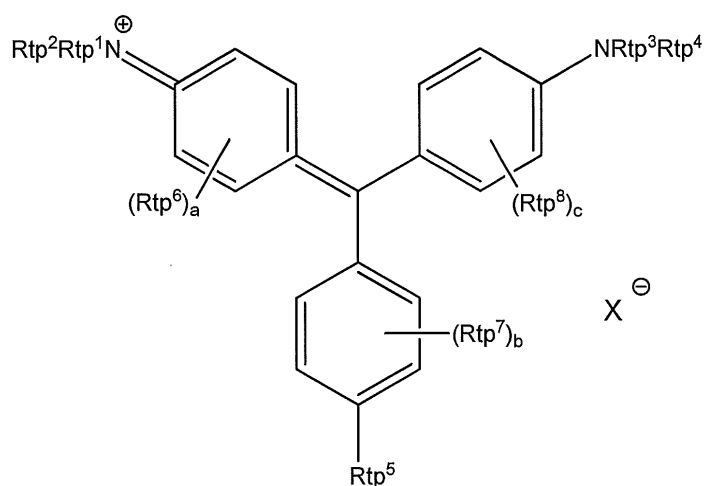
50

フェニルメタン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

【0038】

式 (TP)

【化8】



10

【0039】

(式 (TP) 中、 $Rtp^1 \sim Rtp^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。 Rtp^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基または $NRtp^9Rtp^{10}$ (Rtp^9 および Rtp^{10} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す) を表す。 Rtp^6 、 Rtp^7 および Rtp^8 は、置換基を表す。 a 、 b および c は、0～4 の整数を表す。 a 、 b および c が 2 以上の場合、 Rtp^6 、 Rtp^7 および Rtp^8 は、それぞれ連結して環を形成してもよい。 X^- はアニオン構造を表す。 X^- が存在しない場合は、 $Rtp^1 \sim Rtp^7$ の少なくとも 1 つがアニオンを含む。

20

一般式 (TP) の好ましい範囲としては、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落 0055～0062 を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0040】

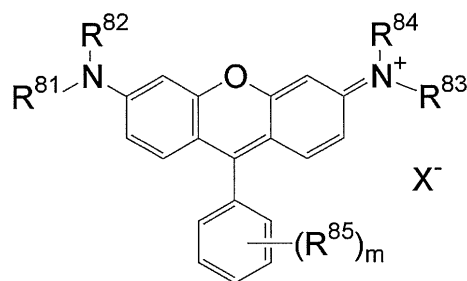
(キサントン色素)

30

キサントン色素 (キサントン化合物) に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式 (J) で表されるキサントン化合物に由来する部分構造が好ましい。

【0041】

【化9】



40

一般式 (J)

【0042】

一般式 (J) 中、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 及び R^{84} は各々独立に水素原子又は 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 から 5 の整数を表す。 X^- は、アニオンを表す。 X^- が存在しない場合は、 $R^{81} \sim R^{85}$ の少なくとも 1 つがアニオンを含む。

一般式 (J) の好ましい範囲としては、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落 0066～0073 を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

50

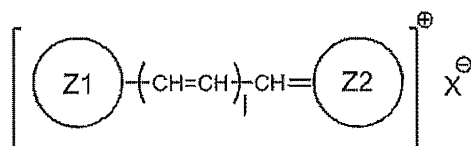
【0043】

(シアニン色素)

シアニン色素（シアニン化合物）に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式（PM）で表される化合物（シアニン化合物）に由来する部分構造が好ましい。本発明においてシアニン化合物とは、分子内にシアニン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

【0044】

【化10】



一般式 (PM)

10

【0045】

一般式（PM）中、環Z1及び環Z2は、それぞれ独立に置換基を有してもよい複素環を表す。lは0以上3以下の整数を表す。X⁻はアニオンを表す。

一般式（PM）の好ましい範囲としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0077～0084を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

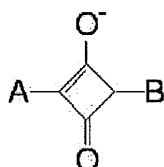
【0046】

(スクアリリウム色素)

スクアリリウム色素（スクアリリウム化合物）に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式（K）で表される化合物（スクアリリウム化合物）に由来する部分構造が好ましい。本発明においてスクアリリウム化合物とは、分子内にスクアリリウム骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

【0047】

【化11】



一般式 (K)

30

【0048】

一般式（K）中、A及びBは、それぞれ独立に、アリール基又はヘテロ環基を表す。アリール基としては、好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～24のアリール基で、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。ヘテロ環基としては五員環又は六員環のヘテロ環基が好ましく、例えばピロイル、イミダゾイル、ピラゾイル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、トリアゾール-1-イル、チエニル、フリル、チアジアゾイル等が挙げられる。

40

一般式（K）の好ましい範囲としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0088～0106を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0049】

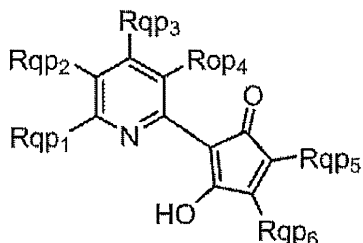
(キノフタロン色素)

キノフタロン色素（キノフタロン化合物）に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式（QP）で表される化合物（キノフタロン化合物）に由来する部分構造が好ましい。本発明においてキノフタロン化合物とは、分子内にキノフタロン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

【0050】

50

【化 1 2】



一般式 (Q P)

10

【0 0 5 1】

一般式 (Q P) 中、 $Rqp^1 \sim Rqp^6$ はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。 $Rqp^1 \sim Rqp^6$ の少なくとも 2 つが隣接位にある場合は、互いに結合して環を形成してもよく、前述した環がさらに置換基を有してもよい。

一般式 (Q P) の好ましい範囲としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 1 1 0 ~ 0 1 1 4 を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0 0 5 2】

(フタロシアニン色素)

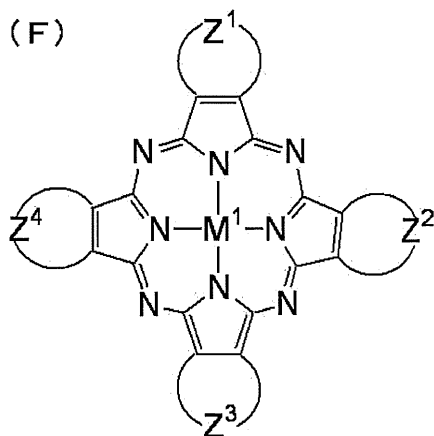
フタロシアニン色素 (フタロシアニン化合物) に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式 (F) で表される化合物 (フタロシアニン化合物) に由来する部分構造を有するものが好ましい。本発明においてフタロシアニン化合物とは、分子内にフタロシアニン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

20

【0 0 5 3】

【化 1 3】

一般式 (F)



30

【0 0 5 4】

一般式 (F) 中、 M^1 は金属類を表し、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 は、各々独立に、水素原子、炭素原子及び窒素原子より選ばれる原子を含んで構成される 6 員環を形成するために必要な原子群を表す。

40

一般式 (F) の好ましい範囲としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 1 1 8 ~ 0 1 2 4 を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

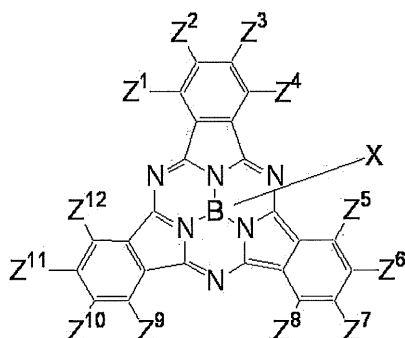
【0 0 5 5】

(サブフタロシアニン化合物)

サブフタロシアニン色素 (フタロシアニン化合物) に由来する部分構造を有するものとしては、下記一般式 (S P) で表される化合物 (サブフタロシアニン化合物) に由来する部分構造を有するものが好ましい。本発明においてサブフタロシアニン化合物とは、分子内にサブフタロシアニン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

【0 0 5 6】

【化 1 4】



一般式 (SP)

10

【0057】

一般式 (SP) 中、 $Z^1 \sim Z^{12}$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオエーテル基を表す。X はアニオンを表す。

一般式 (SP) の好ましい範囲としては、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落 0128~0133 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

また、ジピロメテン色素及びアゾ色素については、例えば、特開 2011-95732 号公報の段落 0033~0135 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

20

【0058】

(本発明の着色感放射線性組成物に用いる染料の構造)

【0059】

本発明の着色感放射線性組成物に用いる染料は、上述した色素に由来する部分構造を分子内に 1 つ有する色素単量体であってもよいし、上述した色素に由来する部分構造を分子内に 2 以上有する色素オリゴマーまたは色素多量体であってもよい。

【0060】

<色素単量体>

色素単量体は、重合性基を含むことが好ましい。

30

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。重合性基は 1 種類のみ含んでいてもよいし、2 種類以上含んでいてもよい。重合性基としては、ラジカル、酸や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及び 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) アクリロイル基が特に好ましい。

【0061】

重合性基の導入方法としては、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。これらの方法は、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落 0181~0188 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

40

【0062】

色素単量体の 1 分子中の重合性基の数は、1~4 が好ましく、1~2 がより好ましい。

【0063】

色素単量体は、アルカリ可溶性基を有していてもよい。アルカリ可溶性基としては、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基が例示される。

また、色素単量体へのアルカリ可溶性基の導入方法としては、色素単量体に予めアルカリ可溶性基を導入しておく方法が挙げられる。

色素単量体の 1 分子中のアルカリ可溶性基の数は、1~4 が好ましく、1~2 がより好ましい。

50

その他、色素単量体が有していてもよい官能基としては、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。

【0064】

色素単量体の酸価は、 $5 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $10 \sim 180 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。

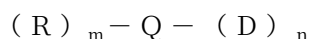
【0065】

<色素オリゴマー>

色素オリゴマーは、上述した色素に由来する部分構造を分子内に2以上有するオリゴマーであり、二量体から八量体に至るいずれかの構造を包含する。色素オリゴマーは、下記一般式(I)で表されるオリゴマーであることが好ましい。

【0066】

一般式(I)



(一般式(I)中、Qは、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、Rは、置換基を表し、Dは、前述した色素構造を表す。mは、 $0 \sim 6$ の整数を表し、nは、 $2 \sim 8$ の整数を表し、 $(m+n)$ は $2 \sim 8$ の整数を表す。mが2以上の場合、複数のRは互いに異なっても良く、nが2以上の場合、複数のDは互いに異なっても良い。)

【0067】

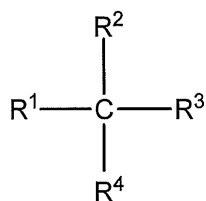
一般式(I)におけるQは、 $(m+n)$ 価の連結基を表し、 $3 \sim 6$ 価の連結基であることが好ましい。

【0068】

Qが表わす $(m+n)$ 価の連結基としては、以下の一般式(Q-1)または(Q-2)で表される連結基であることが好ましい。

一般式(Q-1)

【化15】



(一般式(Q-1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、連結基または置換基を表す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも2つは連結基である。)

【0069】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表す置換基は、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基(好ましくは炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基、より好ましくは炭素数 $1 \sim 3$ のアルキル基)、炭素数 $6 \sim 20$ のアリール基(好ましくは炭素数 $6 \sim 14$ のアリール基、より好ましくは炭素数 $6 \sim 10$ のアリール基)が好ましく、炭素数 $1 \sim 10$ のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基がさらに好ましい。

【0070】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表す連結基は、アルキレン基(好ましくは、直鎖または分岐のアルキレン基であり、より好ましくは $-(\text{CH}_2)_{n1}-$ ($n1$ は $1 \sim 3$ の整数が好ましい)である)、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ または $-\text{NRa}-$ (但し、Raは炭素原子数が $1 \sim 5$ のアルキル基又は水素原子である)、及びこれらの2つ以上の組み合わせからなる基がより好ましく、アルキレン基、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ および $-\text{NRa}-$ の2つ以上の組み合わせからなる基がより好ましい。

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表す連結基は、RまたはDと中心のCをつなぐ原子の数が、それぞれ、 $1 \sim 15$ であることが好ましく、それぞれ、 $1 \sim 10$ であることがより好ましい。例えば、連

10

20

30

40

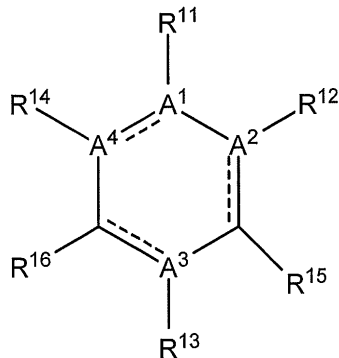
50

結基が、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$ の場合、RまたはDと中心のCをつなぐ原子の数は5となる。

【0071】

一般式(Q-2)

【化16】



(一般式(Q-2)中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に、炭素原子または窒素原子を表す。 $R^{11} \sim R^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、 $=\text{O}$ または連結基を表す。点線は、単結合または二重結合を示す。)

【0072】

一般式(Q-2)中の $A^1 \sim A^4$ を含めた6員環は、脂肪族環、複素環、ベンゼン環が挙げられ、複素環、ベンゼン環が好ましい。

【0073】

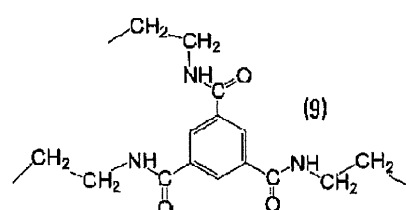
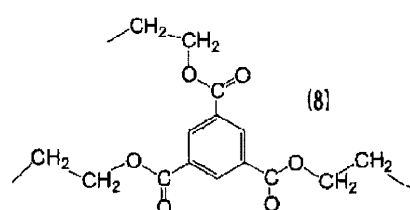
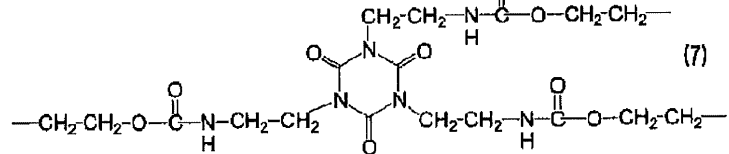
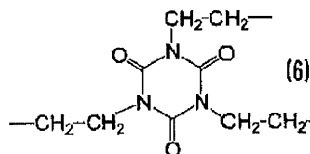
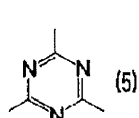
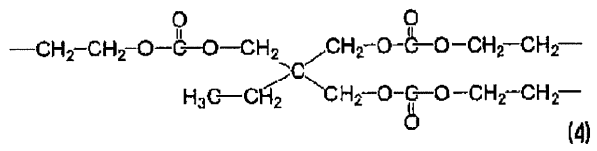
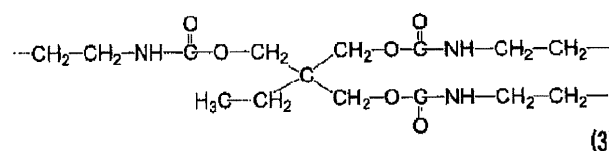
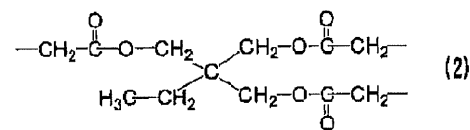
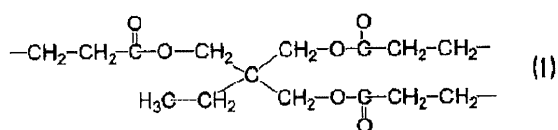
$R^{11} \sim R^{16}$ が示す連結基としては、一般式(Q-1)中の $R^1 \sim R^4$ が表す連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0074】

Qで表される(m+n)価の連結基の具体的な例を以下に示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

【0075】

【化17】



【0076】

10

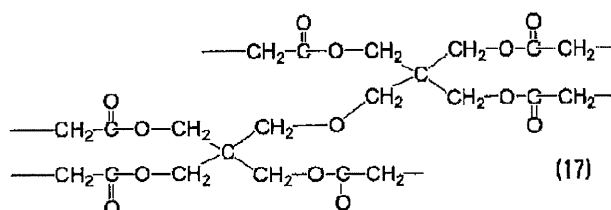
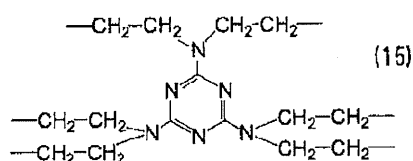
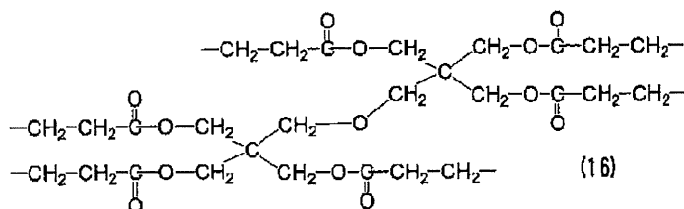
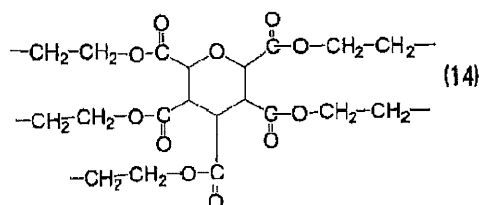
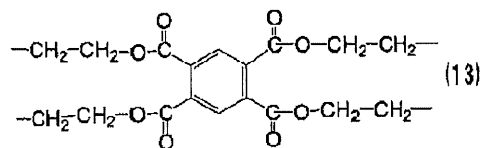
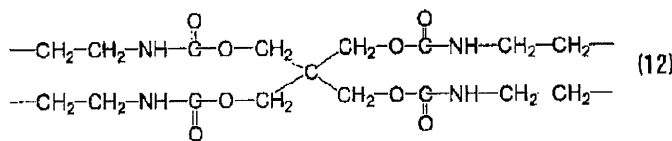
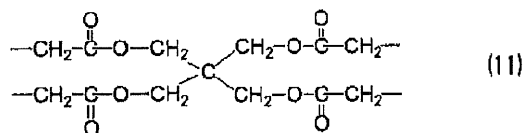
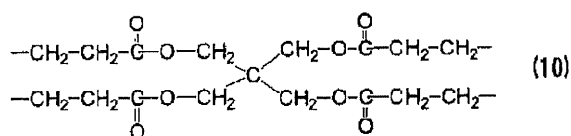
20

30

40

50

【化 18】



10

20

【0077】

一般式 (I) 中の R は、それぞれ独立に置換基を表し、m が 2 以上の場合、複数の R は互いに異なっても良い。

R により表される置換基としては、例えば、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、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、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、ホスホノ基、シリル基などが挙げられる。

30

【0078】

また、R は、重合性基、アルカリ可溶性基であってもよい。

【0079】

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が挙げられる。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、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）アクリロイル基が特に好ましい。

40

【0080】

アルカリ可溶性基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等の酸基が挙げられる。好ましくはカルボキシ基である。

【0081】

m は 0 ~ 6 の整数を表し、1 ~ 4 の整数であることが好ましく、1 ~ 3 の整数であるこ

50

とがより好ましい。

n は 2 ～ 8 の整数を表し、2 ～ 6 の整数であることが好ましく、2 ～ 5 の整数であることがより好ましい。

$m + n$ は、2 ～ 8 の整数を表し、2 ～ 7 の整数であることが好ましく、3 ～ 6 の整数であることがより好ましい。

【0082】

<色素多量体>

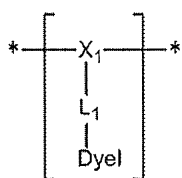
色素多量体は、上述した色素に由来する部分構造を分子内に 2 以上有する。色素多量体は下記一般式 (A)、一般式 (B)、及び、一般式 (C) で表される構成単位の少なくとも一つを含んでなる色素多量体であるか、又は、一般式 (D) で表される色素多量体であることが好ましい。

10

【0083】

一般式 (A) で表される構成単位

【化 19】



一般式 (A)

20

【0084】

一般式 (A) 中、 X_1 は重合によって形成される連結基を表し、 L_1 は単結合又は 2 個の連結基を表す。 $DyeI$ は前述した色素構造を表す。

以下、一般式 (A) について詳細に説明する。

【0085】

一般式 (A) 中、 X_1 は重合によって形成される連結基を表す。すなわち重合反応で形成される主鎖に相当する構成単位を形成する部分を指す。なお、2 つの * で表された部位が構成単位となる。 X_1 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得に制限ないが、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、(XX-18) および (XX-19)、並びに、(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、(XX-10) ～ (XX-17) で表されるスチレン系連結鎖、(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。

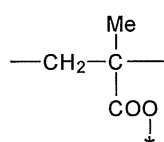
30

(XX-1) ～ (X-24) 中、* で示された部位で L^1 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。

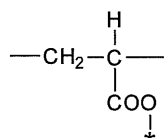
40

【0086】

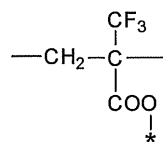
【化 20】



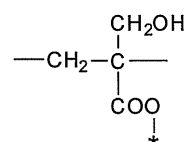
(XX-1)



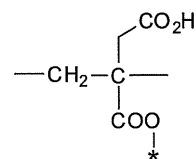
(XX-2)



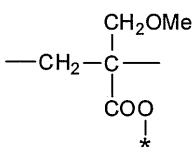
(XX-3)



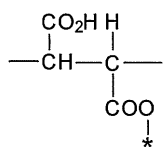
(XX-4)



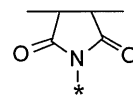
(XX-5)



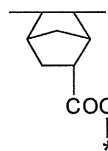
(XX-6)



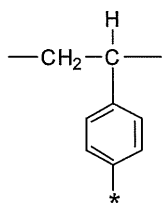
(XX-7)



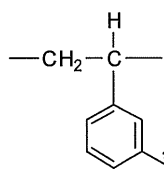
(XX-8)



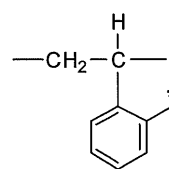
(XX-9)



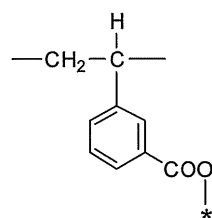
(XX-10)



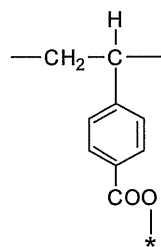
(XX-11)



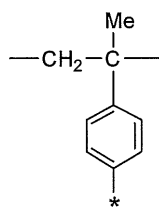
(XX-12)



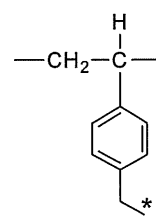
(XX-13)



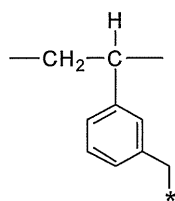
(XX-14)



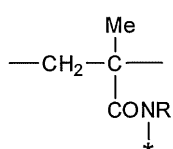
(XX-15)



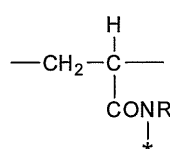
(XX-16)



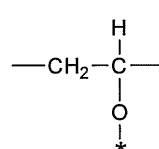
(XX-17)



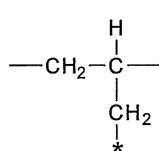
(XX-18)



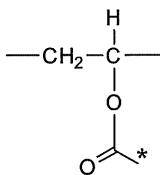
(XX-19)



(XX-20)



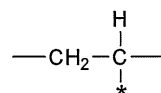
(XX-21)



(XX-22)



(XX-23)



(XX-24)

10

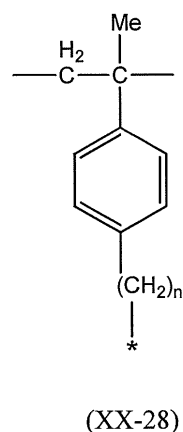
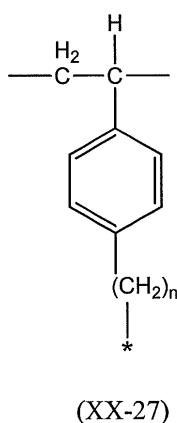
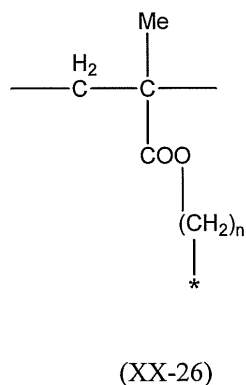
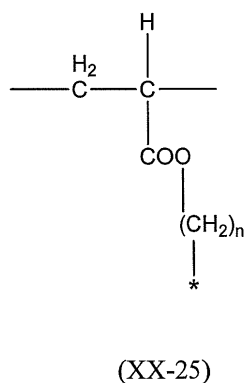
20

30

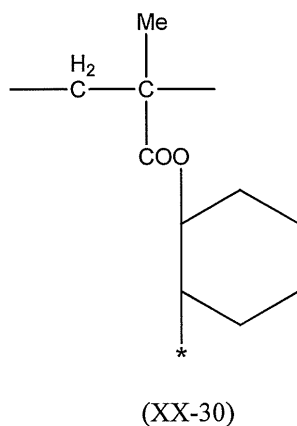
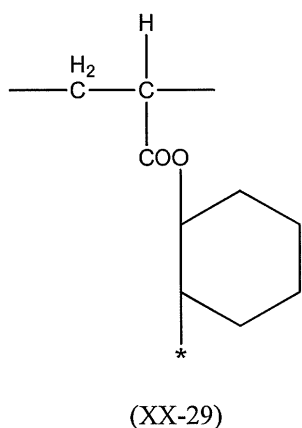
40

【0087】

【化 2 1】



10



20

【0088】

一般式 (A) 中、 L_1 は単結合または 2 個の連結基を表す。 L_1 が 2 個の連結基を表す場合の 2 個の連結基としては、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、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{O}_2\text{C}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 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。また、 L_1 がアニオンを含む構成も好ましい。 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 $-(\text{CH}_2)_n-$ (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 がアニオンを含む場合の例については、後述する。

30

【0089】

一般式 (A) 中、 Dye I は上述した色素構造を表す。

一般式 (A) で表される構成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。

40

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。すなわち、本発明で用いる色素多量体は、付加重合体であることが好ましい。

中でも、一般式 (A) で表される構成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

50

合体であることが好ましい。

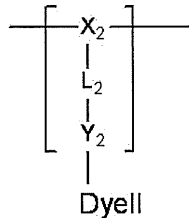
一般式 (A) についての詳細は、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 1 3 8 ~ 0 1 5 2 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0 0 9 0】

一般式 (B) で表される構成単位

【0 0 9 1】

【化 2 2】



一般式 (B)

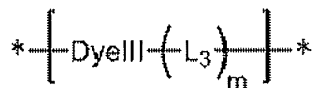
【0 0 9 2】

一般式 (B) 中、 X_2 は一般式 (A) 中の X_1 と同義である。 L_2 は一般式 (A) 中の L^1 と同義である。 Y_2 は DyeII とイオン結合もしくは配位結合可能な基を表す。 DyeII は色素構造を表す。一般式 (B) の詳細については、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 1 5 6 ~ 0 1 6 1 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0 0 9 3】

一般式 (C) で表される構成単位

【化 2 3】



一般式 (C)

【0 0 9 4】

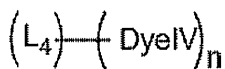
一般式 (C) 中、 L_3 は単結合又は 2 価の連結基を表す。 DyeIII は、色素構造を表す。 m は 0 又は 1 を表す。一般式 (C) の詳細については、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 1 6 5 ~ 0 1 6 7 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0 0 9 5】

一般式 (D) で表される色素多量体

【0 0 9 6】

【化 2 4】



一般式 (D)

【0 0 9 7】

一般式 (D) 中、 L_4 は n 価の連結基を表す。 n は 2 ~ 2 0 の整数を表す。 n が 2 以上のときは、 DyeIV の構造は同じであっても異なってもよい。 DyeIV は、色素構造を表す。一般式 (D) の詳細については、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 1 7 3 ~ 0 1 7 8 を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0 0 9 8】

一般式 (A)、一般式 (B) 及び／又は一般式 (C) で表される構成単位を有する色素多量体、及び、一般式 (D) で表される色素多量体のうち、一般式 (A) 及び一般式 (C)

10

20

30

40

50

）で表される構成単位を有する色素多量体、及び一般式（D）で表される色素多量体は、共有結合で連結されているため、色素多量体を含有する着色感放射線性組成物は耐熱性に優れ、着色感放射線性組成物を複数色の着色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）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。

【0099】

色素多量体は、色素多量体中の全構成単位を100モル%としたとき、色素構造を有する構成単位の含有量が15～60モル%であることが好ましく、20～50モル%であることがさらに好ましく、20～45モル%であることが特に好ましい。

【0100】

<<他の官能基または他の構成単位>>

色素多量体は、官能基や、色素構造を有する構成単位以外の他の構成単位を有していても良い。

官能基は、色素構造を有する構成単位に含まれていても良いし、色素構造を有する構成単位とは別に、官能基を含む他の構成単位として含まれていてもよい。

官能基としては、重合性基、アルカリ可溶性基等が例示される。

以下、これらの詳細について説明する。

【0101】

<<<重合性基>>>

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。

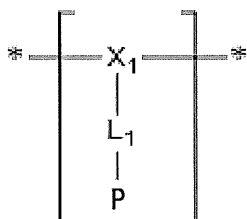
重合性基としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性基を用いることができ、例えば、エチレン性不飽和結合を含む基、環状エーテル基（エポキシ基、オキセタン基）、メチロール基等が挙げられるが、特にエチレン性不飽和結合を含む基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましく、（メタ）アクリル酸グリシジルおよび3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート由来の（メタ）アクリロイル基がさらに好ましい。

【0102】

重合性基を有する構成単位は、下記一般式（P）で表されることが好ましい。

一般式（P）

【化25】



一般式（P）中、 X^1 は重合によって形成される連結基を表し、 L^1 は単結合または2個の連結基を表す。Pは重合性基を表す。

一般式（P）における X^1 および L^1 はそれぞれ、一般式（A）における X^1 および L^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0103】

重合性基の導入方法としては、（1）（a）重合性基を導入したい構成単位に重合性基含有化合物で変性して導入する方法、（2）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。

【0104】

色素単量体に重合性基が含まれる場合、色素単量体に含まれる重合性基量は、色素構造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、他の構成単位が重合性基を含有する場合、その量は、全構成単位100質量%に

対し、例えば、10～40質量%が好ましく、15～35質量%がより好ましい。

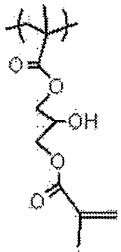
【0105】

重合性基を有する構成単位としては、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。

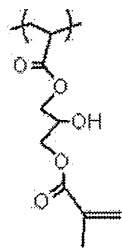
【0106】

【化26】

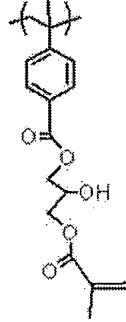
(G-1)



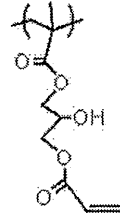
(G-2)



(G-3)

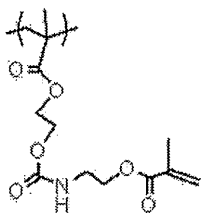


(G-4)

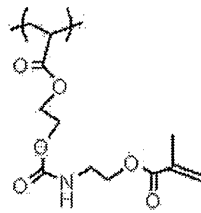


10

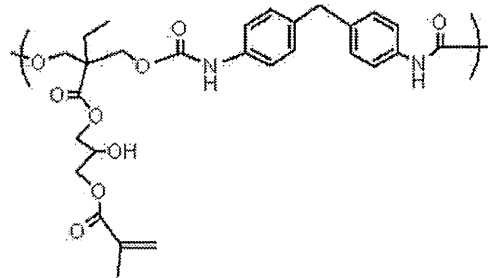
(G-5)



(G-6)

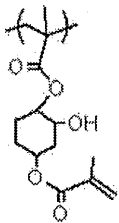


(G-7)

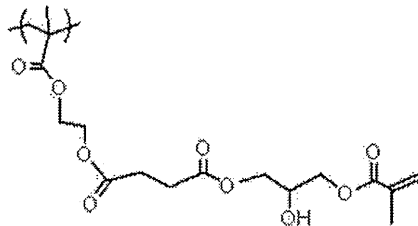


20

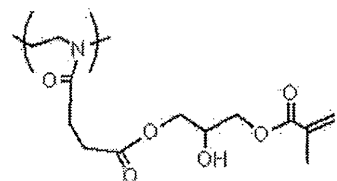
(G-8)



(G-9)

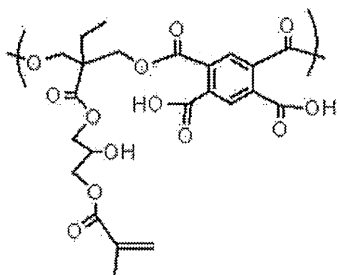


(G-10)



30

(G-11)



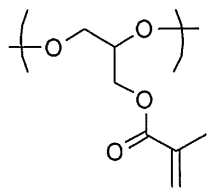
40

50

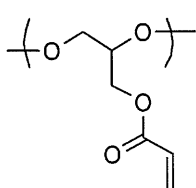
【 0 1 0 7 】

【 化 2 7 】

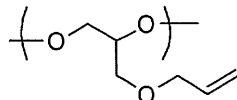
(G-12)



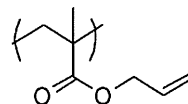
(G-13)



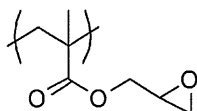
(G-14)



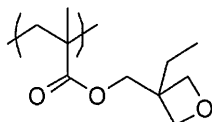
(G-15)



(G-16)



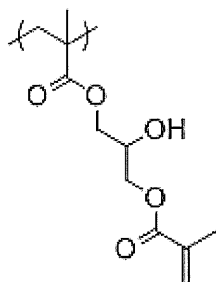
(G-17)



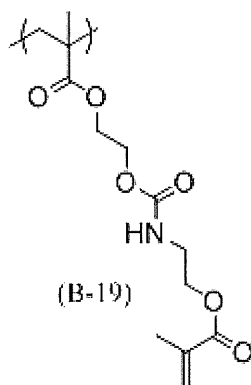
10

【 0 1 0 8 】

【 化 2 8 】



(B-18)



(B-19)

20

【 0 1 0 9 】

<<<アルカリ可溶性基>>>>

30

色素多量体が有していてもよいアルカリ可溶性基の一例としては、酸基が挙げられる。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。

本発明では好ましくは、アルカリ可溶性基は、アルカリ可溶性基を有する構成単位として、色素多量体中に含まれることが好ましい。より具体的には、上記一般式（P）において、Pがアルカリ可溶性基である繰り返し単位が好ましい。

【 0 1 1 0 】

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。

40

【 0 1 1 1 】

色素多量体が有するアルカリ可溶性基量（酸価）は、色素多量体 1 g に対し 15 mg KOH/g ~ 130 mg KOH/g であることが好ましく、25 mg KOH/g ~ 100 mg KOH/g であることがより好ましく、25 mg KOH/g ~ 80 mg KOH/g であ

50

ることがさらに好ましい。アルカリ可溶性基量（酸価）は0.1 N水酸化ナトリウム水溶液を用いた滴定により、測定することができる。

また、色素多量体が色素単量体を含む構成単位と酸基を有する構成単位を含有する場合、酸基を有する構成単位を含有する構成単位の割合は、色素単量体を含む構成単位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。

【0112】

色素多量体が有する官能基として、ラクトン、酸無水物、アミド、 $-COCH_2CO-$ 、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。

【0113】

<<<式(1)～(5)で表される構造>>>

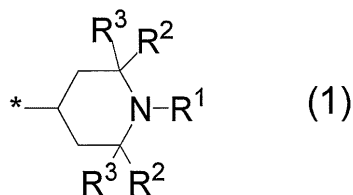
色素多量体は、色素構造を有する構成単位が、式(1)～(5)で表される構造を含んでいてもよい。

式(1)で表される構造はヒンダードアミン系と総称されるものである。式(2)で表される構造はヒンダードフェノール系と総称されるものである。式(3)で表される構造はベンゾトリアゾール系と総称されるものである。式(4)で表される構造はヒドロキシベンゾフェノン系と総称されるものである。式(5)で表される構造はトリアジン系と総称されるものである。

式(1)～(5)で表される構造のうち、式(1)で表される構造および式(2)で表される構造が好ましく、式(1)で表される構造が特に好ましい。本発明で用いられる色素多量体が、色素構造と、式(1)で表される構造を同一分子内に有することにより、式(1)で表される構造中のアミン基が基板との相互作用するため、密着性をより向上させることができる。

【0114】

【化29】



式(1)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、アリール基、オキシラジカルを表す。 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基を表す。 R^2 および R^3 は互いに結合して炭素数4～12の脂肪族環を表してもよい。「*」は式(1)で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。

【0115】

式(1)中、 R^1 は水素原子、炭素数1～18のアルキル基、アリール基、オキシラジカルを表し、炭素数1～18のアルキル基が好ましい。

炭素数1～18のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状または環状のいずれであってもよいが、直鎖状が好ましい。炭素数1～18のアルキル基の炭素数は、1～12が好ましく、1～8がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1または2が特に好ましい。特に、炭素数1～18のアルキル基は、メチル基またはエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

アリール基の炭素数は、6～18であってもよいし、6～12であってもよいし、6～6であってもよい。具体的には、フェニル基が挙げられる。

式(1)中の R^1 が炭素数1～18のアルキル基またはアリール基を表す場合、炭素数1～18のアルキル基およびアリール基は、置換基を有していてもよいし、無置換であっ

てもよい。有していてもよい置換基としては、上述した置換基群 A から選択された置換基が挙げられる。

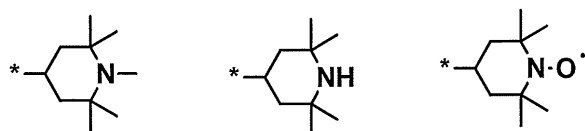
式 (1) 中、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表し、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 R^2 および R^3 は互いに結合して炭素数 4 ～ 12 の脂肪族環を表してもよい。

式 (1) 中、「*」は式 (1) で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。結合手は、ポリマー骨格と直接または連結基を介して結合していてもよいし、上述した色素構造に直接または連結基を介して結合していてもよい。特に、式 (1) 中の「*」は、ポリマー骨格と直接または連結基を介して結合していることが好ましい。

以下、式 (1) で表される構造の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。
下記構造中、「*」は式 (2) で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。

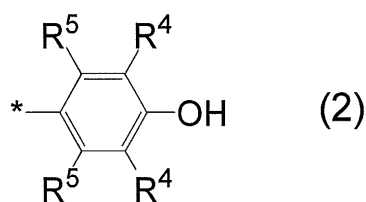
10

【化 3 0】



【0 1 1 6】

【化 3 1】



20

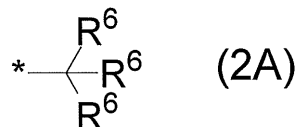
式 (2) 中、 R^4 は下記式 (2 A)、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基またはアリール基を表す。 R^5 はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表す。「*」は式 (2) で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。

式 (2) 中、 R^4 は上記式 (2 A)、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基またはアリール基を表し、式 (2 A) で表されることが好ましい。炭素数 1 ～ 18 のアルキル基およびアリール基は、式 (1) 中の R^1 で説明した炭素数 1 ～ 18 のアルキル基およびアリール基と同義である。また、「*」は、式 (1) 中で説明した結合手と同義である。

30

【0 1 1 7】

【化 3 2】



式 (2 A) 中、 R^6 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表す。「*」は式 (2 A) で表される構造と式 (2) で表される構造との結合手を示す。

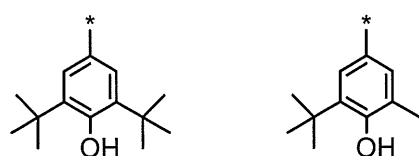
式 (2 A) 中、 R^6 は、式 (1) 中の R^1 で説明した炭素数 1 ～ 18 のアルキル基と同義である。また、「*」は、式 (1) 中で説明した結合手と同義である。

40

以下、式 (2) で表される構造の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。
下記構造中、「*」は式 (2) で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。

【0 1 1 8】

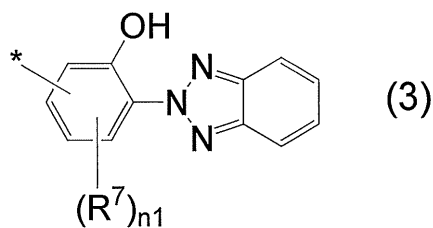
【化 3 3】



50

【 0 1 1 9 】

【 化 3 4 】



式 (3) 中、 R^7 は炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表す； n_1 は 0 ～ 3 の整数を表す。
 n_1 が 2 または 3 の場合、それぞれの R^7 は、同一であっても異なっても良い。「*」は式 (3) で表される構造とポリマー骨格との結合手を示す。

式 (3) 中、 R^7 は、式 (1) 中の R^1 で説明した炭素数 1 ～ 18 のアルキル基と同義である。

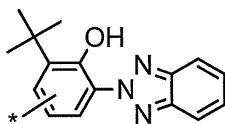
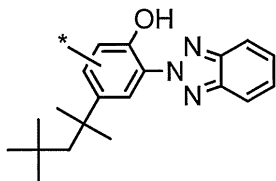
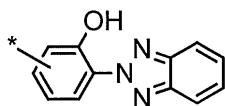
式 (3) 中、 n_1 は 0 ～ 3 の整数を表し、0 ～ 2 の整数が好ましく、0 または 1 が好ましい。

式 (3) 中、「*」は式 (1) 中で説明した結合手と同義である。

以下、式 (3) で表される構造の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。
 下記構造中、「*」は式 (3) で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。

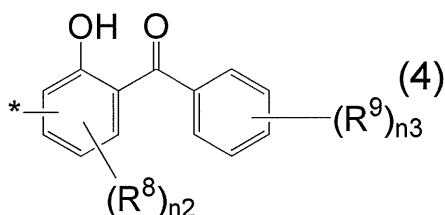
【 0 1 2 0 】

【 化 3 5 】



【 0 1 2 1 】

【 化 3 6 】



式 (4) 中、 R^8 および R^9 はそれぞれ独立に炭素数 1 ～ 18 のアルキル基を表す。 n_2 は 0 ～ 3 の整数を表す。 n_3 は 0 ～ 4 の整数を表す。 n_2 が 2 または 3 の場合、それぞれの R^8 は、同一であっても異なっても良い。 n_3 が 2 ～ 4 の整数を表す場合、それぞれの R^9 は、同一であっても異なっても良い。「*」は式 (4) で表される構造とポ

10

20

30

40

50

リマー骨格との結合手を示す。

式(4)中、 R^8 および R^9 は、式(1)中の R^1 で説明した炭素数1～18のアルキル基と同義である。

式(4)中、 n_2 は0～3の整数を表し、0～2の整数が好ましく、0または1が好ましい。

式(4)中、 n_3 は0～4の整数を表し、0～2の整数が好ましく、0または1が好ましい。

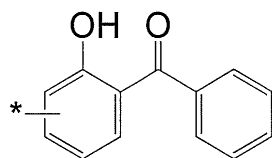
式(4)中、「*」は、式(1)中で説明した結合手と同義である。

以下、式(4)で表される構造の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。
下記構造中、「*」は式(4)で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。

10

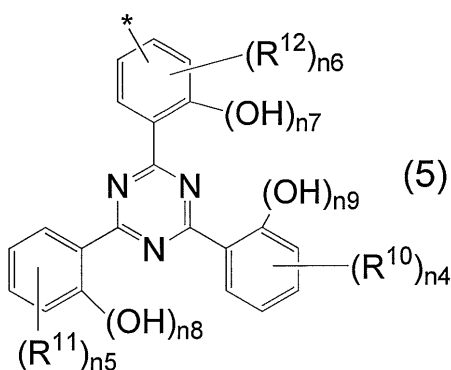
【0122】

【化37】



【0123】

【化38】



20

【0124】

式(5)中、 $R^{10} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基または炭素数1～8のアルコキシ基を表す。 $n_4 \sim n_6$ はそれぞれ独立に0～5の整数を表す。 $n_7 \sim n_9$ はそれぞれ独立に0または1を表し、 $n_7 \sim n_9$ の少なくとも1つが1を表す。「*」は式(5)で表される構造とポリマー骨格との結合手を示す。

【0125】

式(5)中の R^{10} が炭素数1～18のアルキル基を表す場合、式(1)中の R^1 で説明した炭素数1～18のアルキル基と同義であり、炭素数1～3のアルキル基が好ましく、メチル基がより好ましい。 R^{10} が炭素数1～8のアルコキシ基を表す場合、アルコキシ基の炭素数は、1～6が好ましく、1～5がより好ましく、1～4がさらに好ましい。

40

式(5)中の n_4 は0～5の整数を表し、1～4の整数が好ましく、2または3が好ましい。 n_4 が2～5の整数を表す場合、それぞれの R^{10} は、同一であっても異なっても良い。

式(5)中の R^{11} は、式(5)中の R^{10} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(5)中の n_5 は0～5の整数を表し、1～3の整数が好ましく、1または2が好ましい。 n_5 が2～5の整数を表す場合、それぞれの R^{11} は、同一であっても異なっても良い。

式(5)中の R^{12} は、式(5)中の R^{10} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

式(5)中の n_6 は0～5の整数を表し、0～3の整数が好ましく、0または1が好ましい。 n_6 が2～5の整数を表す場合、それぞれの R^{12} は、同一であっても異なっても

50

も良い。

式(5)中の $n_7 \sim n_9$ はそれぞれ独立に0または1を表し、 $n_7 \sim n_9$ の少なくとも1つが1を表す。特に、 n_7 のみが1を表すか、 n_8 および n_9 のみが1を表すか、 n_7 と n_8 および n_9 のいずれか一方のみが1を表すことが好ましい。

式(5)中の $R^{10} \sim R^{12}$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。有していてもよい置換基としては、上述した置換基群Aから選択された置換基が挙げられる。

式(5)中、「*」は式(1)中で説明した結合手と同義である。

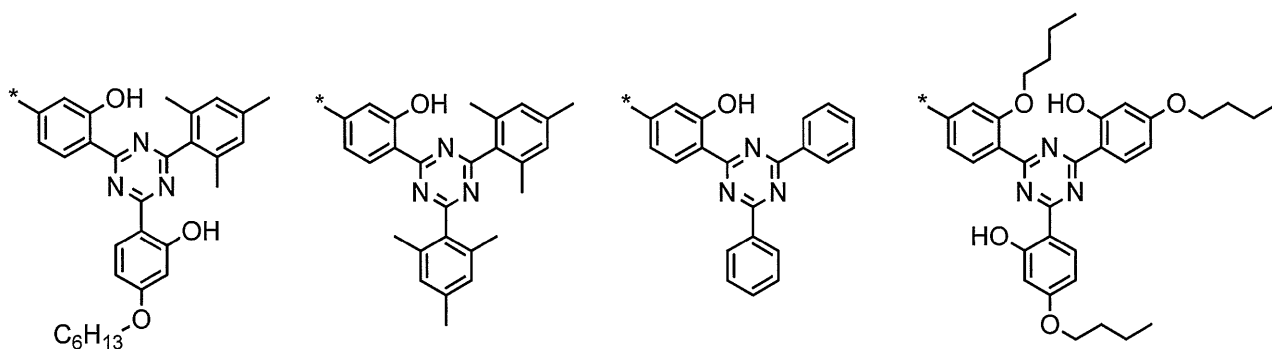
以下、式(5)で表される構造の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

下記構造中、「*」は式(5)で表される構造とポリマー骨格との結合手を表す。

10

【0126】

【化39】



20

【0127】

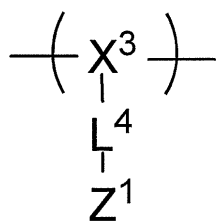
<<<<式(1)～(5)で表される構造の少なくとも1つを有する構成単位>>>>

式(1)～(5)で表される構造の少なくとも1つを有する構成単位は、下記式(E)で表されることが好ましい。

【0128】

式(E)

【化40】



30

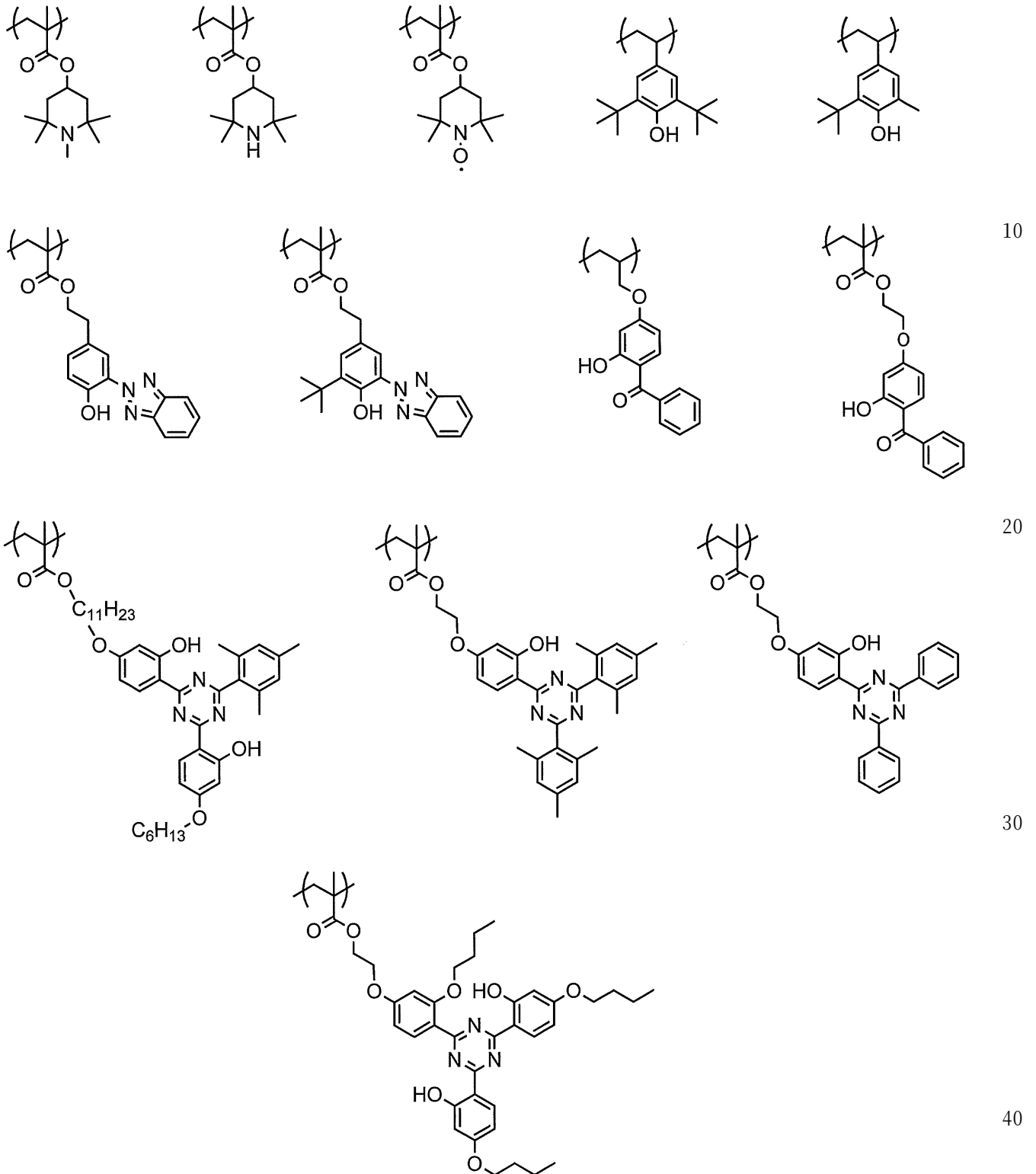
一般式(E)中、 X^3 は一般式(A)中の X^1 と同義である。 L^4 は一般式(A)中の L^1 と同義である。 Z^1 は上述した式(1)～(5)で表される構造を表す。

以下、式(1)～(5)で表される構造の少なくとも1つを有する構成単位的具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

40

【0129】

【化 4 1】



【0130】

色素多量体は、色素多量体中の全構成単位を100質量%としたとき、式(1)～(5)で表される構造の少なくとも1つを有する構成単位の含有量が0.5～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがさらに好ましく、1～5質量%であることが特に好ましい。

また、色素構造を含む構成単位1モルに対する、式(1)～(5)で表される構造の少なくとも1つを有する構成単位の含有量は、0.5～25モル%が好ましく、1～10モル%がより好ましく、1～5モル%がさらに好ましい。

【0131】

<<対アニオン>>

本発明で用いる色素構造がカチオン構造を有する場合、対アニオンは、色素多量体の同一構成単位内にあってもよいし、同一構成単位外にあってもよい。対アニオンが同一構成単位内にあるとは、色素構造を有する構成単位内で、カチオンとアニオンが共有結合を介して結合している場合をいう。一方、同一構成単位外とは、上記以外の場合をいう。例えば、カチオンとアニオンが共有結合を介して結合せず、別化合物として存在している場合や、カチオンとアニオンが色素多量体のそれぞれ独立の構成単位として含まれる場合をいう。

本発明におけるアニオンは、非求核性アニオンであることが好ましい非求核性のアニオンには、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。本発明で用いられる対アニオンの例として、特開2007-310315号公報の段落番号0075に記載の公知の非求核性アニオンが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。ここで、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。

10

【0132】

対アニオンが同一構成単位内にある場合

本発明におけるアニオンの第一の実施形態は、対アニオンが同一構成単位内にある場合であり、具体的には、色素構造を有する構成単位内で、カチオンとアニオンが共有結合を介して結合している場合である。

20

この場合のアニオン部としては、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{PO}_4^-$ 、下記一般式(A1)で表される構造および下記一般式(A2)で表される構造から選択される少なくとも1種が好ましく、下記一般式(A1)で表される構造および下記一般式(A2)で表される構造から選択される少なくとも1種がより好ましい。

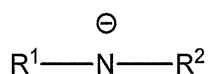
また、アニオン部は、カルボン酸アニオン、スルホン酸アニオン、一般式(A1-1-2)で表されるアニオンまたは一般式(A1-1-3)で表されるアニオンを含んでいてもよい。

【0133】

一般式(A1)

【化42】

30



(一般式(A1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表す。)

一般式(A1)中、 R^1 および R^2 の少なくとも1つが $-\text{SO}_2-$ を表すことが好ましく、 R^1 および R^2 の両方が $-\text{SO}_2-$ を表すことがより好ましい。

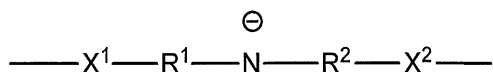
【0134】

上記一般式(A1)は、下記一般式(A1-1)で表されることがより好ましい。

40

一般式(A1-1)

【化43】



(一般式(A1-1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表す。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立してアルキレン基またはアリーレン基を表す。)

一般式(A1-1)中、 R^1 および R^2 は、一般式(A1)中の R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

X^1 がアルキレン基を表す場合、アルキレン基の炭素数は、1~8が好ましく、1~6

50

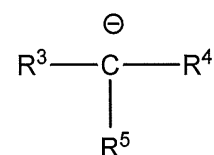
がより好ましい。X¹がアリーレン基を表す場合、アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。X¹が置換基を有する場合、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

X²は、アルキル基またはアリール基を表し、アルキル基が好ましい。アルキル基の炭素数は、1～8が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1が特に好ましい。X²が置換基を有する場合、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

【0135】

一般式(A2)

【化44】



10

(一般式(A2)中、R³は、-SO₂-または-CO-を表す。R⁴およびR⁵はそれぞれ独立して-SO₂-, -CO-または-CNを表す。)

一般式(A2)中、R³～R⁵の少なくとも1つが-SO₂-を表すことが好ましく、R³～R⁵の少なくとも2つが-SO₂-を表すことがより好ましい。

【0136】

本実施形態では特に、色素多量体の骨格が、上記一般式(A)で表される構成単位で表される場合において、L₁の一部が一般式(A1)で表される部分を含む場合が好ましい一例として挙げられる。この場合の具体例としては、後述する色素構造を有する構成単位の例示のうち、(a-x t-1)、(a-x t-5)、(a-x t-6)が例示される。

20

また、本実施形態では、色素多量体の骨格が一般式(B)で表される構成単位を含む場合も、一例として挙げられる。この場合の具体例としては、後述する色素構造を有する構成単位の例示のうち、(B-d p-1)、(B-m p-1)、(B-x t-1)、(B-x t-2)が例示される。

【0137】

対アニオンが別分子の場合

本発明におけるアニオンの第二の実施形態は、対アニオンが同一構成単位外にある場合であって、カチオンとアニオンが共有結合を介して結合せず、別分子として存在している場合である。

30

この場合のアニオンとしては、フッ素アニオン、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、シアン化物イオン、過塩素酸アニオン等や非求核性アニオンが例示され、非求核性アニオンが好ましい。

非求核性の対アニオンは、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。本発明で用いられる対アニオンの例として、特開2007-310315号公報の段落番号0075に記載の公知の非求核性アニオンが挙げられ、これら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)メチルアニオン、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)メチル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。このような非求核性の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。

40

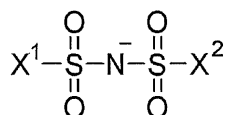
【0138】

非求核性の対アニオンであるビス(スルホニル)イミドアニオンとしては、下記一般式

50

(AN-1) で表される構造が好ましい。

【化 4 5】



(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。)

10

【0139】

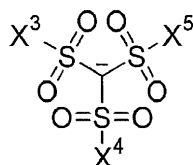
X^1 および X^2 は、それぞれ独立に、フッ素原子またはフッ素原子を有する炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表し、フッ素原子またはフッ素原子を有する炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 10 のペルフルオロアルキル基であることがより好ましく、炭素数 1 ～ 4 のペルフルオロアルキル基であることがさらに好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。

【0140】

非求核性の対アニオンであるトリス (スルホニル) メチルアニオンとしては、下記一般式 (AN-2) である構造が好ましい。

20

【化 4 6】



(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。)

30

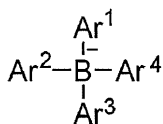
【0141】

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。

【0142】

非求核性の対アニオンであるテトラアリー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 4 7】



40

(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。)

【0143】

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

50

さらに好ましい。

$A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ および $A r^4$ 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。

【0144】

$A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ および $A r^4$ 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。

10

【0145】

非求核性の対アニオンは、また、 $-B(CN)_{n1}(OR^a)_{4-n1}$ (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。

【0146】

非求核性の対アニオンは、さらにまた、 $-PF_6R^P_{(6-n2)-}$ (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)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。

20

$n2$ は、1～4の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

【0147】

本発明で用いられる非求核性対アニオンの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。

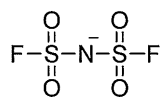
本発明の色素多量体は、非求核性対アニオンを1種類のみ含んでも良いし、2種類以上を含んでも良い。

【0148】

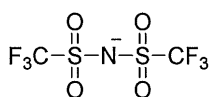
30

以下に、本発明で用いられる非求核性の対アニオン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。

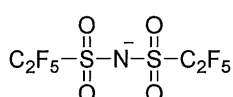
【化 4 8】



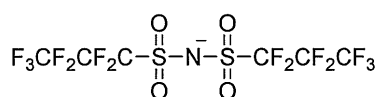
(IM-1)



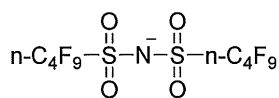
(IM-2)



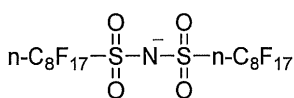
(IM-3)



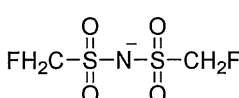
(IM-4)



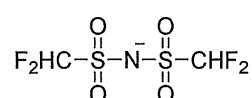
(IM-5)



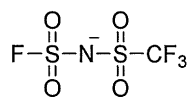
(IM-6)



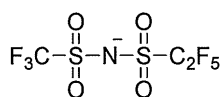
(IM-7)



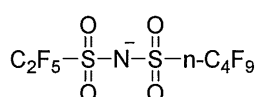
(IM-8)



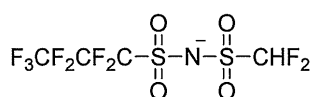
(IM-9)



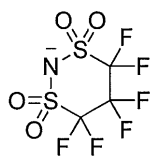
(IM-10)



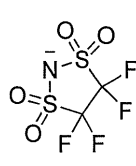
(IM-11)



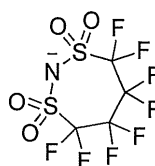
(IM-12)



(IM-13)

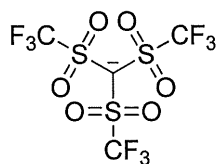


(IM-14)

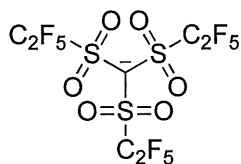


(IM-15)

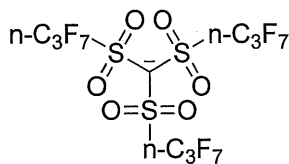
【化 4 9】



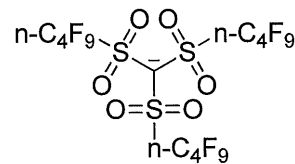
(MD-1)



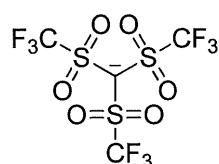
(MD-2)



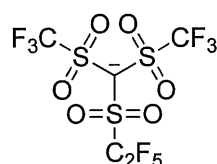
(MD-3)



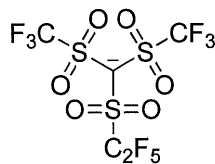
(MD-4)



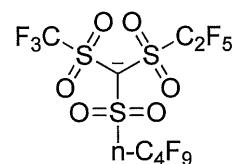
(MD-5)



(MD-6)



(MD-7)



(MD-8)

【 0 1 4 9】

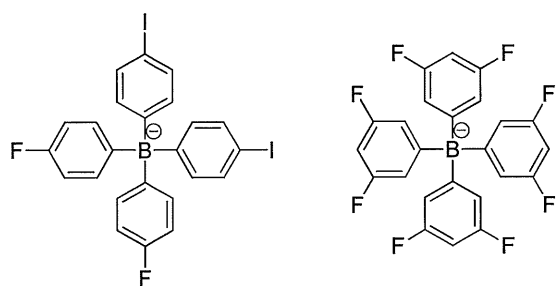
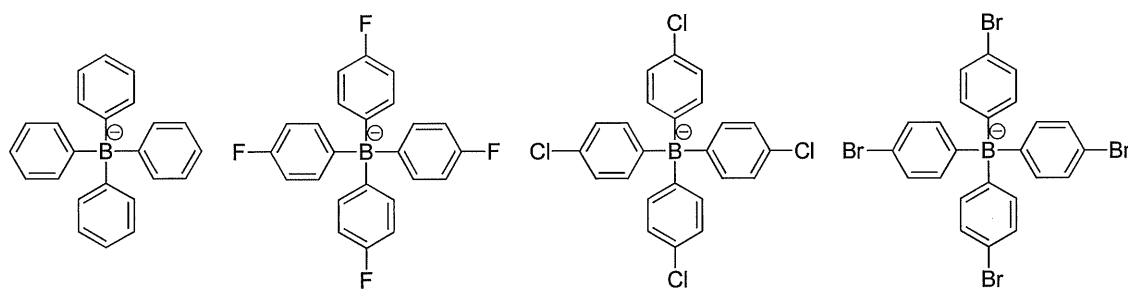
10

20

30

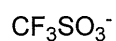
40

【化 5 0】

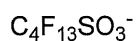


【 0 1 5 0】

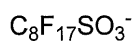
【化 5 1】



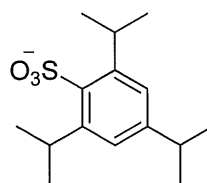
(a-1)



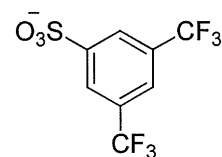
(a-2)



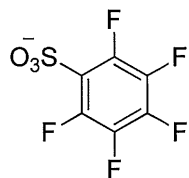
(a-3)



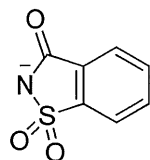
(a-4)



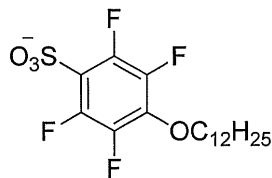
(a-5)



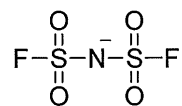
(a-6)



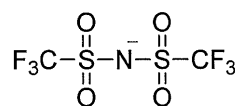
(a-7)



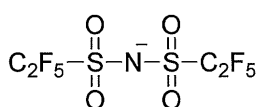
(a-8)



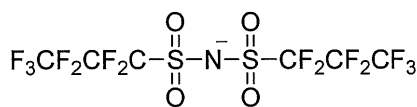
(a-9)



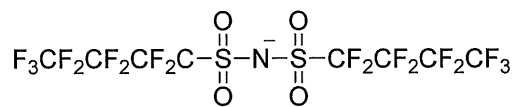
(a-10)



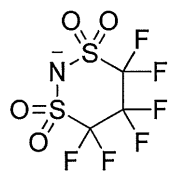
(a-11)



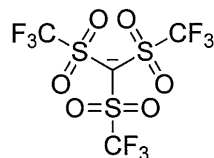
(a-12)



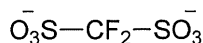
(a-13)



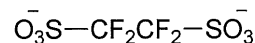
(a-14)



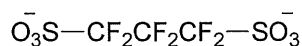
(a-15)



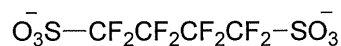
(a-16)



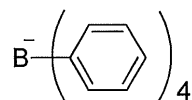
(a-17)



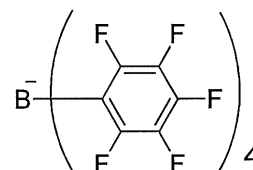
(a-18)



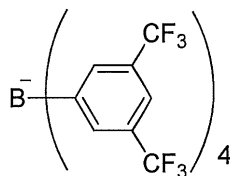
(a-19)



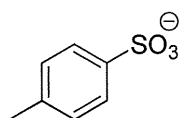
(a-20)



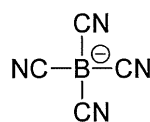
(a-21)



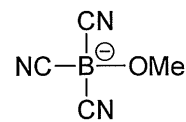
(a-22)



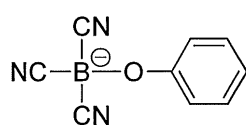
(a-23)



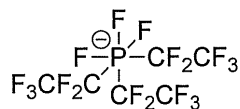
(a-24)



(a-25)



(a-27)



(a-28)

【 0 1 5 1】

また、第二の実施形態では、アニオンが多量体であってもよい。この場合の多量体としては、アニオン含む構成単位を含み、カチオンを含む色素構造由来の構成単位を含まない

10

20

30

40

50

多量体が例示される。ここで、アニオンを含む構成単位は、後述する第三の実施形態で述べるアニオンを含む構成単位を好ましい例として挙げることができる。さらに、アニオンを含む多量体は、アニオンを含む構成単位以外の構成単位を有していても良い。このような構成単位としては、後述する本発明で用いる色素多量体が含まれていても良い他の繰り返し単が好ましい例として例示される。

【0152】

カチオンとアニオンが色素多量体の別々の構成単位に含まれる場合

本発明における第三の実施形態としては、カチオンとアニオンが色素多量体のそれぞれ独立の構成単位に含まれる場合をいう。

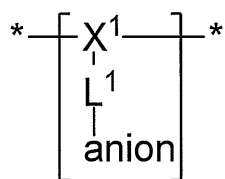
本実施形態の場合、アニオンは、色素多量体の側鎖に有していてもよいし、主鎖に有していてもよいし、主鎖および側鎖の両方に対アニオンを有していてもよい。好ましくは、側鎖である。

アニオンを含む構成単位の好ましい例としては、一般式（C1）で表される構成単位および一般式（D1）で表される構成単位が例示される。

【0153】

一般式（C1）

【化52】



（一般式（C1）中、 X^1 は、構成単位の主鎖を表す。 L^1 は単結合または2価の連結基を表す。anionは、対アニオンを表す。）

【0154】

一般式（C1）中、 X^1 は、構成単位の主鎖を表し、通常、重合反応で形成される連結基を表し、例えば、（メタ）アクリル系、スチレン系、ビニル系等が好ましく、（メタ）アクリル系、スチレン系がより好ましく、（メタ）アクリル系がさらに好ましい。なお、2つの*で表された部位が構成単位となる。

【0155】

L^1 が2価の連結基を表す場合、炭素数1～30のアルキレン基（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のアリーレン基（フェニレン基、ナフタレン基等）、ヘテロ環連結基、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 、 $-\text{OC}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ およびこれらを2以上組み合わせた連結基が好ましい。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。

特に、 L^1 は、単結合、または、炭素数1～10のアルキレン基（好ましくは、 $-(\text{CH}_2)_n-$ （ n は5～10の整数）、炭素数6～12のアリーレン基（好ましくはフェニレン基、ナフタレン基）、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ および $-\text{SO}_2-$ を2以上組み合わせた2価の連結基が好ましい。

【0156】

X^1 の具体例としては、上記一般式（A）における X^1 の例が好ましい例として例示される。

【0157】

一般式（D1）

【化53】



10

20

30

40

50

(一般式(D1)中、 L^2 および L^3 は、それぞれ独立して単結合または2価の連結基を表す。anionは、上記対アニオンを表す。)

【0158】

一般式(D1)中、 L^2 および L^3 が2価の連結基を表す場合、炭素数1~30のアルキレン基、炭素数6~30のアリーレン基、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以上組み合わせた連結基が好ましい。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^2 は、炭素数6~12のアリーレン基(特にフェニレン基)が好ましい。炭素数6~30のアリーレン基は、フッ素原子で置換されていることが好ましい。

L^3 は、炭素数6~12のアリーレン基(特にフェニレン基)と $-O-$ との組み合わせからなる基が好ましく、少なくとも1種の炭素数6~12のアリーレン基がフッ素原子で置換されていることが好ましい。

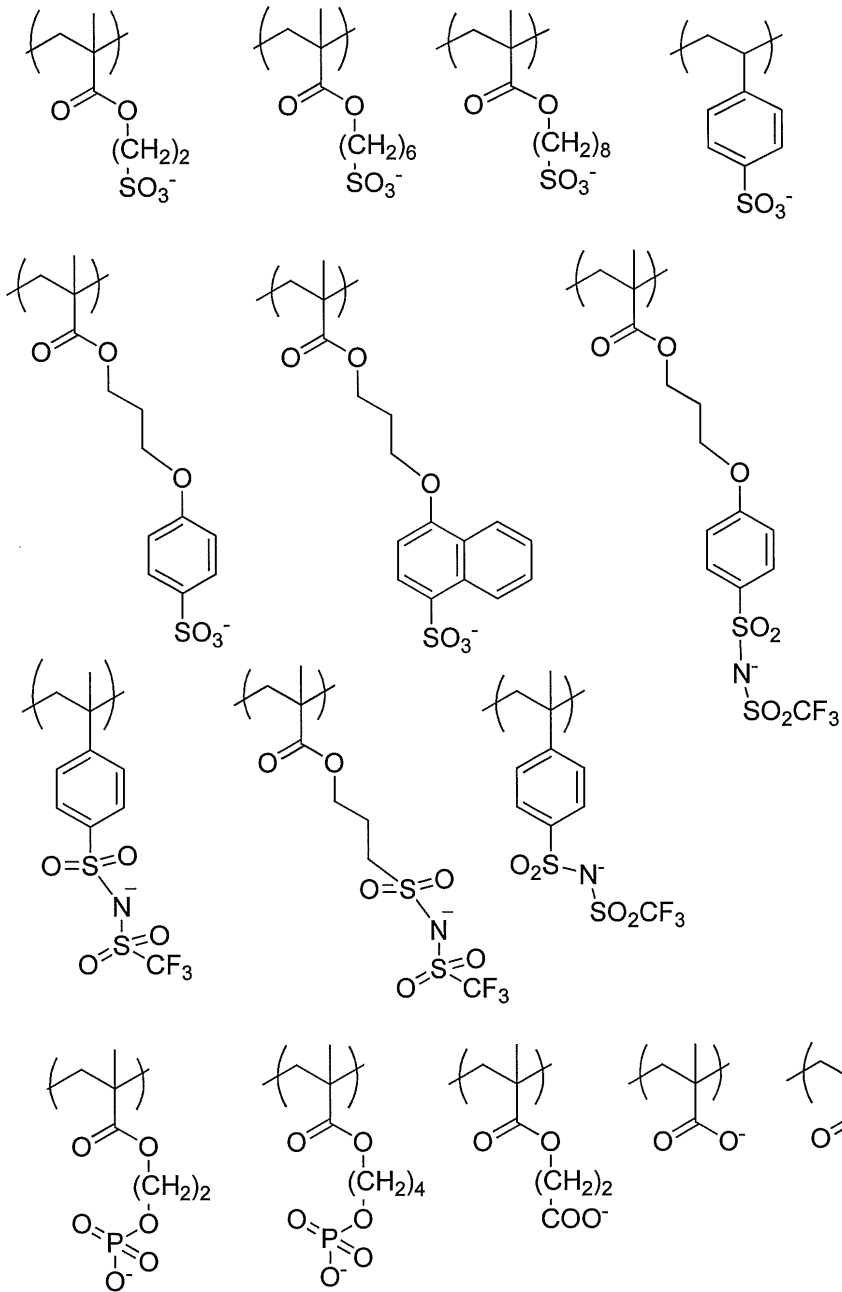
【0159】

対アニオンとしては、上記対アニオンが同一構成単位内にある場合で述べたアニオン部が好ましいアニオンとして例示される。

【0160】

本実施形態におけるアニオンを含む構成単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【化 5 4】



10

20

30

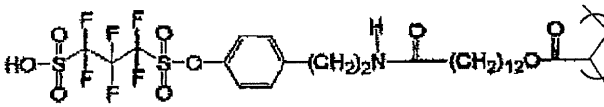
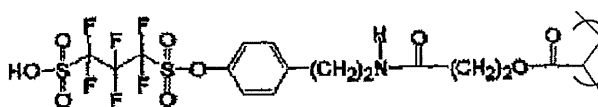
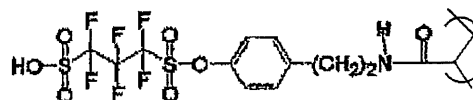
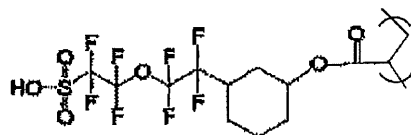
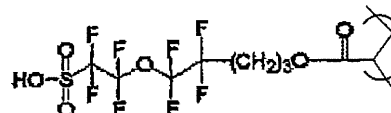
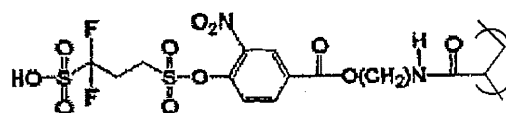
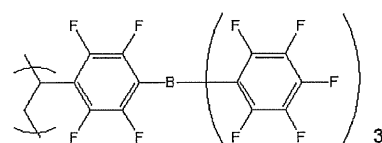
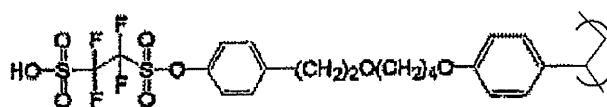
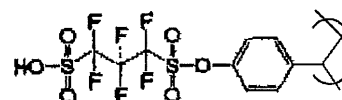
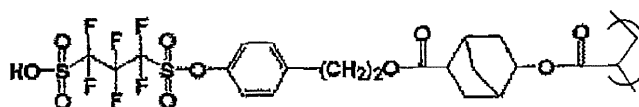
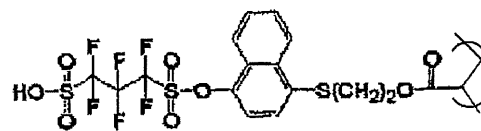
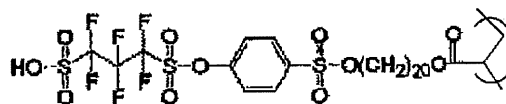
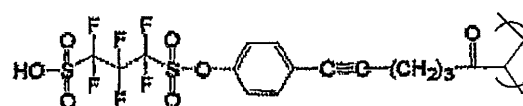
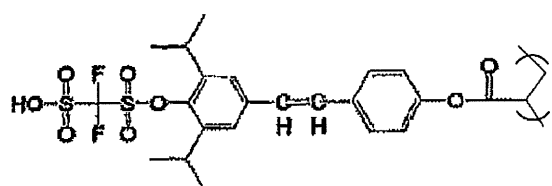
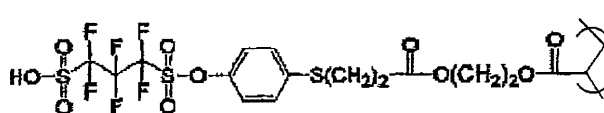
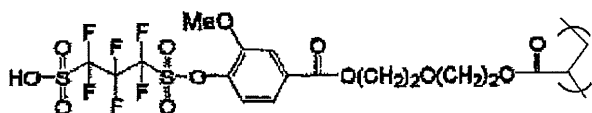
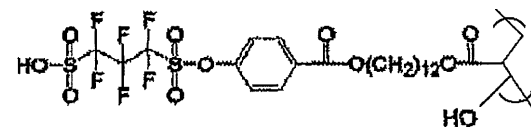
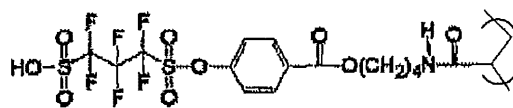
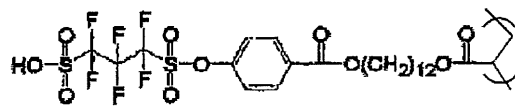
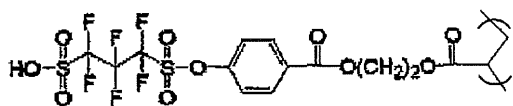
【0161】

以下の具体例は、アニオン構造が解離していない状態を示しているが、アニオン構造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。

【0162】

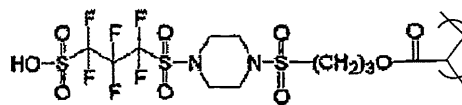
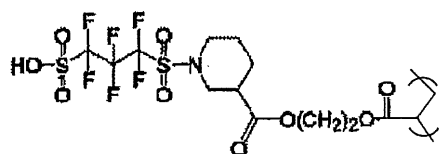
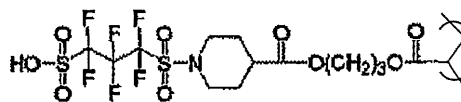
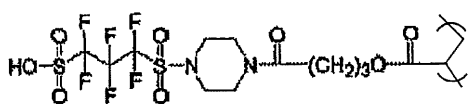
40

【化 5 5】

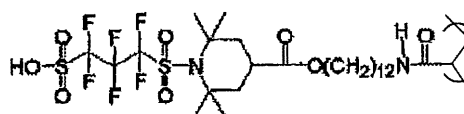
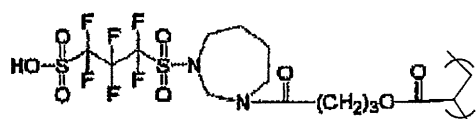
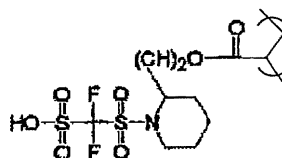
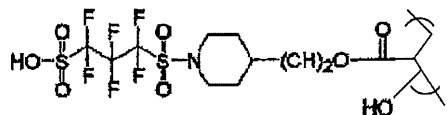


【 0 1 6 3】

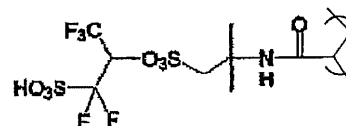
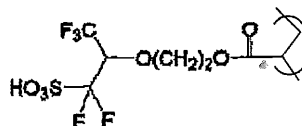
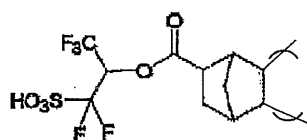
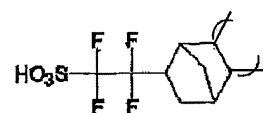
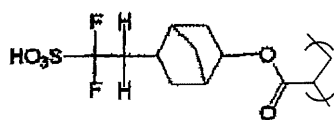
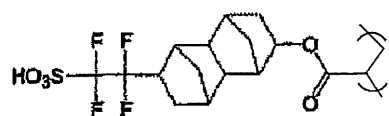
【化 5 6】



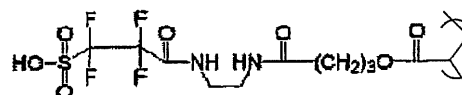
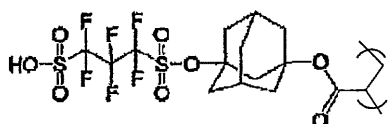
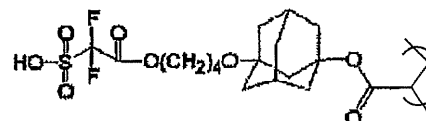
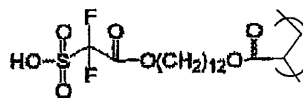
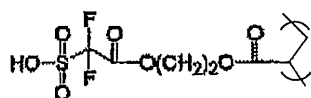
10



20



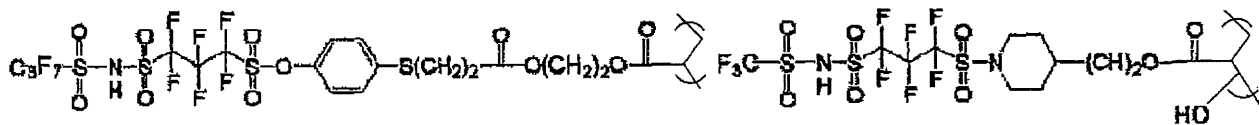
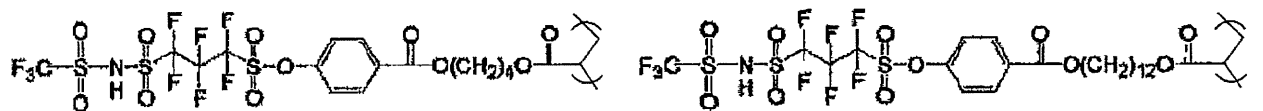
30



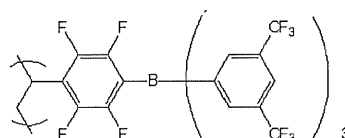
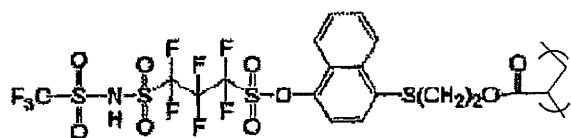
40

【 0 1 6 4】

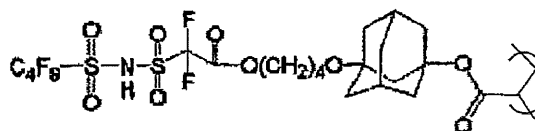
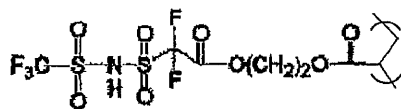
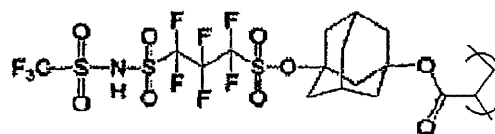
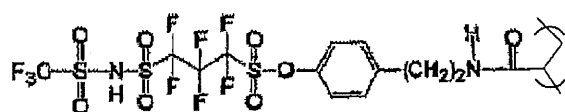
【化 5 7】



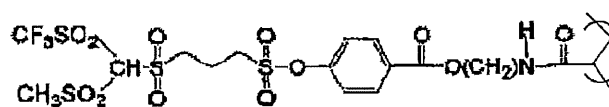
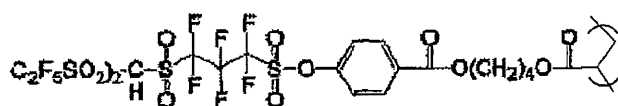
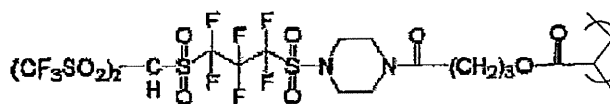
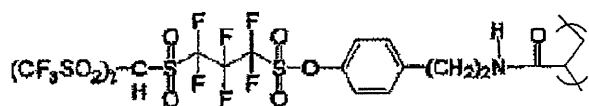
10



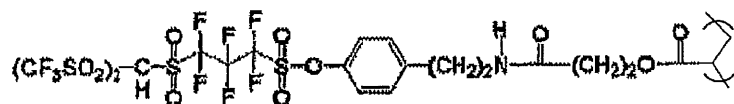
20



30

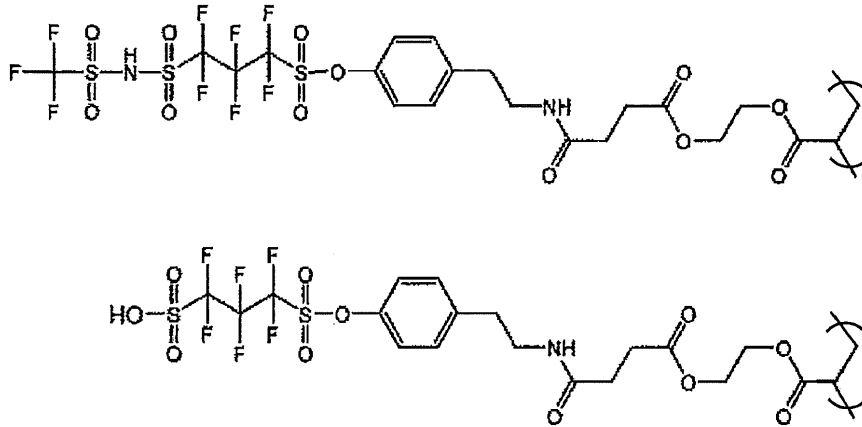


40



【0 1 6 5】

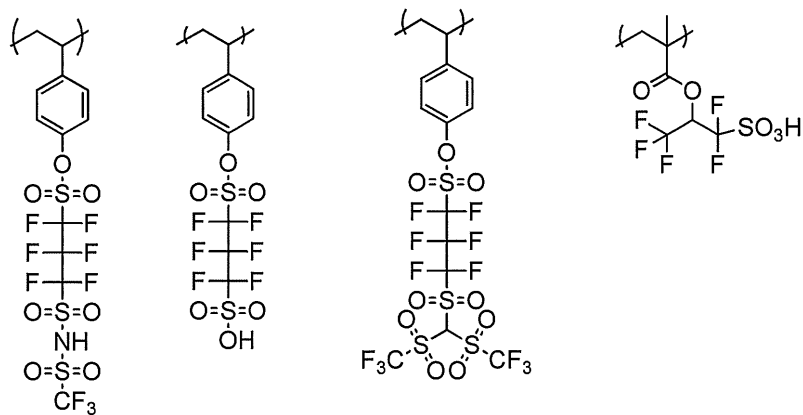
【化 5 8】



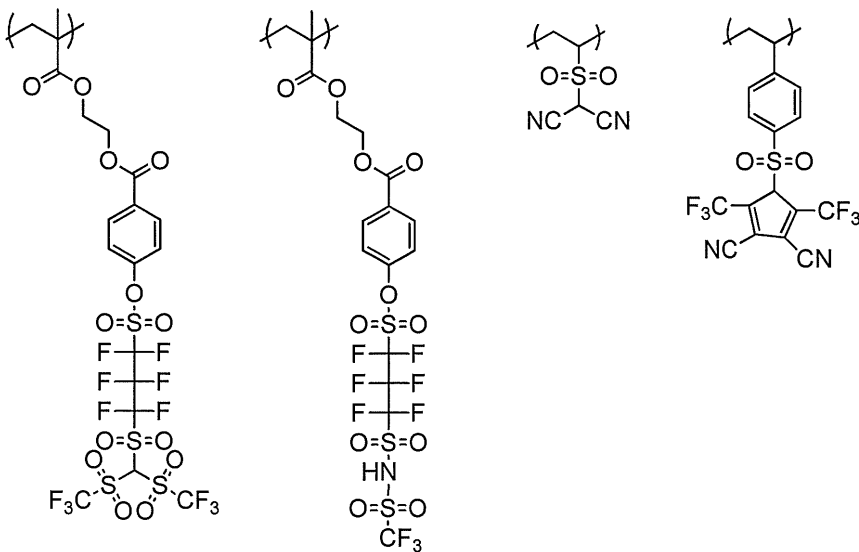
10

【 0 1 6 6】

【化 5 9】



20



30

40

【 0 1 6 7】

< 染料の具体例 >

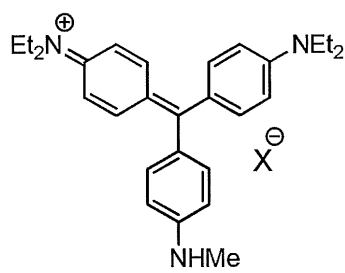
以下に、染料の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記具体例において、X⁻はアニオンを表す。また、以下に示す色素構造中のいずれかの水素原子が、ポリマー骨格と結合する。

トリフェニルメタン化合物の具体例としては、以下が挙げられる。

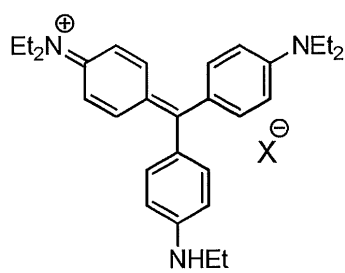
50

【 0 1 6 8 】

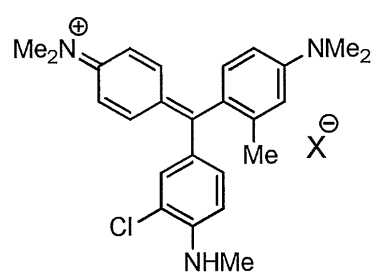
【 化 6 0 】



(tp-1)

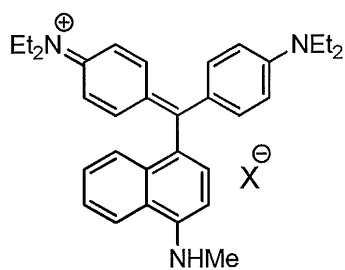


(tp-2)

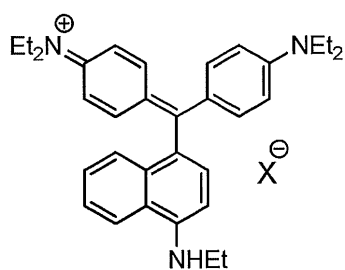


(tp-3)

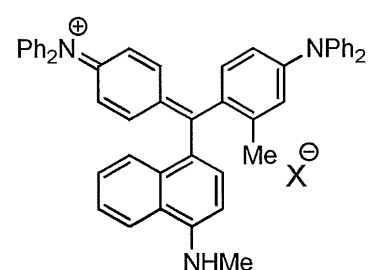
10



(tp-4)

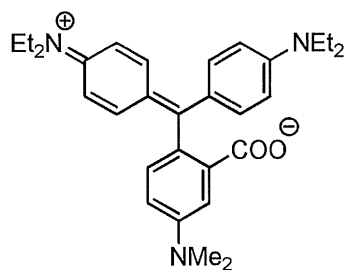


(tp-5)

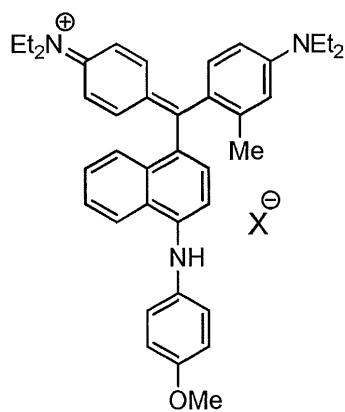


(tp-6)

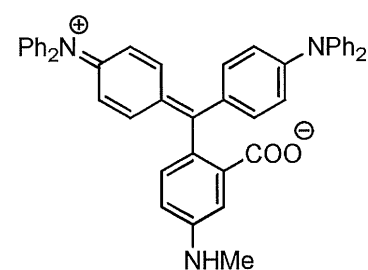
20



(tp-7)



(tp-8)

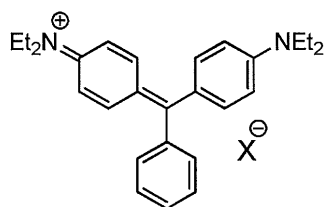


(tp-9)

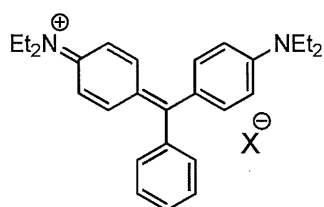
30

【 0 1 6 9 】

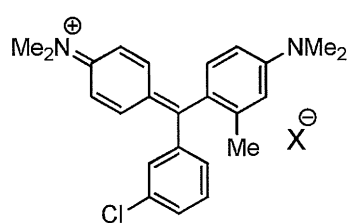
【化 6 1】



(tp-10)

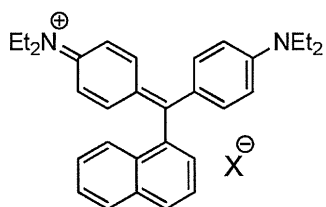


(tp-11)

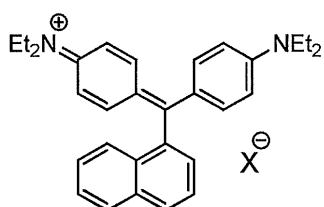


(tp-12)

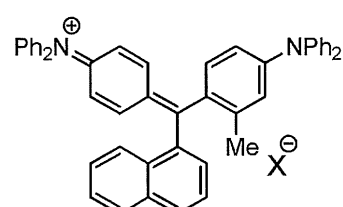
10



(tp-13)

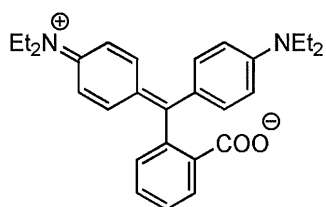


(tp-14)

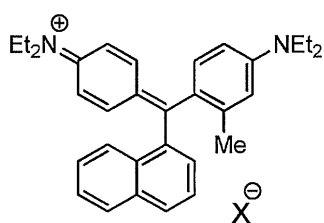


(tp-15)

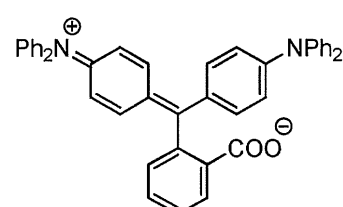
20



(tp-16)



(tp-17)



(tp-18)

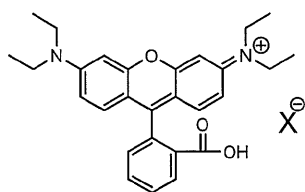
【 0 1 7 0】

30

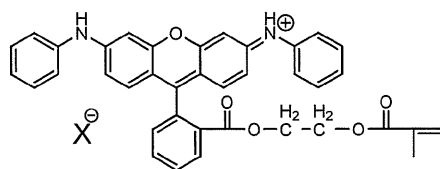
キサントレン化合物の具体例としては以下が挙げられる。

【 0 1 7 1】

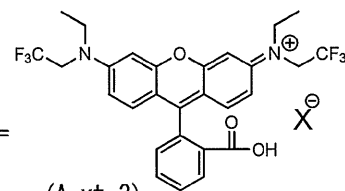
【化 6 2】



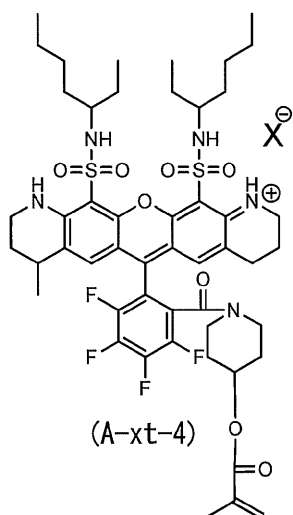
(A-xt-1)



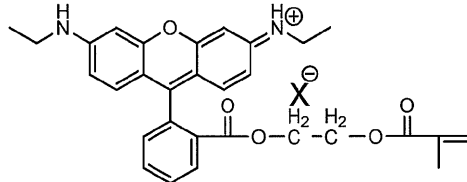
(A-xt-2)



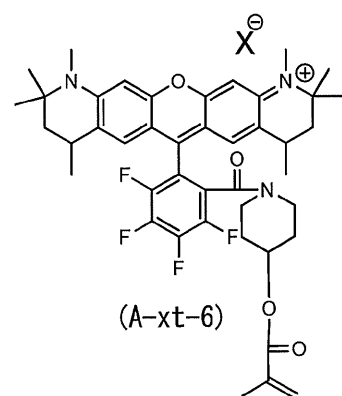
(A-xt-3)



(A-xt-4)



(A-xt-5)



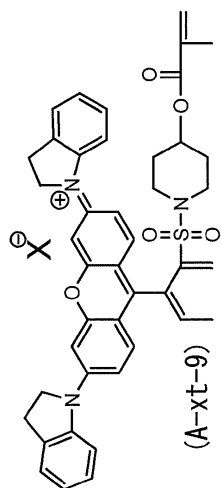
(A-xt-6)

10

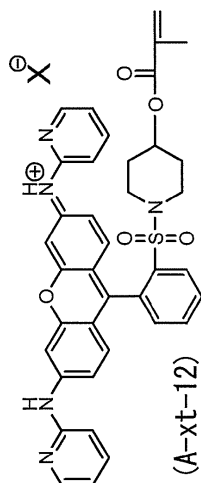
20

【 0 1 7 2 】

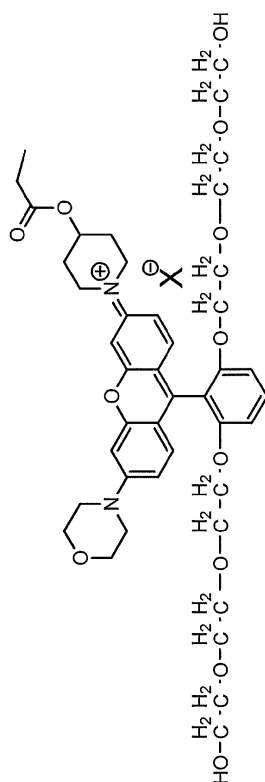
【化 6 3】



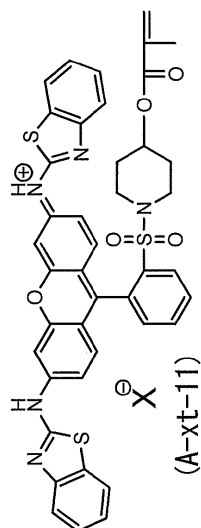
(A-xt-9)



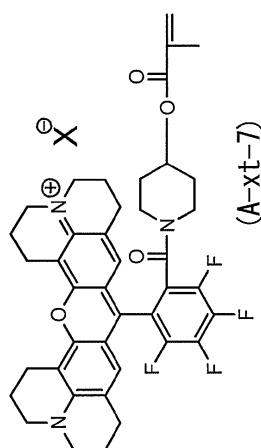
(A-xt-12)



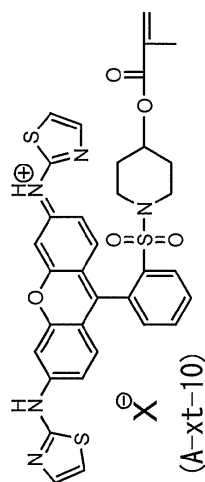
(A-xt-8)



(A-xt-11)



(A-xt-7)



(A-xt-10)

【 0 1 7 3 】

10

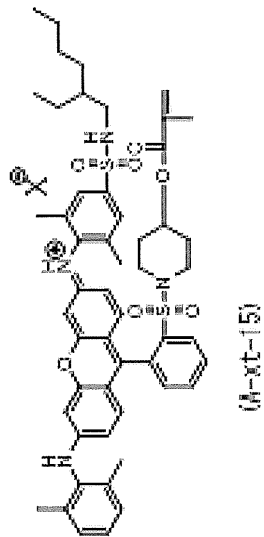
20

30

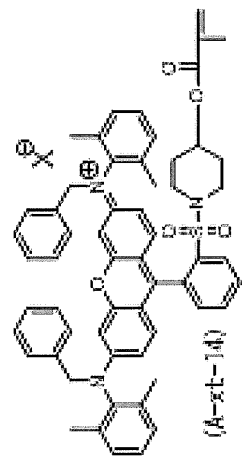
40

50

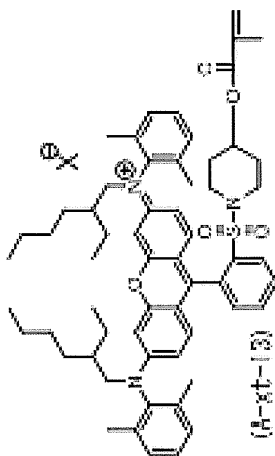
【化 6 4】



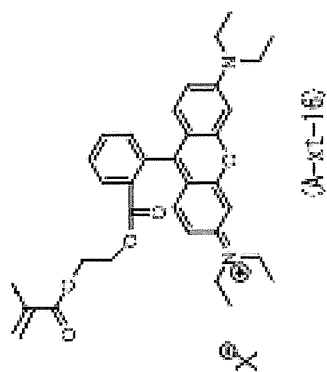
10



20



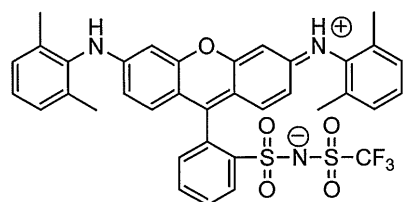
30



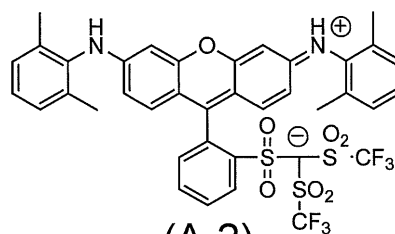
40

【 0 1 7 4】

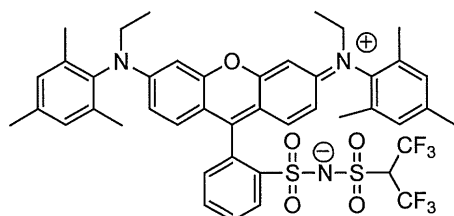
【化 6 5】



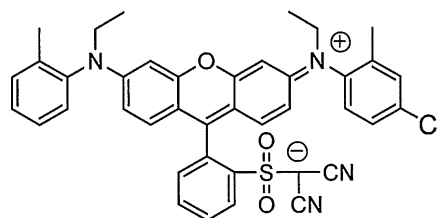
(A-1)



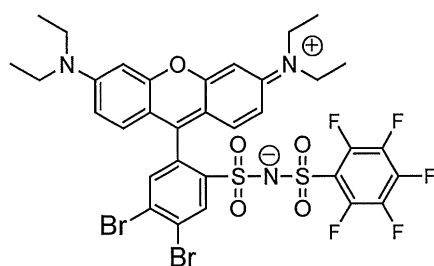
(A-2)



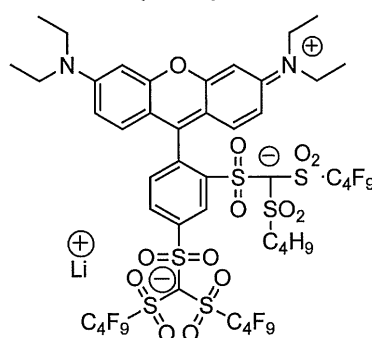
(A-3)



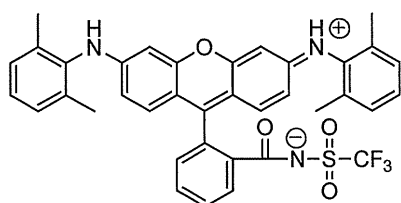
(A-4)



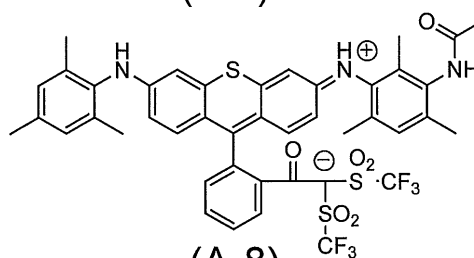
(A-5)



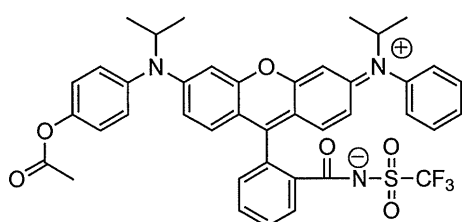
(A-6)



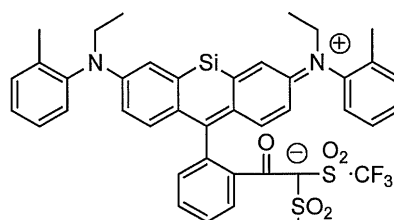
(A-7)



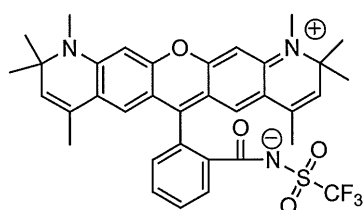
(A-8)



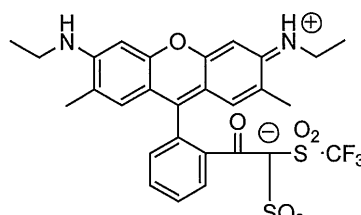
(A-9)



(A-10)



(A-11)



(A-12)

【 0 1 7 5】

10

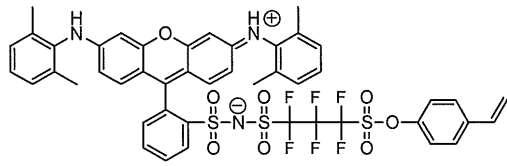
20

30

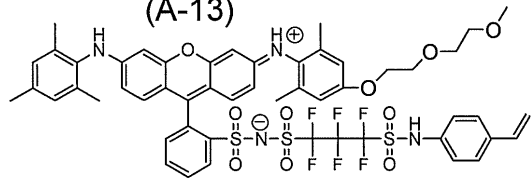
40

50

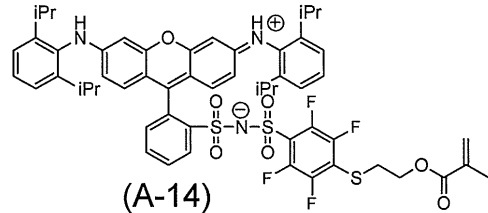
【化 6 6】



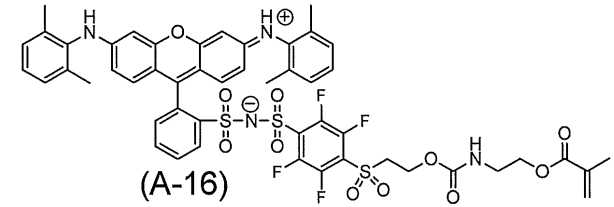
(A-13)



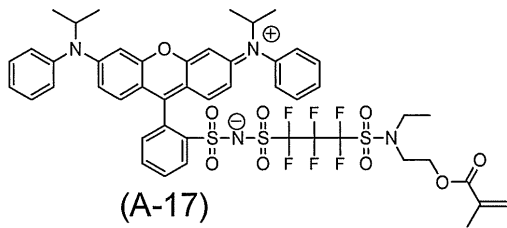
(A-15)



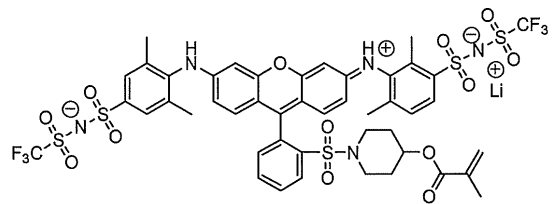
(A-14)



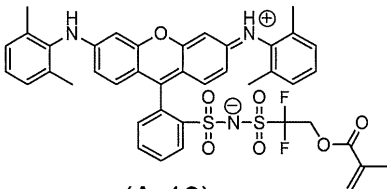
(A-16)



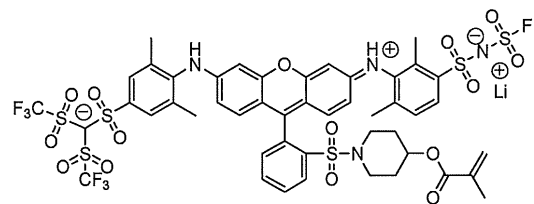
(A-17)



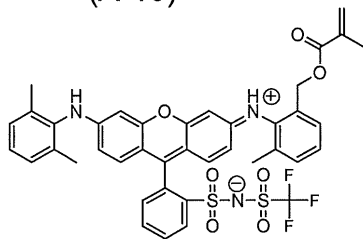
(A-18)



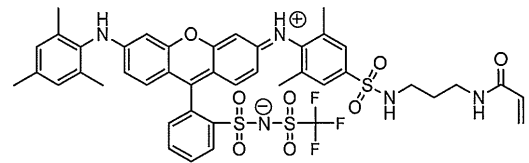
(A-19)



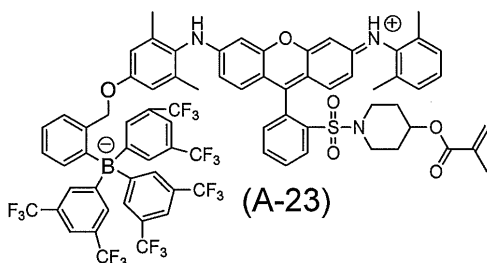
(A-20)



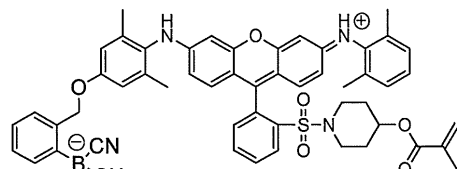
(A-21)



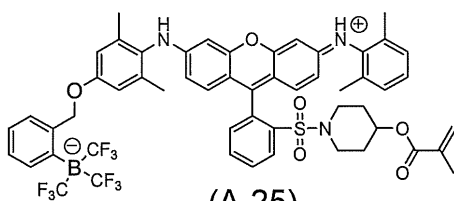
(A-22)



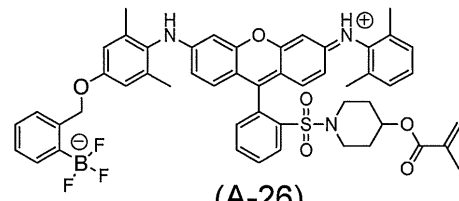
(A-23)



(A-24)



(A-25)



(A-26)

【0176】

以下に、本発明で用いられる色素構造を有する構成単位の例を示す。X⁻は対アニオン

10

20

30

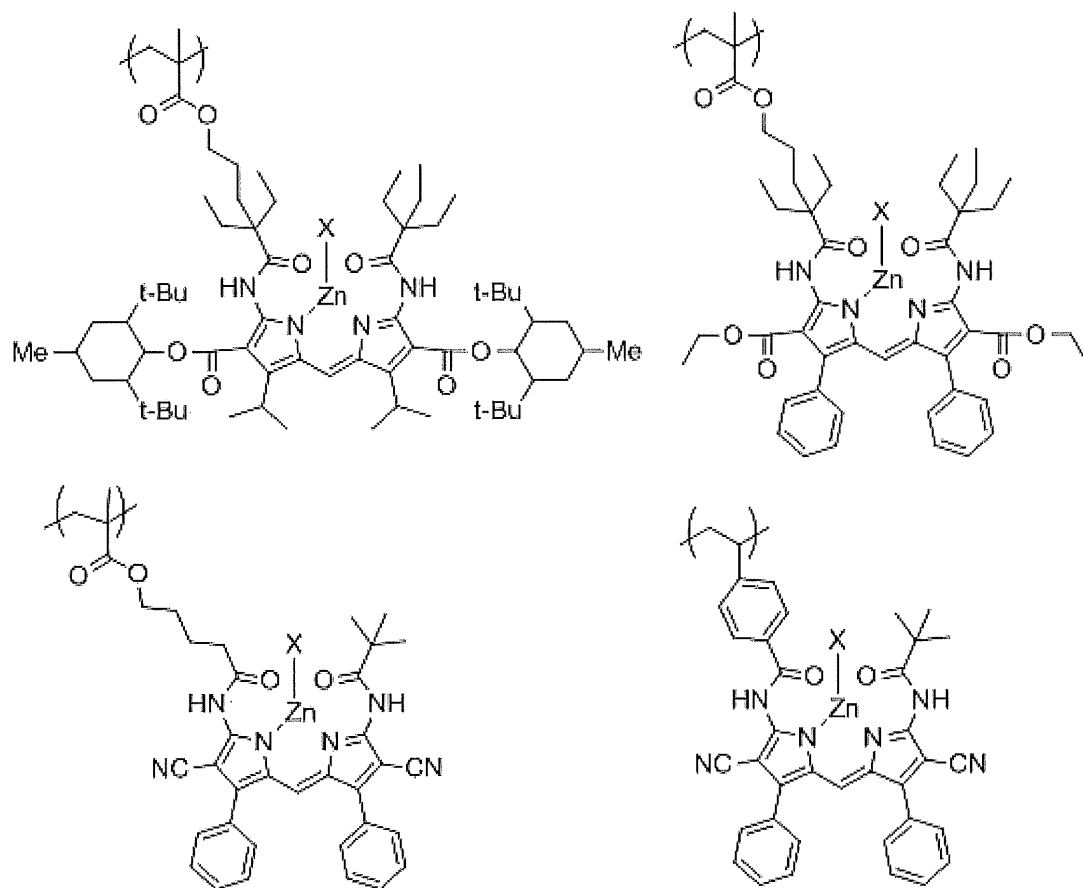
40

50

を示す。また、一部の X はアニオン構造が解離していない状態で示されているが、解離している状態も本発明に含まれることは言うまでもない。

【0177】

【化67】



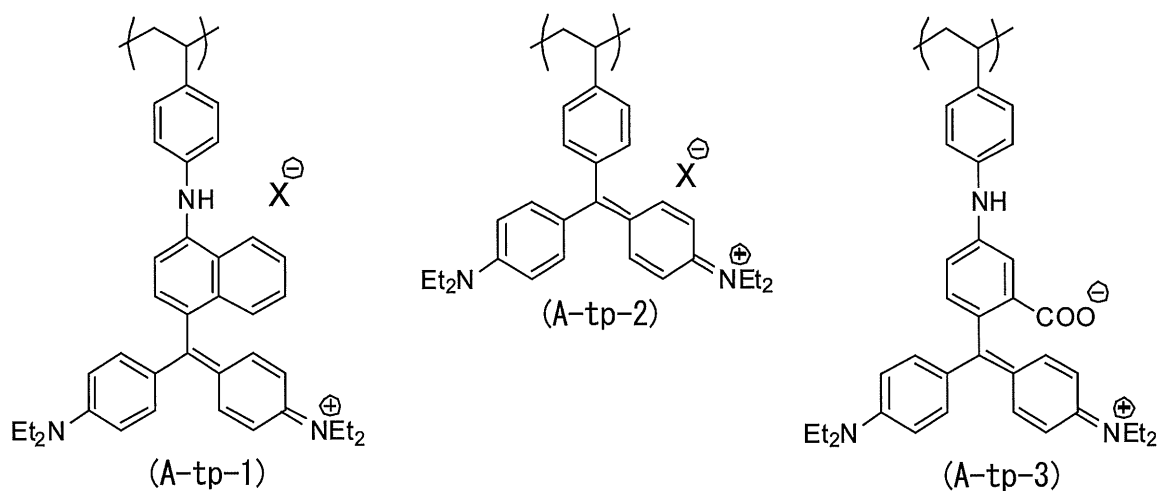
10

20

【0178】

【化68】

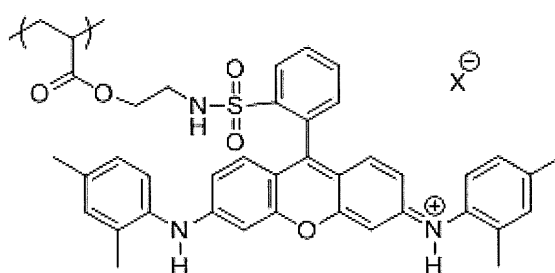
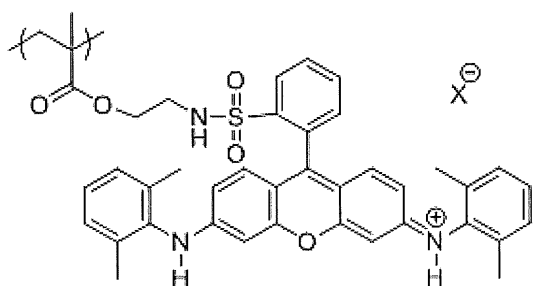
30



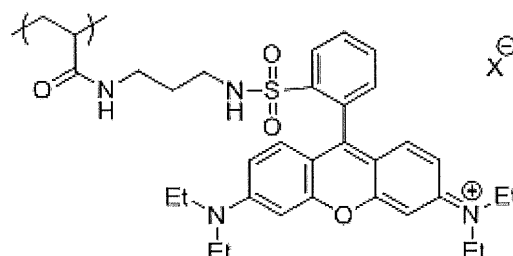
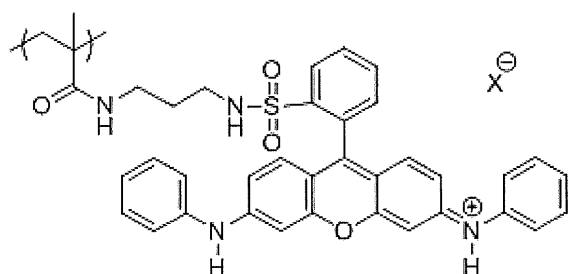
40

【0179】

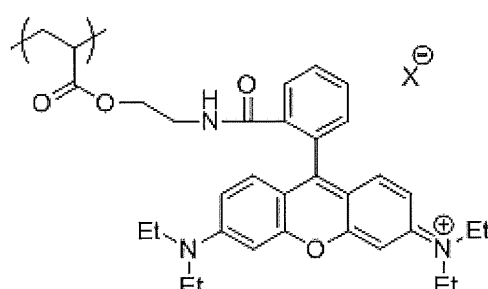
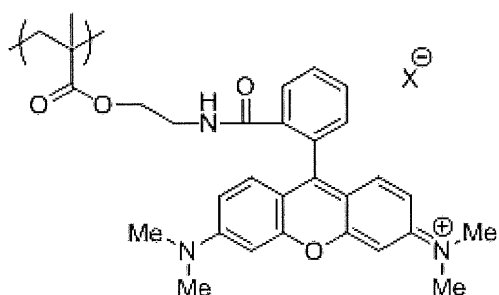
【化 6 9】



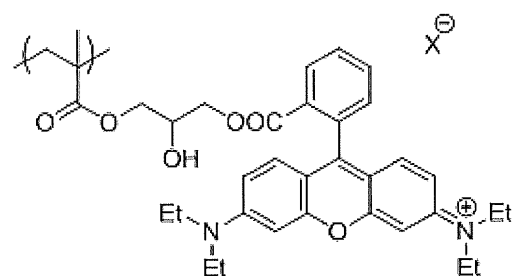
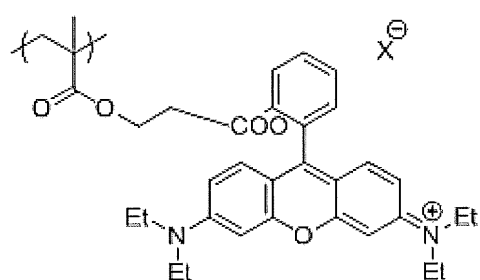
10



20

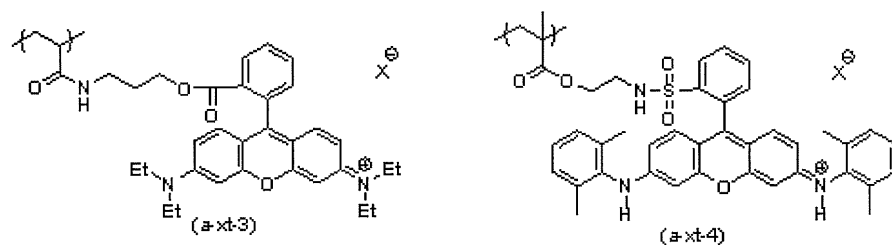
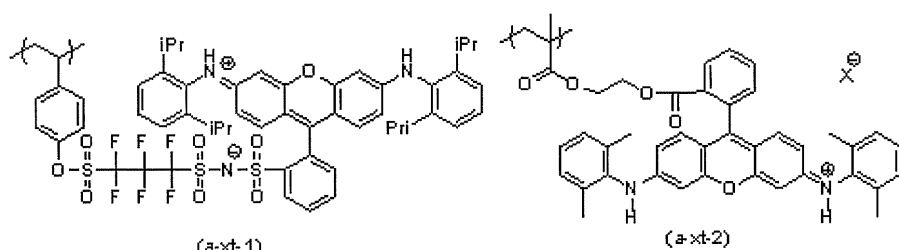


30

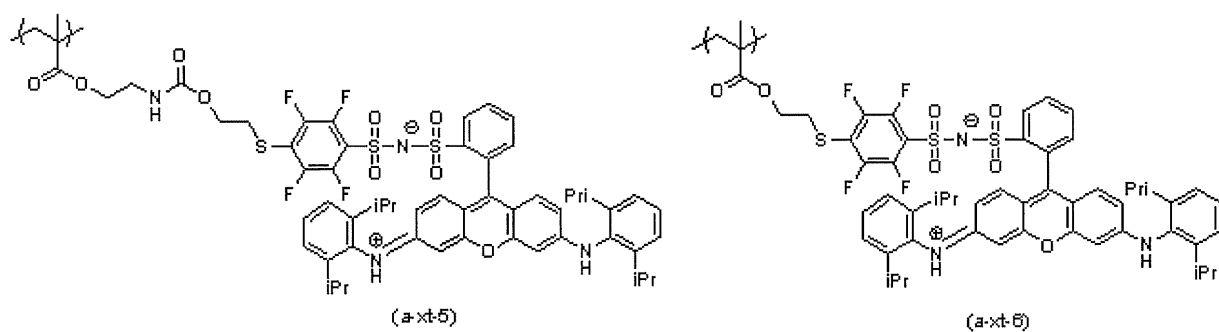


【 0 1 8 0 】

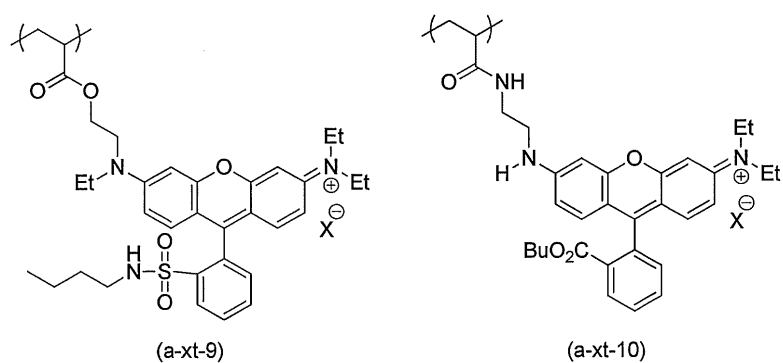
【化 7 0】



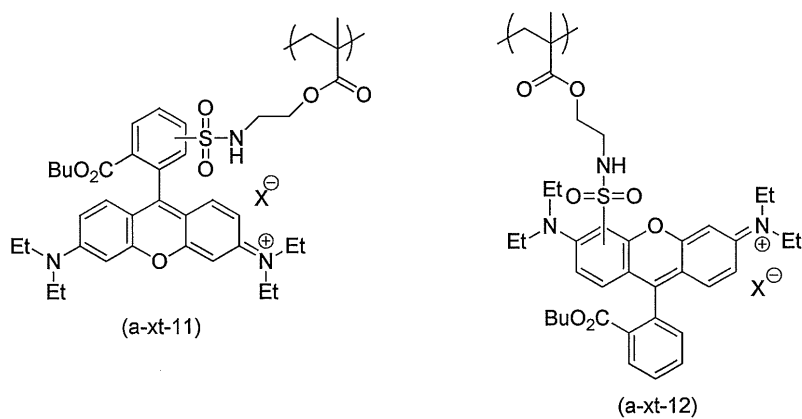
10



20



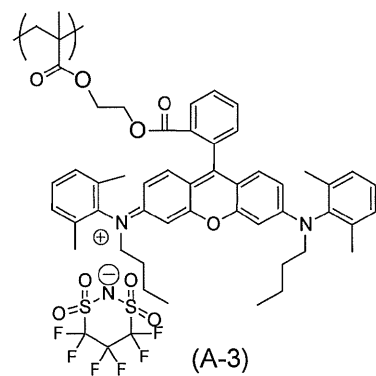
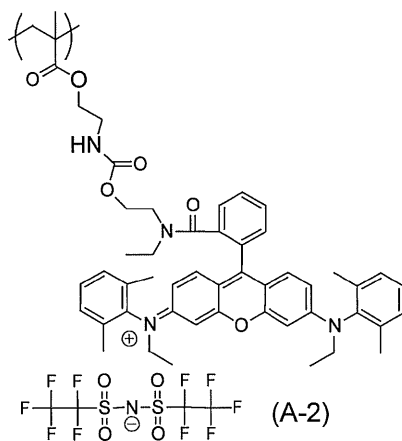
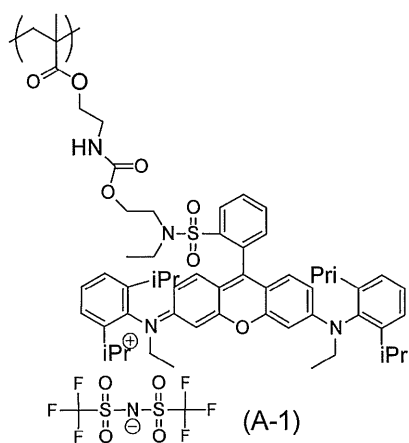
30



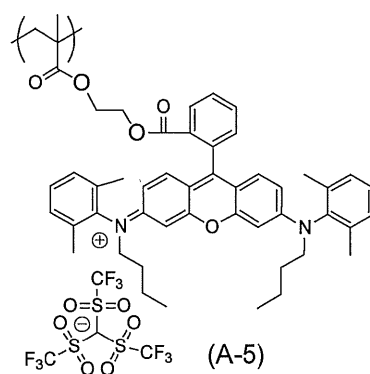
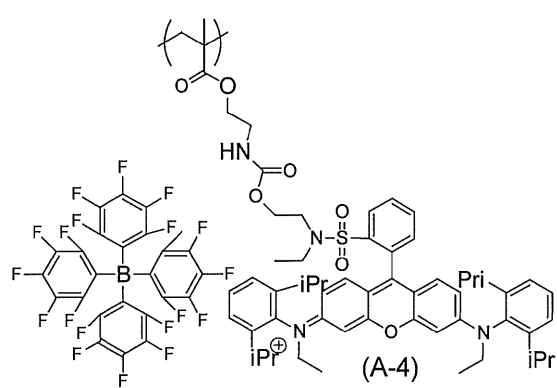
40

【 0 1 8 1】

【化 7 1】



10



20

【 0 1 8 2 】

(A-7)

(A-8)

10

(A-9)

20

【化 7 3】

*C(=O)OCCNC(=O)OCCSC1=CC(F)=CC(F)=C1S(=O)(=O)N([O-])S(=O)(=O)C2=CC(Cl)=CC(Cl)=C2c3ccc4c(c3)c5ccccc5N(CC)C4=N(CC)c6ccccc6

(A-11)

*C(=O)OCCNC(=O)OCCSC1=CC(F)=CC(F)=C1S(=O)(=O)N([O-])S(=O)(=O)C2=C(Br)C(Br)=CC(Br)=C2C3=C(C4=CC=CC=C4N(CC)CC)C5=CC=CC=C5N(CC)CC3

(A-12)

30

Cc1cc(C)c(NC(=O)CCOC(=O)NCCOC(=O)C(F)(F)c2ccc(SCCOC(=O)NCCOC(=O)C(F)(F)c3ccc(cc3)S(=O)(=O)N(CC(C)C)c4c(C)cc(C)c5cc6c(c4)nc7c8cc(C)c(C)cc8n(C)C7c9cc(C)c(C)cc9c6o5)c2)c1

(A-13)

CC(C)(C)C(=O)OCCNC(=O)OCCNS(=O)(=O)c1ccccc1C2=C(C3=CC=CC=C3N(C(C)C)C2=CC=C(C(C)C)OC4=CC=C(C(C)C)N(C(C)C)C4S(=O)(=O)N(C(C)C)c5ccc(cc5[N+](=O)[O-])S(=O)(=O)[O-])C(F)(F)F

(A-14)

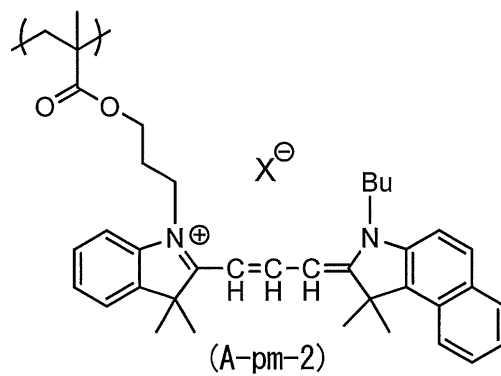
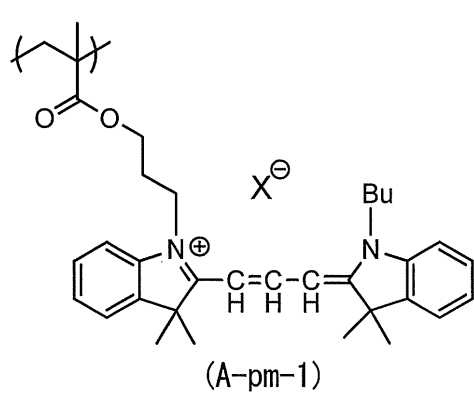
(A-15)

40

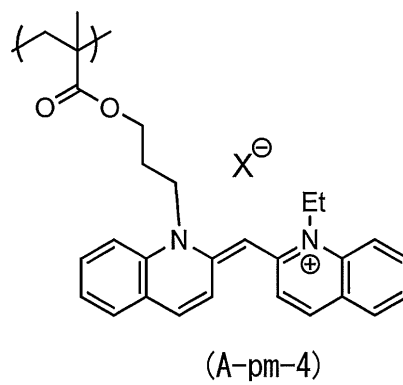
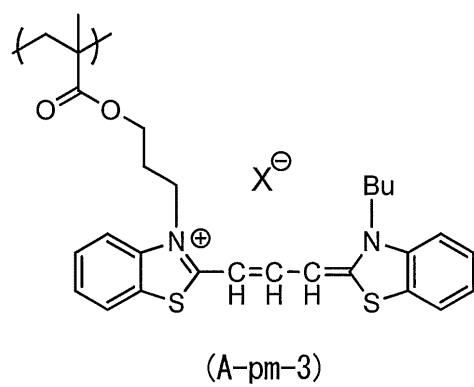
50

【 0 1 8 4 】

【 化 7 4 】



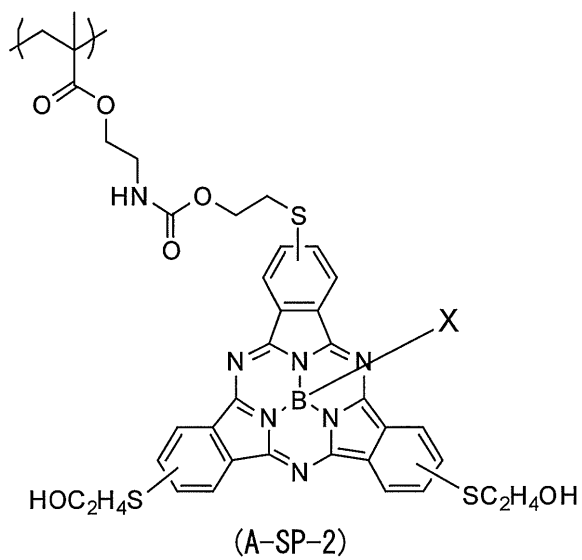
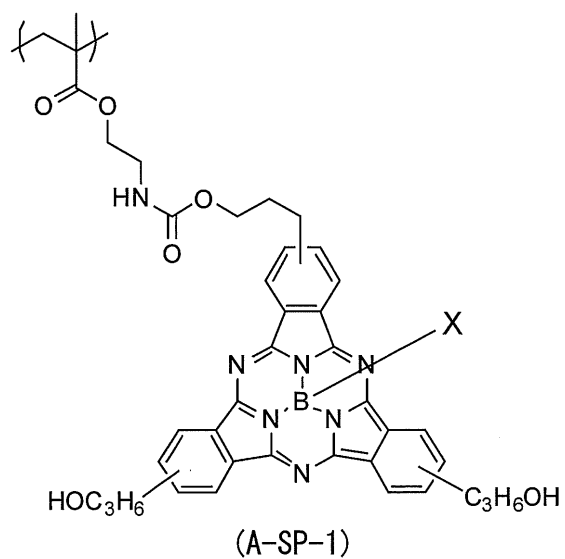
10



20

【 0 1 8 5 】

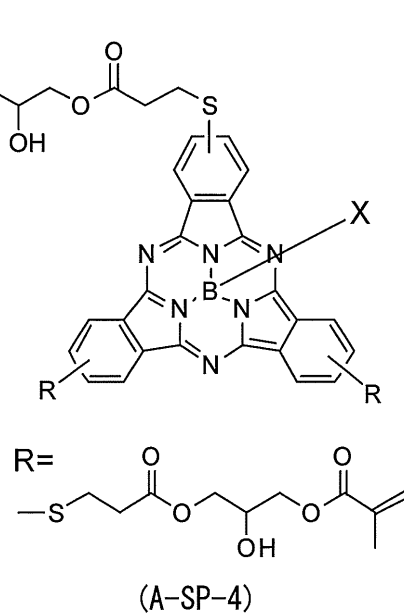
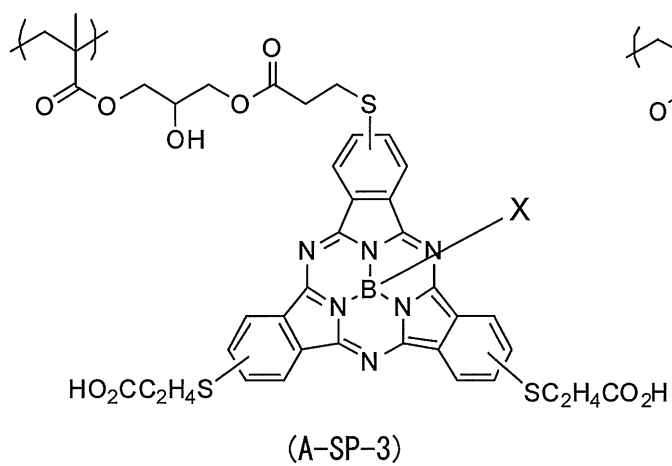
【化 7 5】



10

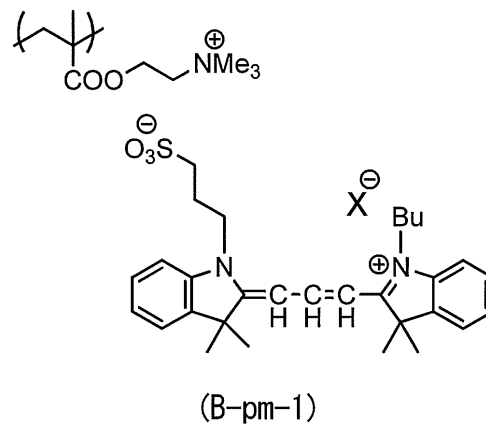
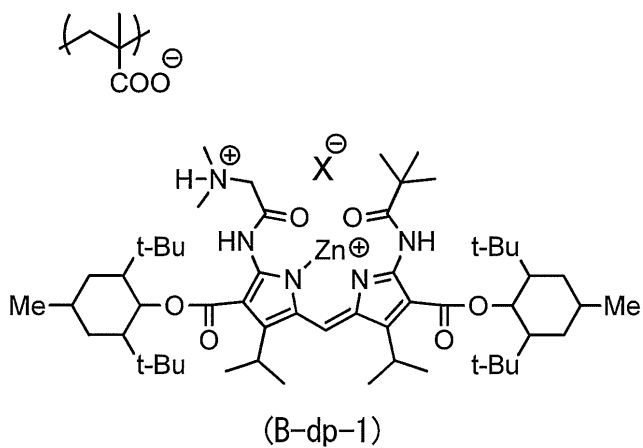
20

30

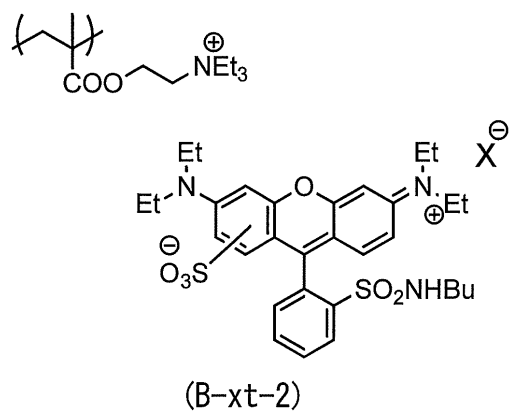
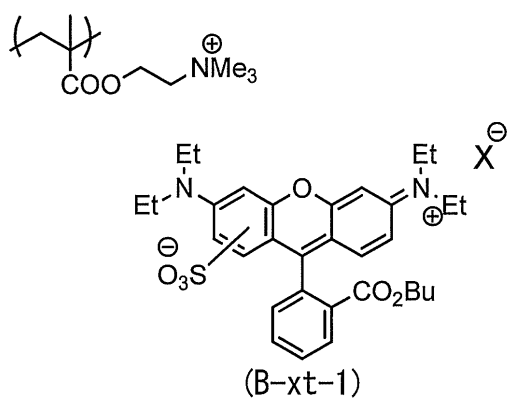


【 0 1 8 6 】

【化 7 6】



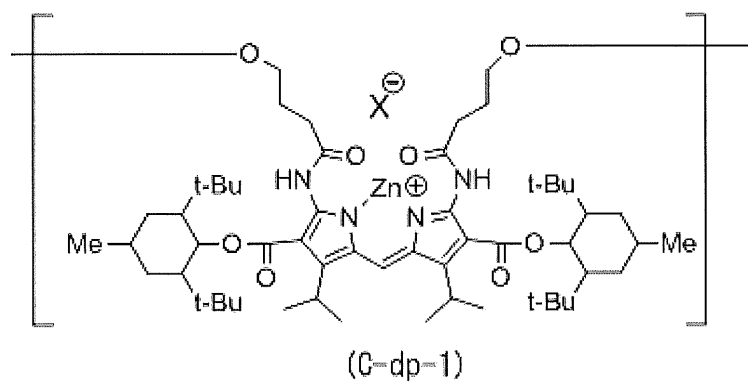
10



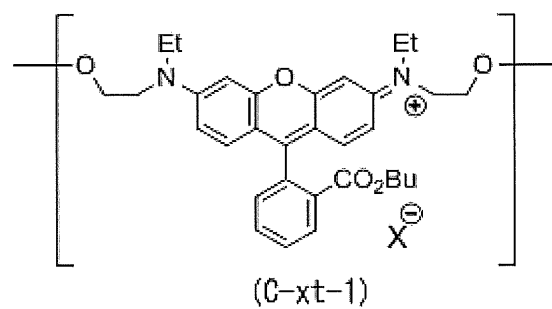
20

【 0 1 8 7 】

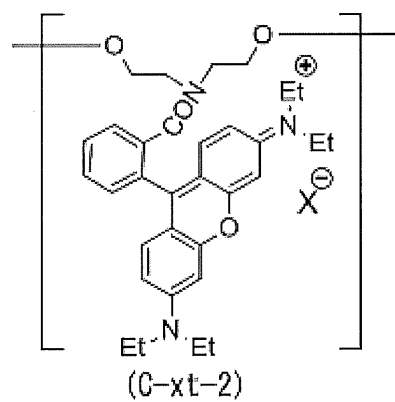
【化 7 7】



10



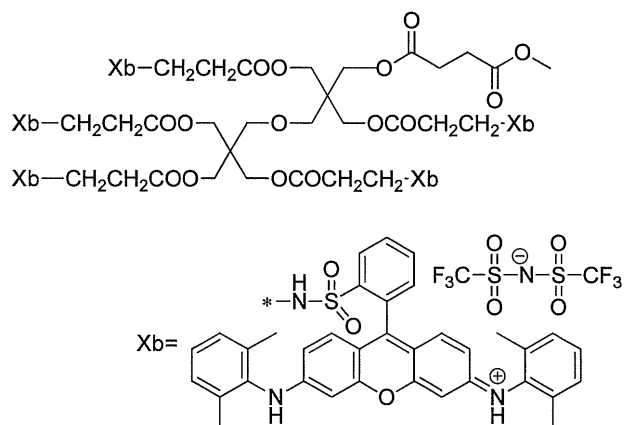
20



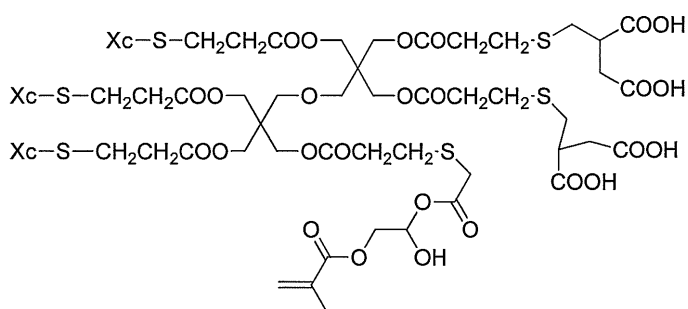
30

【 0 1 8 8 】

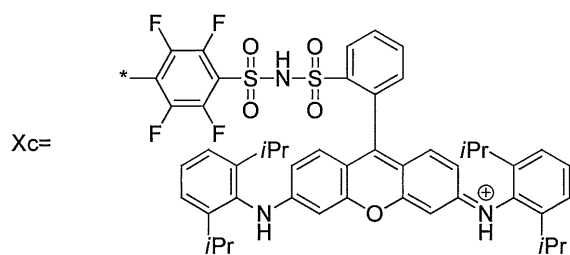
【化 7 8】



10



20



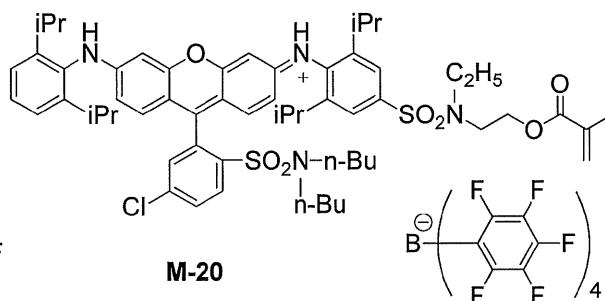
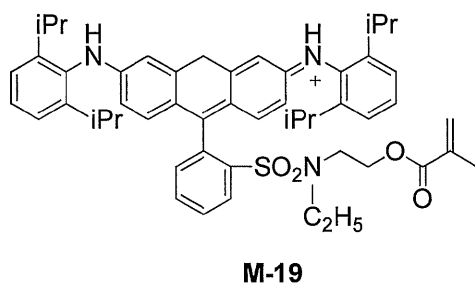
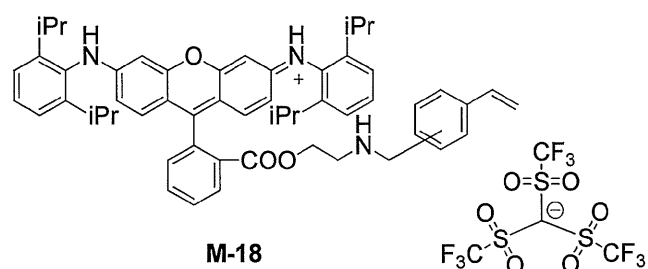
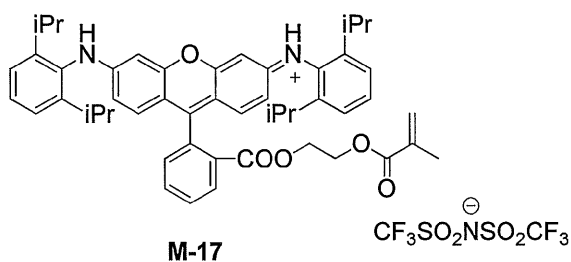
30

【0189】

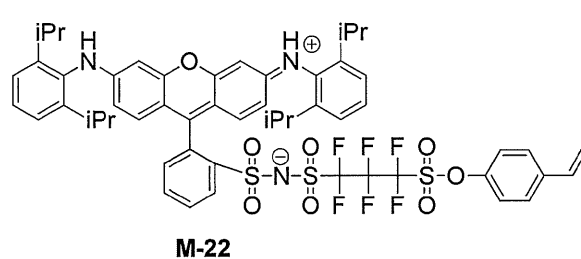
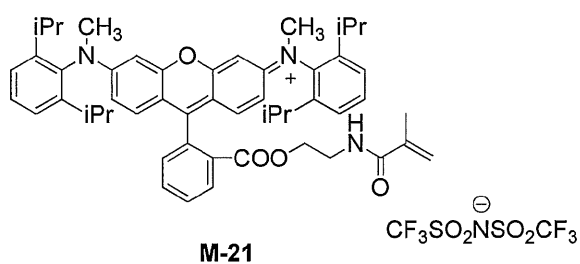
色素構造を有する構成単位としては、下記例示化合物M-17～M-37、M-39、M-40、M-43のいずれか由来の構成単位も挙げられる。

【0190】

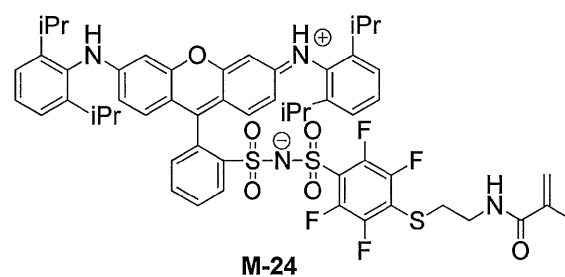
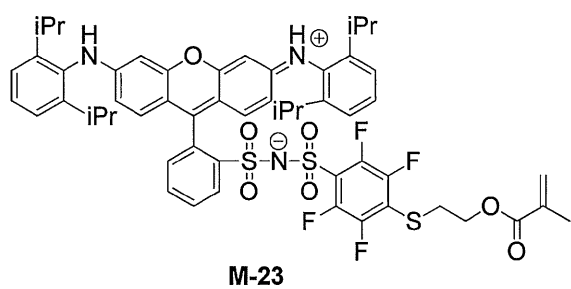
【化 7 9】



10



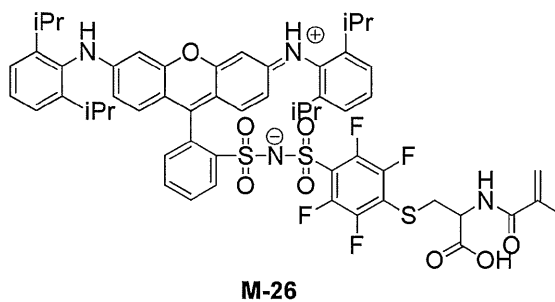
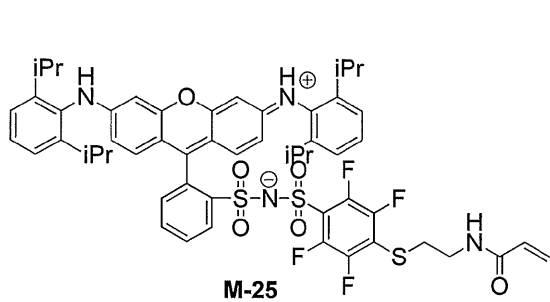
20



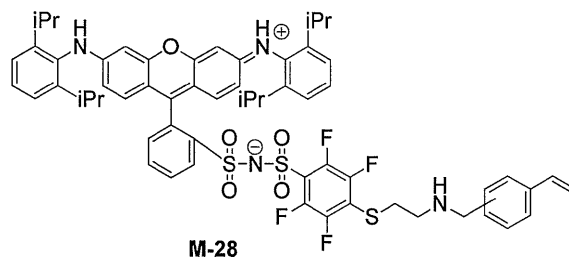
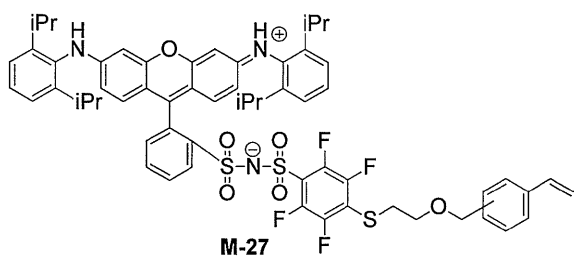
30

【 0 1 9 1 】

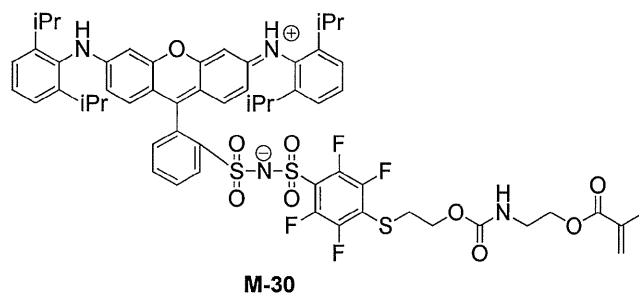
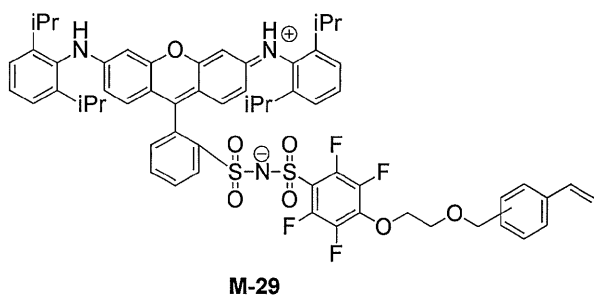
【化 8 0】



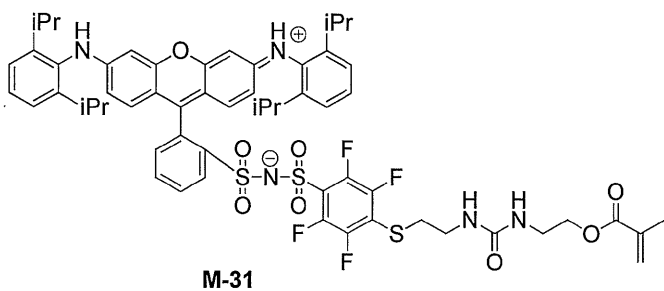
10



20



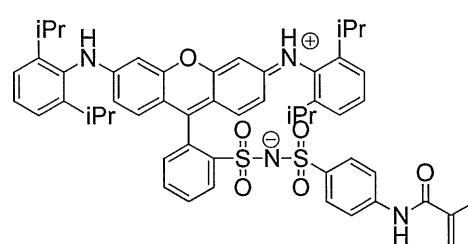
30



【 0 1 9 2 】

CC(=O)OCCNC(=O)OCCS(=O)(=O)c1cc(F)c(S(=O)(=O)N(S(=O)(=O)c2ccccc2)S(=O)(=O)c3cc4c(c5ccccc5N(c6ccccc6C)c7ccccc7)O4)c(F)c(F)c1F

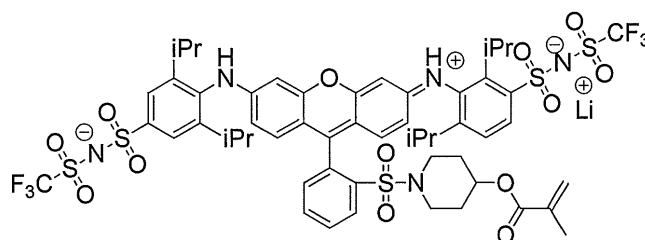
M-32



M-33

M-34

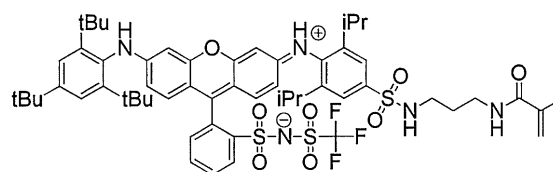
M-34



M-35

M-36

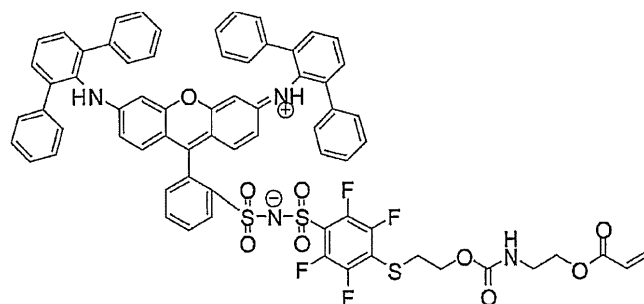
M-36



M-37

CCNc1ccc2c3c(c1)oc(cc23)c4ccccc4S(=O)(=O)N(=O)S(=O)(=O)c5c(F)c(F)c(F)c(F)c5SCCOC(=O)C=C

M-39



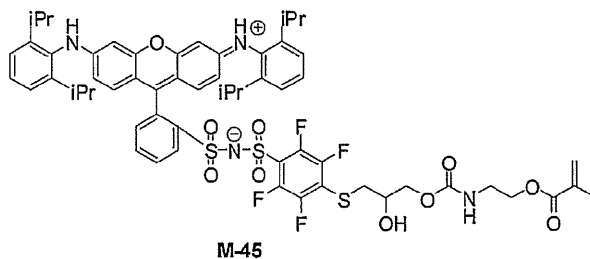
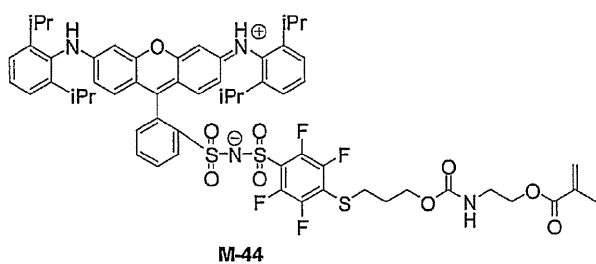
M-40

CC(=O)OCCOCCNC(=O)OCCSC1=CC(=C(F)C(=C(F)F)C1=CC(F)=C(F)S(=O)(=O)NS(=O)(=O)c2ccccc2)c3cc4c(c5ccccc5N(c6ccccc6)N(c7ccccc7)N(c8ccccc8)N(c9ccccc9)N(c10ccccc10)N(c11ccccc11)N(c12ccccc12)N(c13ccccc13)N(c14ccccc14)N(c15ccccc15)N(c16ccccc16)N(c17ccccc17)N(c18ccccc18)N(c19ccccc19)N(c20ccccc20)N(c21ccccc21)N(c22ccccc22)N(c23ccccc23)N(c24ccccc24)N(c25ccccc25)N(c26ccccc26)N(c27ccccc27)N(c28ccccc28)N(c29ccccc29)N(c30ccccc30)N(c31ccccc31)N(c32ccccc32)N(c33ccccc33)N(c34ccccc34)N(c35ccccc35)N(c36ccccc36)N(c37ccccc37)N(c38ccccc38)N(c39ccccc39)N(c40ccccc40)N(c41ccccc41)N(c42ccccc42)N(c43ccccc43)N(c44ccccc44)N(c45ccccc45)N(c46ccccc46)N(c47ccccc47)N(c48ccccc48)N(c49ccccc49)N(c50ccccc50)N(c51ccccc51)N(c52ccccc52)N(c53ccccc53)N(c54ccccc54)N(c55ccccc55)N(c56ccccc56)N(c57ccccc57)N(c58ccccc58)N(c59ccccc59)N(c60ccccc60)N(c61ccccc61)N(c62ccccc62)N(c63ccccc63)N(c64ccccc64)N(c65ccccc65)N(c66ccccc66)N(c67ccccc67)N(c68ccccc68)N(c69ccccc69)N(c70ccccc70)N(c71ccccc71)N(c72ccccc72)N(c73ccccc73)N(c74ccccc74)N(c75ccccc75)N(c76ccccc76)N(c77ccccc77)N(c78ccccc78)N(c79ccccc79)N(c80ccccc80)N(c81ccccc81)N(c82ccccc82)N(c83ccccc83)N(c84ccccc84)N(c85ccccc85)N(c86ccccc86)N(c87ccccc87)N(c88ccccc88)N(c89ccccc89)N(c90ccccc90)N(c91ccccc91)N(c92ccccc92)N(c93ccccc93)N(c94ccccc94)N(c95ccccc95)N(c96ccccc96)N(c97ccccc97)N(c98ccccc98)N(c99ccccc99)N(c100ccccc100)N(c101ccccc101)N(c102ccccc102)N(c103ccccc103)N(c104ccccc104)N(c105ccccc105)N(c106ccccc106)N(c107ccccc107)N(c108ccccc108)N(c109ccccc109)N(c110ccccc110)N(c111ccccc111)N(c112ccccc112)N(c113ccccc113)N(c114ccccc114)N(c115ccccc115)N(c116ccccc116)N(c117ccccc117)N(c118ccccc118)N(c119ccccc119)N(c120ccccc120)N(c121ccccc121)N(c122ccccc122)N(c123ccccc123)N(c124ccccc124)N(c125ccccc125)N(c126ccccc126)N(c127ccccc127)N(c128ccccc128)N(c129ccccc129)N(c130ccccc130)N(c131ccccc131)N(c132ccccc132)N(c133ccccc133)N(c134ccccc134)N(c135ccccc135)N(c136ccccc136)N(c137ccccc137)N(c138ccccc138)N(c139ccccc139)N(c140ccccc140)N(c141ccccc141)N(c142ccccc142)N(c143ccccc143)N(c144ccccc144)N(c145ccccc145)N(c146ccccc146)N(c147ccccc147)N(c148ccccc148)N(c149ccccc149)N(c150ccccc150)N(c151ccccc151)N(c152ccccc152)N(c153ccccc153)N(c154ccccc154)N(c155ccccc155)N(c156ccccc156)N(c157ccccc157)N(c158ccccc158)N(c159ccccc159)N(c160ccccc160)N(c161ccccc161)N(c162ccccc162)N(c163ccccc163)N(c164ccccc164)N(c165ccccc165)N(c166ccccc166)N(c167ccccc167)N(c168ccccc168)N(c169ccccc169)N(c170ccccc170)N(c171ccccc171)N(c172ccccc172)N(c173ccccc173)N(c174ccccc174)N(c175ccccc175)N(c176ccccc176)N(c177ccccc177)N(c178ccccc178)N(c179ccccc179)N(c180ccccc180)N(c181ccccc181)N(c182ccccc182)N(c183ccccc183)N(c184ccccc184)N(c185ccccc185)N(c186ccccc186)N(c187ccccc187)N(c188ccccc188)N(c189ccccc189)N(c190ccccc190)N(c191ccccc191)N(c192ccccc192)N(c193ccccc193)N(c194ccccc194)N(c195ccccc195)N(c196ccccc196)N(c197ccccc197)N(c198ccccc198)N(c199ccccc199)N(c200ccccc200)N(c201ccccc201)N(c202ccccc202)N(c203ccccc203)N(c204ccccc204)N(c205ccccc205)N(c206ccccc206)N(c207ccccc207)N(c208ccccc208)N(c209ccccc209)N(c210ccccc210)N(c211ccccc211)N(c212ccccc212)N(c213ccccc213)N(c214ccccc214)N(c215ccccc215)N(c216ccccc216)N(c217ccccc217)N(c218ccccc218)N(c219ccccc219)N(c220ccccc220)N(c221ccccc221)N(c222ccccc222)N(c223ccccc223)N(c224ccccc224)N(c225ccccc225)N(c226ccccc226)N(c227ccccc227)N(c228ccccc228)N(c229ccccc229)N(c230ccccc230)N(c231ccccc231)N(c232ccccc232)N(c233ccccc233)N(c234ccccc234)N(c235ccccc235)N(c236ccccc236)N(c237ccccc237)N(c238ccccc238)N(c239ccccc239)N(c240ccccc240)N(c241ccccc241)N(c242ccccc242)N(c243ccccc243)N(c244ccccc244)N(c245ccccc245)N(c246ccccc246)N(c247ccccc247)N(c248ccccc248)N(c249ccccc249)N(c250ccccc250)N(c251ccccc251)N(c252ccccc252)N(c253ccccc253)N(c254ccccc254)N(c255ccccc255)N(c256ccccc256)N(c257ccccc257)N(c258ccccc258)N(c259ccccc259)N(c260ccccc260)N(c261ccccc261)N(c262ccccc262)N(c263ccccc263)N(c264ccccc264)N(c265ccccc265)N(c266ccccc266)N(c267ccccc267)N(c268ccccc268)N(c269ccccc269)N(c270ccccc270)N(c271ccccc271)N(c272ccccc272)N(c273ccccc273)N(c274ccccc274)N(c275ccccc275)N(c276ccccc276)N(c277ccccc277)N(c278ccccc278)N(c279ccccc279)N(c280ccccc280)N(c281ccccc281)N(c282ccccc282)N(c283ccccc283)N(c284ccccc284)N(c285ccccc285)N(c286ccccc286)N(c287ccccc287)N(c288ccccc288)N(c289ccccc289)N(c290ccccc290)N(c291ccccc291)N(c292ccccc292)N(c293ccccc293)N(c294ccccc294)N(c295ccccc295)N(c296ccccc296)N(c297ccccc297)N(c298ccccc298)N(c299ccccc299)N(c300ccccc300)N(c301ccccc301)N(c302ccccc302)N(c303ccccc303)N(c304ccccc304)N(c305ccccc305)N(c306ccccc306)N(c307ccccc307)N(c308ccccc308)N(c309ccccc309)N(c310ccccc310)N(c311ccccc311)N(c312ccccc312)N(c313ccccc313)N(c314ccccc314)N(c315ccccc315)N(c316ccccc316)N(c317ccccc317)N(c318ccccc318)N(c319ccccc319)N(c320ccccc320)N(c321ccccc321)N(c322ccccc322)N(c323ccccc323)N(c324ccccc324)N(c325ccccc325)N(c326ccccc326)N(c327ccccc327)N(c328ccccc328)N(c329ccccc329)N(c330ccccc330)N(c331ccccc331)N(c332ccccc332)N(c333ccccc333)N(c334ccccc334)N(c335ccccc335)N(c336ccccc336)N(c337ccccc337)N(c338ccccc338)N(c339ccccc339)N(c340ccccc340)N(c341ccccc341)N(c342ccccc342)N(c343ccccc343)N(c344ccccc344)N(c345ccccc345)N(c346ccccc346)N(c347ccccc347)N(c348ccccc348)N(c349ccccc349)N(c350ccccc350)N(c351ccccc351)N(c352ccccc352)N(c353ccccc353)N(c354ccccc354)N(c355ccccc355)N(c356ccccc356)N(c357ccccc357)N(c358ccccc358)N(c359ccccc359)N(c360ccccc360)N(c361ccccc361)N(c362ccccc362)N(c363ccccc363)N(c364ccccc364)N(c365ccccc365)N(c366ccccc366)N(c367ccccc367)N(c368ccccc368)N(c369ccccc369)N(c370ccccc370)N(c371ccccc371)N(c372ccccc372)N(c373ccccc373)N(c374ccccc374)N(c375ccccc375)N(c376ccccc376)N(c377ccccc377)N(c378ccccc378)N(c379ccccc379)N(c380ccccc380)N(c381ccccc381)N(c382ccccc382)N(c383ccccc383)N(c384ccccc384)N(c385ccccc385)N(c386ccccc386)N(c387ccccc387)N(c388ccccc388)N(c38

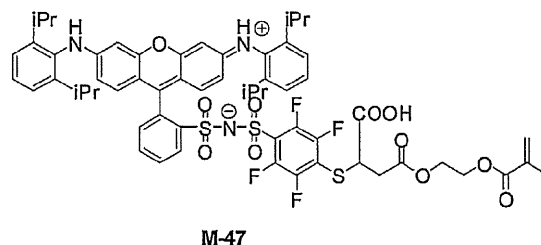
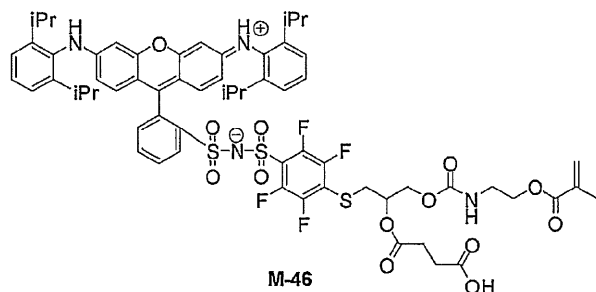
M-43

【 0 1 9 3 】

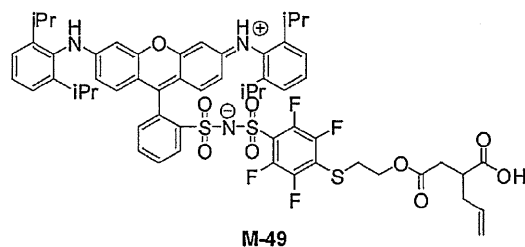
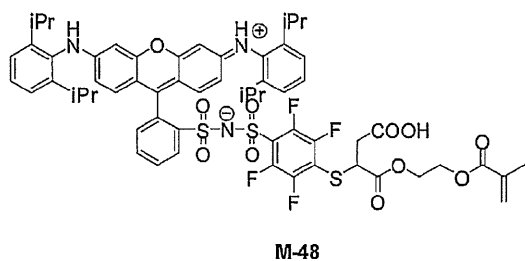
【化 8 2】



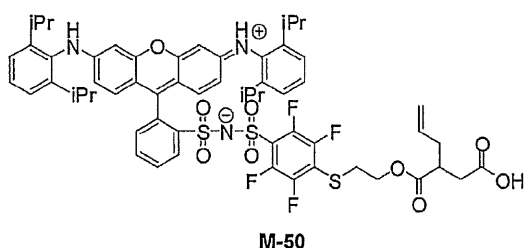
10



20



30



【0194】

< 染料の特性 >

本発明に用いられる染料は、最大吸収波長が400～650nmであることが好ましく、450～600nmであることがより好ましい。

40

【0195】

本発明に用いられる染料の重量平均分子量は、2000以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましく、4000以上であることがさらに好ましく、5000以上であることが特に好ましい。特に、染料の重量平均分子量が5000以上であることにより、本発明の着色感放射線性組成物の現像液に対する溶解性が向上するため、他色上残渣混色をより効果的に抑制することができる。また、染料の重量平均分子量の上限については、特に限定されないが、30000以下であることが好ましく、20000以下であることがより好ましく、15000以下であることがさらに好ましく、10000以下であることが特に好ましい。

本明細書において、重量平均分子量及び数平均分子量は、GPC法によりスチレン換算

50

で測定した値を用いる。

また、染料が色素多量体の場合、重量平均分子量 (M_w) と、数平均分子量 (M_n) との比 $[(M_w) / (M_n)]$ は 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。

【0196】

本発明に用いられる染料のガラス転移温度 (T_g) は 50 °C 以上であることが好ましく、100 °C 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 °C 以上であることが好ましく、150 °C 以上であることがより好ましく、200 °C 以上であることが更に好ましい。この領域にあることで、本発明の着色感放射線性組成物をカラーフィルタ等の作製に適用する際に、加熱プロセスに起因する濃度変化を低減する事ができるようになる。

10

【0197】

また、本発明に用いられる染料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: $L / g \cdot cm$) 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 以上であることが更に好ましい。この範囲にあることで、本発明の着色感放射線性組成物を用い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。

【0198】

染料のモル吸光係数は、着色力の観点から、できるだけ高いほうが好ましい。

なお、最大吸収波長及びモル吸光係数は、分光光度計 *carry 5* (バリアン社製) により測定されるものである。

20

【0199】

本発明に用いられる染料は、以下の有機溶剤に溶解する化合物であることが好ましい。有機溶剤としては、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 ~ 40 質量%、更に好ましくは 10 ~ 30 質量% であることが好ましい。この領域にあることで、本発明の着色感放射線性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することができるようになる。

30

本発明の着色感放射線性組成物においては、染料を 1 種単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

【0200】

本発明の着色感放射線性組成物中における染料の含有量は、着色感放射線性組成物の全固形分に対して、10 ~ 70 質量% が好ましく、10 ~ 50 質量% がより好ましく、15 ~ 30 質量% が特に好ましい。

また、着色感放射線性組成物の全固形分に対する染料を含む着色剤の濃度が 50 質量% 以上であることが好ましく、60 質量% 以上であることがより好ましい。

40

【0201】

本発明の着色感放射線性組成物は、カラーフィルタ、インク材料 (特に UV インク材料)、昇華感熱転写材料などに用いることができる。

本発明に用いられる染料がその構造中に含む、特定の構造を有する色素構造の特性によって、本発明の着色感放射線性組成物は、着色パターンが薄膜 (例えば、厚み 1 μm 以下) に形成される。したがって、本発明の着色感放射線性組成物は、2 μm 以下の微少サイズ (基板法線方向からみた画素パターンの辺長が、例えば 0.5 ~ 2.0 μm) の高精細さが求められ、良好な矩形の断面プロファイルが要求される固体撮像素子用のカラーフィルタの作製に特に好適である。

50

【0202】

本発明の着色感放射線性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、染料以外の従来公知の種々の顔料（例えば無機顔料及び有機顔料）を用いることができる。顔料を用いる場合でも、形成された着色膜が高透過率であることが好ましく、この物性を維持しうるように顔料の種類、粒径、及び添加量を制御すべきである。

【0203】

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又はカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック7）を挙げることができる。金属化合物としては、具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、及び金属の複合酸化物を挙げることができる。

10

【0204】

有機顔料としては、例えば、

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

C. I. ピグメントオレンジ36, 38, 43, 71 ;

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

C. I. ピグメントバイオレット19, 23, 32, 39 ;

20

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。

【0205】

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。

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

30

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, 7

【0206】

—分散剤—

40

本発明の着色感放射線性組成物は、顔料を含む場合、分散剤を含有することができる。

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〕、及び、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、及び、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、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。

【0207】

50

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。

【0208】

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릴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、及び顔料分散物を用いた着色感放射線性組成物が示す現像性の観点から特に好ましい。

【0209】

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）製のプラクセル 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）、及び特開平 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、及び顔料分散物を用いた着色感放射線性組成物が示す現像性の観点から特に好ましく、更に、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。

【0210】

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。

【0211】

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（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「EFKA 4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）」、EFKA 4330～4340（ブロック共重合体）、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）」、味の素ファンテックノ社製「アジスパー PB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレン TG-710（ウレタンオリゴ

マー)」、「ポリフロー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 (ステアシルアミンアセテート)」、日本ルーブリゾール (株) 製「ソルスパース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「ニッコールT106 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)、MYS-IE X (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-8000 E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シルエーテル、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」、サンノプロ (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「アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、及び三洋化成 (株) 製「イオネット (商品名) S-20」等が挙げられる。

10

20

【0212】

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、本発明の分散剤は、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伴に、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、水酸基を有するポリマーに酸無水物を変性した樹脂が挙げられるが、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。

30

【0213】

着色感放射線性組成物における分散剤の含有量としては、顔料100質量部に対して、1~80質量部であることが好ましく、5~70質量部がより好ましく、10質量部~60質量部であることが更に好ましい。

40

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部~100部の範囲が好ましく、10部~80部の範囲であることがより好ましい。

また、分散剤と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1~30部の範囲が好ましく、3~20部がより好ましく、5~15部が特に好ましい。

【0214】

50

本発明の着色感放射線性組成物において、染料及び顔料を用いる場合、硬化感度や色濃度の観点から、着色感放射線性組成物の全固形分に対する染料及び顔料を含む着色剤の濃度が50質量%以上であることが好ましく、60質量%以上であることがより好ましく、70質量%以上であることがさらに好ましい。また、着色感放射線性組成物の全固形分に対する着色剤の濃度が90質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましい。

また、本発明の着色感放射線性組成物において、顔料を用いる場合、着色感放射線性組成物の全固形分に対する顔料の濃度が25質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましく、45質量%以上であることがさらに好ましい。また、着色感放射線性組成物の全固形分に対する顔料の濃度が65質量%以下であることが好ましく、55質量%以下であることがより好ましい。

本発明の着色感放射線性組成物は、このような高濃度の着色剤の濃度とした場合にも、他色上残渣混色を抑制することができる。

【0215】

[光重合性化合物]

本発明の着色感放射線性組成物は、光重合性化合物を含有する。

光重合性化合物としては、ラジカル、酸や熱により架橋可能な公知の光重合性化合物を用いることがで、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光重合性化合物が挙げられる。光重合性化合物としては、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個以上有する光重合性化合物から好適に選ばれる。中でも、4官能以上の多官能光重合性化合物が好ましく、5官能以上の多官能光重合性化合物がさらに好ましい。

このような化合物は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量体及びオリゴマー又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。本発明における光重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0216】

より具体的には、モノマー及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、及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、更に、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号公報の段落番号0095～0108に記載されている化合物を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0217】

また、光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、例えば、特開2013-29760号公報の段落0227を参酌することが

でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0218】

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に記載の化合物を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0219】

中でも、光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）、及びこれらの（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。以下に好ましい重合性化合物の態様を示す。

10

【0220】

光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。

20

【0221】

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及び／又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、アロニックスTO2349などが挙げられる。

30

【0222】

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、0.1mg KOH/g～40mg KOH/gであり、特に好ましくは5mg KOH/g～30mg 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。

40

【0223】

また、重合性モノマーとして、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。

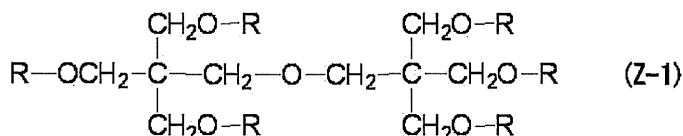
カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセ

50

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)アクリル酸及び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。

【0224】

【化83】



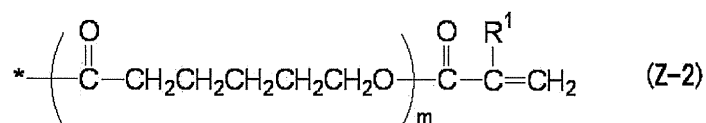
10

【0225】

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、又は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。

【0226】

【化84】



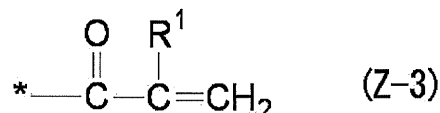
20

【0227】

一般式(Z-2)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、mは1又は2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。

【0228】

【化85】



30

【0229】

一般式(Z-3)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。

【0230】

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 DPCHAシリーズとして市販されており、DPCHA-20(上記式(1)～(3)においてm=1、式(2)で表される基の数=2、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCHA-30(同式、m=1、式(2)で表される基の数=3、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCHA-60(同式、m=1、式(2)で表される基の数=6、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCHA-120(同式においてm=2、式(2)で表される基の数=6、R¹が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

40

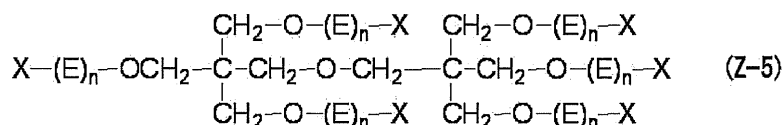
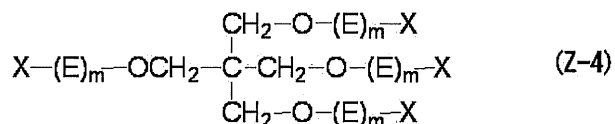
本発明において、カプロラク톤構造を有する多官能性単量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【0231】

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)又は(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。

【0232】

【化 8 6】



10

【0 2 3 3】

一般式 (Z-4) 及び (Z-5) 中、E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 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、又はカルボキシル基を表す。

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

一般式 (ii) 中、アクリロイル基及びメタクリロイル基の合計は 5 個又は 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。

20

【0 2 3 4】

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。

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) 又は一般式 (Z-5) 中の $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

30

【0 2 3 5】

一般式 (Z-4) 又は一般式 (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。

【0 2 3 6】

また、一般式 (Z-4) 又は一般式 (Z-5) で表される化合物の光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。

【0 2 3 7】

一般式 (Z-4) 又は一般式 (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又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又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) 又は (ii) で表される化合物を合成することができる。

40

【0 2 3 8】

一般式 (Z-4) 又は一般式 (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及び／又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

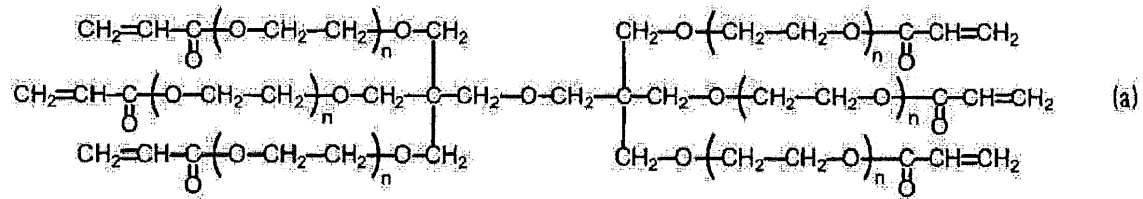
具体的には、下記式 (a)～(f) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (a)～(f)」) と称する。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f)

50

が好ましい。

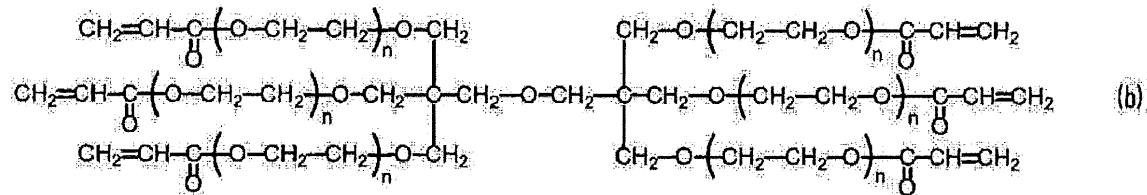
【0239】

【化87】



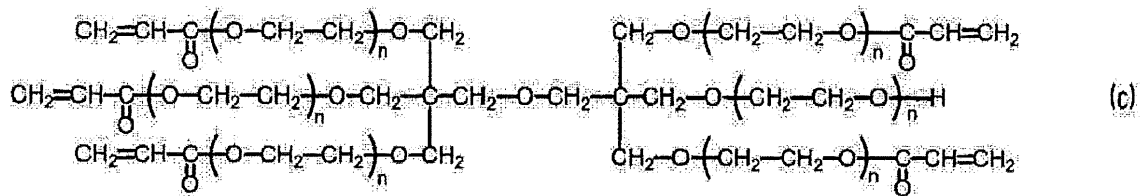
(各nの合計は6)

10



(各nの合計は12)

20

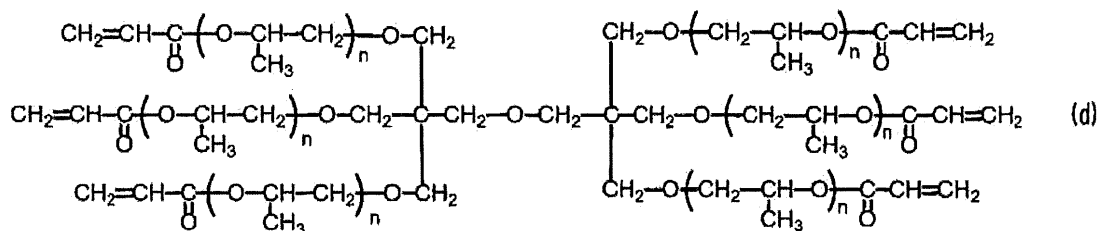


(各nの合計は12)

【0240】

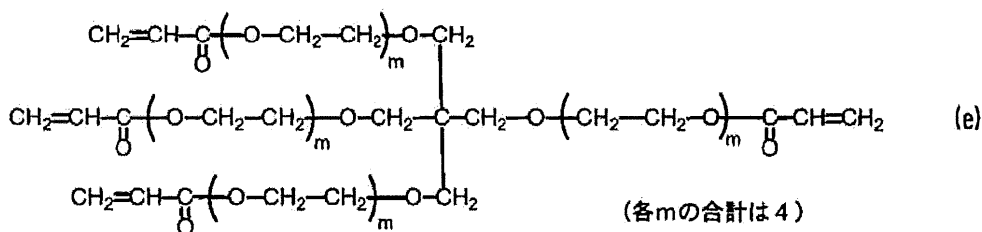
30

【化 8 8】



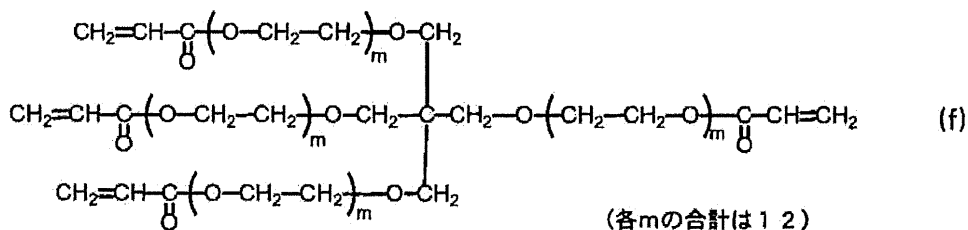
(各nの合計は6)

10



(各mの合計は4)

20



(各mの合計は12)

【0241】

30

一般式(Z-4)、(Z-5)で表される光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DPCHA-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。

【0242】

また、光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。更に、光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。

40

光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。

【0243】

50

これらの光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、着色感放射線性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、着色感放射線性組成物膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、更に、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光重合性化合物を併用することが、着色感放射線性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。

10

また、着色感放射線性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、光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。

【0244】

本発明の着色感放射線性組成物における光重合性化合物の含有量は、着色感放射線性組成物中の全固形分に対して0.1質量%~90質量%が好ましく、1.0質量%~50質量%がさらに好ましく、2.0質量%~30質量%が特に好ましい。

【0245】

20

[光重合開始剤]

本発明の着色感放射線性組成物は、さらに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必須である。

光重合開始剤としては、光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

30

【0246】

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る。

【0247】

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及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリア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。

40

【0248】

特に、本発明の着色感放射線性組成物を固体撮像素子の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

50

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（Ｃ）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。

本発明に用いられる光重合開始剤の具体例としては、例えば、特開２０１３－２９７６０号公報の段落０２６５～０２６８を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【０２４９】

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、及び、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、及び、IRGACURE－３７９（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、３６５nm又は４０５nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開２００９－１９１１７９号公報に記載の化合物も用いることができる。

また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE－８１９やDAROCUR－TPO（商品名：いずれもＢＡＳＦ社製）を用いることができる。

【０２５０】

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。オキシム開始剤の具体例としては、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。

【０２５１】

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

【０２５２】

オキシムエステル化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) p p. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp.156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。市販品ではIRGACURE－OXE01（ＢＡＳＦ社製）、IRGACURE－OXE02（ＢＡＳＦ社製）も好適に用いられる。

【０２５３】

また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、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号公報及び米国特許公開２００９－２９２０３

10

20

30

40

50

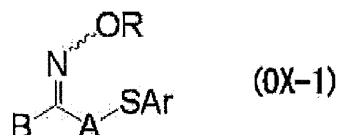
9号記載の化合物、国際公開特許2009-131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

好ましくは、特開2013-29760号公報の段落0274～0275を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

具体的には、オキシム重合開始剤としては、下記式(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。

【0254】

【化89】



【0255】

(式(OX-1)中、R及び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。)

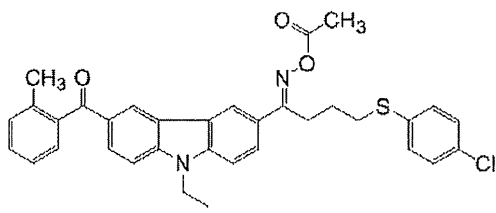
このようなオキシム開始剤としては、特開2012-208494号公報段落0513(対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0632])以降の式(OX-1)、(OX-2)又は(OX-3)で表される化合物の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

【0256】

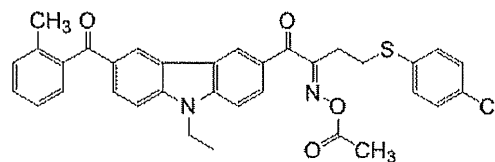
以下好適に用いられるオキシム化合物の具体例(C-4)～(C-13)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0257】

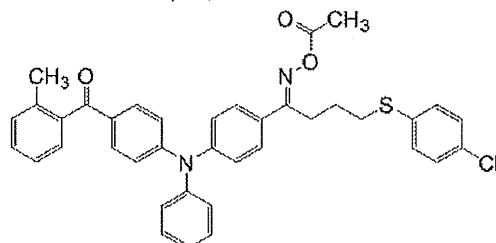
【化 90】



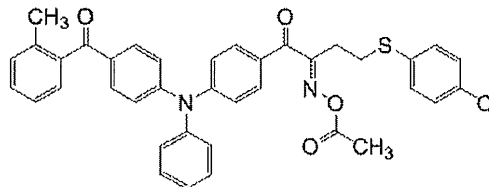
(C-4)



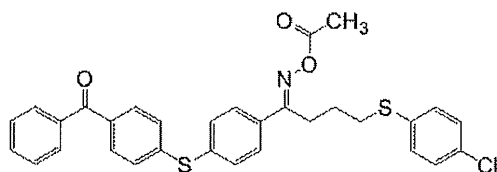
(C-5)



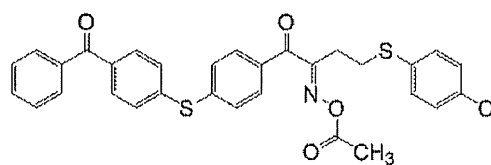
(C-6)



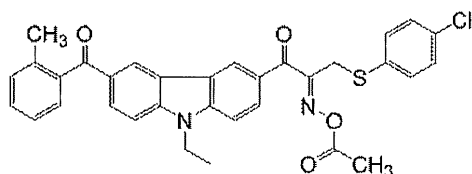
(C-7)



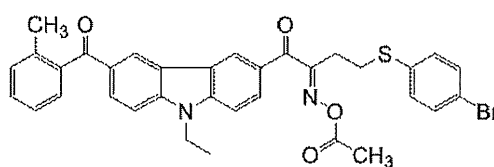
(C-8)



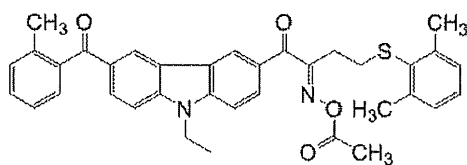
(C-9)



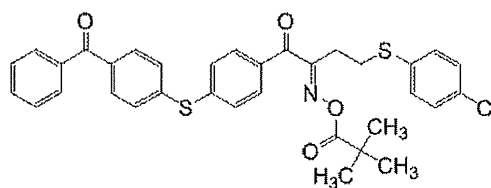
(C-10)



(C-11)



(C-12)



(C-13)

【0258】

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及び455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、365nm又は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。

本発明に用いられる光重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0259】

本発明の着色感放射線性組成物に含有される（C）光重合開始剤の含有量は、着色感放射線性組成物の全固形分に対し0.1質量%以上50質量%以下であることが好ましく、

10

20

30

40

50

より好ましくは0.5質量%以上30質量%以下、更に好ましくは1質量%以上20質量%以下である。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。

【0260】

[アルカリ可溶性樹脂]

本発明の着色感放射線性組成物は、アルカリ可溶性樹脂を含有してもよい。

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。

10

アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸基とも称する）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。

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-イソシアネートエチル（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及び／又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。

20

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。

【0261】

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及びその量、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。

30

【0262】

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）アクリレート及びアリール（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

40

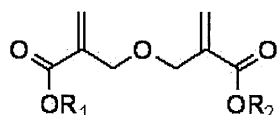
50

レートマクロモノマー等、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマーとして、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。なお、これらの(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

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

【0263】

【化91】



一般式(E D)

【0264】

一般式(E D)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又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。

【0265】

これにより、本発明の着色感放射線性組成物は、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。エーテルダイマーを示す一般式(1)中、 R^1 及び 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、t-ブチル、t-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又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、t-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級又は2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

【0266】

エーテルダイマーの具体例としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0317を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。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。一般式(E D)で示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させてもよい。

【0267】

また、本発明における着色感放射線性組成物の架橋効率を向上させるために、重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂としては、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有したアルカリ可溶性樹脂等が有用である。上述の重合性基を含有するポリマーの例としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0318を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0268】

アルカリ可溶性樹脂としては、特に、ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。この他、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、特開平7-140654号公報に記載の2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチ

10

20

30

40

50

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。

【0269】

アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは30mg KOH/g～200mg KOH/g、より好ましくは50mg KOH/g～150mg KOH/gであることが好ましく、70mg KOH/g～120mg 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、2,000～50,000が好ましく、5,000～30,000がさらに好ましく、7,000～20,000が特に好ましい。

10

【0270】

アルカリ可溶性樹脂の着色感放射線性組成物中における含有量としては、着色感放射線性組成物の全固形分に対して、1質量%～15質量%が好ましく、より好ましくは、2質量%～12質量%であり、特に好ましくは、3質量%～10質量%である。

なお、アルカリ可溶性樹脂に対する(B)光重合性化合物の質量比は、0.8～4.0が好ましく、特に1.0～3.0であることがさらに好ましい。この範囲にあることで、基板周縁部の基板密着性及びカラーフィルタの表面粗度に優れる。

【0271】

[他の成分]

20

本発明の着色感放射線性組成物は、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、更に、有機溶剤、架橋剤などの他の成分を含んでもよい。

(有機溶剤)

本発明の着色感放射線性組成物は、有機溶剤を含有してもよい。

有機溶剤は、各成分の溶解性や着色感放射線性組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、特に紫外線吸収剤、アルカリ可溶性樹脂や分散剤等の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、本発明における着色感放射線性組成物を調製する際には、少なくとも2種類の有機溶剤を含むことが好ましい。

【0272】

有機溶剤としては、エステル類3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類等が挙げられる

30

有機溶剤の具体例としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0324を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0273】

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

40

【0274】

有機溶剤の着色感放射線性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質量%～80質量%になる量とすることが好ましく、5質量%～60質量%が更に好ましく、10質量%～50質量%が特に好ましい。

【0275】

(架橋剤)

本発明の着色感放射線性組成物に補足的に架橋剤を用い、着色感放射線性組成物を硬化

50

させてなる着色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、及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、グアニン化合物、グリコールウリル化合物又はウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、及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、ナフトール化合物又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、この内容は本願明細書に組み込まれる。

10

【0276】

(重合禁止剤)

本発明の着色感放射線性組成物においては、着色感放射線性組成物の製造中又は保存中において、光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。

20

重合禁止剤の添加量は、全組成物の質量に対して、約0.01質量%～約5質量%が好ましい。

【0277】

(その他の添加物)

着色感放射線性組成物には、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る。

本発明の着色感放射線性組成物においては、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。

30

【0278】

(有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物)

本発明の着色感放射線性組成物は、分子量1000以下の有機カルボン酸、及び／又は有機カルボン酸無水物を含有していてもよい。有機カルボン酸及び有機カルボン酸無水物の具体例としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0338～0340を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0279】

[着色感放射線性組成物の調製方法]

本発明の着色感放射線性組成物は、前述の成分を混合することで調製される。

40

なお、着色感放射線性組成物の調製に際しては、着色感放射線性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。

本発明の着色感放射線性組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過することが好ましい。従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)等のフッ素樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6, 6等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、

50

ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

フィルタの孔径は、 $0.01 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.01 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一及び平滑な着色感放射線性組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

【0280】

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

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

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

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

【0281】

本発明の着色感放射線性組成物は、基板密着性を改良し、且つ表面粗度が良好な着色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、本発明の着色感放射線性組成物は、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及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及び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。

【0282】

＜着色硬化膜、パターン形成方法、カラーフィルタ及びカラーフィルタの製造方法＞

次に、本発明における着色硬化膜、パターン形成方法及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。

本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明のパターン形成方法を適用するものであり、本発明の着色硬化性成物を基板上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、着色層をパターン様に露光し露光部を硬化させる露光工程と、露光後の着色層における未硬化部を現像により除去して着色パターンを形成するパターン形成工程と、を含むことを特徴とする。

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層（画素）の形成に好適に適用することができる。

【0283】

本発明のパターン形成方法によりパターンを形成する支持体としては、基板等の板状物の他、パターン形成に適用しうる支持体であれば特に限定されない。

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。

【0284】

本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明のパターン形成方法を適用するものであり、本発明のパターン形成方法を用いて、支持体上に着色パターンを形成する工程と、を含む。

【0285】

すなわち、本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明の着色感光性樹脂組成物を支持体上に付与して着色層を形成する着色層形成工程と、着色層をパターン様に露光し露光部を硬化させる露光工程と、露光後の着色層における未硬化部を現像により除去して着色パターンを形成するパターン形成工程と、を含むことを特徴とする。更に、必要に応じて、着色層をベークする工程（プリベーク工程）、及び、現像された着色層をベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。以下、これらの工程をあわせて、パターン形成工程と称することがある。

本発明のカラーフィルタは、上記製造方法により好適に得ることができる。

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」と称することがある。

【0286】

10

〔着色層形成工程〕

着色層形成工程では、支持体上に、本発明の着色感放射線性組成物を付与して着色層を形成する。

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。

20

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。

【0287】

支持体上への本発明の着色感放射線性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、スリット塗布及び回転塗布がより好ましい。

【0288】

支持体上に塗布された着色感放射線性組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オープン等で50℃～140℃の温度で10秒～300秒で行うことができる。

30

【0289】

〔露光工程〕

露光工程では、着色層形成工程において形成された着色層を、例えば、ステッパー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、本発明の着色感放射線性組成物を硬化してなる着色硬化膜が得られる。

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30mJ/cm²～1500mJ/cm²が好ましく50mJ/cm²～1000mJ/cm²がより好ましく、80mJ/cm²～500mJ/cm²が特に好ましい。

着色硬化膜の膜厚は、1.5μm以下であることが好ましく、0.2～1.5μmであることがより好ましく、0.35～1.10μmであることがさらに好ましく、0.50～0.90μmであることが特に好ましい。

40

膜厚を、1.5μm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。

【0290】

〔パターン形成工程〕

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悪影響を起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常20℃～30℃であり、現像時間は、従来20秒～9

50

0秒であった。より残渣を除去するため、近年では120秒～180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。

【0291】

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、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ剤を濃度が0.001質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。

なお、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、珪酸ナトリウム、メタ珪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。

【0292】

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。複数色の着色パターンを形成するのであれば、色ごとに上述した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プン（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。

【0293】

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、着色層形成工程、露光工程及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及び／又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

【0294】

また、本発明に係る着色感放射線性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感放射線性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、本発明の着色感放射線性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、例えば、特開2013-29760号公報の段落0358を参照することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

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及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、更に好ましくは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。

【0295】

本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、本発明の着色感放射線性組成物を用いているため、剥がれ欠陥及び残渣欠陥が少なく、また、着色パターンの直線性に優れている。

本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、CCD、CMOS等の固体撮像素子に好適

10

20

30

40

50

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又は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。

【0296】

なお、固体撮像素子用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、1.5 μm 以下であることが好ましく、0.2～1.5 μm であることがより好ましく、0.2～1.2 μm であることがさらに好ましい。

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。

10

【0297】

<固体撮像素子>

本発明における固体撮像素子は、既述の本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを備える。本発明における固体撮像素子の構成としては、本発明における固体撮像素子用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。

【0298】

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及びポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオード及び転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタン

20

グステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面及びフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

更に、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。

【0299】

<画像表示装置>

本発明におけるカラーフィルタは、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。

30

液晶表示装置に用いた場合、分光特性及び耐熱性に優れた金属錯体色素を着色剤として含有しながらも、比抵抗の低下に伴う液晶分子の配向不良が少なく、表示画像の色合いが良好で表示特性に優れる。

このため、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。

【0300】

表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば、特開2013-29760号公報の段落0364を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0301】

本発明におけるカラーフィルタは、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。更に、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、及びR-OCB等にも適用できる。

40

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。例えば、特開2013-29760号公報の段落0365を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0302】

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

50

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、特開 2013-29760 号公報の段落 0366 を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0303】

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、更に、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。

10

【実施例】

【0304】

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

【0305】

(染料 a・b・c の合成)

(合成例 1)

特開 2012-158739 号公報の段落 0413~0423 に記載の方法により染料 a (色素単量体 M1) を得た。

20

【0306】

(合成例 2)

染料 a を 50 g、メタクリル酸 3.67 g、ドデカンチオール 1.05 g、重合開始剤 (V-601、和光純薬製) 4.78 g、シクロヘキサノン 50 g の混合溶液を調製した。別途、反応容器に染料 a を 50 g、メタクリル酸 3.67 g、ドデカンチオール 1.05 g、シクロヘキサノン 50 g を入れ、窒素フローをし、80℃に保ち攪拌させた。そこに調製した混合溶液を 1 時間かけて滴下し、3 時間攪拌した後、反応を停止した。室温まで冷却後、アセトニトリル 6200 mL に、得られた反応溶液とメタノール 1038 mL を混合した溶液を 20 分かけて滴下し、10 分攪拌した。得られた析出物をろ過し、次いで乾燥し、色素多量体である染料 b を 70 g 得た。GPC 測定より確認した染料 b の重量平均分子量 (Mw) は、6,000 であり、重量平均分子量/数平均分子量 (Mw/Mn) の比は 2.0 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 82 mg KOH/g であった。

30

【0307】

(合成例 3)

染料 b を 15 g、メタクリル酸グリシジル 2.08 g、テトラブチルアンモニウムブロミド 0.38 g、p-メトキシフェノール 0.017 g、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 96.8 g に加え 100℃、8 時間加熱攪拌した。得られた染料溶液をアセトニトリル 180 g とイオン交換水 900 g の混合溶液に滴下し、ろ過、乾燥させ、色素多量体である染料 c を 15 g 得た。GPC 測定より確認した染料 b の重量平均分子量 (Mw) は、9,000 であり、重量平均分子量/数平均分子量 (Mw/Mn) の比は 2.2 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 28 mg KOH/g であった。

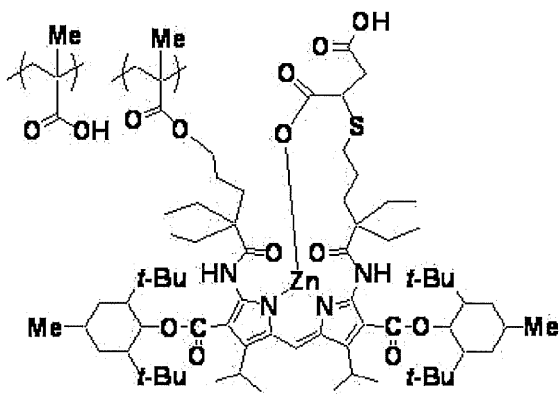
40

【0308】

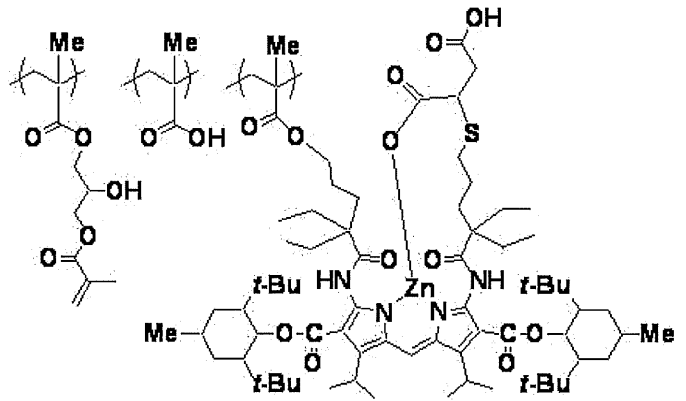
以下、染料 a の構造 (色素単量体 M1)、染料 b の構造 (式 (101))、染料 c の構造 (式 (102)) の構造を示す。

【0309】

【化 9 2】

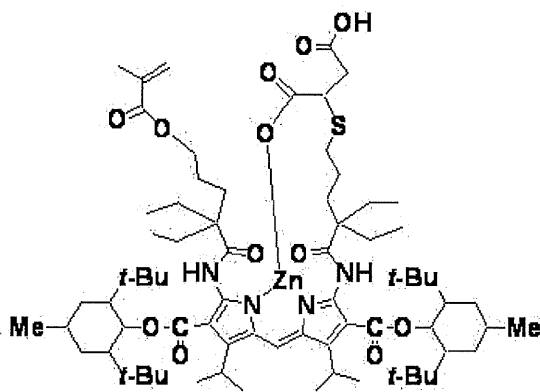


(101)



(102)

10



色素単量体M1

20

【0310】

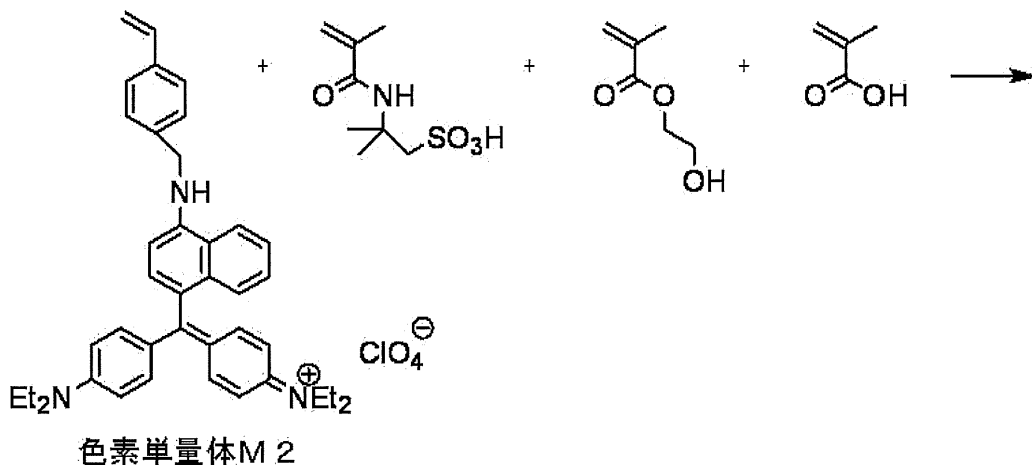
(染料 d・e の合成)

30

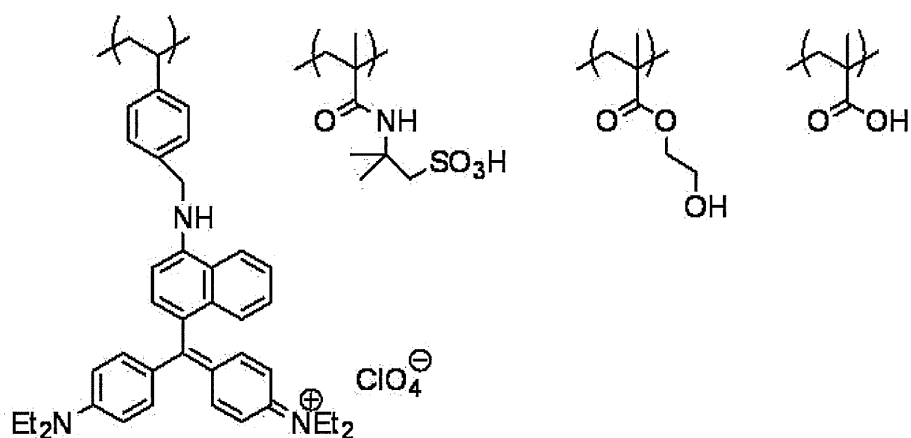
色素としてトリフェニルメタン色素である色素単量体M2を用い、下記式(103)で示される構造の色素多量体である染料eを合成した。以下、詳細な操作を説明する。

【0311】

【化 9 3】



10



20

式 (103)

【0312】

(合成例4)

30

特開2000-162429号公報に記載の方法により染料d (色素単量体M 2) を合成した。

【0313】

色素単量体M 2 (15 g)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (6.5 g)、ヒドロキシエチルメタクリレート (23 g)、メタクリル酸 (5.5 g)、28質量%アンモニア水 (2 g)、及びアゾビスイソブチロニトリル (5 g) をN-エチルピロリドン (70 g) に加え、室温で30分攪拌し溶解させた (滴下用重合溶液)。

【0314】

別途、色素単量体M 2 (15 g)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (6.5 g)、ヒドロキシエチルメタクリレート (23 g)、メタクリル酸 (5.5 g)、28質量%アンモニア水 (2 g) をN-エチルピロリドン (70 g) に溶解させ、95℃で攪拌した。そこに調製した滴下用重合溶液を3時間かけて滴下し、1時間攪拌した後、アゾイソブチロニトリル (2.5 g) を添加、さらに2時間反応させ停止した。室温まで冷却後、溶媒を留去し、得られた共重合体 (染料e) の重量平均分子量 (Mw) は28000、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190mg KOH/gであった。

40

【0315】

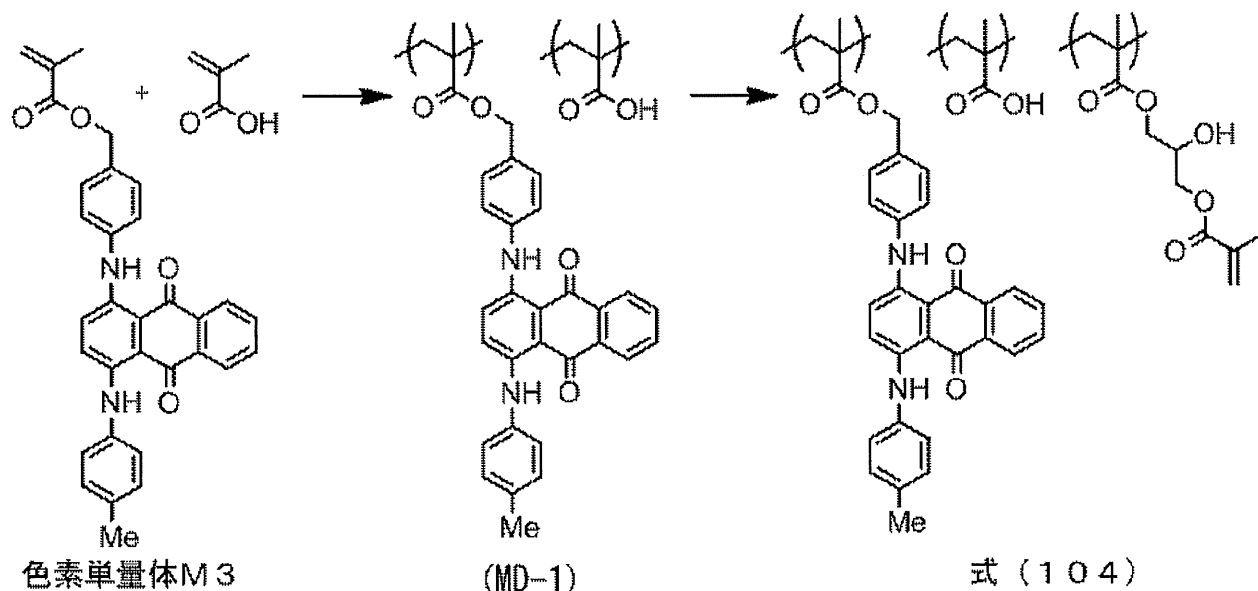
(染料iの合成)

色素としてアントラキノン色素である色素単量体M 3を用い、以下のようにして式 (104) で示される構造の染料iを合成した。

50

【0316】

【化94】



10

【0317】

反応容器に、色素単量体M3 (8.21 g)、メタクリル酸 (1.08 g)、ドデシルメルカプタン (0.20 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 (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、色素単量体M3 (8.21 g)、メタクリル酸 (1.08 g)、ドデシルメルカプタン (0.25 g)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル (0.46 g)、PGMEA (23.3 g) の混合溶液 (本混合溶液の濁度は室温において8 ppmであった) を2時間かけて滴下した。その後3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(MD-1)のPGMEA溶液を得た。次に、メタクリル酸グリシジル (1.42 g)、テトラブチルアンモニウムブロミド (80 mg)、p-メトキシフェノール (20 mg) を添加し、空気雰囲気下で100℃で15時間加熱し、メタクリル酸グリシジルが消失するのを確認した。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、色素多量体13を17.6 g得た。GPC測定より、重量平均分子量(Mw)は9,000、重量平均分子量/数平均分子量(Mw/Mn)の比は1.9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42 mg KOH/gであり、NMR測定により色素多量体が含有する重合性基量が、色素多量体13 (1 g) に対し22 mg/gであった。

20

30

【0318】

(染料j~uの合成)

色素単量体の種類を下記表1に示すようにしたこと以外は、染料iの合成と同様にして、染料j~染料uを合成した。

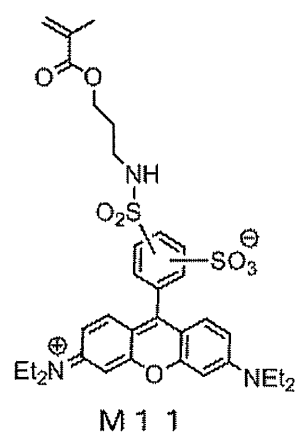
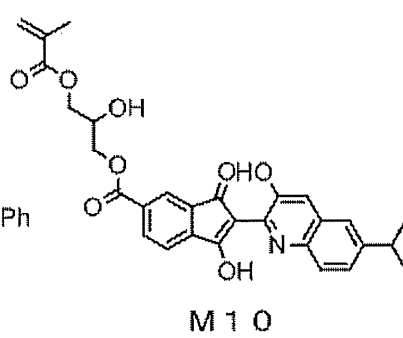
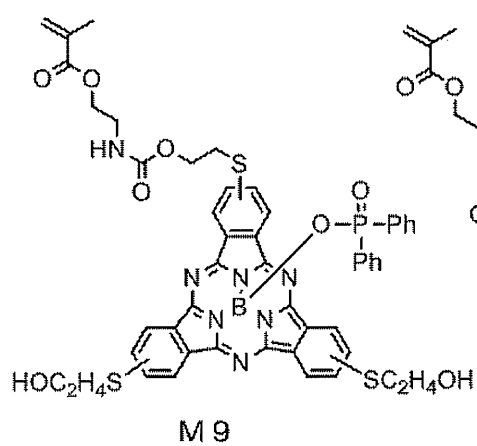
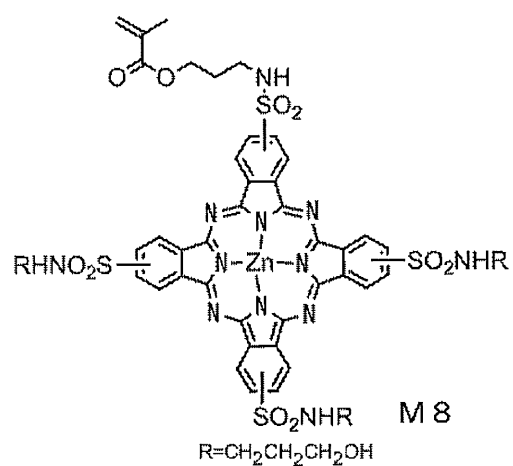
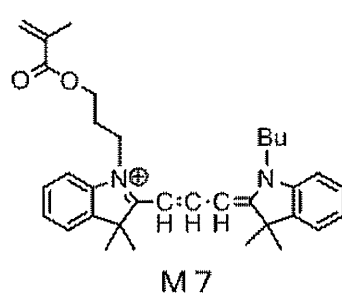
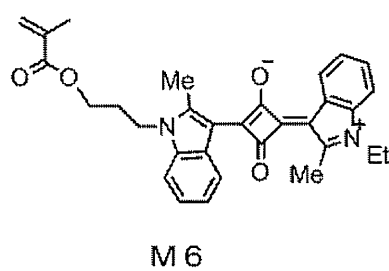
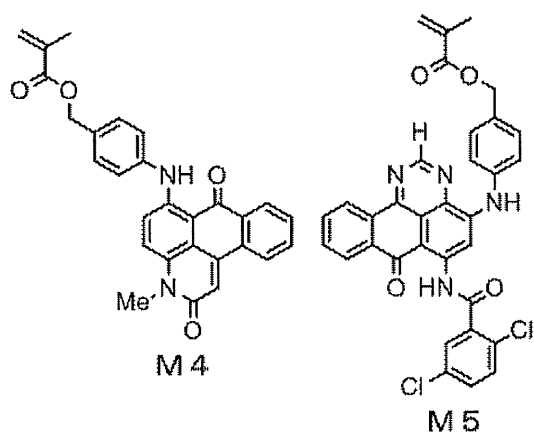
下記表1において、色素単量体M4~M15、及び、式(105)~式(116)は以下の通りである。

40

ここで、色素単量体M4及び色素単量体M5はアントラキノン色素であり、色素単量体M6はスクアリリウム色素であり、色素単量体M7はシアニン色素であり、色素単量体M8はフタロシアニン色素であり、色素単量体M9はサブフタロシアニン色素であり、色素単量体M10はキノフタロン色素であり、色素単量体M11はキサントゲン色素であり、色素単量体M12~色素単量体M15はアゾ色素である。

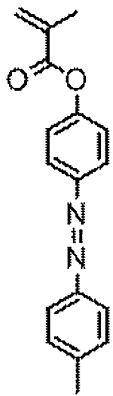
【0319】

【化 9 5】



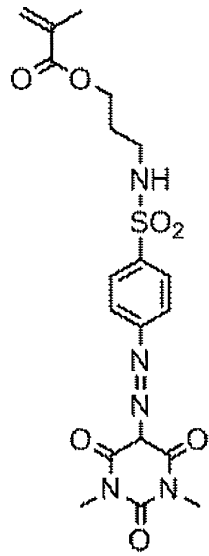
【 0 3 2 0 】

【化 9 6】

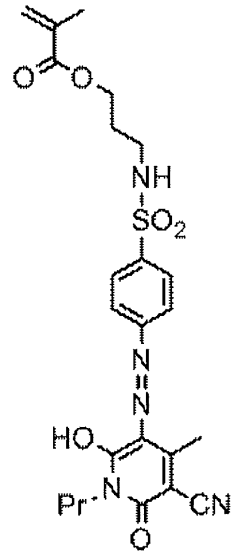


M 1 2

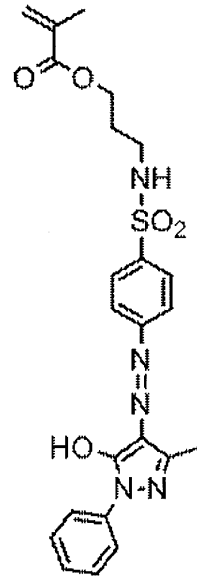
【 0 3 2 1 】



M 1 3

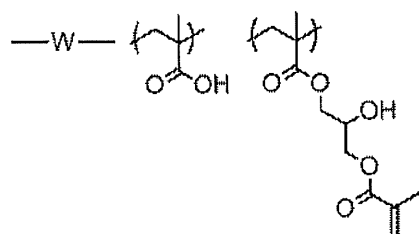


M 1 4



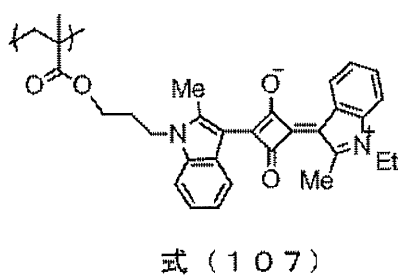
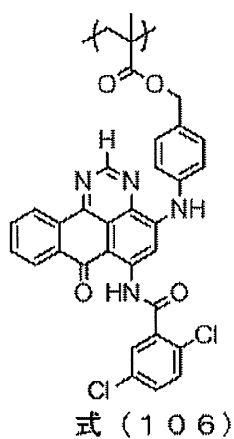
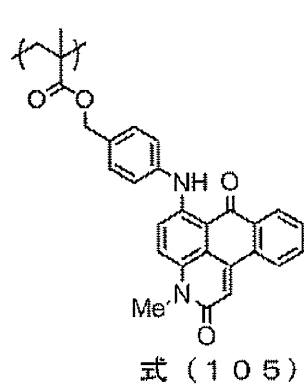
M 1 5

【化 97】

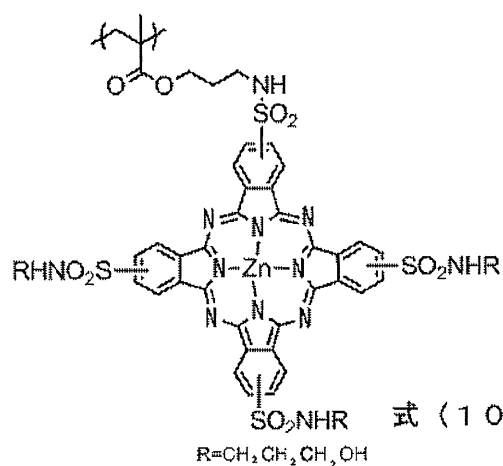
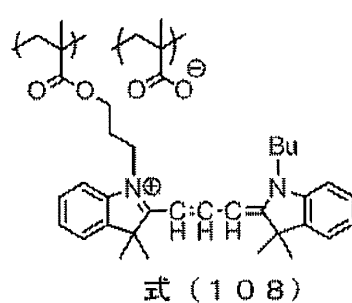


—W— =

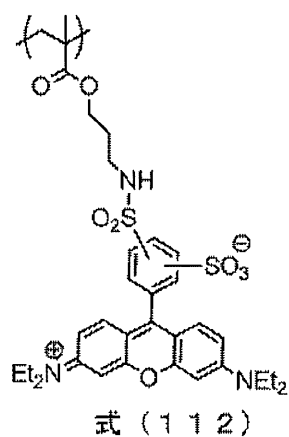
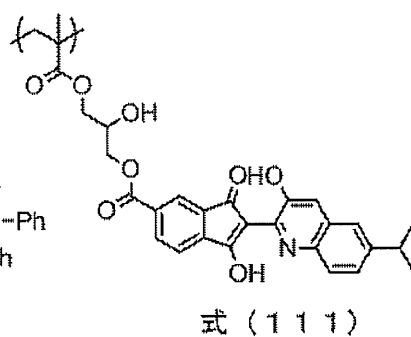
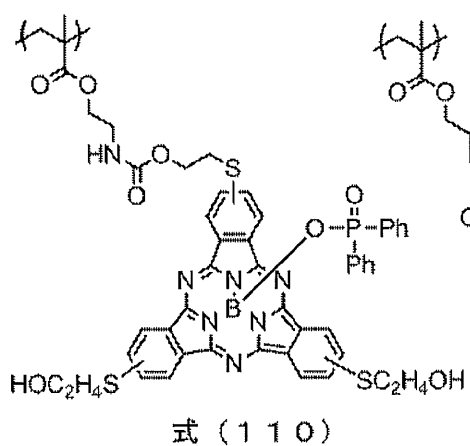
10



20



30

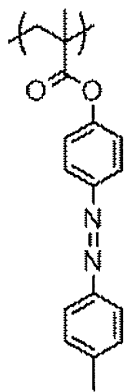


40

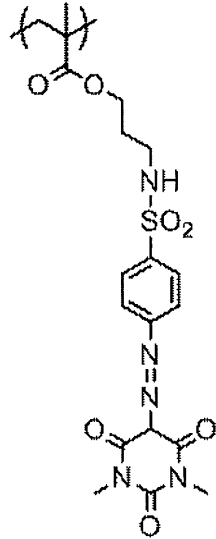
【0322】

【化 9 8】

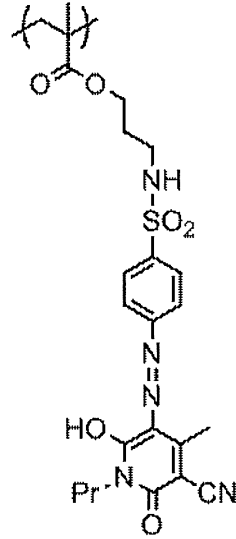
—W— =



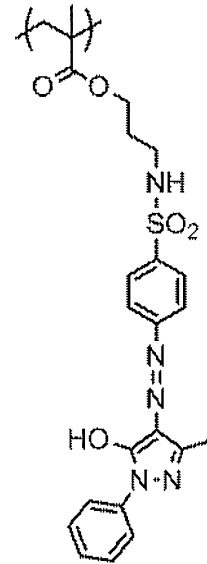
式 (113)



式 (114)



式 (115)



式 (116)

【0323】

下記表1には、色素多量体である染料c～染料uに含まれる、色素構造を形成しうる色素単量体の種類（M1～M15）、色素多量体の構造（式（101）～式（116））及び得られた色素多量体の酸価、重量平均分子量（Mw）を記載する。

【0324】

【表2】

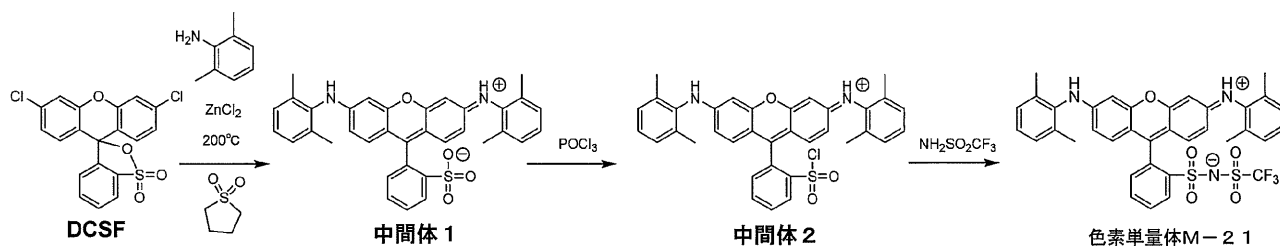
染料	構造	色素単量体	酸価 (mgKOH/g)	Mw
染料b	式(101)	M1	82	6000
染料c	式(102)	M1	28	9000
染料e	式(103)	M2	190	28000
染料i	式(104)	M3	42	9000
染料j	式(105)	M4	35	7500
染料k	式(106)	M5	48	7200
染料l	式(107)	M6	32	8500
染料m	式(108)	M7	38	8200
染料n	式(109)	M8	41	10000
染料o	式(110)	M9	53	5300
染料p	式(111)	M10	51	6800
染料q	式(112)	M11	35	7200
染料r	式(113)	M12	41	8900
染料s	式(114)	M13	36	7700
染料t	式(115)	M14	45	7500
染料u	式(116)	M15	50	5500

【0325】

(合成例5)

<染料aa（色素単量体M-21）の合成例>

【化 9 9】



【0326】

10

< 中間体 1 の合成 >

DCSF（中外化成製）50部、2,6-ジメチルアニリン74.76部、塩化亜鉛27.58部、スルホラン200部をフラスコへ入れ外温200度にて4時間攪拌した。その後、室温まで放冷し、2N塩酸500部へ滴下し、析出した結晶をろ別した。結晶を、アセトニトリル300部を40度で分散洗浄し、ろ取し、送風乾燥10時間をし、中間体1を46.5部（収率：65.6%）得た。

【0327】

< 中間体 2 の合成 >

中間体1を20部およびオキシ塩化リン106部をフラスコへ入れ60℃で2時間攪拌した。室温まで放冷し、氷水1500部へ反応液を滴下し、30分攪拌した。得られた結晶をろ別し、水200部で洗浄し、送風乾燥10時間し、中間体2を18.5部（収率：89.4%）得た。

20

【0328】

< 染料 a a（色素単量体M-21）の合成 >

中間体2を7部、トリフルオロメチルスルホンアミド1.94部をクロロホルム40部に溶解させ、トリエチルアミン1.55部を滴下し、室温にて1時間攪拌した。その後、水100部を入れ水洗し、有機層を硫酸ナトリウムにて乾燥させ、カラムクロマトグラフィーにて精製し、減圧濃縮をして染料 a a（3部（収率：36%））を得た。

【0329】

（合成例6）

30

< 染料 a b（色素単量体M-22）の合成例 >

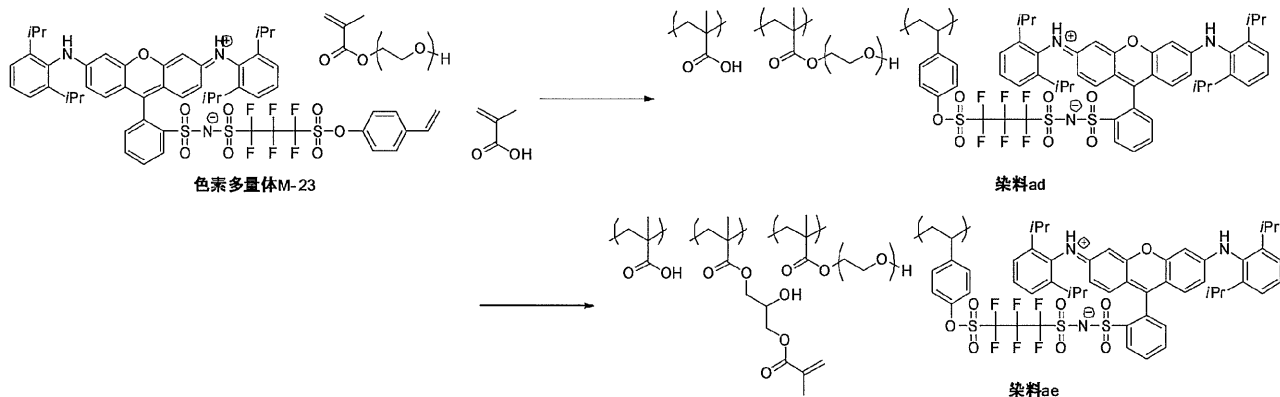
【0330】

< 中間体 3 の合成 >

p-アセトキシスチレンを50部、酢酸エチル150部、ナトリウムメトキシドメタノール溶液28%89.2部をフラスコへ入れ室温下で1時間攪拌した。反応液に対して1規定塩酸水500部を加え、酢酸エチル層を洗浄し、その後酢酸エチル層を硫酸マグネシウムにて乾燥した。その溶液に対しトリエチルアミン4.63部を加え、0℃まで冷却し、三菱マテリアル社製EF-3000を13.8部を冷却下で滴下し、30分攪拌した。その後、アンモニア水溶液500部を加え30分攪拌した。反応液を1規定塩酸水で中和し、その後飽和食塩水500部にて水洗し、硫酸マグネシウムにて乾燥し、減圧濃縮を行った。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（クロロホルム／メタノール＝8／2の展開溶媒）にて精製し、中間体3を3部得た。

40

【化 1 0 3】



10

三口フラスコにシクロヘキサノン 31.2 g を添加し、窒素雰囲気下で 90℃ に加熱した。この溶液に色素単量体 M-23 (35.0 g、32.3 mmol)、メタクリル酸 (9.64 g、112 mmol)、ドデシルメルカプタン (2.75 g、13.6 mmol)、ポリエチレングリコールモノメタクリレート〔商品名：ブレンマー PE-90、日油(株)製〕 (3.52 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〕 (6.25 g、27.1 mmol)、シクロヘキサノン (81.2 g) の混合溶液を 1 時間かけて滴下した。その後 90℃ で 3 時間攪拌した後、室温まで冷却し、酢酸エチル/アセトニトリル = 1530 mL / 170 mL の混合溶媒に滴下して再沈した。40℃ で送風乾燥を 1 日行った後、色素多量体である染料 ad を 25.3 g 得た。染料 ad は酸価 2.23 mmol/g であり、組成比 (モル比) を $^1\text{H-NMR}$ で確認したところ、色素部：メタクリル酸部：PE-90 部 = 20 : 68 : 12 であった。

20

三口フラスコに上記で得られた染料 ad (12.5 g)、メタクリル酸グリシジル (2.19 g)、テトラエチルアンモニウムブロミド (0.40 g)、p-メトキシフェノール (0.015 g)、シクロヘキサノン (83.3 g) を添加し、空気下 105℃ で 4 時間攪拌した。その後、室温まで放冷し、酢酸エチル/アセトニトリル = 748 mL / 39 mL の混合溶媒に滴下して再沈した。40℃ で送風乾燥を 1 日行った後、色素多量体である染料 ae を 6.52 g 得た。染料 ae は酸価 1.01 mmol/g であり、組成比 (モル比) を $^1\text{H-NMR}$ で確認したところ、色素部：メタクリル酸部：重合性基含有部：PE-90 部 = 20 : 36 : 32 : 12 であった。

30

【0333】

<他の実施例および比較例で用いる色素多量体の合成>

<染料 a1 ~ ar の合成>

合成例 8 における色素単量体 M-23 及びポリエチレングリコールモノメタクリレートを、下記表 3 に記載の繰り返し単位となるようにモノマーを変更する以外は同様の操作を行い、合成した。

【0334】

【表 3】

40

	染料	染料単量体	色素多量体								Mw	酸価 [mmol/g]
			繰り返し単位1の種類	繰り返し単位1のモル比	繰り返し単位2の種類	繰り返し単位2のモル比	繰り返し単位3の種類	繰り返し単位3のモル比	繰り返し単位4の種類	繰り返し単位4のモル比		
合成例9	染料ae	M-23	a-xt-2	0.2	M-101	0.36	M-102	0.32	M-105	0.12	13000	1.01
合成例10	染料al	M-24	a-xt-3	0.22	M-101	0.34	M-102	0.31	M-106	0.13	13000	1.02
合成例11	染料am	M-25	a-xt-4	0.23	M-101	0.39	M-102	0.26	M-107	0.12	13500	1.04
合成例12	染料an	M-26	a-xt-5	0.21	M-101	0.39	M-102	0.27	M-108	0.13	14000	1.06
合成例13	染料ao	M-27	a-xt-6	0.23	M-101	0.39	M-102	0.27	M-106	0.11	12500	0.94
合成例14	染料ap	M-28	a-xt-7	0.24	M-103	0.36	M-104	0.26	M-108	0.14	12000	0.90
合成例15	染料aq	M-29	a-xt-8	0.19	M-103	0.34	M-104	0.34	M-109	0.13	14000	1.02
合成例16	染料ar	M-22	a-xt-1	0.2	M-101	0.36	M-102	0.32	M-110	0.12	8000	1.01

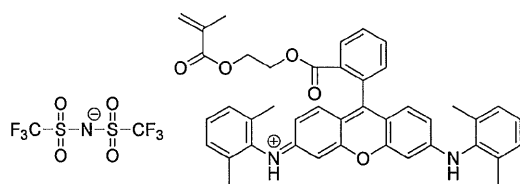
【0335】

50

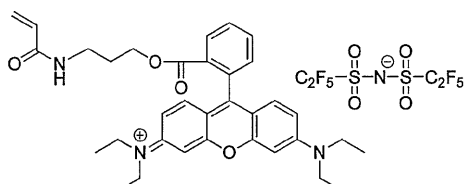
以下に、合成例 9～16 で用いた色素単量体 M-24～M-29（染料 a f～a k）を示す。

【0336】

【化104】

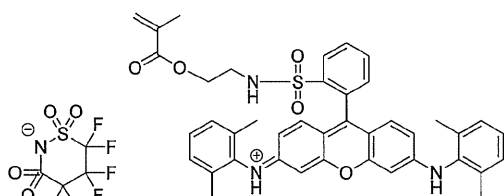


色素単量体M-24（染料af）

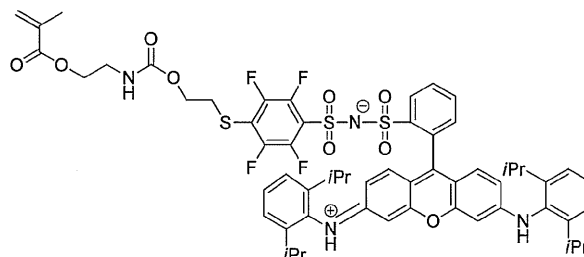


色素単量体M-25（染料ag）

10

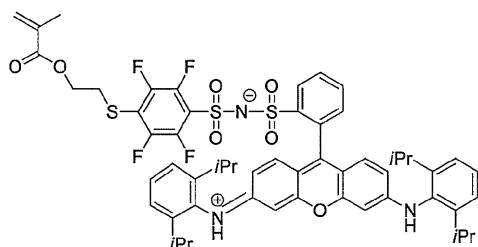


色素単量体M-26（染料ah）

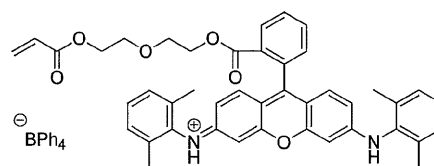


色素単量体M-27（染料ai）

20



色素単量体M-28（染料aj）



色素単量体M-29（染料ak）

30

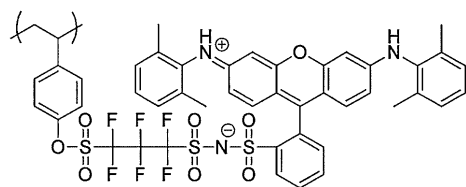
【0337】

以下に、合成例 9～16 によって得られた色素多量体の繰り返し単位を示す。

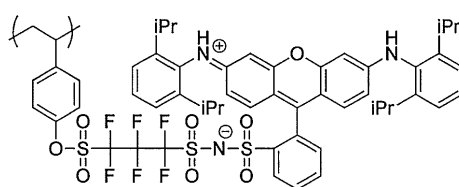
【0338】

<繰り返し単位 1>

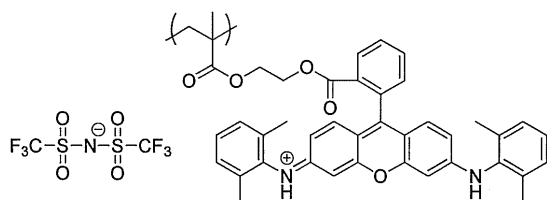
【化 1 0 5】



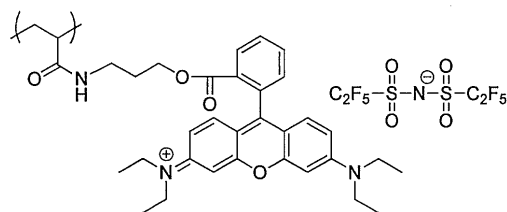
(a-xt-1)



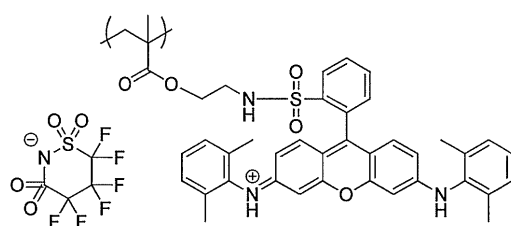
(a-xt-2)



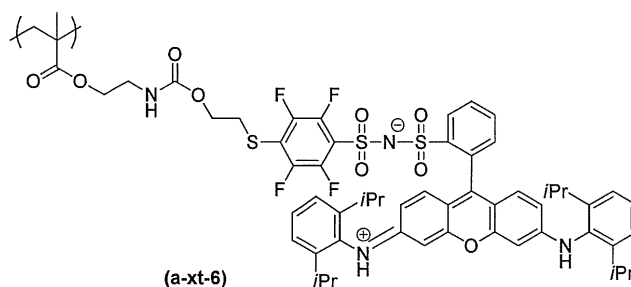
(a-xt-3)



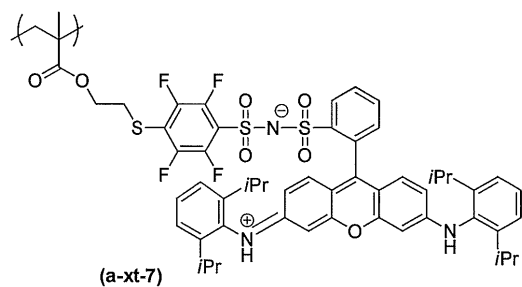
(a-xt-4)



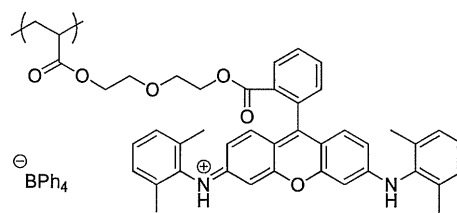
(a-xt-5)



(a-xt-6)



(a-xt-7)



(a-xt-8)

10

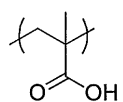
20

30

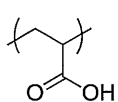
【 0 3 3 9】

< 繰り返し単位 2 ~ 4 >

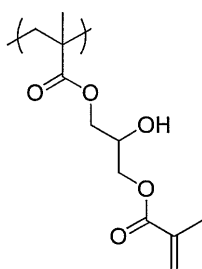
【化 1 0 6】



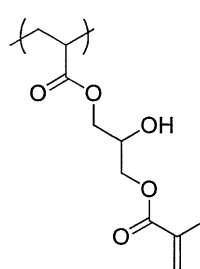
M101



M102

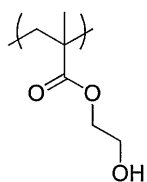


M103

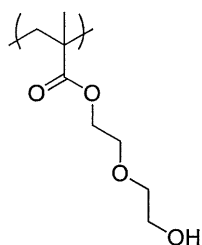


M104

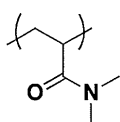
10



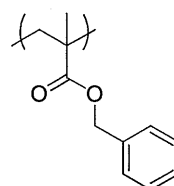
M105



M106

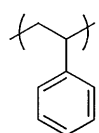


M107

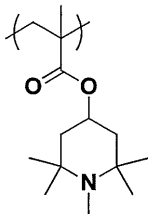


M108

20



M109



M110

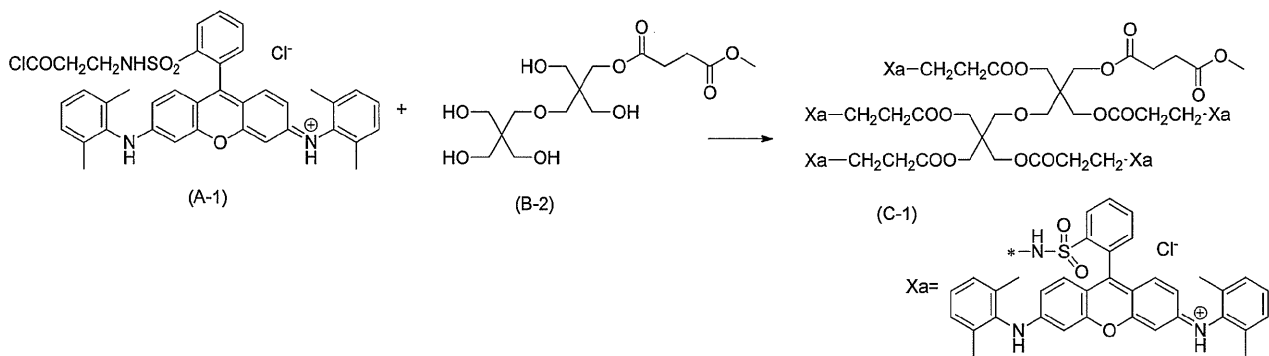
【 0 3 4 0】

(合成例 1 7) (染料 a t の合成)

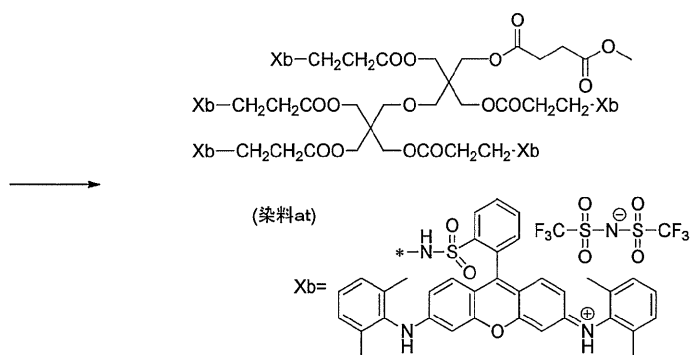
30

下記スキームに従って染料 a t を合成した。

【化 1 0 7】



10



20

【 0 3 4 1】

(A-1) 10 g をクロロホルム 40 ml に溶解し、塩化ホスホリル 5 g を加えて 2 時間加熱還流した後、ジペンタエリスリトールから常法で誘導した中間体 (B-2) を 0.7 g 添加した。さらに 2 時間加熱還流した後、溶液を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥後に溶媒を留去した。赤色残渣をイソプロパノール 100 ml で再結晶し、中間体 (C-1) を 5 g 得た。中間体 (C-1) を 1 規定の水酸化カリウム水溶液 20 ml に添加して 1 時間攪拌後、ビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミドのリチウム塩の水溶液を添加し、生じる沈殿を濾取することで、染料 at を 4.5 g 得た。

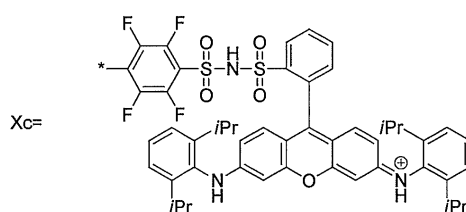
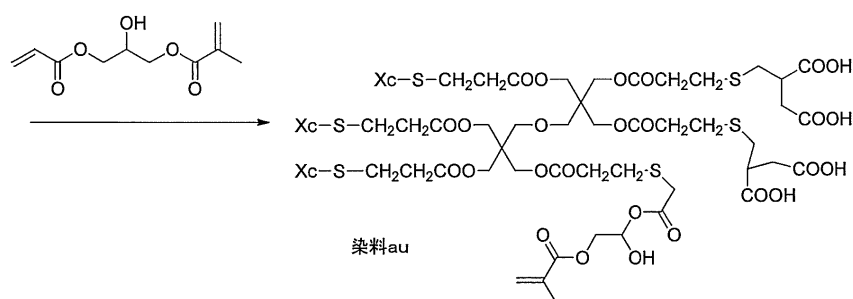
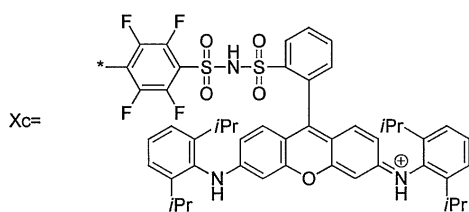
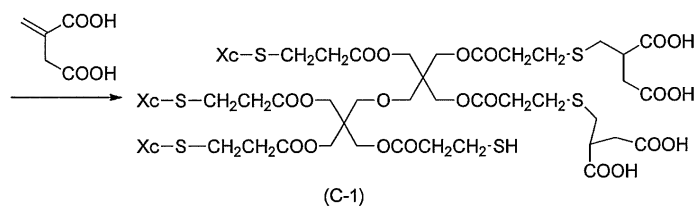
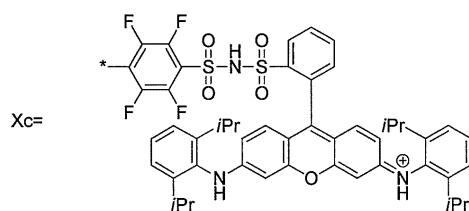
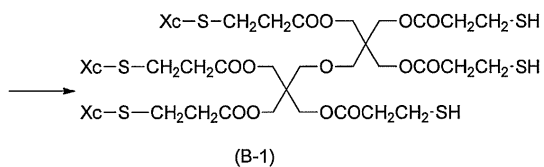
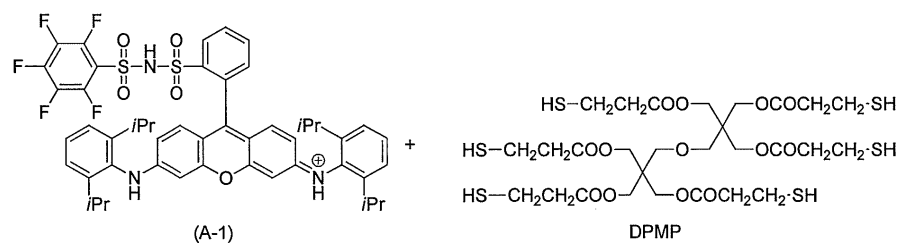
30

【 0 3 4 2】

(合成例 18) (染料 au の合成)

下記スキームに従って染料 au を合成した。

【化 108】



【0343】

10

20

30

40

50

(A-1) 8.8 gと、ジペンタエリスリトール ヘキサキス (3-メルカプトプロピオネート) (DMP-SC有機化学社製) 2.5 gをN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 26 gに溶解し、トリエチルアミン1.4 gを室温にてゆっくり滴下した。その後、室温で16時間攪拌した後、反応液をヘキサン150 mL・酢酸エチル150 mLの混合溶媒に滴下して得られた固体をろ過し (B-1) を8.5 g得た。

続いて、(B-1) 6.0 gとイタコン酸0.44 gをN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 15.0 gに溶かし、窒素雰囲気下90℃で攪拌し溶解させた。そこに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] 0.020 gを添加し、90℃2時間加熱攪拌した。さらにV-601を0.020 g添加し、90℃2時間加熱攪拌した。得られた反応液をヘキサン100 mL・酢酸エチル100 mLの混合溶媒に滴下して得られた固体をろ過し (C-1) を4.5 g得た。

(C-1) 4.5 g、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート0.26 g、トリエチルアミン0.02 gをDMF11 gに溶解し、室温で16時間攪拌した。得られた反応液をヘキサン75 mL・酢酸エチル75 mLの混合溶媒に滴下して得られた固体をろ過し染料auを4.0 g得た。

【0344】

<他色上残渣混色評価用の顔料分散液の調製>

(顔料分散液P1: PR254/PY139を含有する分散液の調製)

Pigment Red 254を9.6部、Pigment Yellow 139を4.3部、顔料分散剤BYK-161 (BYK社製) を6.8部、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (以下、「PGMEA」と称する。) 79.3部からなる混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ0.3 mm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、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10 (日本ビーイーイー (株) 製) を用いて、2000 kg/cm³の圧力下で流量500 g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、顔料分散液P1を得た。

【0345】

(顔料分散液P2: PG36/PG7/PY139を含有する分散液)

Pigment Green 36を5.9部、Pigment Green 7を5.5部、Pigment Yellow 139を5.1部、顔料分散剤BYK-161 (BYK社製) を8.1部、PGMEA75.4部からなる混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ0.3 mm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、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10 (日本ビーイーイー (株) 製) を用いて、2000 kg/cm³の圧力下で流量500 g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、顔料分散液P2を得た。

【0346】

(顔料分散液P3: PB15:6/PV23を含有する分散液)

Pigment Blue 15:6を9.5部、Pigment Violet 23を2.4部、顔料分散剤BYK-161 (BYK社製) を5.6部、PGMEA82.5部からなる混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ0.3 mm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、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10 (日本ビーイーイー (株) 製) を用いて、2000 kg/cm³の圧力下で流量500 g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、顔料分散液P3を得た。

【0347】

<他色上残渣混色評価用の着色感放射線性組成物の調製>

(着色感放射線性組成物Red-1の調製)

上記で得られた顔料分散液P1を用い、下記組成となるよう各成分を混合、攪拌して、赤色の着色感放射線性組成物Red-1を調製した。

<着色感放射線性組成物Red-1の組成>

10

20

30

40

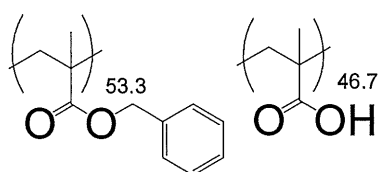
50

- ・顔料分散液 P 1 : 1 6 9 . 7 4 部
- ・アルカリ可溶性樹脂 1 (B z M A と M A A の共重合体 (下記構造)) 、 3 0 % P G M E A 溶液 : 7 . 2 5 部
- ・アルカリ可溶性樹脂 2 (アクリキュア - R D - F 8 (日本触媒社製)) : 1 . 3 5 部
- ・光重合性化合物 (N K エステル A - D P H - 1 2 E (新中村化学社製)) : 3 . 4 1 部
- ・光重合開始剤 1 - 1 (I R G A C U R E O X E - 0 1 (下記構造、 B A S F 社製)) : 0 . 9 8 部
- ・界面活性剤 1 (メガファック F - 7 8 1 (D I C (株) 製、 0 . 2 % 3 - エトキシプロピオン酸エチル溶液)) : 4 . 1 7 部
- ・界面活性剤 2 (パイオニン D - 6 1 1 2 - W (竹本油脂 (株) 製)) : 1 . 6 8 部
- ・重合禁止剤 (p - メトキシフェノール (1 . 0 % P G M E A 溶液)) : 0 . 0 0 2 部
- ・有機溶剤 1 (P G M E A) : 4 . 1 7 部
- ・有機溶剤 2 (3 - エトキシプロピオン酸エチル (以下、「 E E P 」と称する。)) : 7 . 2 4 部

10

【化 1 0 9】

アルカリ可溶性樹脂 1



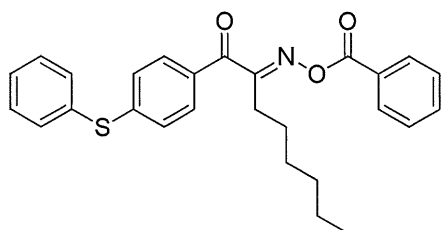
BzMA

MAA

Mw = 11000

20

【化 1 1 0】



(I-1)

30

【 0 3 4 8】

(着色感放射線性組成物 G r e e n - 1 の調製)

顔料分散液 P 1 を顔料分散液 P 2 に変更する以外は、 R e d - 1 の調製と同様にして、緑色の着色感放射線性組成物 G r e e n - 1 を調製した。

40

【 0 3 4 9】

(着色感放射線性組成物 B l u e - 1 の調製)

顔料分散液 P 1 を顔料分散液 P 3 に変更する以外は、 R e d - 1 の調製と同様にして、青色の着色感放射線性組成物 B l u e - 1 を調製した。

【 0 3 5 0】

< 着色組成物の調製 >

(低分子染料使用)

< 実施例 1 >

(顔料分散液 P 4 (C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 6 分散液) の調製)

以下のようにして、顔料分散液 P 4 (C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 6 分散

50

液)を調製した。

即ち、C. I. Pigment Blue 15 : 6 (青色顔料; 以下、「PB 15 : 6」とも称する)を19.4質量部(平均一次粒子径55nm)、及び顔料分散剤BY-161(BYK社製)を2.95質量部、アルカリ可溶性樹脂1を2.95質量部、PGMEA 172.3質量部からなる混合液を、ビーズミル(beads mill)(ジルコニアビーズ0.3mm径)により3時間混合・分散した。その後、さらに、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10(日本ビーイーイー(株)製)を用いて、2000kg/cm³の圧力で流量500g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、顔料分散液として、C. I. Pigment Blue 15 : 6分散液を得た。得られたC. I. Pigment Blue 15 : 6分散液について、顔料の平均一次粒子径を動的光散乱法(Microtrac Nanotrac UPA-EX150(日機装社(Nikkiso Co.,)td.)製))により測定したところ、24nmであった。

【0351】

(着色組成物Blue 2の調製)

下記の各成分を混合して分散、溶解し、着色組成物(着色感放射線性組成物1)を得た。

(着色組成物1の組成)

- ・有機溶剤(PGMEA) : 17.12部
- ・アルカリ可溶性樹脂1(BzMAとMAAの共重合体、30%PGMEA溶液) : 1.23部
- ・アルカリ可溶性樹脂2(アクリキュアーRD-F8(日本触媒社製)) : 0.23部
- ・光重合開始剤1-1(IRGACURE OXE-01) : 0.975部
- ・染料aのシクロヘキサノン溶液(固形分濃度12.3%) : 24.57部
- ・顔料分散液P4(C. I. Pigment Blue 15 : 6分散液、PGMEA溶液、固形分濃度12.8%) : 51.40部
- ・光重合性化合物(NKエステルA-DPH-12E(新中村化学社製)) : 1.31部
- ・重合禁止剤(p-メトキシフェノール) : 0.0007部
- ・フッ素系界面活性剤(DIC社製F475、1%PGMEA溶液) : 2.50部
- ・ノニオン系界面活性剤(エマルゲン408(花王)) : 0.65部

【0352】

<実施例2~10>

(顔料分散液P5~P10の調製)

下記の顔料分散液は、実施例1における「C. I. Pigment Blue 15 : 6分散液の調製」において青色顔料として用いたC. I. Pigment Blue 15 : 6に代えて、下記の顔料を用いたこと以外は実施例1における「C. I. Pigment Blue 15 : 6分散液の調製」と同様にして調製した。

【0353】

- ・赤色用顔料A(分散液は、表中「PR 254」と記載) 顔料分散液P5
C. I. ピグメントレッド254(PR 254)(平均一次粒子径26nm)
- ・赤色用顔料B(分散液は、表中「PR 177」と記載) 顔料分散液P6
C. I. ピグメントレッド177(PR 177)(平均一次粒子径28nm)
- ・緑色用顔料A 顔料分散液P7
C. I. ピグメントグリーン36(PG 36)(平均一次粒子径25nm)
- ・緑色用顔料B 顔料分散液P8
C. I. ピグメントグリーン58(PG 58)(平均一次粒子径30nm)
- ・黄色用顔料A 顔料分散液P9
C. I. ピグメントイエロー139(PY 139)(平均一次粒子径27nm)
- ・黄色用顔料B 顔料分散液P10

C. I. ピグメントイエロー 150 (PY 150) (平均一次粒子径 26 nm)

・紫色用顔料 A 顔料分散液 P 11

C. I. ピグメントバイオレット 23 (PV 150) (平均一次粒子径 27 nm)

【0354】

(着色組成物の調製)

実施例 1 における顔料分散液、染料、ノニオン系界面活性剤を下記表のように変えた以外は、実施例 1 における「着色組成物 Blue 2 の調製」と同様にして、着色組成物 Blue 3~10、Green 2、3 を調製した。なお、下記表における染料 a は色素単量体 M1 であり、染料 d は色素単量体 M2 であり、染料 f は色素単量体 M13 である。

なお、下記表中、ノニオン系界面活性剤の部分構造とは、上述したノニオン系界面活性剤の一般式 (1) 又は (2) を表す。また、下記表中「R¹又は R²」とは、上述したノニオン系界面活性剤の一般式 (1) 又は (2) 中の R¹又は R²を表す。また、下記表中「n₁又は n₂」とは、上述したノニオン系界面活性剤の一般式 (1) 又は (2) 中の n₁又は n₂を表す。また、下記表中「Mw」とは、上述したノニオン系界面活性剤の重量平均分子量を表す。

【表 4】

着色感放射線組成物										
ノニオン系界面活性剤										
	組成物名	染料	顔料	製品名	構造名	部分構造	HLB値	R ¹ 又はR ²	n1又はn2	Mw
実施例1	Blue2	染料a	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
	Blue3	染料a	PB15:6	エマルゲン409PV		一般式(1)	11.9	C ₁₈ H ₃₅	9	1300
	Blue4	染料a	PB15:6	エマルゲン420		一般式(1)	15.3	C ₁₈ H ₃₅	20	2000
	Blue5	染料d	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例5	Blue6	染料d	PB15:6	エマルゲン104P	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	9.7	C ₁₂ H ₂₅	4	600
実施例6	Blue7	染料d	PB15:6	ニューコール564	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	一般式(1)	12.3	C ₁₅ H ₂₃	8	1000
実施例7	Blue8	染料d	PB15:6	ノニオンDL-4HN	ジラウリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	10.2	C ₁₁ H ₂₃	9	1300
実施例8	Blue9	染料d	PB15:6	ユニオックスGM5IS	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(2)	11.0	C ₁₇ H ₃₅	5	800
実施例9	Green2	染料f	PG:58	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.7	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例10	Green3	染料f	PG:58	ニューコール1008	ポリオキシエチレン 2-エチルヘキシルエーテル	一般式(1)	14.6	C ₈ H ₁₇	8	800
比較例1	Blue10	染料d	PB15:6	なし	—	—	—	—	—	—
比較例2	Blue11	染料a	PB15:6	エマルゲン404	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	7.9	C ₁₈ H ₃₅	4	800
比較例3	Blue12	染料d	PB15:6	エマルゲン220	ポリオキシエチレン セチルエーテル	一般式(1)	15.7	C ₁₆ H ₃₃	20	2100
比較例4	Blue13	染料d	PB15:6	—	グリセロールプロポキシレート	—	20.0	—	—	10000
比較例5	Blue14	染料d	PB15:6	Disperby k-107	水酸基含有 カルボン酸エステル	—	—	—	—	8000
比較例6	Blue15	染料d	PB15:6	ノニオンS-40	モノステアリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	18.3	C ₁₇ H ₃₅	70	6000

【0355】

< 評価 >

上記にて得られた、実施例1～10及び比較例1～6の着色感放射線組成物を用いて

10

20

30

40

50

、残渣混色について評価を行った。

【0356】

<下塗り層付ガラスウェハの作製>

評価に用いる下塗り層付ガラスウェハを以下のように作製した。

【0357】

(1) 下塗り層用組成物の調製

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) : 19.20部
- ・乳酸エチル : 36.67部
- ・バインダー ((メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル) 共重合体 (モル比=60:20:20) 41%EL溶液) : 30.51部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート : 12.20部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) : 0.006部
- ・フッ素系界面活性剤 : 0.83部
- ・光重合開始剤 (TAZ-107 (みどり化学社製)) : 0.59部

10

【0358】

(2) 下塗り層付ガラスウェハの作製

8インチガラスウェハ上に、下塗り層用組成物をスピコートで均一に塗布して塗布膜を形成し、形成された塗布膜を120℃のホットプレート上で120秒間加熱処理した。尚、スピコートの塗布回転数は、加熱処理後の塗布膜の膜厚が約0.5μmとなるように調整した。

20

加熱処理後の塗布膜を、さらに220℃のオーブンで1時間処理し、塗布膜を硬化させ、下塗り層とした。

以上のようにして、8インチガラスウェハ上に下塗り層が形成された、下塗り層付ガラスウェハを得た。

【0359】

<残渣混色の評価>

残渣混色の評価は、下記表に記載の着色感放射線性組成物を用いて行った。評価結果を下記表に示す。

カラーフィルタの1層目の着色パターン形成に用いる着色感放射線性組成物を、下塗り層付ガラスウェハ上に乾燥後の膜厚が1.0μmになるようにスピコーターを用いて塗布し、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理(プリバーク)を行った。

30

次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+ (Canon (株) 製) を使用して、365nmの波長光を1000mJ/cm²にて、2cm×2cmのパターンを有するマスクを介して露光した。

その後、露光された塗布膜が形成されているガラスウェハをスピン・シャワー現像機 (DW-30型、(株) ケミトロニクス製) の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ (株) 製) の60%希釈液を用いて23℃で60秒間パドル現像を行い、ガラスウェハ上に着色パターンを形成した。

着色パターンが形成されたガラスウェハを真空チャック方式で水平回転テーブルに固定し、回転装置によってガラスウェハを回転数50rpmで回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行い、その後スプレー乾燥した。

40

さらに、200℃のホットプレートを用いて480秒間加熱処理(ポストバーク)を行い、1層目の着色パターンが形成された単色カラーフィルタを得た。

【0360】

得られた1層目の着色パターンを有する単色カラーフィルタの上に、1層目とは異なる色の着色感放射線性組成物を乾燥後の膜厚が1.0μmになるようにスピコーターを用いて塗布し、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理(プリバーク)を行い、1層目の単色カラーフィルタ上に2色目の着色感放射線性組成物層 (2層目) が形成された積層カラーフィルタを得た。

50

次いで、得られた積層カラーフィルタを1層目の着色画素の形成と同様にして、現像、リンス、乾燥処理を施して、未硬化部の着色感放射線性組成物層を現像除去した。

【0361】

1層目の着色画素が形成された単色カラーフィルタの作製後と、2層目の現像除去後の最大透過率の分光変動 ($\Delta T \% \max$) をMCPD-3000 (大塚電子 (株) 製) を使用して測定し、1層目として形成された着色画素上に残る2層目の着色感放射線性組成物の残渣混色を評価した。変動が小さいほど残渣混色が発生しにくく、より望ましい。下記判定基準において、A、B又はCであることが、実用上問題のないレベルである。Dは実用上問題となるレベルであり、Eは著しく他色上残渣混色が悪い。

<判定基準>

A: $\Delta T \% \max < 0.5 \%$

B: $0.5 \% < \Delta T \% \max < 1.0 \%$

C: $1.0 \% < \Delta T \% \max < 2.0 \%$

D: $2.0 \% < \Delta T \% \max < 5.0 \%$

E: $5.0 \% < \Delta T \% \max$

【0362】

<経時安定性の評価>

経時安定性の評価は、下記表に記載の着色感放射線性組成物を用いて行った。評価結果を下記表に示す。

4℃で3ヶ月保存した後の異物の析出度合いを、目視により下記判定基準に従って評価した。

<判定基準>

A: 異物がまったくみられない

B: 異物がみられるが実用上問題のないレベルである。

C: 異物がみられ実用上問題となるレベルである。

D: 著しく異物が多くみられ実用上問題となるレベルである。

【0363】

10

20

【表 5】

評価値	実施例	組成物名	染料	顔料	製品名	ノニオン系界面活性剤					評価結果		
						構造名	部分構造	HLB値	R ¹ 又はR ²	n1又はn2	Mw	他色上残渣混色 一層目	経時 安定性
評価1	実施例1	Blue2	染料a	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価2	実施例2	Blue3	染料a	PB15:6	エマルゲン409PV		一般式(1)	11.9	C ₁₈ H ₃₅	9	1300	Red1	A
評価3	実施例3	Blue4	染料a	PB15:6	エマルゲン420		一般式(1)	15.3	C ₁₈ H ₃₅	20	2000	Red1	A
評価4	実施例4	Blue5	染料d	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価5	実施例4	Blue5	染料d	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A
評価6	実施例4	Blue5	染料d	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green3	A
評価7	実施例5	Blue6	染料d	PB15:6	エマルゲン104P	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	9.7	C ₁₂ H ₂₅	4	600	Red1	B
評価8	実施例6	Blue7	染料d	PB15:6	ニューコール564	ポリオキシエチレン ノニルフエニルエーテル	一般式(1)	12.3	C ₁₈ H ₂₃	8	1000	Red1	C
評価9	実施例7	Blue8	染料d	PB15:6	ノニオンDL-4HN	ジアラニン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	10.2	C ₁₁ H ₂₃	9	1300	Red1	C
評価10	実施例8	Blue9	染料d	PB15:6	ユニオックスGM5IS	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(1)	11.0	C ₁₇ H ₃₅	5	800	Red1	C
評価11	実施例9	Green2	染料f	PG:58	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.7	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価12	実施例10	Green3	染料f	PG:58	ニューコール1008	ポリオキシエチレン 2-エチルヘキシルエーテル	一般式(1)	14.6	C ₈ H ₁₇	8	800	Red1	B
評価13	実施例10	Green3	染料f	PG:58	ニューコール1008		一般式(1)	14.6	C ₈ H ₁₇	8	800	Blue1	B
評価14	実施例10	Green3	染料f	PG:58	ニューコール1008		一般式(1)	14.6	C ₈ H ₁₇	8	800	Blue6	B
評価15	比較例1	Blue10	染料d	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	Red1	E
評価16	比較例1	Blue10	染料d	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	Green1	E
評価17	比較例1	Blue10	染料d	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	Green3	E
評価18	比較例2	Blue11	染料a	PB15:6	エマルゲン404	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	7.9	C ₁₈ H ₃₅	4	800	Red1	D
評価19	比較例3	Blue12	染料d	PB15:6	エマルゲン220	ポリオキシエチレン セチルエーテル	一般式(1)	15.7	C ₁₈ H ₃₃	20	2100	Red1	D
評価20	比較例4	Blue13	染料d	PB15:6	グリセロールプロポキシレート	グリセロールプロポキシレート 水酸基含有 カルボン酸エステル モノステアリン酸 ポリエチレングリコール	—	20.0	—	—	10000	Red1	E
評価21	比較例5	Blue14	染料d	PB15:6	Disperbyk-107		—	—	—	—	8000	Red1	E
評価22	比較例6	Blue15	染料d	PB15:6	ノニオンS-40		一般式(2)	18.3	C ₁₇ H ₃₅	70	6000	Red1	E

上記表から明らかなように、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、他色上残渣混色に優れていることが分かった。また、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、経時安定性にも優れていることが分かった。

【0365】

<着色組成物の調製>

(高分子染料使用)

<実施例11～33、比較例7～14>

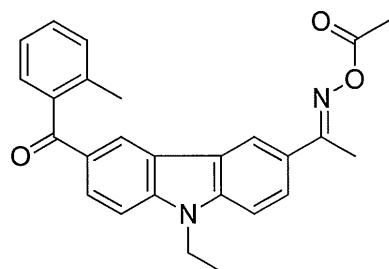
(着色組成物の調製)

実施例1における光重合開始剤をI-2(下記構造、IRGACURE OXE-02)に変更し、顔料分散液、染料、ノニオン系界面活性剤を下記表のように変えた以外は、実施例1における「着色組成物Blue2の調製」と同様にして、着色組成物Blue16～24、Green4～10、Red2～14を調製した。

なお、下記表中、ノニオン系界面活性剤の部分構造とは、上述したノニオン系界面活性剤の一般式(1)又は(2)を表す。また、下記表中「R¹又はR²」とは、上述したノニオン系界面活性剤の一般式(1)又は(2)中のR¹又はR²を表す。また、下記表中「n1又はn2」とは、上述したノニオン系界面活性剤の一般式(1)又は(2)中のn1又はn2を表す。また、下記表中「Mw」とは、上述したノニオン系界面活性剤の重量平均分子量を表す。

【0366】

【化111】



(I-2)

【0367】

【表 6】

着色感放射性組成物													
ノニオン系界面活性剤													
組成物名		染料	顔料	製品名	構造名	部分構造	HLB値	R ¹ 又はR ²	n1又はn2	Mw			
実施例11	Blue16	染料b	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例12	Blue17	染料c	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例13	Blue18	染料e	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例14	Red2	染料i	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例15	Red3	染料j	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例16	Blue19	染料k	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例17	Blue20	染料	PV23	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例18	Red4	染料m	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例19	Green4	染料n	PY150	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例20	Green5	染料o	PG36	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例21	Blue21	染料p	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例22	Red5	染料q	PR254	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例23	Red6	染料r	PR177	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例24	Green6	染料s	PG36	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例25	Green7	染料t	PG36	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例26	Green8	染料u	PG58	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200			
実施例27	Red7	染料i	PY139	エマルゲン409PV		一般式(1)	11.9	C ₁₈ H ₃₅	9	1300			
実施例28	Red8	染料j	PY139	エマルゲン420		一般式(1)	15.3	C ₁₈ H ₃₅	20	2000			
実施例29	Blue22	染料i	PV23	エマルゲン104P	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	9.7	C ₁₂ H ₂₅	4	600			
実施例30	Green6	染料n	PY150	ニューコール564	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	一般式(1)	12.3	C ₁₅ H ₂₃	8	1000			
実施例31	Green7	染料n	PY150	ノニオンDLー4HN	ジラウリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	10.2	C ₁₁ H ₂₃	9	1300			
実施例32	Blue23	染料c	PB15:6	ユニオックスGM5IS	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(2)	11.0	C ₁₇ H ₃₅	5	800			
実施例33	Green9	染料n	PY150	ニューコール1008	ポリオキシエチレン 2ーエチルヘキシルエーテル	一般式(1)	14.6	C ₈ H ₁₇	8	800			
比較例7	Red9	染料i	PY139	なし	ー	ー	ー	ー	ー	ー			
比較例8	Blue24	染料c	PB15:6	なし	ー	ー	ー	ー	ー	ー			
比較例9	Green10	染料n	PY150	なし	ー	ー	ー	ー	ー	ー			
比較例10	Red10	染料i	PY139	エマルゲン404	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	7.9	C ₁₈ H ₃₅	4	800			
比較例11	Red11	染料i	PY139	エマルゲン220	ポリオキシエチレン セチルエーテル	一般式(1)	15.7	C ₁₈ H ₃₃	20	2100			
比較例12	Red12	染料j	PY139	ー	グリセロールプロポキシレート	ー	20.0	ー	ー	10000			
比較例13	Red13	染料i	PY139	Disperby kー107	水酸基含有 カルボン酸エステル	ー	ー	ー	ー	8000			
比較例14	Red14	染料i	PY139	ノニオンSー40	モノステアリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	18.3	C ₁₇ H ₃₅	70	6000			

【0368】

<評価>

上記にて得られた、実施例11～33及び比較例7～14の着色感放射線組成物を用いて、評価1～22と同様にして、残渣混色について評価23～59を行った。結果を下記表に示す。

【0369】

10

20

30

40

50

【表 7】

評価値	実施例	組成物名	染料	顔料	製品名	ノニオン系界面活性剤					評価結果		
						構造名	部分構造	HLB値	R ¹ 又はR ²	n ¹ 又はn ²	Mw	他色上残渣混色	
												一層目	総時安定性
評価23	実施例11	Blue16	染料b	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価24	実施例12	Blue17	染料c	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価25	実施例12	Blue17	染料c	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red2	A
評価26	実施例12	Blue17	染料c	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A
評価27	実施例12	Blue17	染料c	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green9	A
評価28	実施例13	Blue18	染料e	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価29	実施例14	Red2	染料i	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A
評価30	実施例14	Red2	染料i	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green9	A
評価31	実施例14	Red2	染料i	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue1	A
評価32	実施例14	Red2	染料i	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue12	A
評価33	実施例15	Red3	染料j	PY139	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A
評価34	実施例16	Blue19	染料k	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価35	実施例17	Blue20	染料k	PV23	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A
評価36	実施例18	Red4	染料m	PY150	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue1	A
評価37	実施例19	Green4	染料n	PG36	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue1	A
評価38	実施例20	Green5	染料o	PG36	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue1	A
評価39	実施例21	Blue21	染料p	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A
評価40	実施例22	Red5	染料q	PR254	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A
評価41	実施例23	Red6	染料r	PR177	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A
評価42	実施例24	Green6	染料s	PG36	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue1	A
評価43	実施例25	Green7	染料t	PG36	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue1	A
評価44	実施例26	Green8	染料u	PG58	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Blue1	A
評価45	実施例27	Red7	染料i	PY139	エマルゲン408PV		一般式(1)	11.9	C ₁₈ H ₃₅	9	1300	Green1	A
評価46	実施例28	Red8	染料i	PY139	エマルゲン420		一般式(1)	15.3	C ₁₈ H ₃₅	20	2000	Green1	A
評価47	実施例29	Blue22	染料i	PV23	エマルゲン104P	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	9.7	C ₁₂ H ₂₅	4	600	Red1	B
評価48	実施例30	Green6	染料n	PY150	ニューコール564	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	一般式(1)	12.3	C ₁₅ H ₂₃	8	1000	Blue1	C
評価49	実施例31	Green7	染料n	PY150	ノニオンDL-4HN	ジラウリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	10.2	C ₁₁ H ₂₃	9	1300	Blue1	C
評価50	実施例32	Blue23	染料c	PB15:6	ユニオックスGM5IS	インステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(2)	11.0	C ₁₇ H ₃₅	5	800	Red1	C
評価51	実施例33	Green9	染料n	PY150	ニューコール1008	ポリオキシエチレン 2-エチルヘキシルエーテル	一般式(1)	14.6	C ₈ H ₁₇	8	800	Blue1	B
評価52	比較例7	Red9	染料i	PY139	なし	—	—	—	—	—	—	Green1	E
評価53	比較例8	Blue24	染料c	PB15:6	なし	—	—	—	—	—	—	Red1	E
評価54	比較例9	Green10	染料n	PY150	なし	—	—	—	—	—	—	Blue1	E
評価55	比較例10	Red10	染料i	PY139	エマルゲン404	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	7.9	C ₁₈ H ₃₅	4	800	Green1	D
評価56	比較例11	Red11	染料i	PY139	エマルゲン220	ポリオキシエチレン セチルエーテル	一般式(1)	15.7	C ₁₆ H ₃₃	20	2100	Green1	D
評価57	比較例12	Red12	染料i	PY139	—	グリセロールプロポキシレート 水懸濁液含有	—	20.0	—	—	10000	Green1	E
評価58	比較例13	Red13	染料i	PY139	Disperby k-107	カルボン酸エステル	—	—	—	—	8000	Green1	E
評価59	比較例14	Red14	染料i	PY139	ノニオンS-40	モノステアリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	18.3	C ₁₇ H ₃₅	70	6000	Green1	E

【0370】

上記表から明らかなように、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、他色上残渣混色に優れていることが分かった。また、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、経時安定性にも優れていることが分かった。

【0371】

<着色組成物の調製>

(低分子染料使用2)

10

20

30

40

50

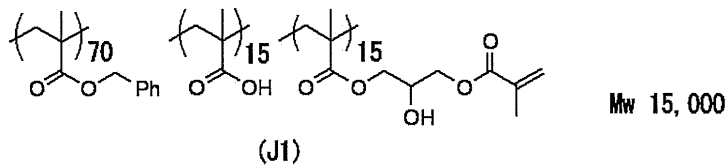
<実施例 3 4>

(着色組成物 B l u e 2 5 の調製)

下記の各成分を混合して分散、溶解し、着色組成物 B l u e 2 5 を得た。

- ・有機溶剤 (P G M E A) : 1 7 . 1 2 部
- ・アルカリ可溶性樹脂 J 1 (B z M A と M A A の共重合体、3 0 % P G M E A 溶液) : 1 . 2 3 部
- ・アルカリ可溶性樹脂 J 2 : 0 . 2 3 部
- ・光重合開始剤 1 - 3 (I R G A C U R E 3 7 9) : 0 . 9 7 5 部
- ・染料 a a のシクロヘキサノン溶液 (固形分濃度 1 2 . 3 %) : 2 4 . 5 7 部
- ・顔料分散液 P 4 (C . I . P i g m e n t B l u e 1 5 : 6 分散液、P G M E A 溶液、固形分濃度 1 2 . 8 %) : 5 1 . 4 0 部
- ・光重合性化合物 (K A R A Y A D D P H A (日本化薬製)) : 1 . 3 1 部
- ・重合禁止剤 (p - メトキシフェノール) : 0 . 0 0 0 7 部
- ・フッ素系界面活性剤 (D I C 社製 F 4 7 5、1 % P G M E A 溶液) : 2 . 5 0 部
- ・ノニオン系界面活性剤 (エマルゲン 4 0 8 (花王)) : 0 . 6 5 部

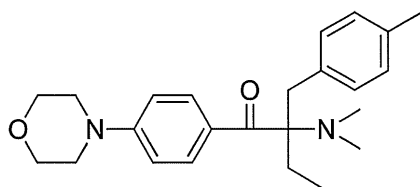
【化 1 1 2】



20



【化 1 1 3】



(I-3)

30

【0 3 7 2】

<実施例 3 5 ~ 4 2、比較例 1 5 ~ 2 0>

実施例 3 4 における顔料分散液、染料、ノニオン系界面活性剤を下記表のように変えた以外は、実施例 3 4 における「着色組成物 B l u e 2 の調製」と同様にして、着色組成物 B l u e 2 6 ~ 3 9 を調製した。

【0 3 7 3】

40

【表 8】

着色感放射線組成物									
	組成物名	染料	顔料	製品名	ノニオン系界面活性剤				
					構造名	部分構造	HLB値	R ¹ 又はR ²	n1又はn2
実施例34	Blue25	染料aa	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8
実施例35	Blue26	染料ak	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8
実施例36	Blue27	染料ab	PB15:6	エマルゲン409PV		一般式(1)	11.9	C ₁₈ H ₃₅	9
実施例37	Blue28	染料ac	PB15:6	エマルゲン420		一般式(1)	15.3	C ₁₈ H ₃₅	20
実施例38	Blue29	染料af	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8
実施例39	Blue30	染料ag	PB15:6	エマルゲン104P	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	9.7	C ₁₂ H ₂₅	4
実施例40	Blue31	染料ah	PB15:6	ニューコール564	ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	一般式(1)	12.3	C ₁₅ H ₂₃	8
実施例41	Blue32	染料ai	PB15:6	ノニオンDL-4HN	ジラウリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	10.2	C ₁₁ H ₂₃	9
実施例42	Blue33	染料aj	PB15:6	ユニオックスGM5IS	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(2)	11.0	C ₁₇ H ₃₅	5
比較例15	Blue34	染料af	PB15:6	なし	—	—	—	—	—
比較例16	Blue35	染料aa	PB15:6	エマルゲン404	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	7.9	C ₁₈ H ₃₅	4
比較例17	Blue36	染料af	PB15:6	エマルゲン220	ポリオキシエチレン セチルエーテル	一般式(1)	15.7	C ₁₆ H ₃₃	20
比較例18	Blue37	染料af	PB15:6	—	グリセロールプロポキシレート	—	20.0	—	—
比較例19	Blue38	染料af	PB15:6	Disperby k-107	水酸基含有 カルボン酸エステル	—	—	—	—
比較例20	Blue39	染料af	PB15:6	ノニオンS-40	モノステアリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	18.3	C ₁₇ H ₃₅	70

< 評価 >

上記にて得られた、実施例 34～42 及び比較例 15～20 の着色感放射線性組成物を用いて、評価 1～22 と同様にして、残渣混色について評価 23～59 を行った。結果を下記表に示す。

【0375】

【表 9】

着色感放射線組成物															評価結果		
実施例	組成物名	染料	顔料	ノニオン系界面活性剤			部分構造					他色上残濁混色		経時安定性			
				製品名	構造名	HLB値	R ¹ 又はR ²	n1又はn2	Mw	一層目	評価						
評価60	実施例34	染料25	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A				
評価61	実施例35	染料26	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A				
評価62	実施例36	染料27	PB15:6	エマルゲン409PV		一般式(1)	11.9	C ₁₈ H ₃₅	9	1300	Red1	A	A				
評価63	実施例37	染料28	PB15:6	エマルゲン420		一般式(1)	15.3	C ₁₈ H ₃₅	20	2000	Red1	A	A				
評価64	実施例38	染料29	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A				
評価65	実施例38	染料29	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A	A				
評価66	実施例38	染料29	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green3	A	A				
評価67	実施例39	染料30	PB15:6	エマルゲン104P		一般式(1)	9.7	C ₁₂ H ₂₅	4	600	Red1	B	A				
評価68	実施例40	染料31	PB15:6	ニューコール564	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	12.3	C ₁₈ H ₂₃	8	1000	Red1	C	B				
評価69	実施例41	染料32	PB15:6	ノニオンDL-4HN	ジテアリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	10.2	C ₁₁ H ₂₃	9	1300	Red1	C	B				
評価70	実施例42	染料33	PB15:6	ユニオックスGM5IS	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(1)	11.0	C ₁₇ H ₃₅	5	800	Red1	C	A				
評価71	比較例15	染料34	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	Red1	E	C				
評価72	比較例15	染料34	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	—	Green1	E	C			
評価73	比較例15	染料34	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	—	Green3	E	C			
評価74	比較例16	染料35	PB15:6	エマルゲン404	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	7.9	C ₁₈ H ₃₅	4	800	Red1	D	B				
評価75	比較例17	染料36	PB15:6	エマルゲン220	ポリオキシエチレン セチルエーテル	一般式(1)	15.7	C ₁₆ H ₃₃	20	2100	Red1	D	B				
評価76	比較例18	染料37	PB15:6	—	グリセロールポロキシレート	—	20.0	—	—	10000	Red1	E	C				
評価77	比較例19	染料38	PB15:6	Disperbyk-107	水酸基含有 カルボン酸エステル	—	—	—	—	8000	Red1	E	C				
評価78	比較例20	染料39	PB15:6	ノニオンS-40	モノステアリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	18.3	C ₁₇ H ₃₅	70	6000	Red1	E	C				

上記表から明らかなように、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、他色上残渣混色に優れていることが分かった。また、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、経時安定性にも優れていることが分かった。

【0377】

<着色組成物の調製>

(高分子染料使用2)

<実施例43>

(着色組成物Blue40の調製)

下記の各成分を混合して分散、溶解し、着色組成物Blue40を得た。

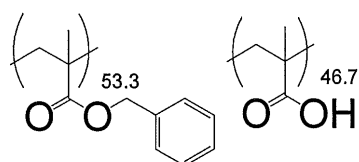
- ・有機溶剤(PGMEA)：17.12部
- ・アルカリ可溶性樹脂1(BzMAとMAAの共重合体、30%PGMEA溶液)：1.23部
- ・アルカリ可溶性樹脂2(アクリキュアーRD-F8(日本触媒社製))：0.23部
- ・光重合開始剤1-4：0.975部
- ・染料aeのシクロヘキサノン溶液(固形分濃度12.3%)：24.57部
- ・顔料分散液P4(C.I. Pigment Blue15：6分散液、PGMEA溶液、固形分濃度12.8%)：51.40部
- ・光重合性化合物(アロニックスTO2349(東亜合成社製))：1.31部
- ・重合禁止剤(p-メトキシフェノール)：0.0007部
- ・フッ素系界面活性剤(DIC社製F475、1%PGMEA溶液)：2.50部
- ・ノニオン系界面活性剤(エマルゲン408(花王))：0.65部

10

20

【化114】

アルカリ可溶性樹脂1



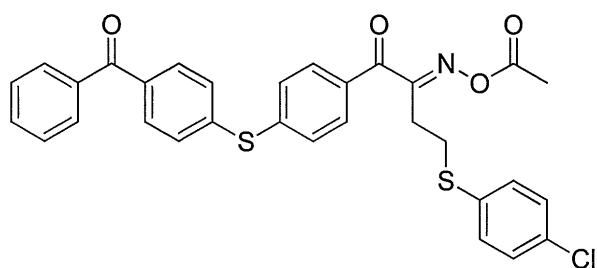
BzMA

MAA

Mw = 11000

30

【化115】



(I-4)

40

【0378】

<実施例44～53、比較例21>

実施例34における顔料分散液、染料、ノニオン系界面活性剤を下記表のように変えた以外は、実施例34における「着色組成物Blue40の調製」と同様にして、着色組成物Blue41～51(実施例44～53、比較例21)を調製した。

【0379】

【表 1 0】

着色感放射線組成物									
	組成物名	染料	顔料	ノニオン系界面活性剤		HLB値	R ¹ 又はR ²	n1又はn2	Mw
				製品名	構造名				
実施例43	Blue40	染料ae	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例44	Blue41	染料al	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例45	Blue42	染料am	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例46	Blue43	染料an	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例47	Blue44	染料ao	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例48	Blue45	染料ap	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例49	Blue46	染料aq	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	C ₁₈ H ₃₅	8	1200
実施例50	Blue47	染料ar	PB15:6	エマルゲン104P		一般式(1)	C ₁₂ H ₂₅	4	600
実施例51	Blue48	染料at	PB15:6	ノニオンDL-4HN	ジラウリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(2)	C ₁₁ H ₂₃	9	1300
実施例52	Blue49	染料au	PB15:6	ユニオックスGM5IS	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(2)	C ₁₇ H ₃₅	5	800
実施例53	Blue50	染料ae	PB15:6	ニューコール1008	ポリオキシエチレン 2-エチルヘキシルエーテル	一般式(1)	C ₈ H ₁₇	8	800
比較例21	Blue51	染料al	PB15:6	なし	—	—	—	—	—

< 評価 >

上記にて得られた、実施例 4 3 ～ 5 3 及び比較例 2 1 の着色感放射線性組成物を用いて、評価 1 ～ 2 2 と同様にして、残渣混色について評価 7 9 ～ 9 6 を行った。結果を下記表に示す。

【 0 3 8 1 】

【表 1 1】

評価結果	着色感放射線組成物										評価結果			
	実施例	組成物名	染料	顔料	製品名	ノニオン系界面活性剤					他色上残澄澄色			経時安定性
						構造名	部分構造	HLB値	R ¹ 又はR ²	n1又はn2	Mw	一層目	評価	
評価79	実施例43	Blue40	染料ae	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン オレイルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A
評価80	実施例44	Blue41	染料al	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A
評価81	実施例44	Blue41	染料al	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red2	A	A
評価82	実施例44	Blue41	染料al	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green1	A	A
評価83	実施例44	Blue41	染料al	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Green9	A	A
評価84	実施例45	Blue42	染料am	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A
評価85	実施例46	Blue43	染料an	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A
評価86	実施例47	Blue44	染料ao	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A
評価87	実施例48	Blue45	染料ap	PB15:6	エマルゲン408	ポリオキシエチレン ラウリルエーテル	一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A
評価88	実施例49	Blue46	染料aq	PB15:6	エマルゲン408		一般式(1)	11.4	C ₁₈ H ₃₅	8	1200	Red1	A	A
評価89	実施例50	Blue47	染料ar	PB15:6	エマルゲン104P	ジラウリン酸 ポリエチレングリコール	一般式(1)	9.7	C ₁₂ H ₂₅	4	600	Red1	B	A
評価90	実施例51	Blue48	染料at	PB15:6	ノニオンDL-4HN		一般式(2)	10.2	C ₁₁ H ₂₃	9	1300	Red1	C	B
評価91	実施例52	Blue49	染料au	PB15:6	ユニオックスGM5IS	イソステアリン酸 ポリオキシエチレングリセル	一般式(2)	11.0	C ₁₇ H ₃₅	5	800	Red1	C	A
評価92	実施例53	Blue50	染料al	PB15:6	ニューコーン1008		一般式(1)	14.6	C ₈ H ₁₇	8	800	Red1	B	A
評価93	比較例21	Blue51	染料al	PB15:6	なし	ポリオキシエチレン 2-エチルヘキシルエーテル	—	—	—	—	—	Red1	E	D
評価94	比較例21	Blue51	染料al	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	Red2	E	D
評価95	比較例21	Blue51	染料al	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	Green1	E	D
評価96	比較例21	Blue51	染料al	PB15:6	なし		—	—	—	—	—	Green9	E	D

上記表から明らかなように、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、他色上残渣混色に優れていることが分かった。また、本発明の着色感放射線性組成物を用いて得られたカラーフィルタは、経時安定性にも優れていることが分かった。

【0383】

[実施例100]

＜固体撮像素子用のフルカラーのカラーフィルタの作製＞

実施例33で調製した緑色用着色感放射線性組成物を用いて、 $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ のアイランドベイヤー(bayer)状パターンで緑色画素を形成し、次いで、実施例14で調製した赤色用着色感放射線性組成物を用いて $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ のアイランド(island)状パターンで赤色画素を形成し、さらに残りの格子の中に実施例12で調製した青色用着色感放射線性組成物を用いて $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}$ のアイランド状パターンの青色画素を形成して、遮光部固体撮像素子用のカラーフィルタを作製した。

10

【0384】

＜評価＞

得られた固体撮像素子用のフルカラーのカラーフィルタを固体撮像素子に組み込んだところ、固体撮像素子は、高解像度で、色分離性に優れることが確認された。

【0385】

[実施例101]

＜液晶表示装置用カラーフィルタの作製＞

ブラックマトリックス上に、実施例22で調製した赤色用着色感放射線性組成物を用いて、 $80 \times 80 \mu\text{m}$ の赤色(R)の着色パターンを形成した。さらに、同様にして実施例9で調製した緑色用着色感放射線性組成物を用いて緑色(G)、及び実施例8で調製した青色用着色感放射線性組成物を用いて青色(B)の着色パターンを順次形成して液晶表示装置用カラーフィルタを作製した。

20

＜評価＞

フルカラーのカラーフィルタにITO透明電極、配向膜等の加工を施し、液晶表示装置を設けた。本発明の着色感放射線性組成物は塗布面均一性が良好で、形成されたカラーフィルタは良好なパターン形状を有するため、カラーフィルタを備えた液晶表示装置は、表示ムラが無く、画質が良好であることが確認された。

【符号の説明】

30

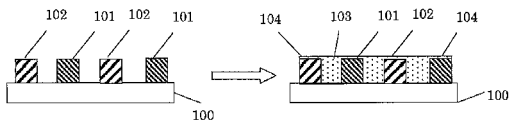
【0386】

100 基板

101、102、103 画素

104 残渣

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 後藤 研由

静岡県榛原郡吉田町川尻４００番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AC21 AC43 AC44 AC46 AC72 AC74 AC75 AC76 AC79 AC80
AD06 AD10 AM12P AM13P AM22P AM25P AM32P AM38P AM67P AM68P
AM91P AM92P AM95P AM96P AM99P AN22P AN39P AN42P AN57P AN58P
AN66P AN94P BA01P BA09P BA16P BA17P BA32P BA34P BA35P CA17
CB06 CC01 CC13 CD01P CD08P CD20P CD31 CD38 CD40
2H148 BC06 BE03 BE14 BE15 BE22 BF12 BG02 BG11 BH02 BH18
4J100 AB07S AJ02P AJ02Q AL08P AL08Q AL08R BA03P BA11R BA15Q BA28R
BA28S BA31S BA34Q BC04Q BC43R BC43S BC48R BC49S BC65Q CA03
CA04 CA05 CA06 DA61 DA65 JA38