

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)

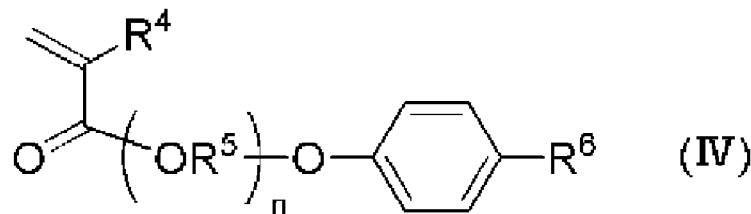
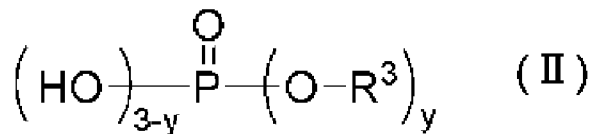


(10) 国際公開番号
WO 2015/019934 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070194
- (22) 国際出願日: 2014年7月31日(31.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-162160 2013年8月5日(05.08.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 稲部 陽樹(INABE Haruki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 FFTP MO棟6F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COLORED PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, METHOD FOR PRODUCING COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

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



(57) Abstract: This colored photosensitive resin composition contains: (A) a pigment; (B) a basic dye derivative; (C) a phosphoric acid-based dispersing agent represented by general formula (II); (D) a resin resulting from copolymerizing a compound (x) represented by general formula (IV) an a compound (y) having an ethylenic unsaturated double bond; (E) a photoinitiator; and (F) a polymerizable compound.

(57) 要約: 着色感光性樹脂組成物は、(A) 顔料、(B) 塩基性色素誘導体、(C) 下記一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤、(D) 下記一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂、(E) 光重合開始剤、および (F) 重合性化合物を含む。

WO 2015/019934 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子（LCD）や固体撮像素子（CCD、CMOSなど）等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光性樹脂組成物、上記組成物により作製された着色領域を有するカラーフィルタ、および、上記カラーフィルタを有する固体撮像素子、有機LED用液晶表示装置などの画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータ、特に大画面液晶テレビの発達に伴い、液晶ディスプレイ（LCD）、とりわけカラー液晶ディスプレイの需要が増加する傾向にある。更なる高画質化の要求から有機ELディスプレイの普及も待ち望まれている。一方、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話の普及から、CCDイメージセンサーなどの固体撮像素子も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、更なる高画質化の要求とともにコストダウンへ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）、および青（B）の3原色の着色パターンを備えており、表示デバイスや撮像素子において、通過する光を3原色へ分画する役割を果たしている。

[0003] カラーフィルタに使用されている着色剤には、共通して次のような特性が求められる。

即ち、色再現性上好ましい分光特性を有すること、液晶ディスプレイのコントラスト低下の原因である光散乱や固体撮像素子の色ムラ・ザラツキ感の原因となる光学濃度の不均一性といった光学的な乱れがないこと、使用される環境条件下における堅牢性、例えば、耐熱性、耐光性、耐湿性等が良好で

あること、モル吸光係数が大きく薄膜化が可能なこと、等が必要とされている。

このため、着色剤としては顔料を用いることが一般的である。

[0004] 液晶表示素子（LCD）や固体撮像素子（CCD、CMOSなど）および有機LED用液晶表示装置に用いられるカラーフィルタを形成する際は、基板上に着色感光性樹脂組成物を塗布する工程に引き続き、パターン露光を行う工程、アルカリ現像液で現像を行う工程が行われるのが一般的である。この時、着色感光性樹脂組成物を塗布する工程の後、露光・現像工程が行われるまでの間に数日間にわたる引き置きが発生することがある。このような塗布後の引き置きを一般的にPCD（Post Coating Delay）と呼ぶ。これは、カラーフィルタ製造過程において、着色感光性樹脂組成物を塗布した基板を貯めておき、露光・現像装置が空き次第、次の露光・現像工程をまとめて行う方が効率的に処理を行える場合があるためである。

[0005] 上述のような背景により、着色感光性樹脂組成物はPCD後も着色パターンの形成に問題を起こさないことが求められている。具体的には、図1は、基板上に着色感光性樹脂組成物を塗布した後、直ちに露光・現像を行った場合に形成される着色パターン1を基板上方から観察した模式図である。ここでは、着色パターンが矩形に形成されている。着色感光性樹脂組成物には、PCD後もこのような矩形パターンの形成が保持されることが求められる。

しかし、着色感光性樹脂組成物の種類によっては、図2に示すように、PCD後の着色パターン1が大きく崩れてしまう場合があった。

[0006] 例えば、特許文献1および特許文献2には、特定構造のアクリル系モノマーを共重合成分として含む樹脂を含有する感光性着色組成物が記載されている。

また、特許文献3および特許文献4には、特定構造のトリアジン環含有塩基性化合物と特定構造のリン酸系分散剤を含有する顔料組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2004-101728号公報

特許文献2：特開2007-212654号公報

特許文献3：特開2007-231106号公報

特許文献4：特開2007-231107号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1および特許文献2では、特定構造のアクリル系モノマーを共重合成成分として有する樹脂を用いることで、分散安定性等に優れた着色組成物を得られることが記載されているが、カラーフィルタとした時の色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性の点で更なる改良の余地があった。これは、特許文献1、特許文献2に記載されているような着色感光性樹脂組成物においては、顔料粒子に対する分散樹脂の吸着が不安定であり、組成物を長期経時させている過程で、顔料粒子表面に吸着していた分散樹脂が顔料粒子表面から離脱してしまっていたためと考えられる。このため、組成物を長期経時させている過程で顔料粒子が二次凝集を引き起こして顔料粒径が粗大化し、経時後のカラーフィルタのザラツキ悪化につながっていたものと推定される。

[0009] また、特許文献3および特許文献4では、特定構造のトリアジン環含有塩基性化合物と特定構造のリン酸系分散剤を用いることで、分散安定性等に優れた顔料組成物が得られることが記載されている。しかしながら、特許文献3および4でも、やはりカラーフィルタとして用いた際の色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性の点で更なる改良の余地があった。これは、特許文献3、特許文献4に記載されているような特定構造のリン酸系分散剤を含む顔料組成物から得られる着色感光性樹脂組成物においては、組成物を構成する各成分の相溶性が悪く、塗布後の引き置き（PCD）過程で塗膜を形成する一部成分が相分離をひき起こし、その後の露光・現像で得られる着色パターンが大きく崩れていたためと考えられる。

[0010] 本発明はかかる課題を解決するものであって、色ムラ（ザラ）やザラの経

時安定性、さらにPCD後のパターン形成性に優れる着色感光性樹脂組成物、上記着色感光性樹脂組成物を利用した、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置に関する。

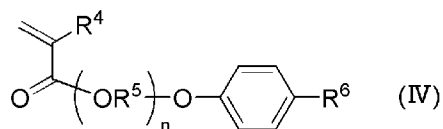
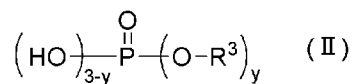
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは詳細に検討した結果、所定のリン酸系分散剤および所定の樹脂バインダーを用いることにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、下記手段<1>により、好ましくは、<2>～<17>により、上記課題は解決された。

<1> (A) 顔料、(B) 塩基性色素誘導体、(C) 下記一般式(Ⅰ)で表されるリン酸系分散剤、(D) 下記一般式(Ⅳ)で表される化合物(x)とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(y)を共重合してなる樹脂、(E) 光重合開始剤、および(F) 重合性化合物を含有する着色感光性樹脂組成物；

[化1]



一般式(Ⅰ)中、 R^3 は数平均分子量400～30000のポリエステル構造を表し、 y は1または2を表す； y が2の場合、複数の R^3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい；

一般式(Ⅳ)中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は炭素数2または3のアルキレン基を表し、 R^6 は水素原子またはベンゼン環を含んでもよい炭素数1～20のアルキル基を表し、 n は1～15の整数を表す；

n が2以上の場合、複数の R^5 は、それぞれ、同一であってもよく、異なってもよい。

<2>上記(B) 塩基性色素誘導体が、アミノ基を有する化合物である、<

1>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<3>上記(A)顔料が、赤色顔料、緑色顔料および黄色顔料からなる群から選ばれる、<1>または<2>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<4>上記一般式(ⅠⅠ)中、上記R³で表されるポリエステル構造の数平均分子量が1900~10000である、<1>~<3>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<5>上記一般式(ⅠⅠ)中、上記R³で表されるポリエステル構造が2種以上の異なるラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル構造である、<1>~<4>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<6>さらに、(G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂を含む、<1>~<5>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<7>上記(G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂が、2~6の水酸基を有する重合性モノマー(p)と、他の重合性モノマー(q)との共重合体(a)に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(b)を反応させてなる樹脂である、<6>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<8>上記(D)一般式(ⅠⅤ)で表される化合物(x)とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(y)を共重合してなる樹脂の含有量が、上記(A)顔料100質量部に対して5~80質量部である、<1>~<7>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<9>上記着色感光性樹脂組成物が、上記(A)顔料、上記(B)塩基性色素誘導体、および上記(C)一般式(ⅠⅠ)で表されるリン酸系分散剤を分散させた後、上記(D)一般式(ⅠⅤ)で表される化合物(x)とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(y)を共重合してなる樹脂を配合してなる、<1>~<8>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<10>カラーフィルタの着色領域形成に用いられる<1>~<9>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<11><1>~<10>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物を硬化

してなる硬化膜。

<12><1>~<10>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成する工程と、上記着色感光性組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程とを含むカラーフィルタの製造方法。

<13><1>~<10>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成する工程、
上記着色感光性組成物層上にフォトリソスト層を形成する工程、
露光および現像することにより上記フォトリソスト層をパターニングしてレジストパターンを得る工程、および

上記レジストパターンをエッチングマスクとして上記着色感光性組成物層をドライエッチングする工程を含む、カラーフィルタの製造方法。

<14><11>に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ。

<15><12>または<13>に記載のカラーフィルタの製造方法によって製造したカラーフィルタ。

<16><14>または<15>に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

<17><14>または<15>に記載のカラーフィルタを有する画像表示装置。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性に優れる着色感光性樹脂組成物、上記着色感光性樹脂組成物を利用した、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置の提供が可能となった。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]基板上に着色感光性樹脂組成物を塗布した後、直ちに露光・現像を行った場合に形成される着色パターンを基板上方から観察した模式図である。

[図2]基板上に着色感光性樹脂組成物を塗布しPCD後に露光・現像を行った

場合に形成される着色パターンを基板上方から観察した模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。

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

[0015] 本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

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

[0016] また、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

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

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

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

[0017] 本明細書において、化学式中のMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基をそれぞれ示す。

[0018] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

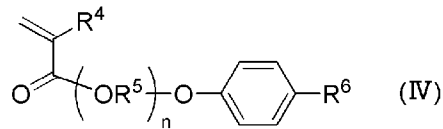
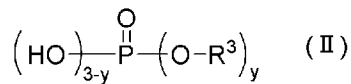
本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、色特性に優れたな着色組成物を提供することを目的とする。

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

[0019] <着色感光性樹脂組成物>

本発明の着色感光性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」、「着色組成物」ということがある）は、（A）顔料、（B）塩基性色素誘導体、（C）下記一般式（I）で表されるリン酸系分散剤、（D）下記一般式（IV）で表される化合物（x）とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（y）を共重合してなる樹脂、（E）光重合開始剤、および（F）重合性化合物を含有することを特徴とする。

[化2]



一般式 (I I) 中、 R^3 は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、 y は 1 または 2 を表す。 y が 2 の場合、複数の R^3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。

一般式 (I V) 中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は炭素数 2 または 3 のアルキレン基を表し、 R^6 は水素原子またはベンゼン環を含んでも良い炭素数 1～20 のアルキル基を表し、 n は 1～15 の整数を表す。 n が 2 以上の場合、複数の R^5 は、それぞれ、同一であってもよく、異なってもよい。

[0020] 本発明の組成物を用いることにより、色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性、さらに PCD 後のパターン形成性に優れるようになる。このような本発明の効果が得られる理由は定かではないが、以下のような理由が推定される。

(C) 一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤と、(D) 一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂とを併用すると、(C) 一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤は、顔料粒子に対して分散剤が強力に吸着し、組成物の経時に伴うザラの悪化を抑制する効果が得られたものと推定される。また、(D) 一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂が相溶化剤として機能し、組成物を構成する各成分が塗布後の引き置き (PCD) 過程で相分離を起こすのが抑制されたためと推定される。これにより、本発明は、色ムラ（ザラ）やザラツキの経時安定性、さらに PCD 後のパターン形成性に優れるようになると思われる。

以下、本発明の組成物について詳細に説明する。

[0021] << (A) 顔料 >>

本発明の組成物は、(A) 顔料を有する。本発明で使用する顔料としては、赤色顔料、緑色顔料および黄色顔料からなる群から選ばれることが好ましく、従来公知の種々の無機顔料または有機顔料を用いることができる。上記顔料としては、高透過率であることが好ましい。

[0022] 無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができ、具体的には、カーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料、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、および上記金属の複合酸化物を挙げることができる。

[0023] 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 ;

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。

[0024] 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。

[0025] C. I. ピグメントイエロー 11, 24, 108, 109, 110, 13

8, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185,
C. I. ピグメントオレンジ36, 71,
C. I. ピグメントレッド122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255, 264,
C. I. ピグメントバイオレット19, 23, 32,
C. I. ピグメントブルー15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60, 66,
C. I. ピグメントグリーン7, 36, 37, 58;
C. I. ピグメントブラック1

[0026] これら有機顔料は、単独もしくは、分光の調整や色純度を上げるために種々組合せて用いることができる。上記組合せの具体例を以下に示す。例えば、赤の顔料として、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独またはそれらの少なくとも一種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料またはペリレン系赤色顔料と、の混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド177が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド155、C. I. ピグメントレッド224が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメントレッド254が挙げられ、色分解性の点でC. I. ピグメントイエロー139との混合が好ましい。また、赤色顔料と黄色顔料との質量比は、100:5~100:50が好ましい。100:4以下では400nmから500nmの光透過率を抑えることが困難であり、また100:51以上では主波長が短波長寄りになり、色分解能を上げることができない場合がある。特に、上記質量比としては、100:10~100:30の範囲が最適である。尚、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、求める分光に併せて調整することができる。

[0027] また、緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、または、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系

黄色顔料若しくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C. I. ピグメントグリーン 7、36、37、58 と C. I. ピグメントイエロー 83、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 139、C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントイエロー 180 または C. I. ピグメントイエロー 185 との混合が好ましい。緑顔料と黄色顔料との質量比は、100 : 5 ~ 100 : 150 が好ましい。上記質量比としては 100 : 30 ~ 100 : 120 の範囲が特に好ましい。

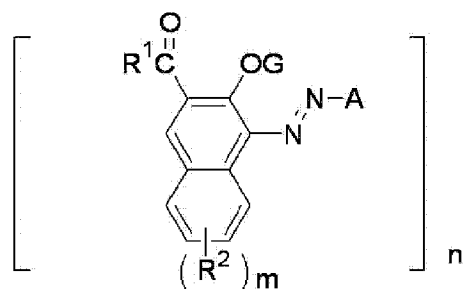
[0028] 青の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、若しくはこれとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。例えば C. I. ピグメントブルー 15 : 6 と C. I. ピグメントバイオレット 23 との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料との質量比は、100 : 0 ~ 100 : 100 が好ましく、より好ましくは 100 : 10 以下である。

[0029] また、黒色の顔料としては、カーボン、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン単独または混合が用いられる。これらを混合して使用する場合、カーボンとチタンブラックの組合せが好ましく、その場合のカーボンとチタンブラックとの質量比は、100 : 0 ~ 100 : 60 の範囲が好ましい。

[0030] また、本発明における顔料としては、下記一般式 (A2) で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物を用いることも可能である。

一般式 (A2)

[化3]



[0031] 一般式 (A2) 中、G は、水素原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R¹ は、置換基を有していてもよいアミノ基、脂肪族オキシ基、

脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、 R^2 は置換基を表す。

Aは、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選択される少なくとも1つ以上の原子を有する複素環を表す。

mは0～5の整数を表し、nは1～4の整数を表す。

n = 2の場合は、 R^1 、 R^2 、AまたはGを介した2量体を表す。

n = 3の場合は R^1 、 R^2 、AまたはGを介した3量体を表す。

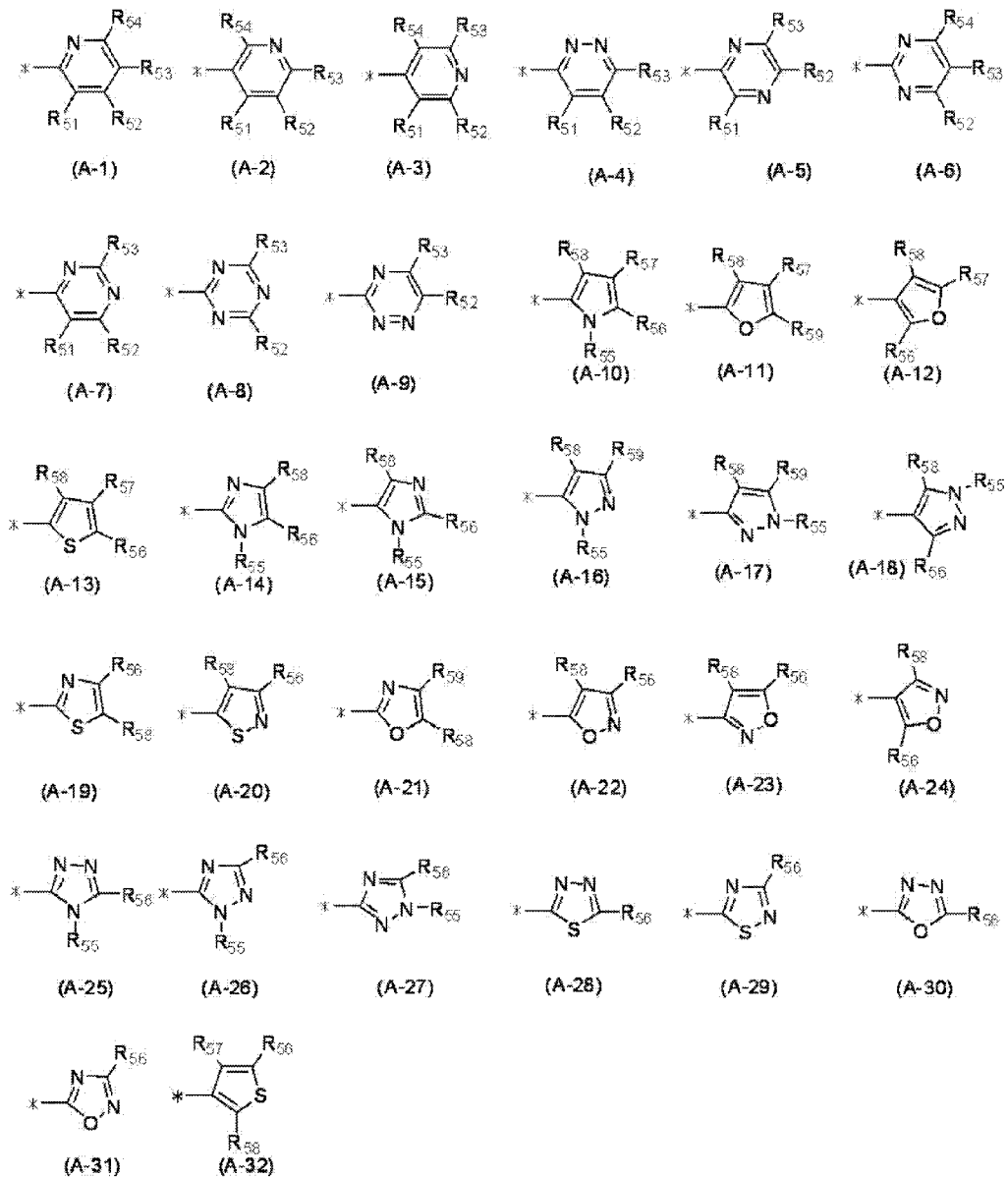
n = 4の場合は R^1 、 R^2 、AまたはGを介した4量体を表す。

一般式(A2)がイオン性親水性基を有することはない。

[0032] 一般式(A2)中、Aは、下記一般式(A-1)～(A-32)のいずれかを表すことが好ましい。一般式(A-1)～(A-32)中、 $R^{51} \sim R^{59}$ は各々独立に水素原子、置換基を表し、隣接する置換基は互いに結合し、5～6員環を形成していてもよい。＊は一般式(A2)のアゾ基との結合位置を表す。

[0033]

[化4]



[0034] アゾ顔料が一般式 (A 2) で表される特定の構造を有することにより、着色力、色相等の色彩的特性において優れた特性を示し、かつ耐光性、耐オゾン性等の耐久性にも優れた特性を示すことができる。例えば、一般式 (A 2) で表されるアゾ顔料を含有する本発明の着色組成物を用いて形成されたカラーフィルタの赤色パターンは、赤色としてより良好な分光特性を示す。ここで、「赤色として良好な分光特性」とは、例えば以下の性質の少なくとも 1 つを指す。下記 3 つの性質を全て満たす分光特性が特に優れている。

・ 650 nm ~ 750 nm の波長領域における透過率が高い。

- ・ 540 nm以上の波長領域において、透過率曲線がシャープに立ち上がる。
- ・ 540 nm未満の波長領域（特に、350 nm～400 nm）における透過率が低い。

[0035] 本発明における置換基とは、置換可能な基であればよく、例えば、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、アリールスルフィニル基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、アリールオキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、ジアリールオキシホスフィニル基等を挙げることができる。以下、「置換基の項で述べた基」とは、上記置換基のことをいう。

[0036] Gで表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。

Gで表される脂肪族基が有していてもよい好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。

Gで表される脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～8の脂肪族基

であり、より好ましくは総炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

[0037] 一般式 (A 2) 中、G で表されるアリール基としては、縮環していてもよく、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。G で表されるアリール基として、好ましくは炭素数 6 ～ 12 のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基であり、例えばフェニル、4-ニトロフェニル、4-アセチルアミノフェニル、4-メタンスルホニルフェニル等が挙げられる。

[0038] 一般式 (A 2) 中、G で表されるヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、縮環していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。G で表されるヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数 2 ～ 12 の炭素原子で結合したヘテロ環基であり、より好ましくは炭素原子で結合した総炭素原子数 2 ～ 10 の 5 ～ 6 員のヘテロ環であり、例えば 2-テトラヒドロフリル、2-ピリミジル等が挙げられる。

G として好ましくは、水素原子である。これは分子内水素結合又は分子内交差水素結合を形成しやすくなるためである。

[0039] R¹ で表されるアミノ基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、置換基として好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等が挙げられる。

これらの置換基は、更に置換基を有していてもよく、その置換基としては

、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

R¹で表されるアミノ基として、好ましくは無置換のアミノ基、総炭素原子数1～10のアルキルアミノ基、総炭素原子数2～10のジアルキルアミノ基（ジアルキル基が互いに結合し、5～6員環を形成していても良い）、総炭素原子数6～12のアリールアミノ基、総炭素原子数2～12の飽和であっても、不飽和であってもよいヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは、無置換のアミノ基、総炭素原子数1～8のアルキルアミノ基、総炭素原子数2～8のジアルキルアミノ基、総炭素原子数6～10のアリールアミノ基、総炭素原子数2～12の飽和であっても、不飽和であってもよいヘテロ環アミノ基であり、例えばメチルアミノ、N，N-ジメチルアミノ、N-フェニルアミノ、N-（2-ピリミジル）アミノ等が挙げられる。

更に好ましくは、総炭素原子数6～13のアリールアミノ基及び総炭素原子数2～12の飽和であっても、不飽和であってもよいヘテロ環アミノ基である。

R¹がアリールアミノ基の場合、アリール基上の置換基が、アミノ基との結合位置からパラ位に置換基を有する場合は好ましく、パラ位にのみ置換基を有する場合は最も好ましい。その置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で置換可能な基であればなんでも良く、好ましくは、総炭素原子数1～7、より好ましくは総炭素原子数1～4の脂肪族基（例えばメチル、エチル、アリル、（i）-プロピル、（t）-ブチル等）、総炭素原子数1～7の脂肪族オキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、（i）-プロピルオキシ、アリルオキシ等）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素等）、総炭素原子数1～7のカルバモイル基（例えばカルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-メチルカルバモイル等）、総炭素原子数1～7、より好ましくは総炭素原子数1～4のウレイド基（例えばウレイド、N-メチルウレイド、

N、N-ジメチルウレイド、N-4-ピリジルウレイド、N-フェニルウレイド等)、ニトロ基、総炭素原子数1~7のアリール基と縮環したヘテロ環(例えばイミダゾロン)、ヒドロキシ基、総炭素原子数1~7、より好ましくは総炭素原子数1~4の脂肪族チオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ、(i)-プロピルチオ、アリルチオ、(t)-ブチルチオ等)、総炭素原子数2~7、より好ましくは総炭素原子数2~4のアシルアミノ基(例えばアセトアミノ、プロピオニルアミノ、ピバロイルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、総炭素原子数2~7、より好ましくは総炭素原子数2~4の脂肪族オキシカルボニルアミノ基(例えばメトキシカルボニルアミノ、プロピルオキシカルボニルアミノ等)、総炭素原子数2~7、より好ましくは総炭素原子数2~4の脂肪族オキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等)、総炭素原子数2~7、より好ましくは総炭素原子数2~4のアシル基(脂肪族カルボニル基であっても、アリールカルボニル基であっても、ヘテロ環カルボニル基であってもよく、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。好ましくは総炭素原子数2~7のアシル基であり、より好ましくは総炭素原子数2~4のアシル基であり、例えばアセチル、プロパノイル、ベンゾイル、3-ピリジンカルボニル等が挙げられる。)等が挙げられる。

アリールアミノ基のアリール基上の置換基が、アミノ基との結合位置からパラ位に置換した場合、置換基が分子の末端にあるために、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易く、そのために色相がシャープになる。アリール基上の置換基が更に置換基を有する場合は、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

R¹がヘテロ環アミノ基の場合、その置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で置換可能な基であればなんでも良く、好ましくは、上記アリール

アミノ基の場合と同じ置換基が好ましいが、ヘテロ環基上の置換基が更に置換基を有する場合は、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

[0040] R¹がアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基の場合のより好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アリール基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。置換基として更に好ましくは総炭素原子数1～4の脂肪族基、総炭素原子数1～4の脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、総炭素原子数1～4のカルバモイル基、総炭素原子数2～4の脂肪族オキシカルボニル基である。

[0041] R¹で表される脂肪族オキシ基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。R₁の脂肪族オキシ基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルコキシ基であって、より好ましくは総炭素原子数1～4のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、(t)ーブトキシ、メトキシエトキシ、カルバモイルメトキシ等が挙げられる。

[0042] R¹で表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。R¹の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルキル基であって、より好ましくは総炭素数数1～4のアルキル基である。

[0043] R¹で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換基と

しては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アリール基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。R₁のアリール基として、好ましくは総炭素原子数6～12のアリール基であって、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えば、フェニル、4-メチルフェニル、3-クロルフェニル等が挙げられる。

[0044] R¹で表されるヘテロ環基としては、飽和ヘテロ環であっても、不飽和ヘテロ環基であってもよく、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、ヘテロ基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。R₁のヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数2～10のヘテロ環基であって、より好ましくは総炭素原子数2～8の窒素原子で結合した5～6員環の非芳香族ヘテロ環基であり、例えば、1-ピペリジル、4-モルホリニル、1-キノイル、2-ピリミジル、4-ピリジル等が挙げられる。

[0045] R¹として好ましくは、アミノ基、脂肪族オキシ基、窒素原子で結合した5～6員環の非芳香族ヘテロ環基の場合であり、より好ましくは、アミノ基、脂肪族オキシ基、更に好ましくはアミノ基である。

R¹として好ましくは、アミノ基の場合である。

[0046] R²で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であればなんでもよく、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイルアミノ基、スルファモイル基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは、脂肪族オキシ基である。

これらの置換基が更に置換基を有する場合は、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

[0047] m は、0～3である場合が好ましく、0～1である場合はより好ましく、0である場合は更に好ましい。

n は1又は2である場合が好ましい。

[0048] R^2 で表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*i*-プロピル、シクロヘキシル、*t*-ブチル等が挙げられる。

[0049] R^2 で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 のアリール基として、好ましくは総炭素原子数6～12のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えばフェニル、3-メトキシフェニル、4-カルバモイルフェニル等が挙げられる。

[0050] R^2 で表されるヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、縮環していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 のヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数2～16のヘテロ環基であり、より好ましくは総炭素原子数2～12の5～6員環のヘテロ環基であり、例えば1-ピロリジニル、4-モルホリニル、2-ピリジル、1-ピロリル、1-イミダゾリル、1-ベンゾイミダゾリル等が挙げられる。

[0051] R^2 で表される脂肪族オキシカルボニル基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、

前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 の脂肪族オキシカルボニル基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルコキシカルボニル基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルコキシカルボニル基であり、例えばメトキシカルボニル、*i*-プロピルオキシカルボニル、カルバモイルメトキシカルボニル等が挙げられる。

[0052] R^2 で表されるカルバモイル基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。 R^2 のカルバモイル基として、好ましくはカルバモイル基、総炭素原子数2～9のアルキルカルバモイル基、総炭素原子数3～10のジアルキルカルバモイル基、総炭素原子数7～13のアリールカルバモイル基、総炭素原子数3～12のヘテロ環カルバモイル基であり、より好ましくはカルバモイル基、総炭素原子数2～7のアルキルカルバモイル基、総炭素原子数3～6のジアルキルカルバモイル基、総炭素原子数7～11のアリールカルバモイル基、総炭素原子数3～10のヘテロ環カルバモイル基であり、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、4-ピリジンカルバモイル等が挙げられる。

[0053] R^2 で表されるアシルアミノ基としては、置換基を有していてもよく、脂肪族であっても、芳香族であっても、ヘテロ環であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 のアシルアミノ基として、好ましくは総炭素原子数2～12のアシルアミノ基であり、より好ましくは総炭素原子数1～8のアシルアミノ基であり、更に好ましくは総炭素原子数1～8のアルキルカルボニルアミノ基であって、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、2-ピリジンカルボニルアミノ、プロパノイルアミノ等が挙げられる。

[0054] R^2 で表されるスルホンアミド基としては、置換基を有していてもよく、脂肪族であっても、芳香族であっても、ヘテロ環であってもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何

でもよい。R²のスルホンアミド基として、好ましくは総炭素原子数1～12のスルホンアミド基であり、より好ましくは総炭素原子数1～8のスルホンアミド基であり、更に好ましくは総炭素原子数1～8のアルキルスルホンアミド基であって、例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、2-ピリジンスルホンアミド等が挙げられる。

[0055] R²で表されるカルバモイルアミノ基としては置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。R²のカルバモイルアミノ基として、好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～9のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～13のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～12のヘテロ環カルバモイルアミノ基であり、より好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～7のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～6のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～11のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のヘテロ環カルバモイルアミノ基であり、例えば、カルバモイルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、N, N-ジメチルカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、4-ピリジンカルバモイルアミノ等が挙げられる。

[0056] R²で表されるスルファモイル基としては置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。R²のスルファモイル基として、好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～9のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数2～10のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数7～13のアリールスルファモイル基、総炭素原子数2～12のヘテロ環スルファモイル基であり、より好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～7のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数3～6のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数6～11のアリ

ールスルファモイル基、総炭素原子数2～10のヘテロ環スルファモイル基であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、4-ピリジンスルファモイル等が挙げられる。

[0057] R^2 で表される脂肪族オキシ基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 の脂肪族オキシ基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルコキシ基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、i-プロピルオキシ、シクロヘキシルオキシ、メトキシエトキシ等が挙げられる。

[0058] R^2 で表される脂肪族チオ基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 の脂肪族チオ基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルキルチオ基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオ、カルバモイルメチルチオ、t-ブチルチオ等が挙げられる。

[0059] R^2 で表されるハロゲン原子としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、より好ましくは塩素原子が挙げられる。本発明の効果の点で、 R^2 は、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基である場合が好ましい。本発明の効果の点で、mは0又は1である場合が好ましく、0である場合は更に好ましい。

[0060] Aで表される一般式(A-1)～(A-32)について説明する。一般式(A-1)～(A-32)で表される部位は、好ましくは、総炭素原子数2～15であって、より好ましくは総炭素原子数2～12である。

[0061] $R^{51} \sim R^{54}$ で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 $R^{51} \sim R^{54}$ の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモ

イル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等であり、より好ましくは脂肪族基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族オキシ基、シアノ基等である。

[0062] 本発明の効果の点で $R^{51} \sim R^{54}$ は水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である場合が好ましく、水素原子、脂肪族基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族オキシ基、シアノ基である場合はより好ましい。

[0063] R^{55} で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^{55} の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等であり、より好ましくは脂肪族基、アリール基、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基である。

[0064] 本発明の効果の点で、 R^{55} は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基である場合が好ましく、脂肪族基、アリール基、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基である場合はより好ましく、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基である場合は更に好ましい。 R^{55} が窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基あることにより、色素分子の分子間相互作用だけでなく、分子内相互作用を強固に形成しやすくなる。それにより安定な分子配列の顔料を構成しやすくなり、良好な色相、高い堅牢性（耐光・ガス・熱・水等）を示す点で好ましい。

本発明の効果の点で、 R^{55} として好ましい、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ

基であり、飽和ヘテロ環であっても不飽和ヘテロ環であっても、縮環ヘテロ環であってもよく、好ましくは総炭素原子数2～12の窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族5～6員ヘテロ環基であり、より好ましくは総炭素原子数2～10の窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族5～6員ヘテロ環基である。例えば、2-チアゾリル、2-ベンゾチアゾリル、2-オキサゾリル、2-ベンゾオキサゾリル、2-ピリジリル、2-ピラジニル、3-ピリダジニル、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル、2-イミダゾリル、2-ベンズイミダゾリル、2-トリアジニル等が挙げられ、これらのヘテロ環基は置換基と共に互変異性体構造であってもよい。

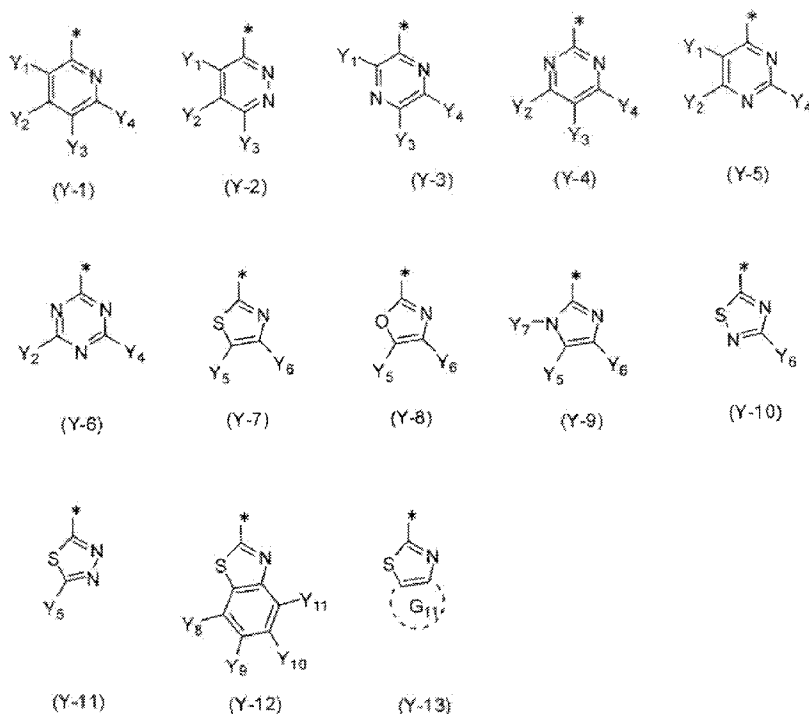
[0065] 本発明の効果の点で、 R^{55} として好ましいアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。 R^{55} のアリール基として、好ましくは総炭素原子数6～12のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えばフェニル、3-メトキシフェニル、4-カルバモイルフェニル等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

本発明の効果の点で、 R^{55} として好ましい脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。 R^{55} の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～6のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数1～4の脂肪族基であり、例えばメチル、エチル、メトキシエチル、カルバモイルメチル等が挙げられ、メチル基が好ましい。

[0066] 一般式 (A2) 中、 R^{55} としては、下記 (Y-1) ~ (Y-13) のいずれかである場合が好ましく、分子内水素結合構造をとり易い構造にするために6員環の下記 (Y-1) ~ (Y-6) のいずれかである場合がより好ましく、下記 (Y-1)、(Y-3)、(Y-4)、(Y-6) のいずれかである場合が更に好ましく、下記 (Y-1)、又は (Y-4) である場合が特に好ましい。一般式 (Y-1) ~ (Y-13) 中の*は、ピラゾール環のN原子との結合部位を表す。 $Y^1 \sim Y^{11}$ は水素原子又は置換基を表す。(Y-13)

における G_{11} は5~6員ヘテロ環を構成する事ができる非金属原子群を表し、 G^{11} で表されるヘテロ環は無置換であっても、置換基を有していてもよく、ヘテロ環は単環であっても縮環していてもよい。式 (Y-1) ~ (Y-13) は置換基と共に互変異性体構造であってもよい。

[0067] [化5]



[0068] $Y^1 \sim Y^{11}$ で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 $Y^1 \sim Y^{11}$ の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル

基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等であり、より好ましくは脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である。Y¹～Y¹¹中、隣接する2つの置換基は5～6員環を形成していても良い。

本発明の効果の点でY¹～Y¹¹は水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である場合が好ましく、水素原子、脂肪族基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族オキシ基、シアノ基である場合はより好ましい。

本発明の効果の点で、一般式(A₂)中のAは、色相の点から5員環ヘテロ環である場合が好ましく、含窒素あるいは含硫黄5員ヘテロ環である場合がより好ましく、ヘテロ原子を2個以上含有する5員ヘテロ環である場合は更に好ましい。

[0069] R⁵⁶～R⁵⁷、R⁵⁹で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R⁵⁶～R⁵⁷、R⁵⁹の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等であり、より好ましくは脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である。

[0070] 本発明の効果の点で、R⁵⁶～R⁵⁷、R⁵⁹は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である場合が好ましく、脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基である場合はより好ましい。

[0071] R⁵⁸で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。本発明の効果の点で、R⁵⁸として、好ましくは、ヘテロ環基、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0.2以上の電子求引性基であり、 σ_p 値が0.3以上の電子求引性基であることが好ましい。上限とし

ては σp 値が1.0以下の電子求引性基である。

[0072] σp 値が0.2以上の電子求引性基である R^{58} の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σp 値が0.20以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。

また、本発明の効果の点で、 R^{58} として、上記(Y-1)～(Y-13)である場合も好ましく、分子内水素結合構造をとり易い構造にするために6員環の下記(Y-1)～(Y-6)のいずれかである場合がより好ましく、上記(Y-1)、(Y-3)、(Y-4)、(Y-6)のいずれかである場合が更に好ましく、上記(Y-1)、又は(Y-4)である場合が特に好ましい。

一般式(A2)中のAとして挙げられた(A-1)～(A-32)の複素環の中でも、アゾ基に結合する炭素原子に隣接する原子がヘテロ原子であれば、光堅牢性、熱堅牢性が高くなる傾向があり、このような構造的特徴を有する顔料をカラーフィルタに用いることで、高いコントラストを示すカラーフィルタを得ることができるため好ましい。

[0073] 本発明の効果の点で、一般式(A2)で表されるアゾ顔料は、Gが水素原子であって、 R^1 がアミノ基、又は窒素原子で結合した飽和ヘテロ環基であって、mが0又は1であって、mが1の場合は、 R^2 が脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、又は脂肪族オキシ基であって、Aが、(A-1)、(A-10)～(A-17)、(A-20)～(A-23)、(A-27)、

(A-28)、(A-30)～(A-32)のいずれかであって、 n が1又は2である場合が好ましい。

より好ましくは、 G が水素原子であって、 R^1 がアミノ基、又は窒素原子で結合した飽和ヘテロ環基であって、 m が0又は1であって、 m が1の場合は、 R_2 が脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、又は脂肪族オキシ基であって、 A が、(A-1)、(A-10)、(A-11)、(A-13)～(A-17)、(A-20)、(A-22)～(A-23)、(A-27)、(A-28)、(A-30)～(A-32)のいずれかであって、 n が1又は2である場合である。

さらに好ましくは、 G が水素原子であって、 R^1 がアミノ基、又は窒素原子で結合した飽和ヘテロ環基であって、 m が0であって、 A が、(A-10)、(A-11)、(A-13)～(A-17)、(A-20)、(A-22)～(A-23)、(A-27)、(A-28)、(A-30)～(A-32)のいずれかであって、 n が1又は2である場合である。

特に好ましくは、 G が水素原子であって、 R^1 がアミノ基であって、 m が0であって、 A が、(A-16)～(A-17)、(A-20)、(A-28)、(A-32)のいずれかであって、 n が1又は2である場合が特に好ましく、 G が水素原子であって、 R_1 がアミノ基であって、 m が0であって、 A が(A-16)であって n が1又は2である場合である。

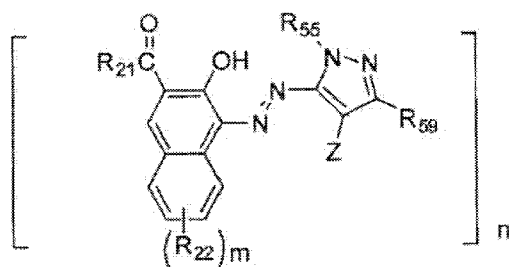
[0074] 本発明の効果の点で、一般式(A2)で表されるアゾ顔料は、下記一般式(A3)で表されるアゾ顔料であることがより好ましい。

一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、 Z あるいは R^{55} とナフタレン環のヒドロキシ基と、アゾ基で交叉水素結合を形成し、顔料構造の平面性を上げ、分子内、分子間相互作用が強くなり、その結果、光堅牢性、熱堅牢性、耐溶剤性等が大幅に向上するため好ましい。

[0075] 以下、一般式(A3)で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物について詳細に説明する。

[0076] 一般式(A3)

[化6]



[0077] 一般式 (A 3) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、及び n は、それぞれ、一般式 (A 2) で定義した R^1 、 R^2 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、及び n と同義である。Z はハメットの σ_p 値が 0.2 以上の電子求引性基を表す。 $n = 2$ の場合は、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 又は Z を介した 2 量体を表す。 $n = 3$ の場合は R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 又は Z を介した 3 量体を表す。 $n = 4$ の場合は R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 又は Z を介した 4 量体を表す。一般式 (A 3) がイオン性親水性基を有することはない。

[0078] Z で表されるハメットの σ_p 値が 0.2 以上の置換基としては前述の一般式 (A 2) の R^{58} の説明で述べた基が挙げられる。

[0079] 一般式 (A 3) で表されるアゾ顔料の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、 n の好ましい置換基、範囲は、一般式 (A 2) の R^1 、 R^2 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、及び n と同じである。

本発明の効果の点で、Z としては、アシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、スルファモイル基が好ましく、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基がより好ましく、シアノ基である場合が特に好ましい。

[0080] 本発明の効果の点で、一般式 (A 3) で表されるアゾ顔料は、 R^{21} が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が 0 又は 1 であって、 m が 1 の場合は、 R^{22} が脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、又は脂肪族オキシ基であって、 R^{55} が、結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5 ～ 6 員ヘテロ環基であって、 R^{59} が水素原子又は脂肪族基であって、Z がアシル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、アルキ

ルスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 n が1又は2である場合が好ましい。

より好ましくは、 R^{21} が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が0であって、 R^{55} が、 $(Y-1) \sim (Y-13)$ のいずれかであって、 R^{59} が水素原子又は脂肪族基であって、 Z がカルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、又はシアノ基であって、 n が1又は2である場合である。

さらに好ましくは、 R^{21} が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が0であって、 R^{55} が、 $(Y-1) \sim (Y-6)$ のいずれかであって、 R^{59} が水素原子又は脂肪族基であって、 Z がカルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、又はシアノ基であって、 n が1又は2である場合である。

特に好ましくは、 R^{21} が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が0であって、 R^{55} が、 $(Y-1)$ 、 $(Y-4)$ 、又は $(Y-6)$ であって、 R^{59} が水素原子であって、 Z がシアノ基であって、 n が1又は2である場合である。

[0081] 本発明の効果の点で、一般式(A2)又は一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、「総炭素数/アゾ基の数」が40以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましい。本発明の効果の点で、一般式(A2)又は一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、「分子量/アゾ基の数」が700以下であることが好ましい。本発明の効果の点で、一般式(A2)又は一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、スルホ基、カルボキシ基等イオン性置換基が置換していない場合が好ましい。

[0082] 上記一般式(A2)で表されるアゾ化合物は、他の態様においては、 A が $(A-1) \sim (A-9)$ 、 $(A-11) \sim (A-13)$ 、 $(A-17)$ 、 $(A-20) \sim (A-23)$ 、 $(A-27)$ 、 $(A-28)$ 、 $(A-30) \sim (A-32)$ であることが好ましく、 $(A-11) \sim (A-13)$ 、 $(A-17)$ 、 $(A-20) \sim (A-23)$ 、 $(A-27)$ 、 $(A-28)$ 、 $(A-30) \sim (A-32)$ であることがより好ましく、 $(A-17)$ 、 $(A-20)$ 、 $(A-22) \sim (A-23)$ 、 $(A-27)$ 、 $(A-28)$ 、 $(A$

－ 3 1)、(A－ 3 2)であることがより好ましく、(A－ 2 0)、(A－ 2 8)、(A－ 3 2)であることが更に好ましく、(A－ 2 0)であることが特に好ましい。また、(A－ 2 0)の R^{56} が R^{59} であることがさらに好ましい。

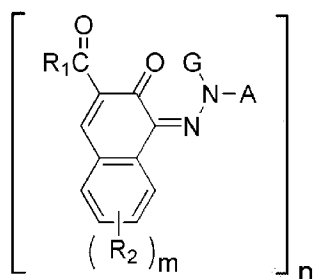
[0083] 本発明は、一般式(A 2)又は一般式(A 3)で表されるアゾ顔料の互変異性体もその範囲に含むものである。一般式(A 2)又は一般式(A 3)は、化学構造上取りうる数種の互変異性体の中から極限構造式の形で示しているが、記載された構造以外の互変異性体であってもよく、複数の互変異性体を含む混合物として用いてもよい。

例えば、一般式(A 2)で表されるアゾ顔料には、下記一般式(A 1')で表されるアゾーヒドラゾンの互変異性体が考えられる。

本発明は、一般式(A 2)で表されるアゾ顔料の互変異性体である以下の一般式(A 1')で表される顔料もその範囲に含むものである。

[0084] 一般式(A 1')

[化7]



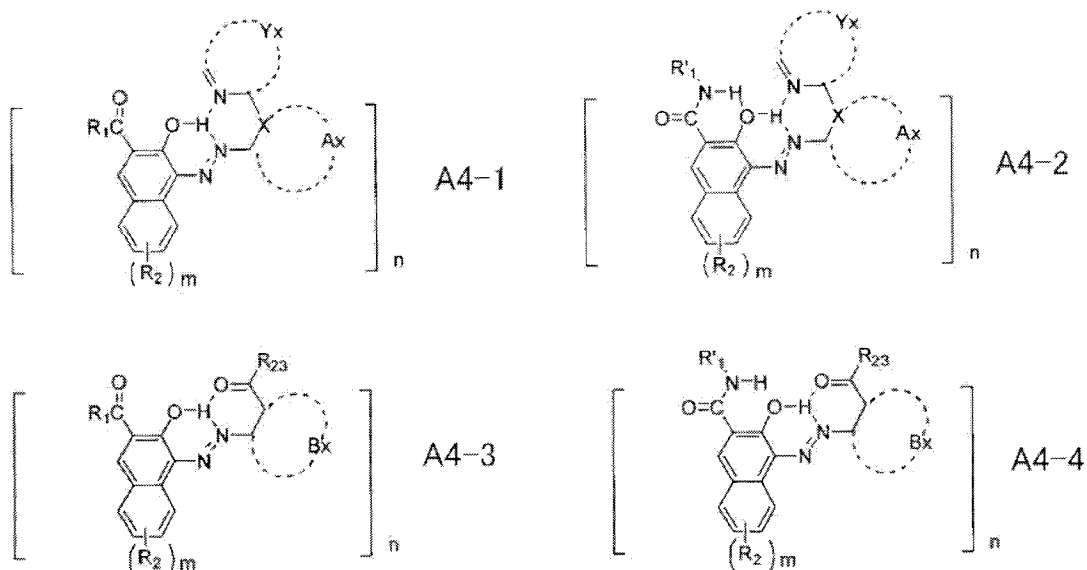
[0085] 一般式(A 1')中、G、 R^1 、 R^2 、m、n、及びAは、それぞれ、一般式(A 2)中のG、 R^1 、 R^2 、m、nと同義である。

[0086] 一般式(A 2)で表されるアゾ顔料のうち、前述したように特に好ましいアゾ顔料の一般式の例としては、下記一般式(A 4－ 1)～(A 4－ 4)で表されるアゾ顔料を挙げることができる。上記一般式(A 2)で表されるアゾ顔料は、下記一般式(A 4－ 1)～(A 4－ 4)で表されるアゾ顔料であることが好ましい。

[0087] 以下、一般式(A 4－ 1)～(A 4－ 4)により表されるアゾ顔料、その

互変異性体、それらの塩又は水和物について詳細に説明する。

[0088] [化8]



[0089] 一般式 (A4-1) ~ (A4-4) 中、 R^1 、 R^2 、 m 、及び n は、それぞれ、一般式 (A2) 中の R^1 、 R^2 、 m 、及び n と同義である。X は炭素原子又は窒素原子を表し、 A_x は、X 及び隣接する炭素原子と共に芳香族 5 ~ 6 員ヘテロ環基を形成し、 B_x は、隣接する炭素原子と共に芳香族 5 ~ 6 員ヘテロ環基を形成し、詳しくは一般式 (A2) の A で定義した (A-1) ~ (A-32) の中で該当するものを表す。 Y_x は窒素原子及び隣接する炭素原子と共にヘテロ環基を形成し、一般式 (A2) の R^{55} で定義したヘテロ環基のうち該当するものを表す。 R^{23} は一般式 (A2) で規定した R^{51} 、 R^{54} 、 R^{57} 、 R^{58} 等の置換基の内、該当する置換基からカルボニル基を除いた基に相当する置換基を表す。 R'^1 は一般式 (A2) で規定した R^1 のアミノ基から $-NH-$ を除いた相当する置換基を表す。

[0090] 上記一般式 (A2)、(A3)、(A4-1) ~ (A4-4) で表されるアゾ顔料において多数の互変異性体が考えられる。

また、本発明において、一般式 (A2) で表されるアゾ顔料は、分子内水素結合又は分子内交叉水素結合を形成する置換基を有することが好ましい。少なくとも 1 個以上の分子内水素結合を形成する置換基を有することがより

好ましく、少なくとも 1 個以上の分子内交叉水素結合を形成する置換基を有することが特に好ましい。

[0091] この構造が好ましい要因としては、一般式 (A 4-1) ~ (A 4-4) で示すようにアゾ顔料構造に含有するヘテロ環基を構成する窒素原子、ナフタレン置換基のヒドロキシ基の水素原子及び酸素原子、及びアゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子、あるいはアゾ顔料構造に含有するアゾ成分に置換するカルボニル基、ナフタレン置換基のヒドロキシ基の水素原子及び酸素原子、及びアゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子が分子内の交叉水素結合を容易に形成し易いことが挙げられる。

その結果、分子の平面性が高まり、更に分子内・分子間相互作用が向上し、一般式 (A 4-1) ~ 一般式 (A 4-4) で表されるアゾ顔料の結晶性が高くなり（高次構造を形成し易くなり）、顔料としての要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、更に好ましい例となる。

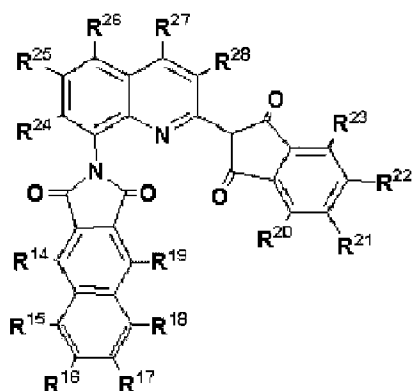
この観点からも、一般式 (A 2) で表されるアゾ顔料は、一般式 (A 3)、(A 4-1) ~ (A 4-4) で表される顔料であることが好ましく、一般式 (A 3)、(A 4-1) 又は (A 4-2) で表される顔料がより好ましく、一般式 (A 3) で表されるアゾ顔料が特に好ましい。

[0092] 本発明に用いられるアゾ顔料の具体例としては、例えば特開 2011-162760 号公報の段落 0094 ~ 0116 に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0093] また、本発明における顔料としては、下記一般式 (1 A)、一般式 (1 B)、および一般式 (1 C) で表されるキノフタロン化合物（以下、「特定キノフタロン化合物」と称することがある）から選ばれる 1 種以上の顔料を用いることも可能である。キノフタロン化合物を用いることで、高明度かつ高コントラスト比であって、着色力が優れ、カラーフィルタ用着色組成物の低粘化に優れた効果を有するものとなる。

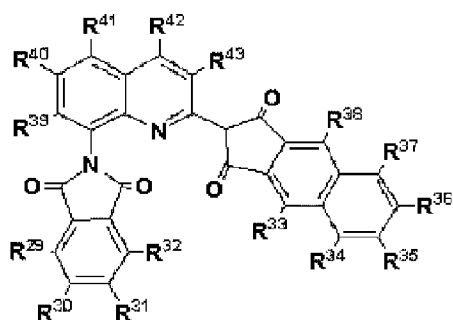
[0094] 一般式 (1 A)

[化9]



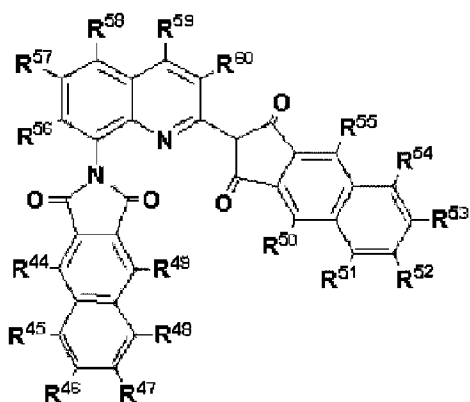
一般式 (1 B)

[化10]



一般式 (1 C)

[化11]



一般式 (1 A) ~ (1 C) 中、R¹⁴ ~ R²⁸、R²⁹ ~ R⁴³、R⁴⁴ ~ R⁶⁰は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリー

ル基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ； $-\text{COOH}$ ；およびこれら酸性基の1価～3価の金属塩；アルキルアンモニウム塩、置換基を有してもよいフタルイミドメチル基、または置換基を有してもよいスルファモイル基を示す。

[0095] ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0096] また、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、ステアシル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖又は分岐アルキル基の他、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2-ジブロモエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2-エトキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-ニトロプロピル基、ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-*tert*-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-ニトロベンジル基、2, 4-ジクロロベンジル基等の置換基を有するアルキル基が挙げられる。

[0097] また、置換基を有してもよいアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2, 3-ジメチル-3-ペントキシ、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、ステアシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等の直鎖又は分岐アルコキシ基の他、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシ基、2, 2-ジトリフルオロメチルプロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-ブトキシエトキシ基、2-ニトロプロポキシ基、ベンジルオキシ基等の置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。

[0098] また、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等のアリール基の他、*p*-メチルフェニル基、*p*-ブロモフェニル基、*p*-ニトロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、2, 4-

ジクロロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、2-アミノフェニル基、2-メチル-4-クロロフェニル基、4-ヒドロキシ-1-ナフチル基、6-メチル-2-ナフチル基、4, 5, 8-トリクロロ-2-ナフチル基、アントラキノニル基、2-アミノアントラキノニル基等の置換基を有するアリール基が挙げられる。

[0099] また、酸性基としては、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ が挙げられ、これら酸性基の1価～3価の金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、鉄塩、アルミニウム塩等が挙げられる。また、酸性基のアルキルアンモニウム塩としては、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン等の長鎖モノアルキルアミンのアンモニウム塩、パルミチルトリメチルアンモニウム、ジラウリルジメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム塩等の4級アルキルアンモニウム塩が挙げられる。

[0100] 置換基を有してもよいフタルイミドメチル基 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}-\text{CH}_2-$)、および、置換基を有してもよいスルファモイル基 (H_2NSO_2-) における「置換基」としては、上記のハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基等が挙げられる。

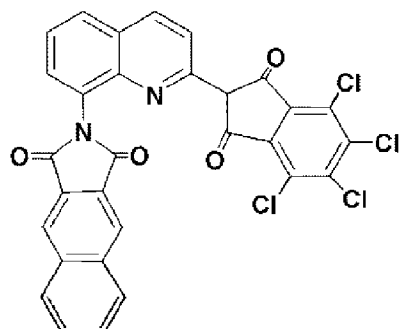
[0101] さらに、キノフタロン化合物は、一般式 (1A) ～ (1C) の $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44} \sim \text{R}^{60}$ が、水素原子またはハロゲン原子であることが、分散体の低粘度化の観点から、より好ましい。

[0102] キノフタロン化合物の具体例として、下記に示すキノフタロン化合物 (a) ～ (r) 等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

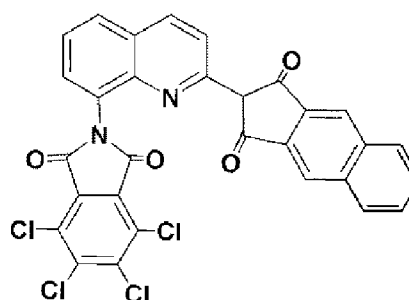
[0103]

[化12]

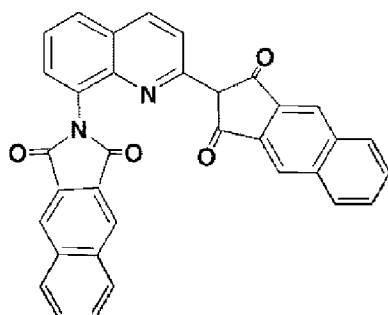
キノフタロン 化合物 (a)



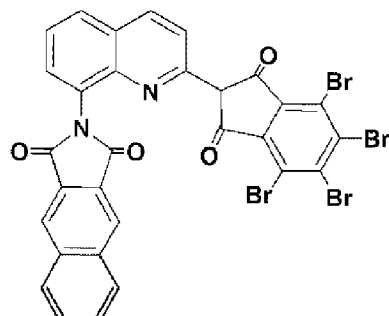
キノフタロン 化合物 (b)



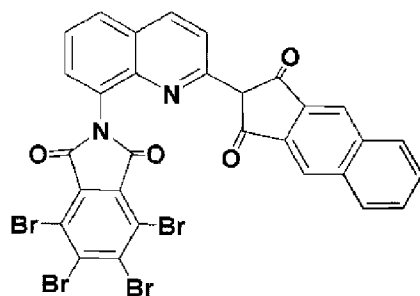
キノフタロン 化合物 (c)



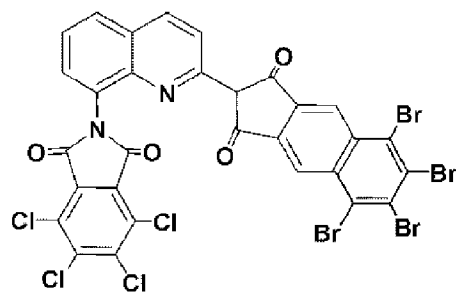
キノフタロン 化合物 (d)



キノフタロン 化合物 (e)



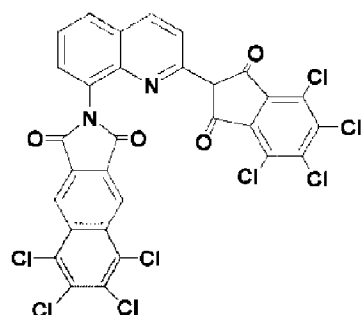
キノフタロン 化合物 (f)



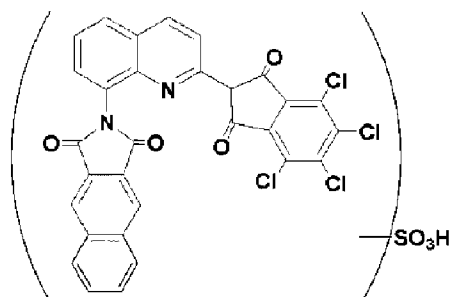
[0104]

[化13]

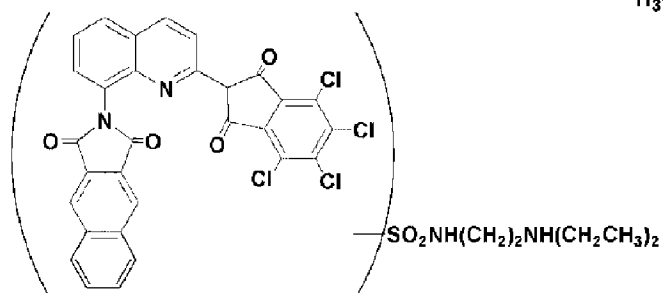
キノフタロン 化合物 (g)



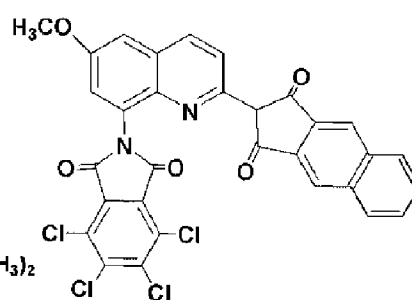
キノフタロン 化合物 (h)



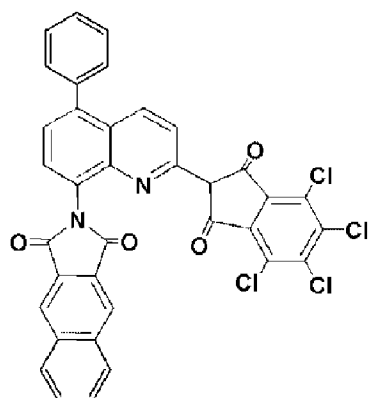
キノフタロン 化合物 (i)



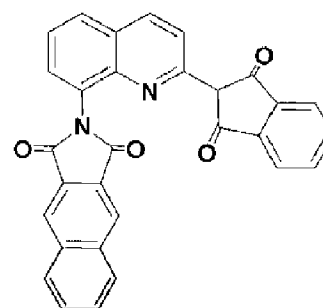
キノフタロン 化合物 (j)



キノフタロン 化合物 (k)



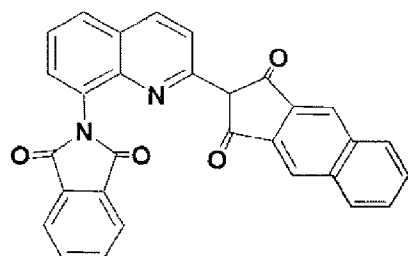
キノフタロン 化合物 (l)



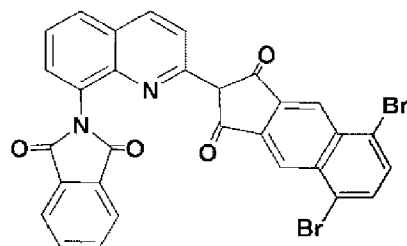
[0105]

[化14]

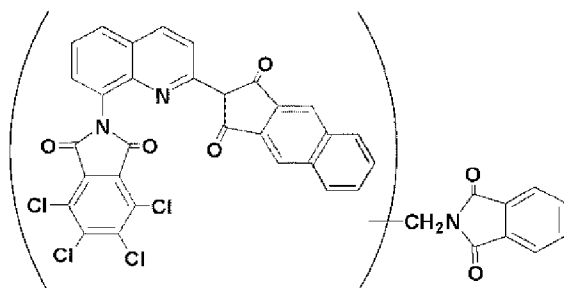
キノフタロン 化合物 (m)



キノフタロン 化合物 (n)



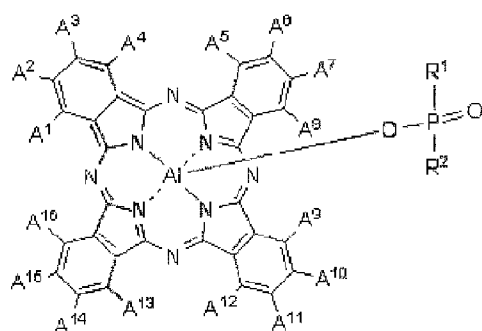
キノフタロン 化合物 (o)



[0106] また、本発明における顔料としては、下記一般式（１）で表されるフタロシアニン色素（以下、「特定フタロシアニン色素」と称することがある）を用いることも可能である。

一般式（１）

[化15]



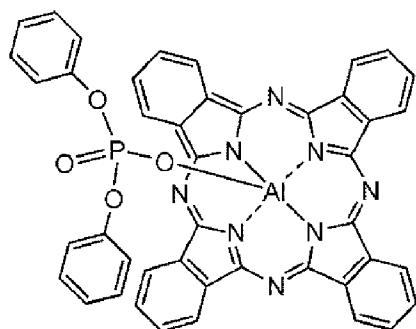
一般式（１）中、 $A^1 \sim A^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原

子、ニトロ基、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、または $-OR^3$ を表し、 R^1 と R^2 とが互いに結合して環を形成しても良い。 R^3 は、置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基である。

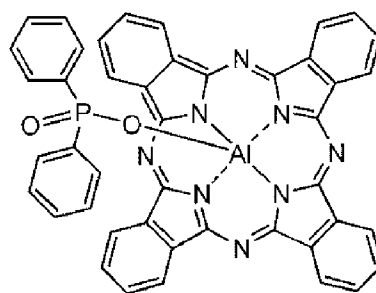
[0107] 本発明に使用できる特定フタロシアニン色素の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0108]

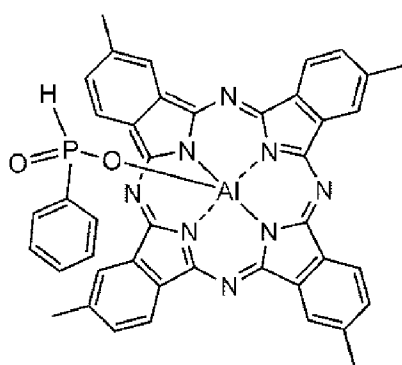
[化16]



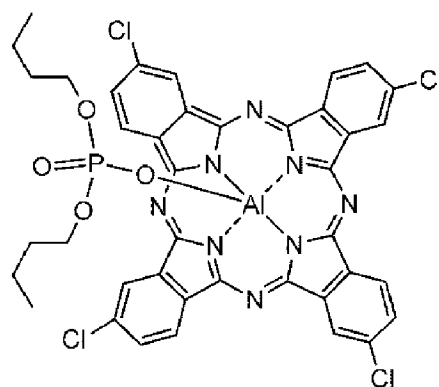
式(1-1)



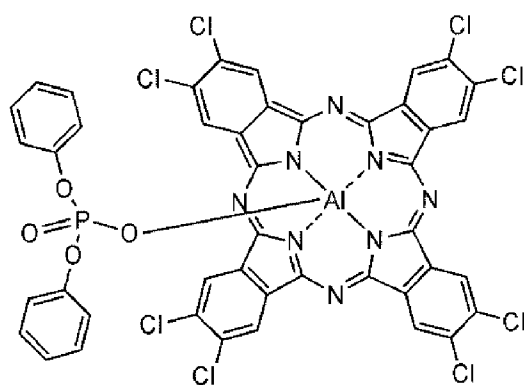
式(1-2)



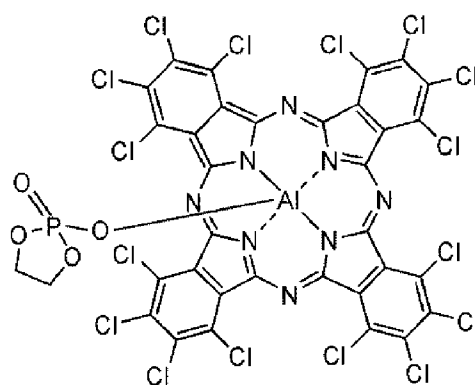
式(1-3)



式(1-4)



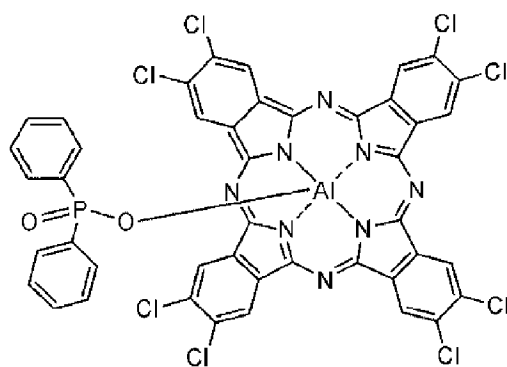
式(1-5)



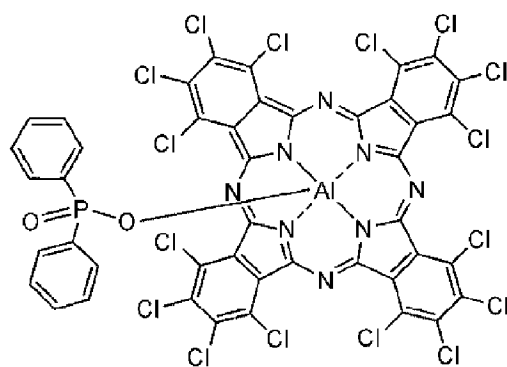
式(1-6)

[0109]

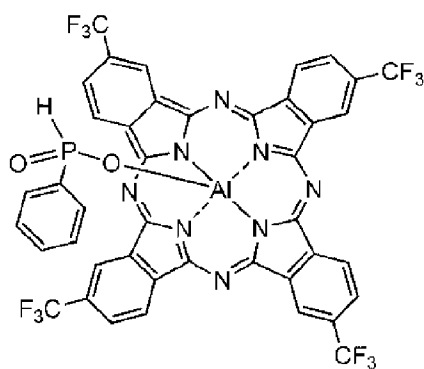
[化17]



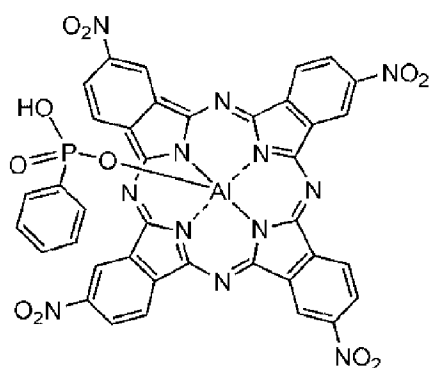
式 (1-7)



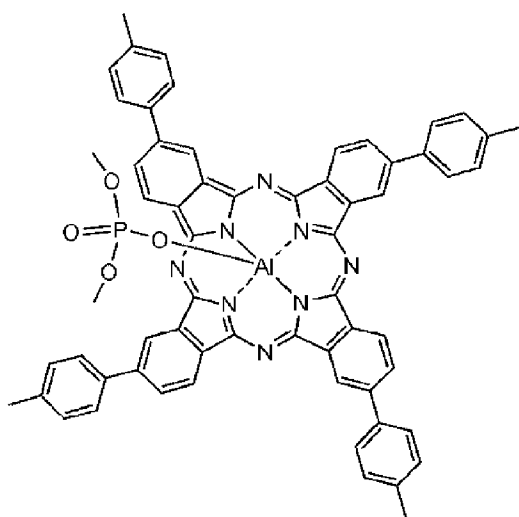
式 (1-8)



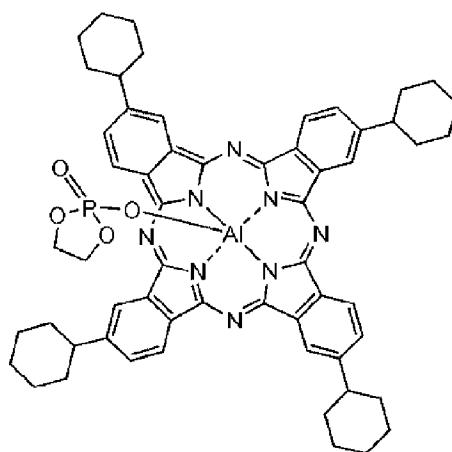
式 (1-9)



式 (1-10)



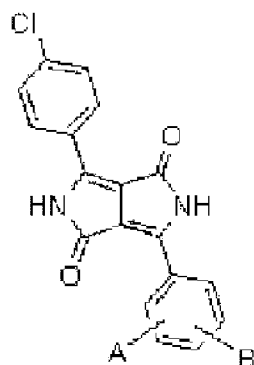
式 (1-11)



式 (1-12)

[0110] 本発明における顔料としては、下記式(2)で表されるジケトピロロピロール系顔料を用いることも可能である。

[化18]



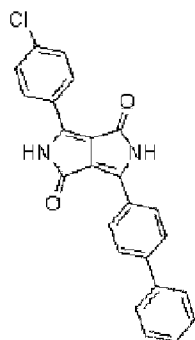
式(2)

(式(2)中、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、 $-CF_3$ 、 $-OR^1$ 、 $-SR^2$ 、 $-N(R^3)R^4$ 、 $-COOR^5$ 、 $-CONH_2$ 、 $-CONHR^6$ 、 $-CON(R^7)R^8$ 、 $-SO_2NH_2$ 、 $-SO_2NHR^9$ 、または、 $-SO_2N(R^{10})R^{11}$ であり、 $R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、または、置換基を有してもよいアラルキル基である。ただし、AおよびBが同時に水素原子になることはない。)

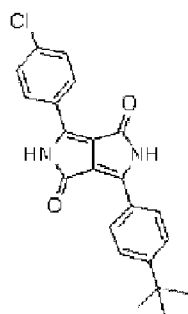
[0111] 本発明における顔料に用いられる式(2)で表される特定ヘテロジケトピロロピロール顔料の中でも、式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)、式(2-4)が明度、コントラスト、および結晶析出抑制効果の点から好ましい。また、式(2-3)、式(2-4)の $R^6 \sim R^8$ は、炭素数4以上のアルキル基、または置換基を有しても良いフェニル基が、コントラストおよび結晶析出抑制効果の点から好ましい。これらが高コントラスト化、および結晶析出抑制に効果を発揮する理由は、炭素数4以上のアルキル基を有するカルボアミド基、フェニル基、*t*-ブチル基等のかさ高い置換基による立体障害効果によって、顔料の凝集が抑制されるためと考えられる。また、カルボアミド基、フェニル基、*t*-ブチル基を有する特定ヘテロジケトピロロピロール顔料は、色特性も優れているため、臭素化ジケトピロロピロール顔料の

優れた明度を損なうことがない。

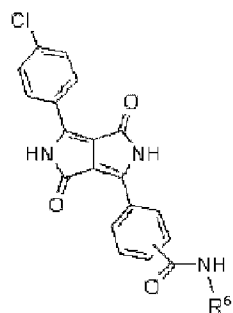
[0112] [化19]



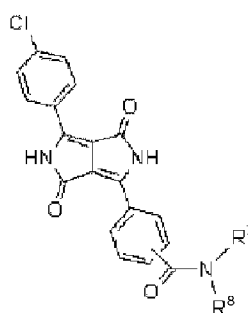
式(2-1)



式(2-2)



式(2-3)



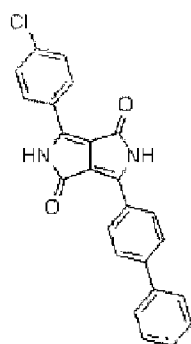
式(2-4)

(式(2-3)および式(2-4)中、 $R^6 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基、または置換基を有してもよいフェニル基である。)

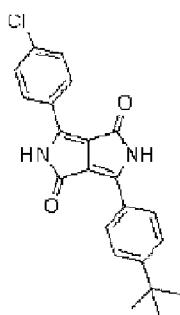
[0113] 本発明に用いることができる式(2)の特定ヘテロジケトピロロピロール顔料の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0114]

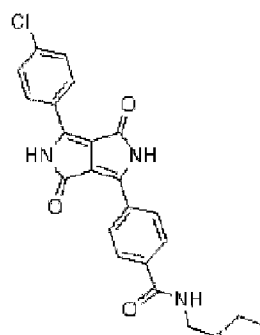
[化20]



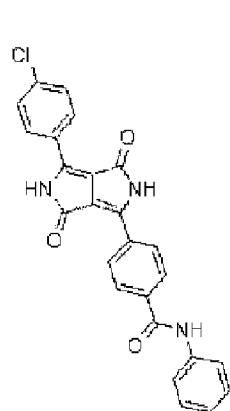
式(2-1)



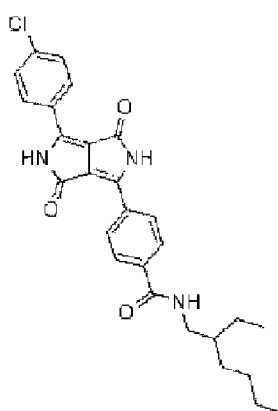
式(2-2)



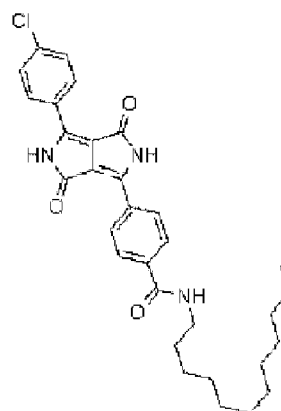
式(2-3a)



式(2-3b)



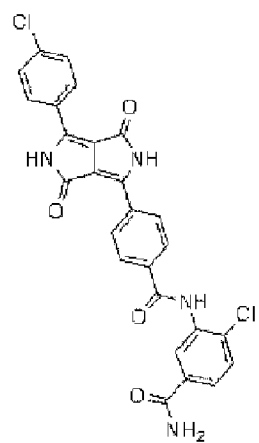
式(2-3c)



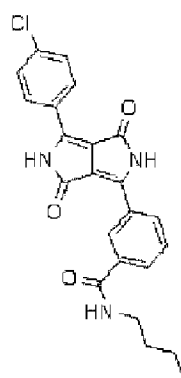
式(2-3d)

[0115]

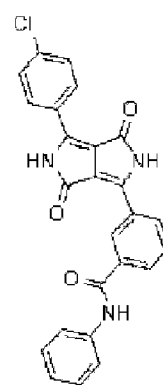
[化21]



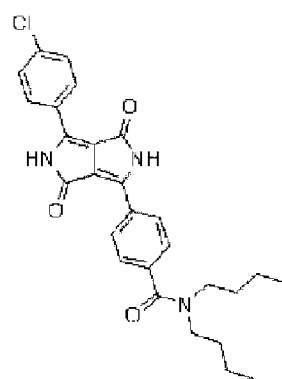
式(2-3e)



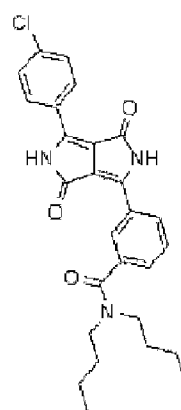
式(2-3f)



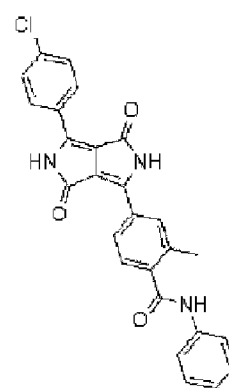
式(2-3g)



式(2-4a)



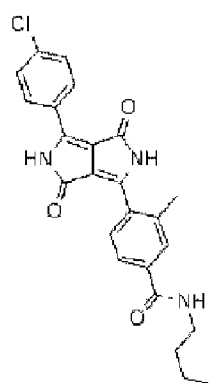
式(2-4b)



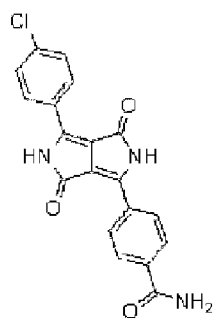
式(2-5)

[0116]

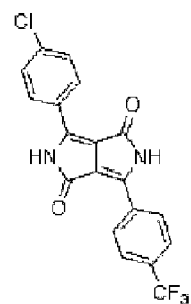
[化22]



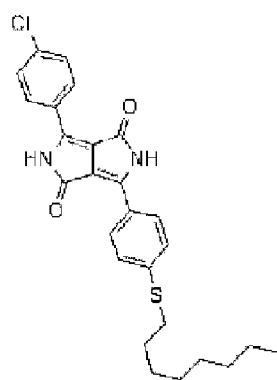
式(2-6)



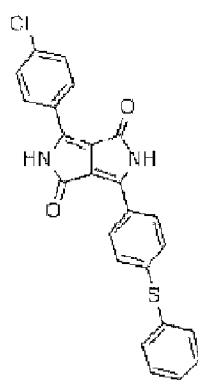
式(2-7)



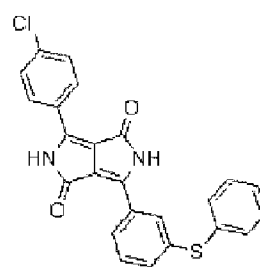
式(2-8)



式(2-9a)



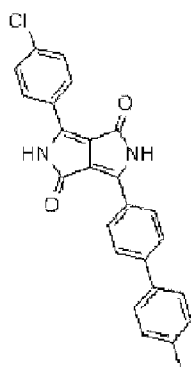
式(2-9b)



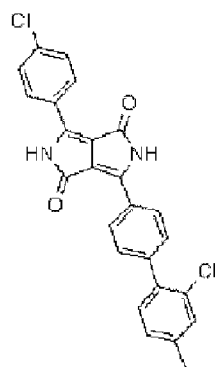
式(2-9c)

[0117]

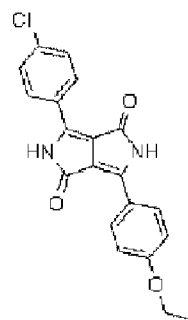
[化23]



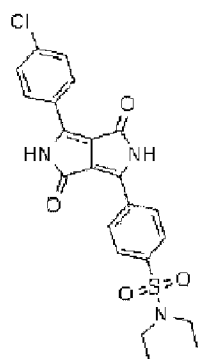
式(2-10)



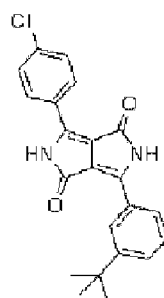
式(2-11)



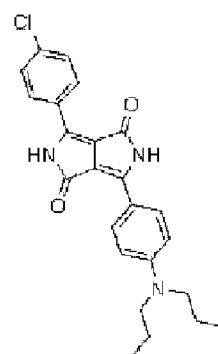
式(2-12)



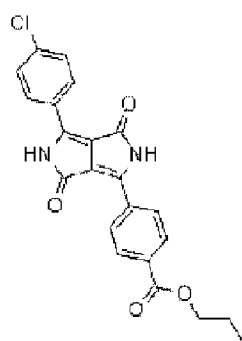
式(2-13)



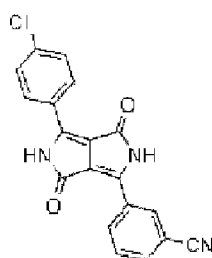
式(2-14)



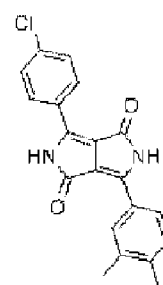
式(2-15)



式(2-16)



式(2-17)



式(2-18)

[0118] 顔料の一次粒子サイズは、カラーフィルタ用として用いる場合には、色ムラやコントラストの観点から、100 nm以下であることが好ましく、また、分散安定性の観点から5 nm以上であることが好ましい。顔料の一次粒子サイズとしてより好ましくは、5～75 nmであり、さらに好ましくは5～55 nmであり、特に好ましくは5～35 nmである。本発明に係る特定分

散樹脂は、5～35 nmの範囲の一次粒子サイズを有する顔料との組み合わせにおいて、特に良好な効果を発揮することができる。

顔料の一次粒子サイズは、電子顕微鏡等の公知の方法で測定することができる。

[0119] 顔料としては、アントラキノン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、フタロシアニン系顔料、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、アゾメチン系顔料、およびジオキサジン系顔料から選ばれる顔料であることが好ましい。特に、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド177（アントラキノン系顔料）、C. I. ピグメントレッド254（ジケトピロロピロール顔料）、C. I. ピグメントグリーン7、36、58、C. I. ピグメントブルー15：6（フタロシアニン系顔料）、C. I. ピグメントイエロー138（キノフタロン系顔料）、C. I. ピグメントイエロー139、185（イソインドリン系顔料）、C. I. ピグメントイエロー150（アゾメチン系顔料）、C. I. ピグメントバイオレット23（ジオキサジン系顔料）が最も好ましい。

また、本発明の組成物は、（A）顔料以外の公知の染料を含んでもよい。例えば特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等に記載されている色素を使用できる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、ピロメテン系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、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、ピロロピラゾールアゾメチン系等の染料を使用できる。

また、染料としては色素多量体を用いてもよい。色素多量体としては、特開2011-213925号公報、特開2013-041097号公報に記載

載されている化合物が挙げられる。

[0120] 本発明の組成物における顔料の含有量は、着色感光性樹脂組成物に含有される溶剤を除いた全成分（固形分）に対して、10質量%～70質量%が好ましく、より好ましくは20質量%～60質量%であり、さらに好ましくは30質量%～60質量%である。

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

[0121] <<（B）塩基性色素誘導体>>

本発明の組成物は、（B）塩基性色素誘導体を有する。塩基性色素誘導体としては、顔料の一部分を、塩基性基で置換した構造を有する化合物である。

[0122] 塩基性色素誘導体を構成するための顔料としては、キノリン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料等が挙げられる。

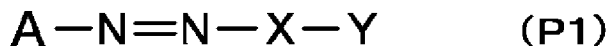
塩基性色素誘導体としては、キノリン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリン系の塩基性色素誘導体が好ましく、ベンズイミダゾロン系の塩基性色素誘導体がさらに好ましい。

[0123] 具体的には、特開昭60-88185号公報に記載の化合物、特開2000-239554号公報に記載の化合物、および特開2009-86375号公報に記載の分子内に顔料母核構造とアミノ基とを有する化合物等が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。

塩基性色素誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましい。

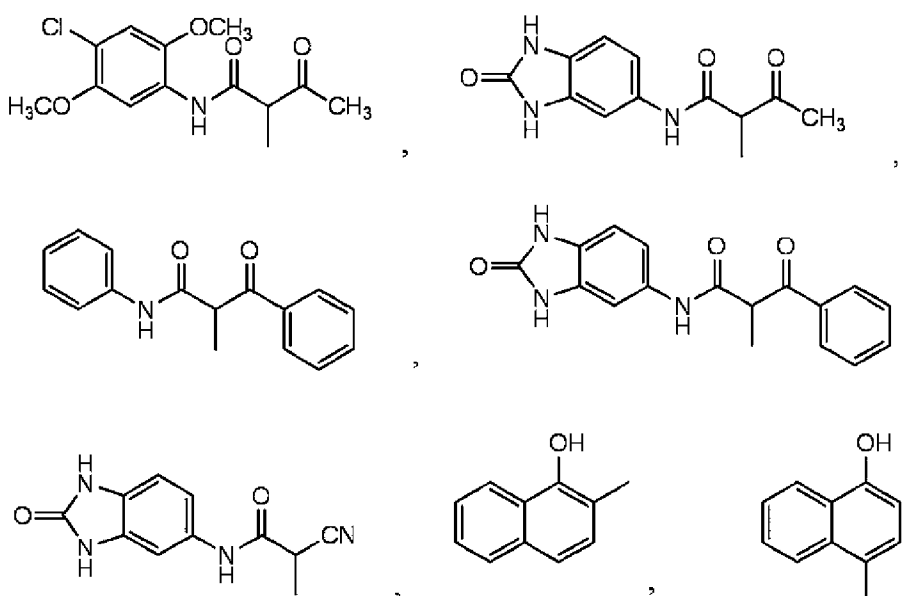
中でも、塩基性色素誘導体としては、下記一般式（P1）または一般式（I）で表される色素誘導体であることが好ましい。

[0124] [化24]

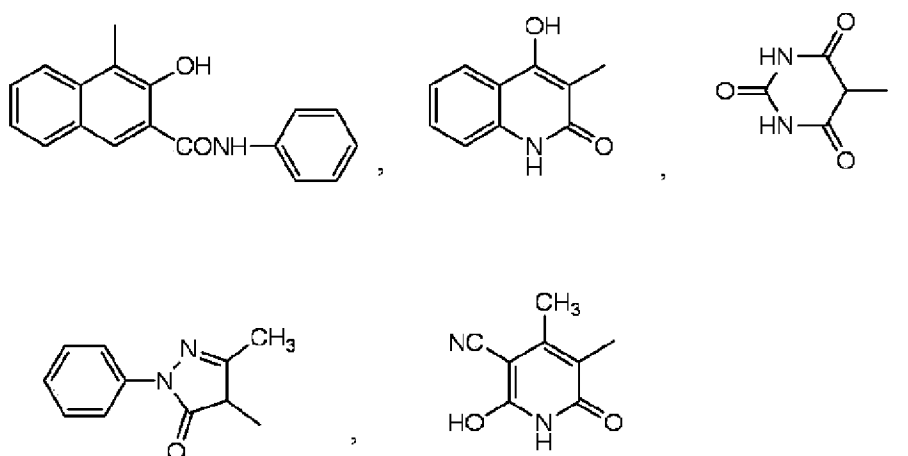


一般式（P1）中、Aは、X-Yとともにアゾ顔料を形成しうる成分を表す。上記Aは、ジアゾニウム化合物とカップリングしてアゾ顔料を形成しうる化合物であれば、任意に選択することができる。以下に、上記Aの具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

[0125] [化25]



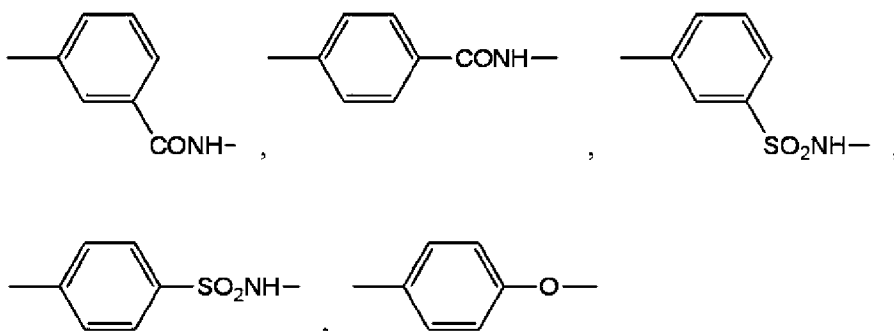
[0126] [化26]



[0127] 上記一般式（P1）中、Xは、単結合（Yが-N=N-に直結していることを意味する。）、又は下記構造式で表される二価の連結基から選択される

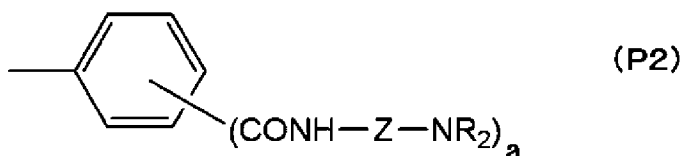
基を表す。

[0128] [化27]



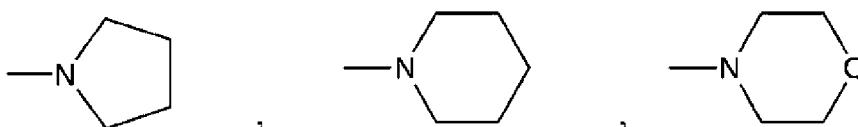
上記一般式 (P 1) 中、Y は、下記一般式 (P 2) で表される基を表す。

[0129] [化28]



[0130] 一般式 (P 2) 中、Z は、低級アルキレン基を表す。Z は、 $-(CH_2)_b$ と表されるが、上記 b は 1 ～ 5 の整数を表し、好ましくは 2 又は 3 を表す。一般式 (P 2) 中、 $-NR_2$ は、低級アルキルアミノ基、又は窒素原子を含む 5 乃至 6 員飽和ヘテロ環を表す。上記 $-NR_2$ は、低級アルキルアミノ基を表す場合、 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ と表され、n は 1 ～ 4 の整数を表し、好ましくは 1 又は 2 を表す。一方、上記 $-NR_2$ は、窒素原子を含む 5 乃至 6 員飽和ヘテロ環を表す場合、下記構造式で表されるヘテロ環が好ましい。

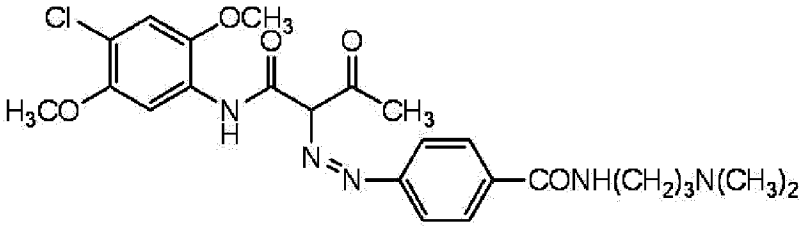
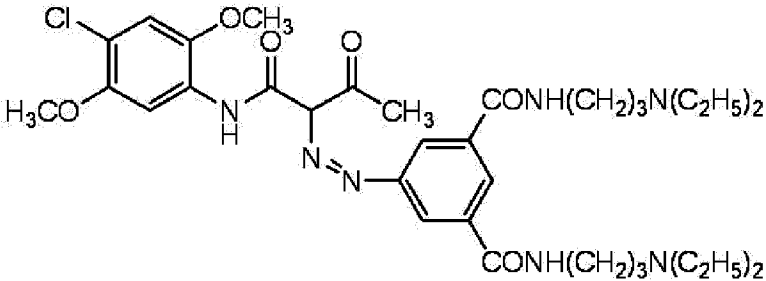
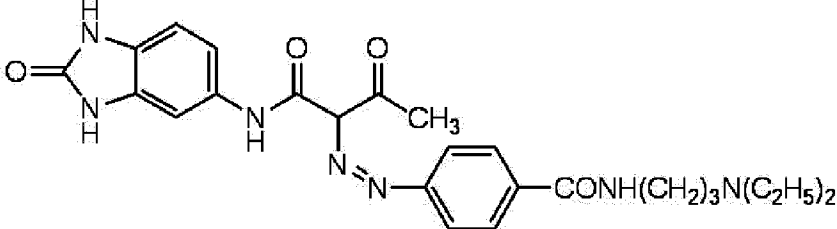
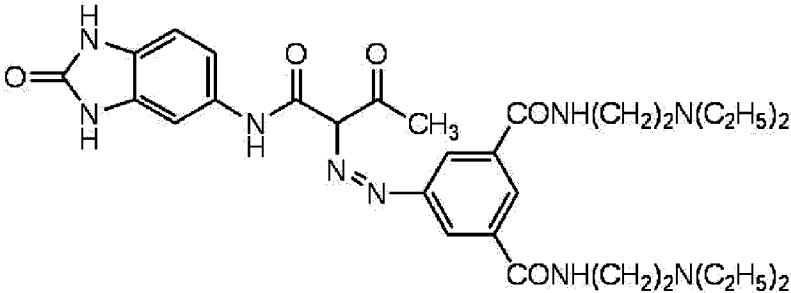
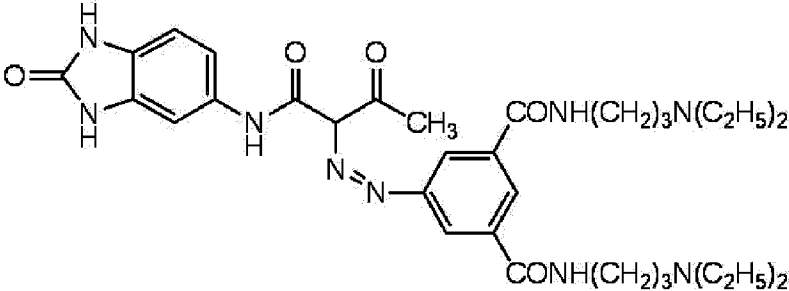
[0131] [化29]



[0132] 上記一般式 (P 2) における、Z 及び $-NR_2$ は、それぞれ、低級アルキル基、アルコキシ基を置換基として有していてもよい。上記一般式 (P 2) 中、a は、1 又は 2 を表し、好ましくは 2 を表す。

[0133] 以下に、上記一般式 (P 1) で表される化合物の具体例 (具体例 1 ～ 22) を示すが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

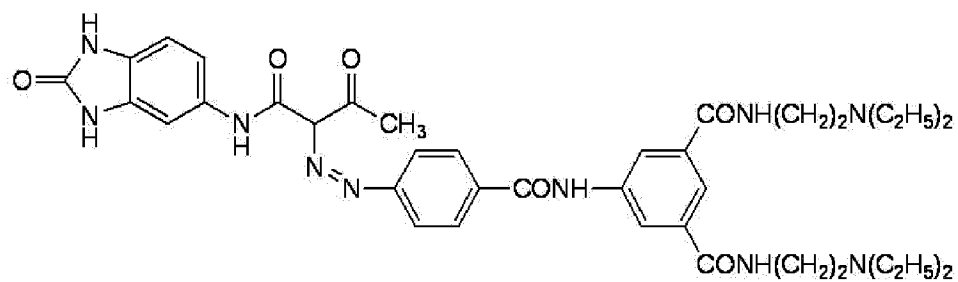
[0134] [化30]

1. 
2. 
3. 
4. 
5. 

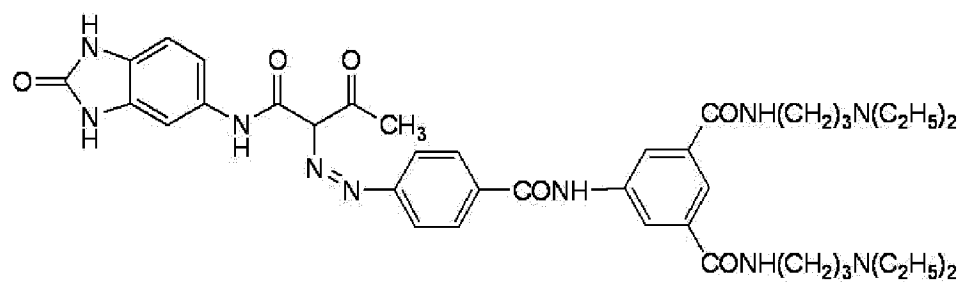
[0135]

[化31]

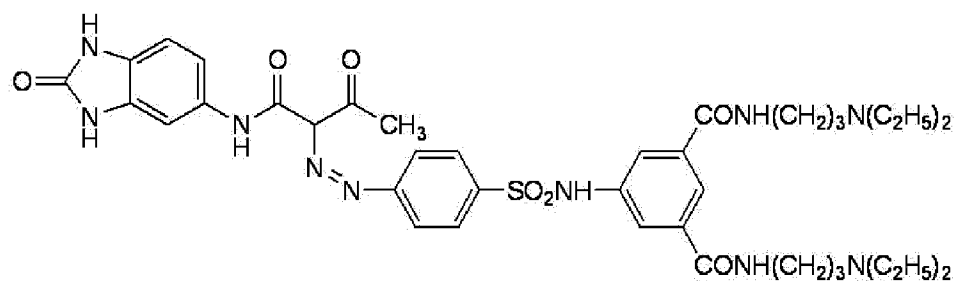
6.



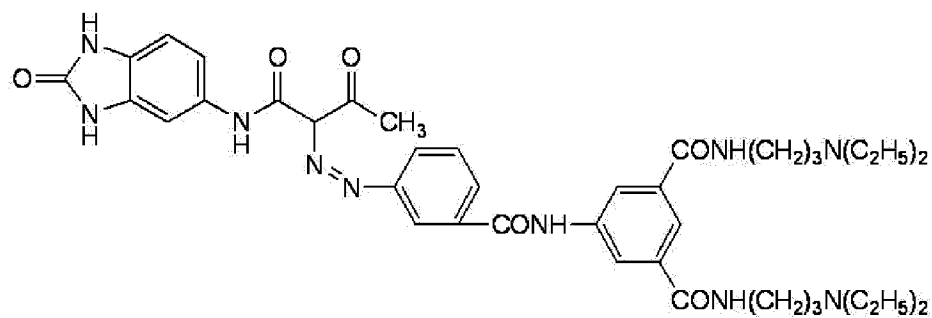
7.



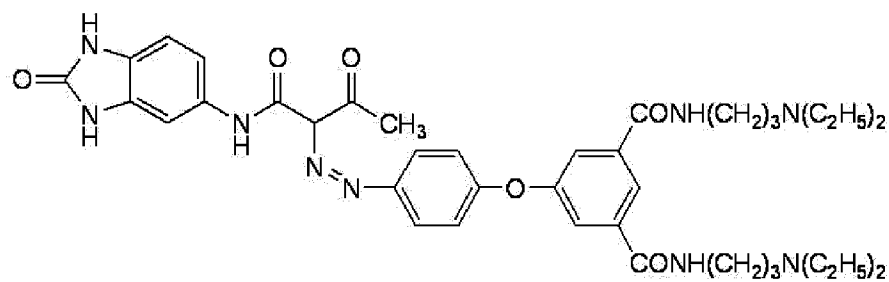
8.



9.



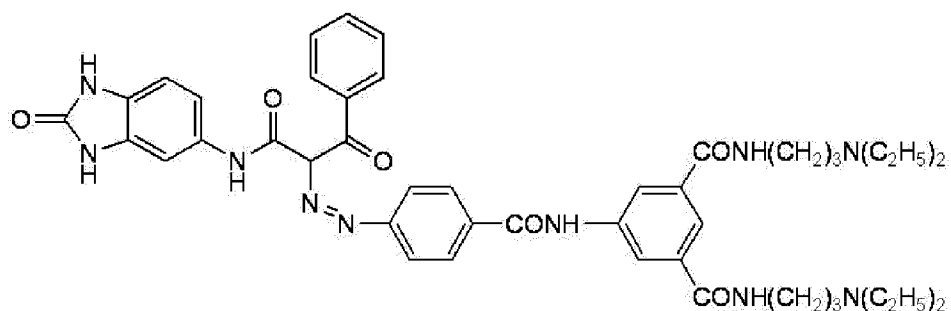
10.



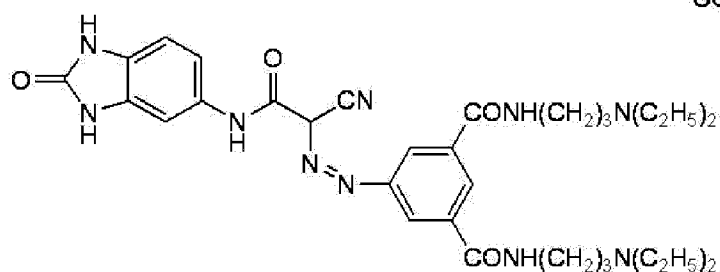
[0136]

[化32]

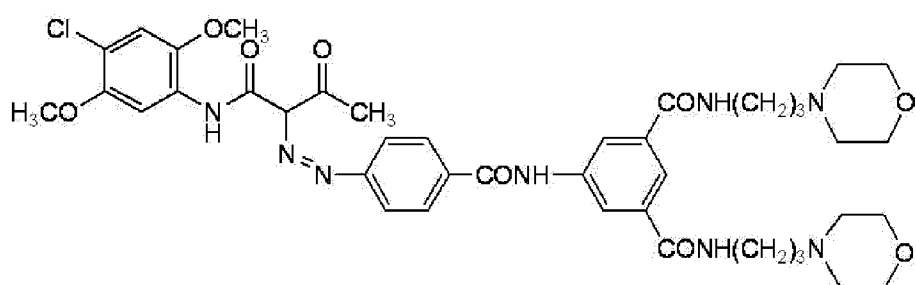
11.



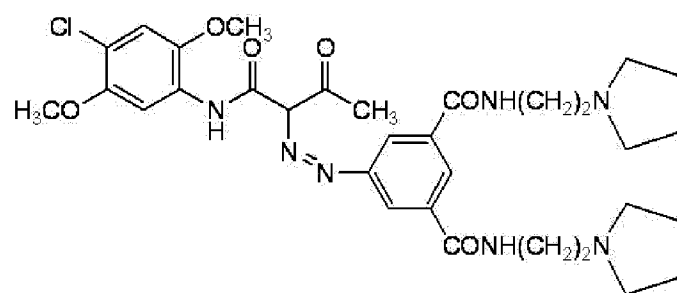
12.



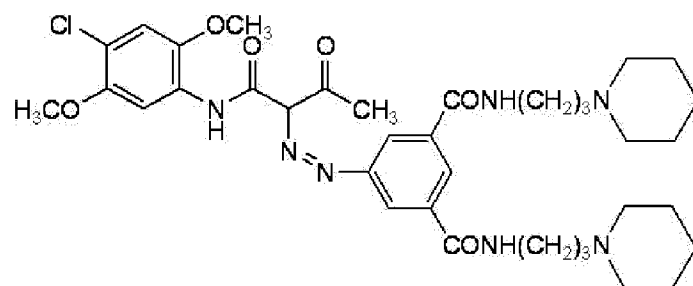
13.



14.



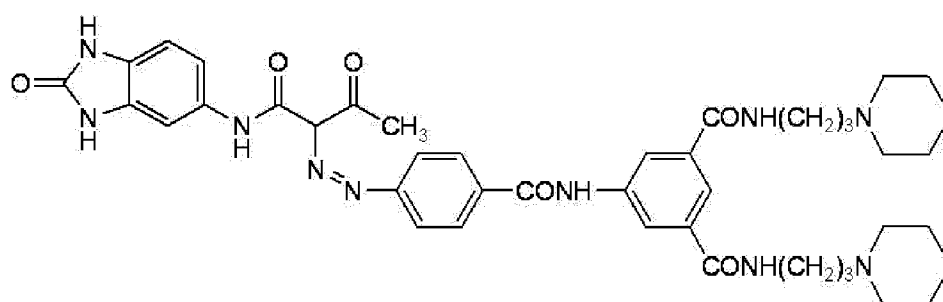
15.



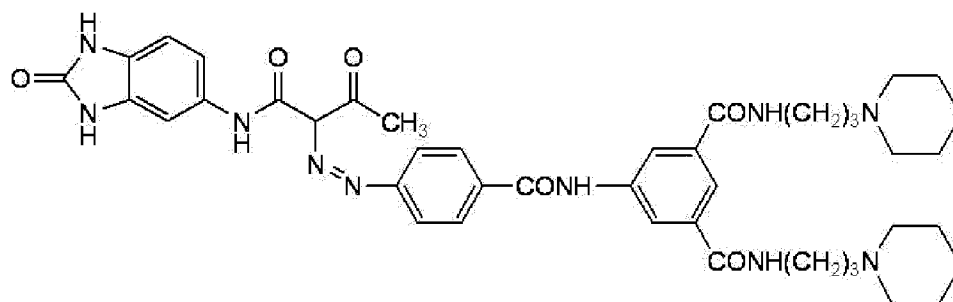
[0137]

[化33]

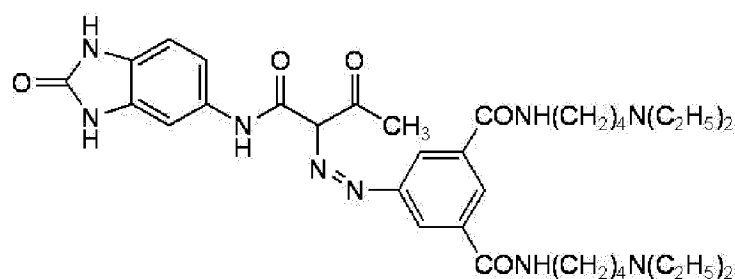
16.



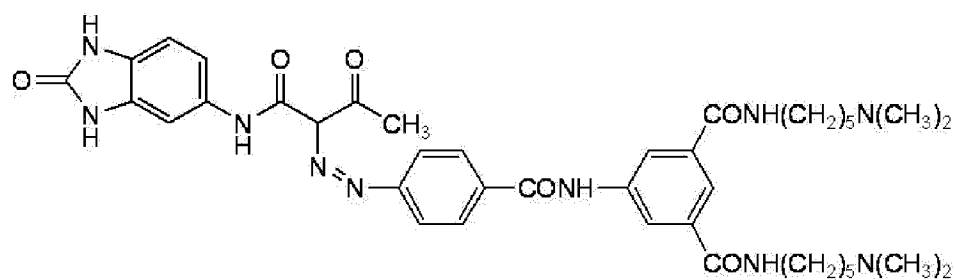
17.



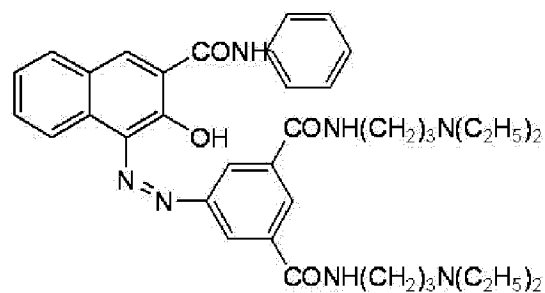
18.



19.



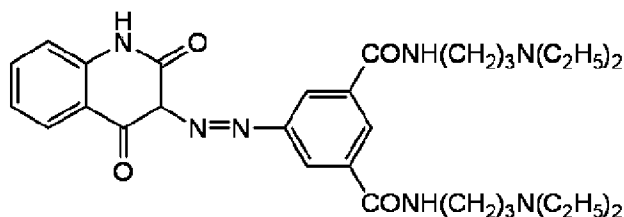
20.



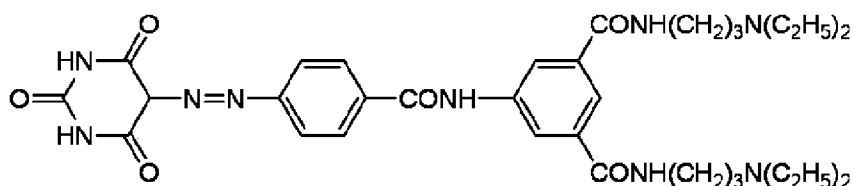
[0138]

[化34]

21.

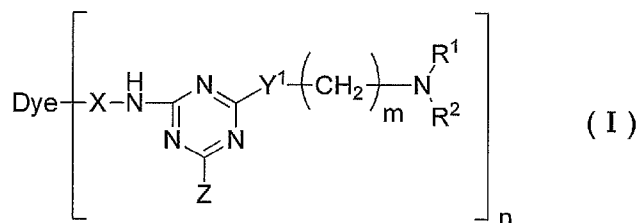


22.



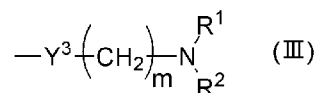
[0139] 一般式 (I)

[化35]



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

[化36]



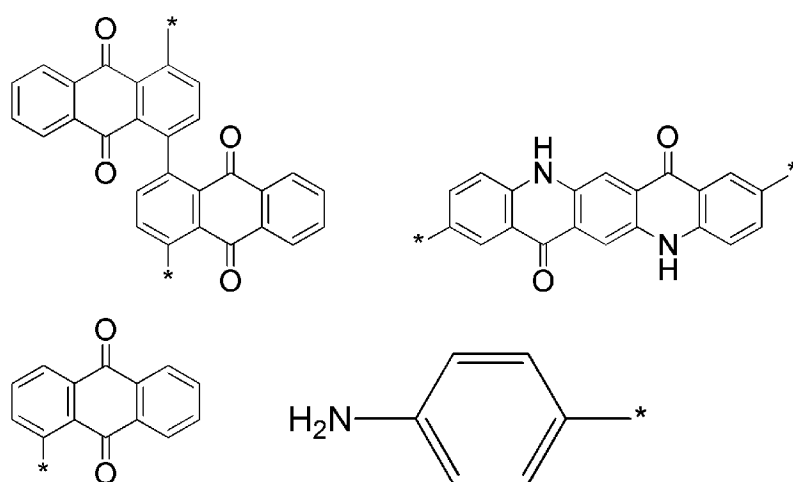
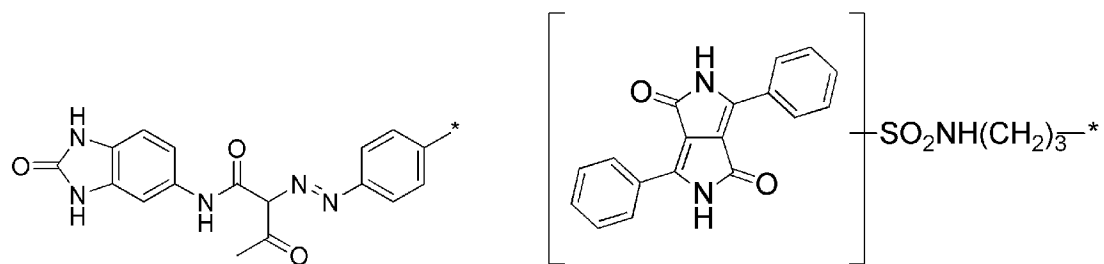
一般式 (I I I) 中、 Y^3 は $-NH-$ または $-O-$ を表す。 R^1 および R^2 はそれぞれ、置換基を有していても良いアルキル基を表し、 R^1 と R^2 が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。 m は 1 ～ 6 の整数を表す。

[0140] Dye は n 個の有機色素残基を表す。有機色素残基としては、上記の如く顔料における発色原子団、その類似構造、或いは部分構造が挙げられ、具体的には、アゾ基を有する骨格、ウレア構造を有する骨格、アミド構造を有する骨格、環状アミド構造を有する骨格、ヘテロ原子含有 5 員環を有する芳香族環、及び、ヘテロ原子含有 6 員環を有する芳香族環から選択される 1 種以上の部分構造を含む構造が挙げられ、 Dye はこれらの有機色素残基を含む置換基である。

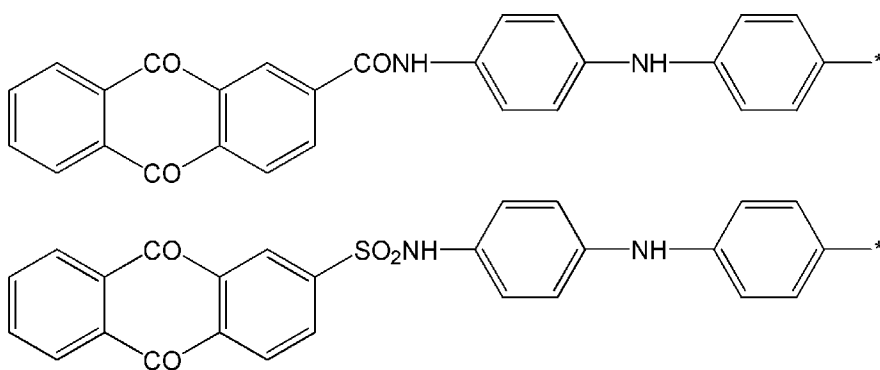
Dye としては、好ましくは顔料母核構造、又は顔料母核構造と芳香環、或いは含窒素芳香環、或いは含酸素芳香環、或いは含硫黄芳香環を有し、アミノ基は顔料母核構造、芳香環、含窒素芳香環、含酸素芳香環、含硫黄芳香環のいずれかに直接或いは連結基により結合されている。具体的には、キノリン系残基、ベンズイミダゾロン系残基、イソインドリン系残基、ジケトピロロピロール系残基、アゾ系残基、フタロシアニン系残基、アントラキノ系残基、キナクリドン系残基、ジオキサジン系残基、ペリノン系残基、ペリレン系残基、チオインジゴ系残基、イソインドリノン系残基、キノフタロン系残基、スレン系残基、金属錯体系残基等が挙げられる。

[0141] Dye が表す有機色素残基としては、具体的には、銅フタロシアニン残基、以下の有機色素残基などが挙げられる。式中、* は一般式 (I) 中の X との結合部位を表す。

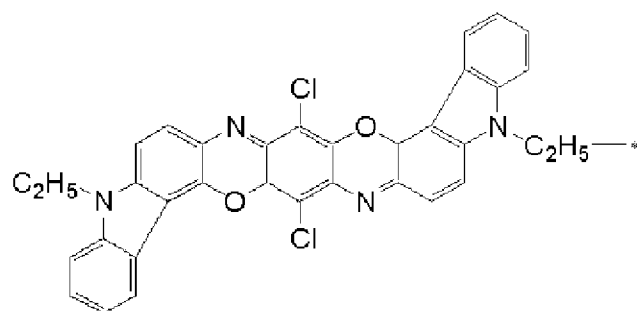
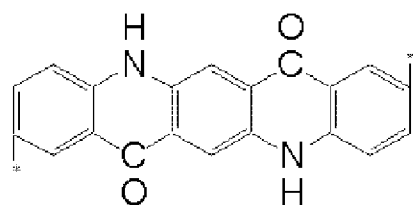
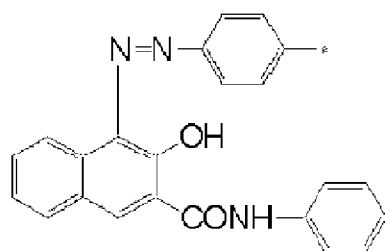
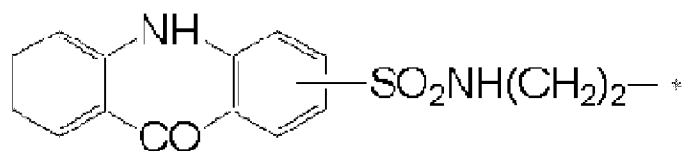
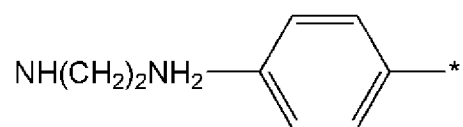
[化37]



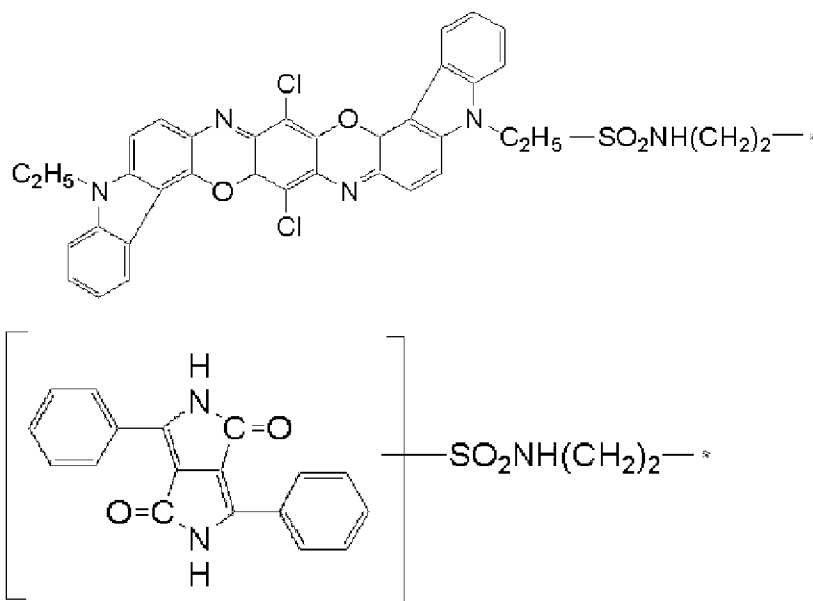
[0142] [化38]



[化39]



[化40]



[0143] これらの中でも、ベンズイミダゾロン骨格を有するモノアゾ色素が好ましい。

[0144] Xは、単結合、 $-\text{CONH}-\text{Y}^2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ または $-\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{NH}-\text{Y}^2-$ を表し、単結合が好ましい。

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

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

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

[0145] Y^1 は $-\text{NH}-$ または $-\text{O}-$ を表し、 $-\text{NH}-$ が好ましい。

[0146] R^1 および R^2 はそれぞれ、置換基を有していても良いアルキル基を表し、 R^1 と R^2 が互いに結合して窒素原子を含むヘテロ環を形成してもよい。

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

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

[0147] mは1～6の整数を表し、1～4が好ましく、1～3がより好ましい。

nは1～4の整数を表し、1～3が好ましく、1または2がより好ましい。

[0148] Zは、nが1を表す場合は水酸基、アルコキシ基、上記一般式(III)で表される基、または $-NH-X-Dye$ (Xは一般式(I)中のXと同義である)を表し、nが2～4の整数を表す場合はそれぞれ水酸基、アルコキシ基、または上記一般式(III)で表される基を表す。

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

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

[0149] 一般式(III)中、 Y^3 は $-NH-$ または $-O-$ を表し、 $-NH-$ が好ましい。 Y^3 は一般式(I)における Y^1 と同一の基を表すことが好ましい。

[0150] 一般式(III)における R^1 および R^2 はそれぞれ、置換基を有していても良いアルキル基を表し、一般式(I)における R^1 および R^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式(III)における R^1 および R^2 は、同一の置換基を有していてもよいアルキル基を表すことが好ましい。また、

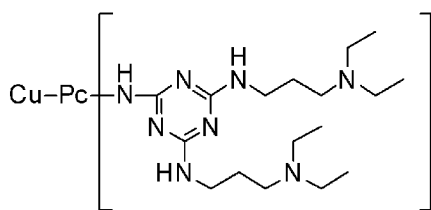
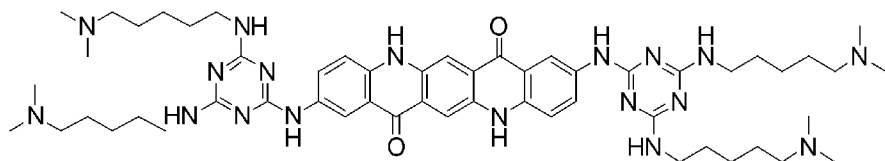
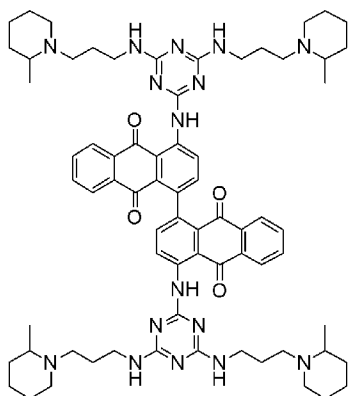
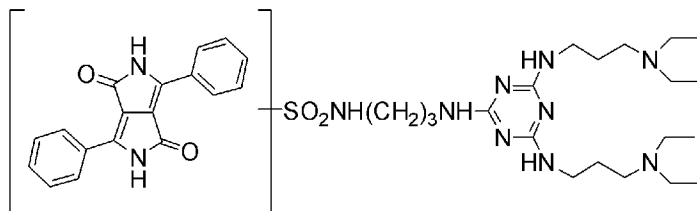
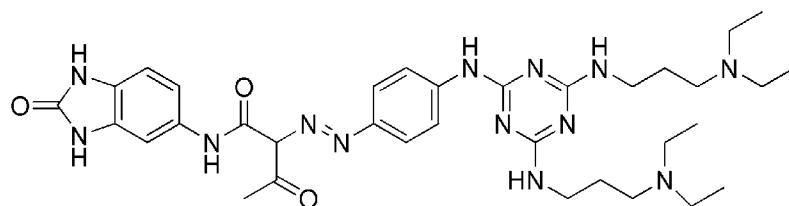
一般式 (I I I) における R^1 および R^2 は、一般式 (I) における R^1 および R^2 と同一の置換基を有していてもよいアルキル基を表すことが好ましい。

[0151] m は 1 ～ 6 の整数を表し、1 ～ 4 が好ましく、1 ～ 3 がより好ましい。 m は一般式 (I) における m と同一の整数を表すことが好ましい。

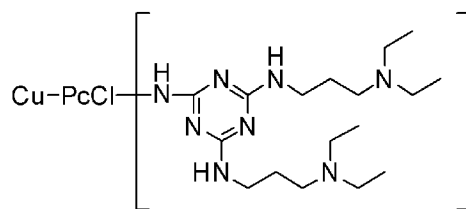
[0152] 以下、本発明に用いられる塩基性色素誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0153]

[化41]

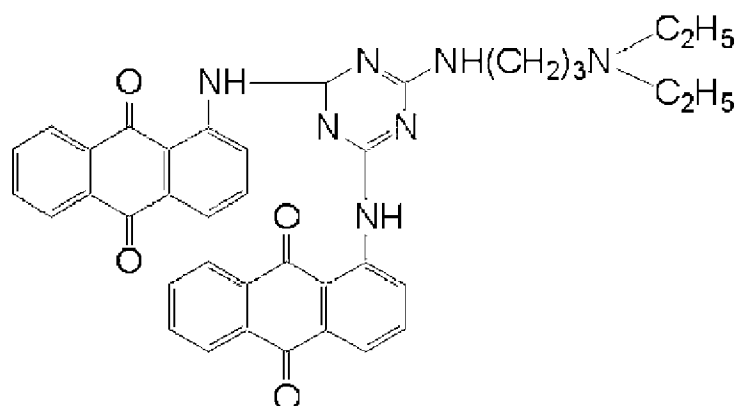


Cu-Pc : 銅フタロシアニン残基

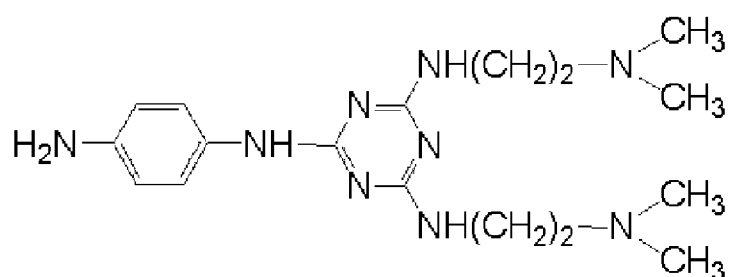


Cu-PcCl : 塩素化銅フタロシアニン残基

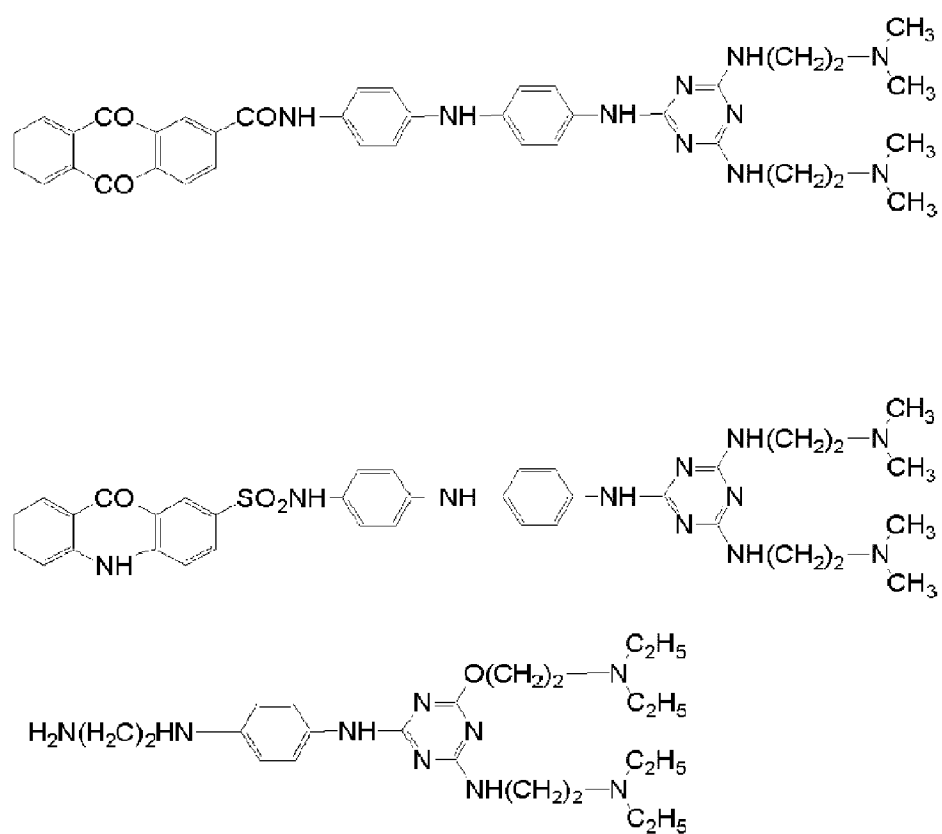
[化42]



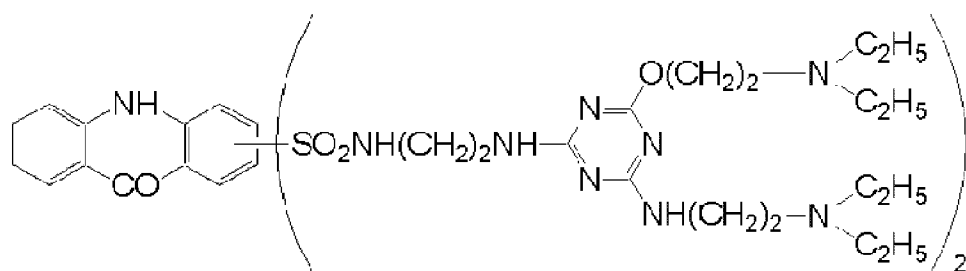
[0154] [化43]



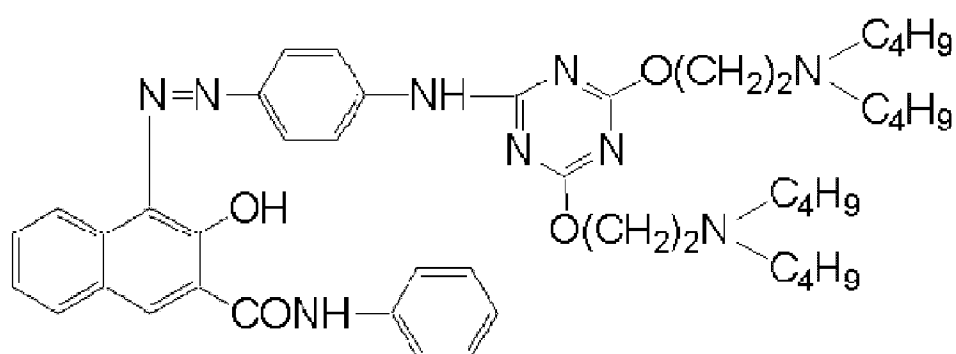
[0155] [化44]



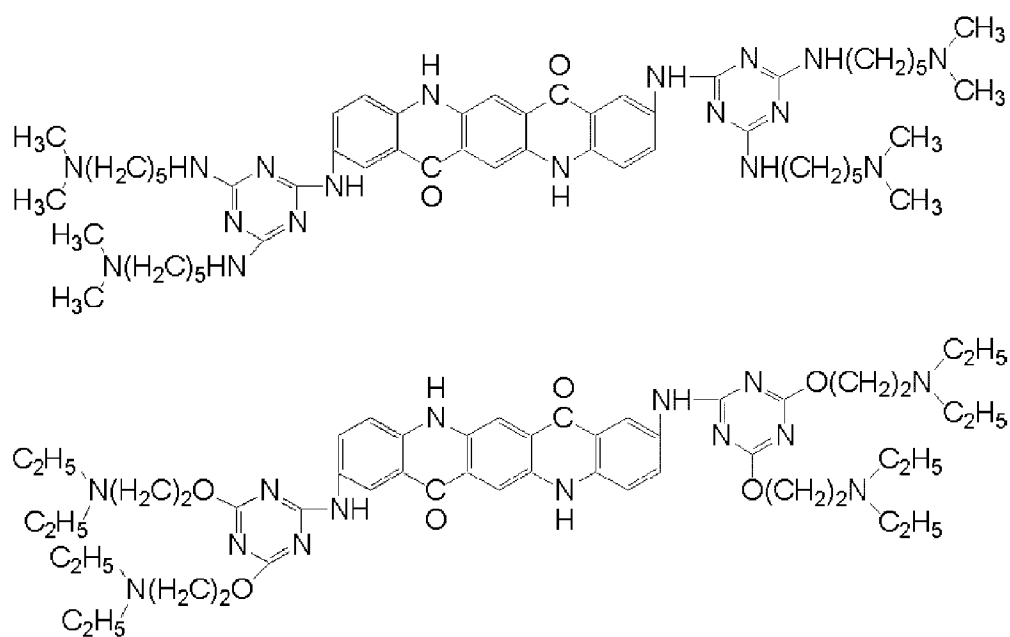
[0156] [化45]



[0157] [化46]

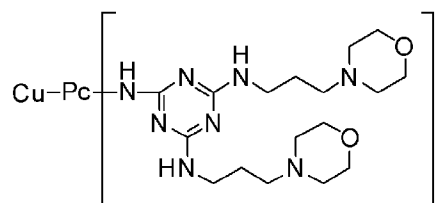


[0158] [化47]



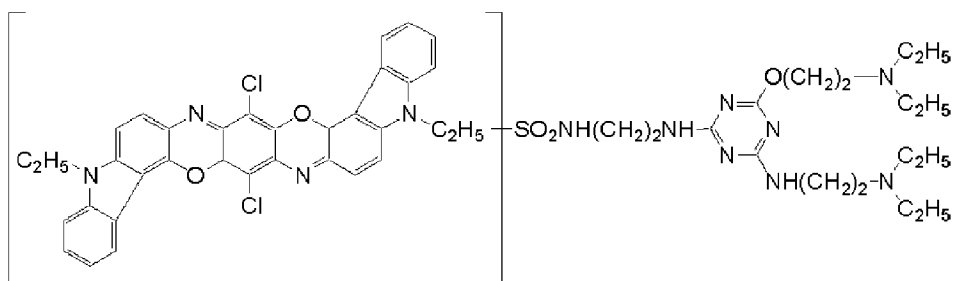
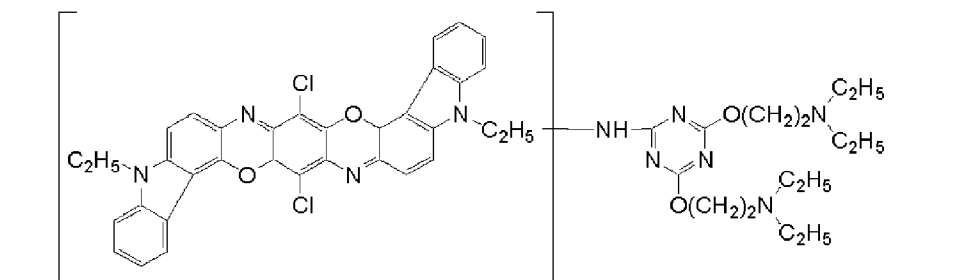
[0159]

[化48]

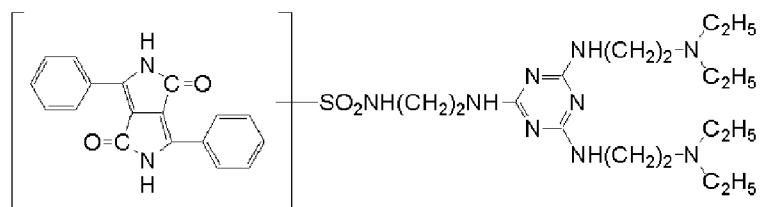
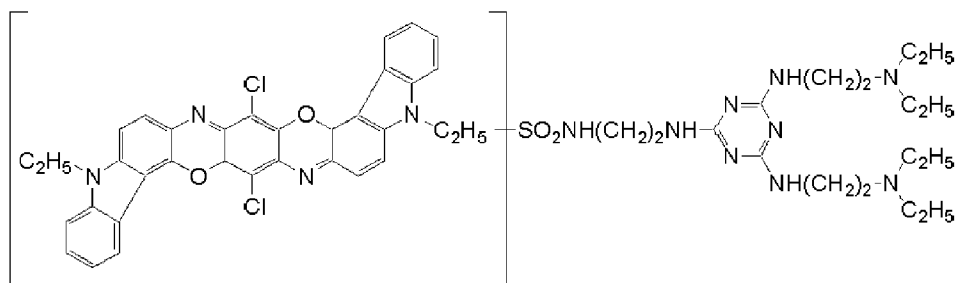


Cu-Pc : 銅フタロシアニン残基

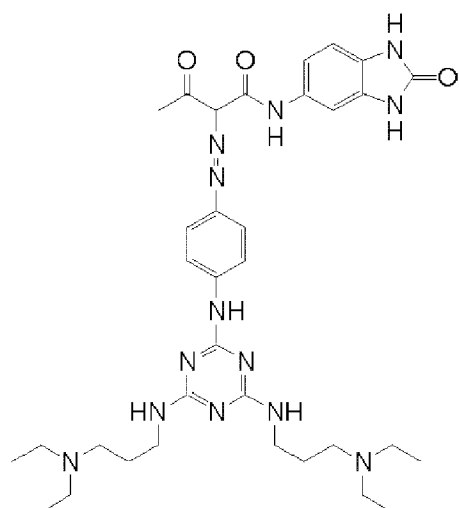
[0160] [化49]



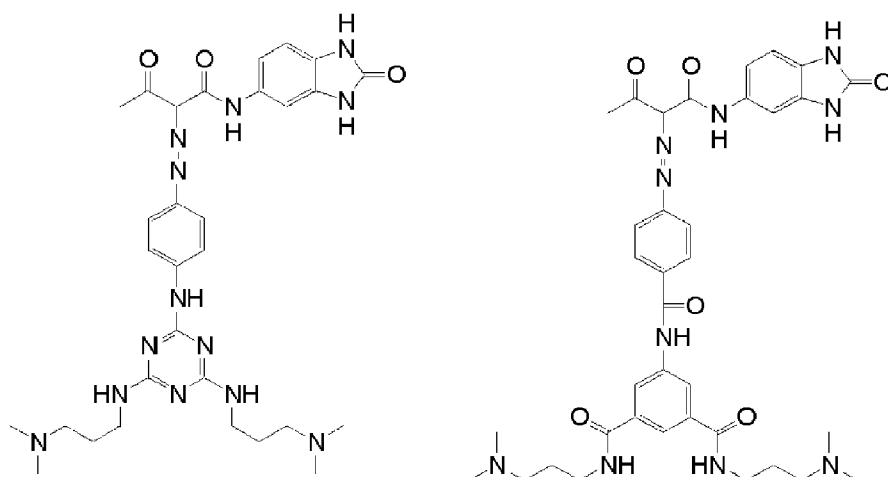
[0161] [化50]



[0162] [化51]

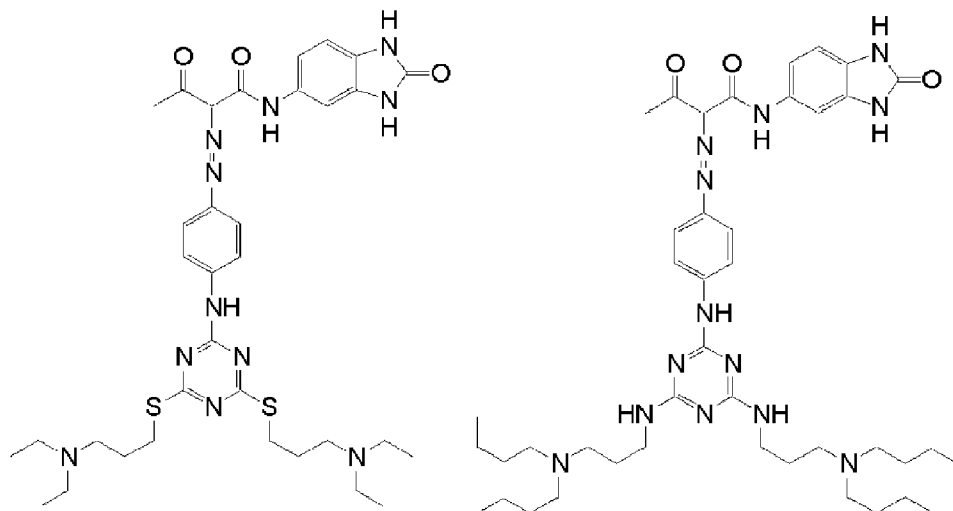


[0163] [化52]



[0164]

[化53]



[0165] 本発明における（Ｂ）塩基性色素誘導体の含有量としては、全固形分に対し、０．５質量％以上４０質量％以下であることが好ましく、１質量％以上１５質量％以下であることがより好ましい。

また、(B)塩基性色素誘導体の含有量は、(A)顔料の100質量部に
対して、0.5質量部以上50質量部以下であることが好ましく、1質量部
以上25質量部以下であることがより好ましい。

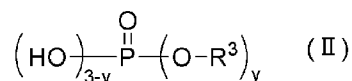
塩基性色素誘導体は、本発明の組成物中に１種のみ含まれていても良いし、２種以上含まれていても良い。２種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0166] << (C) 一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤 >>

本発明の組成物は、(C)一般式(11)で表されるリン酸系分散剤を有する。上記リン酸系分散剤を含有させることで、顔料粒子に対して分散剤が強力に吸着し、組成物の経時に伴うザラの悪化を抑制することが可能となる。また、特許文献3および特許文献4に記載の顔料組成物をそのまま着色感光性樹脂組成物に用いた場合、(C)成分は他の成分との相溶性が悪く、経時のザラがやや大きく、PCD後のパターン形成性が非常に悪かったが、本発明では、(D)成分と併用することにより、この点を解消している。

[0167] 一般式 (11)

[化54]



一般式 (I I) 中、 R^3 は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、 y は 1 または 2 を表す。 y が 2 の場合、複数の R^3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。

[0168] R^3 は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、 y が 2 の場合、複数の R^3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい。上記ポリエステル構造の数平均分子量は、より好ましくは 1900～10000 であり、更に好ましくは 400～3000 であり、特に好ましくは 2000～3000 である。400 未満の場合は顔料分散能に欠けるため、用いることができない。

[0169] ポリエステル構造としては、ラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル基、スチレン基、アクリロイル基、シアノアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエーテル基等を有するポリエステル構造が挙げられ、ラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル基が好ましい。

[0170] 一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤は、 R^3 が単一種のリン酸エステルでも良いし、異なる R^3 からなるリン酸エステルを複数種用いても良い。また、 $y = 1$ のリン酸系分散剤単独でも良いし、 $y = 1$ のリン酸系分散剤と $y = 2$ のリン酸系分散剤との混合物でもよい。

一般式 (I I) で示されるリン酸エステルは $y = 1$ のリン酸系分散剤と $y = 2$ のリン酸系分散剤との存在比が 100 : 0～100 : 30 であると、顔料分散性が良好になり好ましい。

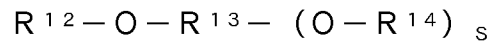
[0171] また、一般式 (I I) で示されるリン酸系分散剤の R^3 が、数平均分子量 400～10000 のポリエステル構造であると、顔料分散性が良好になり好ましい。より好ましくは 400～3000 である。

更に、一般式 (I I) で示されるリン酸系分散剤の R^3 が、2 種以上の異なるラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル構造であると、本

発明の効果に優れるようになり、非常に好ましい。

[0172] 更に一般式 (11) で示されるリン酸系分散剤の R^3 は、好ましくは下記一般式 (11) で示される。

一般式 (11)



(式中、 R^{12} はアルキレン基、 R^{13} は3価以上の多価アルコール構造を表し、 R^{14} はアクリロイル基、シアノアクリロイル基、メタクリロイル基を表し、 s は2以上を表す。)

[0173] R^{12} は炭素数8以下のアルキレン基が好ましい。また、顔料分散性の観点から s は2以上が好ましい。この場合、 R^{14} は互いに異なる基を用いても良い。 s は2～5が更に好ましく、2が特に好ましい。

[0174] R^{13} で用いられる3価以上の多価アルコールとしてはグリセリン、プロピルアルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。特に3～6価のものが好ましい。

[0175] リン酸系分散剤の酸価は、10～300 mg KOH/g が好ましく、30～200 mg KOH/g がより好ましく、40～150 mg KOH/g がさらに好ましい。

[0176] リン酸系分散剤の製造は、公知の方法で製造することができ、例えば特開2007-231107号公報の段落0037～0051の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0177] 本発明の組成物におけるリン酸系分散剤の含有量は、全固形分に対して、1～30質量%が好ましく、より好ましくは2～20質量%であり、さらに好ましくは4～15質量%である。

また、(C) リン酸系分散剤の含有量は、(A) 顔料の100質量部に対して、5～60質量部であることが好ましく、9～40質量部であることがより好ましい。

リン酸系分散剤は、本発明の組成物中に1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範

囲となることが好ましい。

上記のほか、他の分散剤を含んでいても良く、特開2013-073104号公報の0338～0333に記載の分散剤も含んでいても良く、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

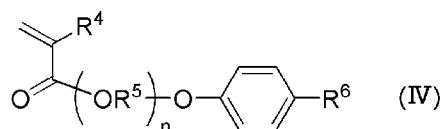
[0178] << (D) 一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂 >>

本発明の組成物は、(D) 一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂（以下、特定樹脂バインダーともいう）を含む。特許文献1や特許文献2では、(D) 成分はいわゆる分散剤として働いていた。これに対し、本願発明では、(D) 成分は、相溶化剤として働く。この理由は以下のように推定される。すなわち、本発明の(C) 成分（リン酸系分散剤）はそのポリエステル残基同士が凝集・結晶化しやすく、組成物を構成する他の成分（例えば、(E) 重合開始剤や(F) 重合性化合物など）と相分離して(C) 成分だけが凝集し結晶化してしまう傾向があった。ここに(D) 成分を添加すると、(D) 成分に含まれる立体的に嵩高い芳香環部位（一般式 (I V) で表される化合物 (x) の $-Ph-R^6$ で表される部分）が(C) 成分のポリエステル残基部分に入り込んでポリエステル残基同士の凝集・結晶化を防止し、結果として(C) 成分が相分離するのを抑制する効果を発揮しているものと推察される。

また、上記特許文献3や特許文献4に記載されている顔料組成物をそのまま着色感光性樹脂組成物に用いた場合、上述のとおり、(C) リン酸系分散剤が組成物を構成する他の成分と相分離する傾向があったが、本発明では、(D) 成分を配合することにより、この点を解消し、組成物を構成する各成分が塗布後の引き置き (PCD) 過程で相分離を起こすことを効果的に抑制できる。

[0179] 一般式 (I V)

[化55]



一般式 (I V) 中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は炭素数 2 または 3 のアルキレン基を表し、 R^6 は水素原子またはベンゼン環を含んでも良い炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表し、 n は 1 ～ 15 の整数を表す。 n が 2 以上の場合、複数の R^5 は同一であってもよく、異なってもよい。

[0180] R^6 は水素原子またはベンゼン環を含んでも良い炭素数 1 ～ 20 のアルキル基を表す。 R^6 が表わすアルキル基は、炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基であり、好ましくは炭素数 1 ～ 10 のアルキル基である。 R^6 で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。

R^6 で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、1-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、1-フェニルペンチル基、1-フェニルヘキシル基、1-フェニルヘプチル基、1-フェニルオクチル基、1-フェニルノニル基、1-フェニルデシル基、ベンジル基、2-フェニル (イソ) プロピル基等を挙げることができる。

これらの中でも、ベンジル基、2-フェニル (イソ) プロピル基が好ましい。

[0181] 化合物 (x) としては、フェノールのエチレンオキシド (EO) 変性 (メタ) アクリレート、パラクミルフェノールの EO またはプロピレンオキシド (PO) 変性 (メタ) アクリレート、ノニルフェノールの EO 変性 (メタ) アクリレート、ノニルフェノールの PO 変性 (メタ) アクリレート等が挙げられる。これら化合物のうち、パラクミルフェノールの EO または PO 変性 (メタ) アクリレートは、樹脂 (D) の相溶化剤としての機能を充分に得る上で特に好ましい。

[0182] エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（ y ）としては、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ）ブチル（メタ）アクリレート、（イソ）ペンチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0183] 本発明における（D）樹脂中の化合物（ x ）の割合は、0.1～50質量％、より好ましくは10～35質量％である。化合物（ x ）の割合が10質量％より少ないと樹脂（D）の相溶化剤としての効果が低下し、さらに0.1質量％より少なくなると樹脂（D）の相溶化剤としての効果が更に低下するため好ましくない。また、35質量％より多いと疎水性が大きくなり、着色感光性樹脂組成物の現像性が低下したり、残渣の原因になったりすることがあり、さらに50質量％より多くなると着色感光性樹脂組成物中の他の構成成分との相溶性が著しく低下し、モノマーや光重合開始剤の析出が起こることもある。

[0184] 本発明における（D）樹脂（共重合体）の重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは5000～100000であり、さらに好ましくは10000～50000である。

[0185] また、本発明における（D）樹脂（共重合体）の側鎖には、モノマーまたは樹脂同士を反応させ、着色感光性樹脂組成物の感度を向上させるため、エチレン性二重結合を導入することができる。具体的には、樹脂が水酸基等の反応性官能基を有する場合には、グリシジル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシイソシアネート等の上記反応性官能基と反応する

官能基およびエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより、側鎖にエチレン性二重結合を導入する。

[0186] (D) 樹脂の製造は、公知の方法で製造することができ、例えば特開 2004-101728 号公報の段落 0041~0045 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0187] 本発明の組成物における (D) 樹脂の含有量は、全固形分に対して、1~50 質量%が好ましく、より好ましくは 3~40 質量%であり、さらに好ましくは 5~30 質量%である。

また、(D) 樹脂の含有量は、(A) 顔料の 100 質量部に対して、5~80 質量部であることが好ましく、10~70 質量部であることがより好ましい。(D) 樹脂の含有量を (A) 顔料 100 質量部に対して 5~80 質量部とすることで、(D) 樹脂が分散剤としての機能ではなく、相溶化剤として効果的に機能し、本発明の効果に優れるようになる。

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

[0188] <(E) 光重合開始剤>

本発明の組成物は、さらなる感度向上の観点から光重合開始剤を含有する。

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

[0189] 上記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。

[0190] 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、トリアリアルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリ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。

[0191] トリハロメチルトリアジン化合物としては、市販品も使用でき、例えば、T A Z - 1 0 7（みどり化学社製）を用いることもできる。

特に、本発明の組成物を固体撮像素子が備えるカラーフィルタの作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性ととも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、光重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、光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（E）光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

[0192] 上記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体、上記ケトン化合物、および上記以外の光重合開始剤としては、特開2013-077009

号公報の段落0074～0077に記載の化合物を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0193] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、および、IRGACURE-379、IRGACURE-OXE379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365nmまたは405nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179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。

[0194] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、特開2006-342166号公報記載の化合物を用いることができる。また、オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-800

68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)、TR-PBG-304 (常州強力新材料有限公司社製) も好適に用いられる。

[0195] 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、特開2013-077009号公報の段落0080～0116に記載の化合物を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0196] オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであり、360nm～480nmの波長領域に吸収波長を有するものであることが好ましく、365nmおよび455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

[0197] オキシム化合物の365nmまたは405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～300,000であることがより好ましく、5,000～200,000であることが特に好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができるが、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。

[0198] 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。

[0199] 本発明の組成物に (E) 光重合開始剤が含有する場合、(E) 光重合開始剤の含有量は、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、より好ましくは0.5質量%以上30質量%以下、さらに好ましくは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。

[0200] << (F) 重合性化合物 >>

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

[0201] このような化合物群は上記産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマーまたはそれらの混合物並びにそれらのオリゴマーなどの化学的形態のいずれであってもよい。本発明における重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0202] より具体的には、モノマーおよびそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミ

ン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

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

[0203] また、上記重合性化合物としては、少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で 100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、特開 2013-077009 号公報の段落 0124 に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0204] また、常圧下で 100℃以上の沸点を有し、少なくとも 1 個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開 2008-292970 号公報の段落番号〔0254〕～〔0257〕に記載の化合物も好適である。

[0205] 上記のほか、特開 2013-077009 号公報の段落 0126～0129 に記載の一般式 (MO-1)～(MO-5) で表されるラジカル重合性モノマーを参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0206] また、特開平 10-62986 号公報において一般式 (1) および (2) としてその具体例と共に記載の上記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に (メタ) アクリレート化した化合物も、上記重合性化合物として用いることができる。

[0207] 中でも、上記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、A-DPH-12E;新中村化学社製)、およびこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。以下に好ましい上記重合性化合物の態様を示す。

[0208] 上記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。

[0209] 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基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0210] 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。

[0211] 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、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸およびε-カプロラクトンをエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも特開2013-077009号公報段落0135～0153に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0212] このような上記重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0213] また、上記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62-39

417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、上記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。

上記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）、トリメチロールプロパントリアクリレート（市販品としてはA-TMPT；新中村化学社製）、などが挙げられる。

[0214] 環状エーテル（エポキシ、オキセタン）としては、例えば、エポキシ基を有するものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、JER-827、JER-828、JER-834、JER-1001、JER-1002、JER-1003、JER-1055、JER-1007、JER-1009、JER-1010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂として、JER-806、JER-807、JER-4004、JER-4005、JER-4007、JER-4010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、JER-152、JER-154、JER-157S70、JER-157S65、（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上、DIC（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

脂として、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020（以上、日本化薬（株）製）、脂肪族エポキシ樹脂として、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE-3150（2，2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1，2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物）、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール EX-211L、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、JER-1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）等が挙げられる。このような重合性化合物は、ドライエッチング法でパターンを形成する場合に好適である。

[0215] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、着色感光性樹脂組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、着色感光性樹脂組成物により形成された硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、さらに、異なる官能基数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。さらに、3官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なる重

合性化合物を併用することが、着色感光性樹脂組成物の現像性を調節することができ、優れたパターン形成能が得られるという点で好ましい。

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

[0216] 本発明の組成物中における（F）重合性化合物の含有量は、着色感光性樹脂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。

[0217] <<他の成分>>

本発明の組成物は、上述の各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに、（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂、有機溶剤、架橋剤などの他の成分を含んでもよい。

[0218] —（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂—

本発明では、さらに、必要に応じて（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂（以下、「（G）樹脂」ともいう。）を含有させてもよい。（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂をさらに含有させることで、本発明の組成物をより効果的に硬化させることが可能となる。重合性二重結合は、（メタ）アクリレートが好ましい。

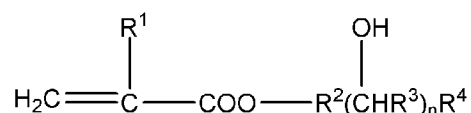
[0219] （G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂としては、側鎖に重合性二重結合を有していれば特に制限はないが、2～6の水酸基を有する重合性モノマー（p）と、他の重合性モノマー（q）との共重合体（a）に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（b）を反応させてなる樹脂であることが好ましい。

[0220] （G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂を構成する2～6の水酸基を有

する重合性モノマー（p）は、2個以上6個以下の水酸基及びエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、例えば下記一般式（1）で示されるモノマーを用いることができる。

[0221] 一般式（1）

[化56]



（式中、 R^1 及び R^4 はそれぞれ水素原子、炭素数1～5の置換されてもよいアルキル基を表し、 R^2 は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R^3 は炭素数1～4のアルキレン基、または単結合を表し、 n は2以上6以下の整数を表す。）

上記一般式（1）で示されるモノマーとしては、エチレン性不飽和二重結合を有する多価アルコールのモノエステルなどが挙げられるが、好ましいのはグリセロールモノ（メタ）アクリレートである。

[0222] 他の重合性モノマー（q）は、2～6の水酸基を有する重合性モノマー（p）と共重合可能な重合性モノマーであり、例えば、（メタ）アクリル酸、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、イソプロピル（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、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類；N-ビニルピロリドン；スチレンおよびその誘導体、 α -メチルスチレン等のスチレン類；（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、アルコキシメチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）ア

クリルアミド等のアクリルアミド類；（メタ）アクリロニトリル、エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル等のその他のビニル化合物、およびポリメチルメタクリレートマクロモノマー、ポリスチレンマクロモノマーなどのマクロモノマー類などが挙げられる。これらのモノマーは、1種を単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0223] また、2～6の水酸基を有する重合性モノマー（p）と他の重合性モノマー（q）との共重合比は、5～95質量%：95～5質量%であることが好ましく、30～70質量%：70～30質量%であることがより好ましい。重合性モノマー（p）の共重合比が5質量%未満の場合は、導入できるエチレン性不飽和二重結合の数が少なく、二重結合当量（下記式で定義される二重結合当量）の数値が大きくなり、十分な感度を得ることができない。重合性モノマー（p）の共重合比が95質量%を越える場合は、多くのエチレン性不飽和二重結合を導入することが可能となるが、重合性モノマー（q）の比率が低くなるため、分散安定性、溶解性、耐薬品性等の物性を維持することが困難となる。

[0224] 2～6の水酸基を有する重合性モノマー（p）と、他の重合性モノマー（q）との共重合体（a）の製造は、公知の方法で製造することができ、例えば特開2005-156930号公報の段落0013の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0225] （G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂は、上記共重合体（a）に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（b）を反応させることにより得られる。水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（b）の水酸基と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、カルボキシ基等が挙げられるが、特に反応性の点でイソシアネート基が好ましい。

イソシアネート基及びエチレン性不飽和二重結合を有する化合物として具体的には、2-アクリロイルエチルイソシアネート、2-メタクリロイルエチルイソシアネート等が挙げられる。また、カルボキシ基及びエチレン性不

飽和二重結合を有する化合物として具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0226] 共重合体（a）に水酸基を介して導入されるエチレン性不飽和二重結合の量は、得られる樹脂の「二重結合当量」により示される。二重結合当量とは、分子中に含まれる二重結合量の尺度となるものであり、同じ分子量の感光性樹脂であれば、二重結合当量の数値が小さいほど二重結合の導入量が多くなる。

[二重結合当量] = [繰り返し構成単位の分子量] / [繰り返し構成単位中の二重結合の数]

本発明における（G）樹脂の二重結合当量は200～2,000であることが好ましく、300～900であることがより好ましい。（G）樹脂の二重結合当量が200未満の場合は、エチレン性不飽和二重結合を導入させる重合性モノマー（p）の比率が高くなり、諸特性を維持するのに十分な量の重合性モノマー（q）を共重合させることができない。2,000を越える場合は、エチレン性不飽和二重結合の数が少ないため十分な感度を得ることができない。

また、上記（G）樹脂の重量平均分子量（M_w）は、本発明の組成物の分散性が良好な点から、好ましくは2000～200000、より好ましくは5000～50000である。

[0227] 共重合体（a）と、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（b）との反応は、公知の方法で行うことができ、例えば特開2005-156930号公報の段落0016の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0228] 本発明の組成物における（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂の含有量は、全固形分に対して、0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.3～40質量%であり、さらに好ましくは0.5～30質量%である。

（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂は、本発明の組成物中に1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。2種類以上含む場

合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0229] −アルカリ可溶性樹脂−

本発明の組成物は、さらに、バインダーとしてアルカリ可溶性樹脂を含有していてもよい。なお、ここでいうアルカリ可溶性樹脂には、分散剤成分として本発明の組成物に含有される成分は含まれない。

[0230] 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。

[0231] アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、特開2013-077009号公報の段落0179〜0208に記載のアルカリ可溶性樹脂を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0232] また、アルカリ可溶性樹脂としては、特開2012-208494号公報段落0558〜0571（対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0685]〜[0700]）以降の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

さらに、特開2012-32767号公報に記載の段落番号0029〜0063に記載の共重合体（B）および実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開2012-208474号公報の段落番号0088〜0098に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2012-137531号公報の段落番号0022〜0032に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2013-024934号公報の段落番号0132〜0143に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2011-2427

52号公報の段落番号0092～0098および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2012-032770号公報の段落番号0030～0072の記載のバインダー樹脂を用いること好ましい。これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0233] 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であることが最も好ましい。

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が最も好ましい。

[0234] 着色組成物中にアルカリ可溶性樹脂を含有する場合、アルカリ可溶性樹脂の着色組成物における含有量としては、着色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。

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

[0235] ー有機溶剤ー

本発明の組成物は、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光性樹脂組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、特に紫外線吸収剤、アルカリ可溶性樹脂や分散剤等の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。有機溶剤は1種類でもよいし、2種類以上含まれていても良い。

[0236] 有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ

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

[0237] これらの有機溶剤は、紫外線吸収剤およびアルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この

場合、特に好ましくは、上記の 3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される 2 種以上で構成される混合溶液である。

[0238] 有機溶剤の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%がさらに好ましく、10 質量%～50 質量%が特に好ましい。

[0239] ー架橋剤ー

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

架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行なえるものであれば、特に限定はなく、例えば、(a) エポキシ樹脂、(b) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも 1 つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

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

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

本発明の組成物は、架橋剤を、1 種類のみを含んでいてもよいし、2 種類以上含んでいてもよい。2 種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲とな

ることが好ましい。

[0240] ー重合禁止剤ー

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

本発明に用いる重合禁止剤としては、ハイドロキノン、*p*-メトキシフェノール、ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ピロガロール、*tert*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、*N*-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

本発明の組成物中に重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の添加量は、全組成物の質量に対して、約0.01質量%~約5質量%が好ましい。

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

[0241] ー界面活性剤ー

本発明の組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。本発明では、界面活性剤を配合する事により、上記(C)成分と(D)成分を併合した場合に、PCD耐性に優れるという本発明の効果をより効果的に発揮することができる。この理由として、以下のようなメカニズムが推定される。すなわち、本発明の組成物がPCD耐性に優れる理由としては上記したとおり、(D)成分に含まれる立体的に嵩高い芳香環部位(一般式(IV)で表される化合物(x)の-Ph-R⁶で表される部分)が(C)成分のポリエステル残基部分に入り込んでポリエステル残基同士が凝集・結晶化するのを防止する役割を果たし、結果として(C)成分の相分離が抑制されるためと考えられる。ここに界面活性剤が加わると、(D)成分に含まれる立体的に嵩高い芳香環部位と(C)成分のポリエステル残

基部分との間に界面活性効果が働き、(D)成分の立体的に嵩高い部位が(C)成分のポリエステル残基部分に入り込むのがスムーズになるためと推察される。

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

[0242] 特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

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

[0243] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%～40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%～30質量%であり、特に好ましくは7質量%～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物における溶解性も良好である。

[0244] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

- [0245] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。
- [0246] 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（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。
- [0247] 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。
- [0248] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

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。

本発明の組成物に界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の添加量は、組成物の全質量に対して、０．００１質量％～２．０質量％が好ましく、より好ましくは０．００５質量％～１．０質量％である。

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

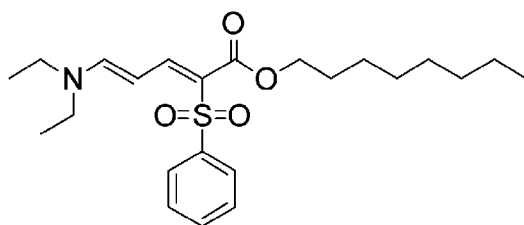
[0249] ーその他の添加物ー

本発明の組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、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ができる。

本発明の組成物においては、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。

紫外線吸収剤としては、具体的に以下の化合物を用いることが好ましい。

[化57]



[0250] ー有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物ー

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

有機カルボン酸化合物としては、具体的には、脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸が挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、グリコール酸

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

[0251] 有機カルボン酸無水物としては、例えば、脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸無水物が挙げられ、具体的には、例えば、無水酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、無水n-オクタデシルコハク酸、無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸無水物が挙げられる。芳香族カルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸等が挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量50～500のもの、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸が好ましい。

[0252] 本発明の組成物に有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物を含有する場合、これらの有機カルボン酸および／または有機カルボン酸無水物の添加量は、通常、全固形分中0.01～10質量%、好ましくは0.03～5質量%、より好ましくは0.05～3質量%の範囲である。

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

[0253] ＜着色感光性樹脂組成物の調製方法＞

本発明の組成物は、前述の成分を混合することで調製される。

なお、組成物の調製に際しては、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。

中でも、本発明では、（A）顔料、（B）塩基性色素誘導体、および（C）一般式（ⅠⅠ）で表されるリン酸系分散剤を分散させた後、（D）一般式（ⅠⅤ）で表される化合物（x）とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（y）を共重合してなる樹脂を配合させることが好ましい。

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

[0254] 本発明の組成物は、耐熱性および色特性に優れた硬化膜を形成することができるため、カラーフィルタの着色パターン（着色感光性組成物層）を形成するために好適に用いられる。また、本発明の組成物は、固体撮像素子（例えば、CCD、CMOS等）や、液晶表示装置（LCD）などの画像表示装置に用いられるカラーフィルタなどの着色パターン形成用として好適に用いることができる。さらに、印刷インキ、インクジェットインキおよび塗料などの作製用途としても好適に用いることができる。なかでも、CCDおよびCMOS等の固体撮像素子用のカラーフィルタを作製用途として好適に用いることができる。

[0255] ＜硬化膜、パターン形成方法、カラーフィルタおよびカラーフィルタの製造方法＞

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

[0256] 本発明のパターン形成方法は、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感光性組成物層（以下、「着色組成物層」ともいう。）を形成する着色感光性組成物層形成工程と、上記着色組成物層をパターン様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。

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

[0257] 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。

[0258] 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。

[0259] 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。

即ち、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、本発明の着色感光性組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成する工程と、上記着色感光性組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

さらに、必要に応じて、着色組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、および、現像された着色パターンをベークする工程（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いうことがある。

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」というこ

とがある。

[0260] 本発明のパターン形成方法における各工程については、本発明のカラーフィルタの製造方法を通じて以下に詳述する。

[0261] <着色感光性組成物層を形成する工程>

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

[0262] 本工程に用いる支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にCCD（Charge Coupled Device）やCMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

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

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

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

[0263] 支持体上への本発明の組成物の適用方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

[0264] 支持体上に塗布された着色感光性組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オーブン等で50℃～140℃の温度で10秒～300秒で行うことができる。

[0265] <<着色感光性組成物層をパターン状に露光する工程（フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合）>>

ー露光工程ー

露光工程では、着色感光性組成物層形成工程において形成された着色感光

性組成物層を、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、硬化膜が得られる。

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

[0266] 硬化膜の膜厚は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

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

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

[0267] <<<着色パターンを形成する工程>>>

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感光性組成物層がアルカリ水溶液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、下地の撮像素子や回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ であり、現像時間は、従来 $20\text{ 秒} \sim 90\text{ 秒}$ であった。より残渣を除去するため、近年では $120\text{ 秒} \sim 180\text{ 秒}$ 実施する場合もある。さらには、より残渣除去性を向上するため、現像液を 60 秒 ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返す場合もある。

[0268] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミ

ン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ剤を濃度が0.001質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。

なお、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。

[0269] 次いで、乾燥を施した後に加熱処理（ポストバーク）を行うことが好ましい。多色の着色パターンを形成するのであれば、色ごとに上記工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルタが得られる。

ポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理であり、通常100℃～240℃、好ましくは200℃～240℃の熱硬化処理を行う。

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

[0270] <<フォトレジスト層を形成する工程、レジストパターンを得る工程、およびドライエッチングする工程（ドライエッチング法でパターン形成する場合）>>

ドライエッチングは、パターニングされたフォトレジスト層をマスクとしてエッチングガスを用いて行うことができる。具体的には、着色層上にポジ

型またはネガ型の感放射線性組成物を塗布し、これを乾燥させることによりフォトレジスト層を形成する。フォトレジスト層の形成においては、さらにプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトレジスト層の形成プロセスとしては、露光後の加熱処理（PEB）、現像後の加熱処理（ポストベーク処理）を実施する形態が望ましい。

[0271] フォトレジストとしては、例えば、ポジ型の感放射線性組成物が用いられる。このポジ型の感放射線性組成物としては、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマーレーザー等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するポジ型フォトレジスト用に好適なポジ型レジスト組成物が使用できる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

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

[0272] フォトレジスト層の厚みとしては、0.1～3μmが好ましく、0.2～2.5μmが好ましく、0.3～2μmがさらに好ましい。なお、フォトレジスト層の塗布による形成は、既述の着色層における塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0273] 次いで、フォトレジスト層を露光、現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォト

リソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光、現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、着色層上に設けられる。

[0274] フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、g線、h線、i線等、好ましくはi線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

[0275] 上記現像液としては、着色剤を含む着色層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能であり、例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～5質量%となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0276] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、着色層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターンニングする。これにより、着色パターンが形成される。貫通孔群は、着色層に、市松状に設けられている。よって、着色層に貫通孔群が設けられてなる第1着色パターンは、複数の四角形状の第1着色画素を市松状に有している。

[0277] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点

や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

フッ素系ガスと酸素ガス (O_2) との混合ガスを用い、支持体が露出しない領域 (深さ) までエッチングを行なう第1段階のエッチングと、この第1段階のエッチングの後に、窒素ガス (N_2) と酸素ガス (O_2) との混合ガスを用い、好ましくは支持体が露出する領域 (深さ) 付近までエッチングを行なう第2段階のエッチングと、支持体が露出した後に行なうオーバーエッチングとを含む形態が好ましい。以下、ドライエッチングの具体的手法、並びに第1段階のエッチング、第2段階のエッチング、およびオーバーエッチングについて説明する。

[0278] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

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

[0279] 上記第1段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス (O_2) を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、上記第2段階のエッチング工程および上記オーバーエッチング工程は、第1段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよ

び酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0280] 第1段階のエッチング工程でのエッチング量と、第2段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第1段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量（第1段階のエッチング工程でのエッチング量と第2段階のエッチング工程でのエッチング量との総和）中における後者の比率は、0%より大きく50%以下である範囲が好ましく、10～20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

[0281] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトリソの耐性耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の30%以下であることが好ましく、5～25%であることがより好ましく、10～15%であることが特に好ましい。

[0282] 次に、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを、洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0283] レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤を少なくともレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制

限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0284] また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを2回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

[0285] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶媒をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、1)炭化水素系化合物、2)ハロゲン化炭化水素系化合物、3)アルコール系化合物、4)エーテルまたはアセタール系化合物、5)ケトンまたはアルデヒド系化合物、6)エステル系化合物、7)多価アルコール系化合物、8)カルボン酸またはその酸無水物系化合物、9)フェノール系化合物、10)含窒素化合物、11)含硫黄化合物、12)含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0286] 非環状含窒素化合物としては、水酸基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、N-エチルモルホリン、 ϵ -カプロラクタム、キノリン、1

、3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニルモルホリン、2,4-ールチジン、2,6-ールチジンなどが挙げられ、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルモルホリンであり、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン（NMP）である。

[0287] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種と、環状含窒素化合物として、N-メチル-2-ピロリドンおよびN-エチルモルホリンから選ばれる少なくとも1種とを含むことがより好ましく、モノエタノールアミンとN-メチル-2-ピロリドンとを含むことがさらに好ましい。

[0288] 剥離液で除去するときには、第1着色パターンの上に形成されたレジストパターンが除去されていればよく、第1着色パターンの側壁にエッチング生成物であるデポ物（析出物）が付着している場合でも、上記デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が着色層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0289] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して9質量部以上11質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して65質量部以上70質量部以下であるものが望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

[0290] 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、着色感光性組成物層形成工程、露光工程およびパターン形成工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを加熱および

／または露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

[0291] また、本発明に係る組成物を用いる場合、例えば、塗布装置吐出部のノズルや配管部の目詰まりや塗布機内への着色組成物や顔料の付着・沈降・乾燥による汚染等が生じる場合がある。そこで、本発明の組成物によってもたらされた汚染を効率よく洗浄するためには、前掲の本組成物に関する溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。また、特開平 7-128867 号公報、特開平 7-146562 号公報、特開平 8-278637 号公報、特開 2000-273370 号公報、特開 2006-85140 号公報、特開 2006-291191 号公報、特開 2007-2101 号公報、特開 2007-2102 号公報、特開 2007-281523 号公報などに記載の洗浄液も本発明に係る組成物の洗浄除去として好適に用いることができる。

上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートおよびアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

これら溶媒は、単独で用いても 2 種以上を混合して用いてもよい。2 種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99～99/1、好ましくは 10/90～90/10、さらに好ましくは 20/80～80/20 である。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）とプロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）の混合溶剤で、その比率が 60/40 であることが特に好ましい。なお、汚染物に対する洗浄液の浸透性を向上させるために、洗浄液には前掲の本組成物に関する界面活性剤を添加してもよい。

[0292] 本発明のカラーフィルタは、本発明の組成物を用いているため、露光マージンに優れた露光ができる共に、形成された着色パターン（着色画素）は、パターン形状に優れ、パターン表面の荒れや現像部における残渣が抑制されていることから、色特性に優れたものとなる。

本発明のカラーフィルタは、CCD、CMOS 等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に 100 万画素を超えるような高解像度の CCD や C

MOS等に好適である。本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、例えば、CCDまたはCMOSを構成する各画素の受光部と、集光するためのマイクロレンズと、の間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。

[0293] なお、本発明のカラーフィルタにおける着色パターン（着色画素）の膜厚としては、 $2.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.7\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

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

[0294] [固体撮像素子]

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

[0295] 支持体上に、固体撮像素子（CCDイメージセンサー、CMOSイメージセンサー、等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、上記フォトダイオードおよび上記転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、上記デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

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

[0296] [画像表示装置]

本発明のカラーフィルタは、上記固体撮像素子のみならず、液晶表示装置

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

[0297] 表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0298] 本発明のカラーフィルタは、カラーTFT方式の液晶表示装置に用いてもよい。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。さらに、本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、およびROCB等にも適用できる。

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

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

- [0299] 本発明におけるカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、本発明におけるカラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成される。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島 健太郎（株）シーエムシー 1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表良吉（株）富士キメラ総研、2003年発行）」に記載されている。

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

- [0300] 本発明におけるカラーフィルタを液晶表示装置に用いると、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、さらに、赤、緑、青のLED光源（RGB-LED）をバックライトとすることによって輝度が高く、また、色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

実施例

- [0301] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」および「部」は質量基準である。

- [0302] <（C）リン酸系分散剤の合成>
（合成例1）

三口丸底フラスコに冷却管、窒素ガス導入管、攪拌機を取り付けた反応容器に、ラウリルアルコール 18.6 g (ナカライテスク株式会社製)、 ϵ -カプロラクトンモノマー 57.1 g (和光純薬株式会社製)、テトラブチルチタネート 0.06 g (東京化成株式会社製) を仕込み、反応容器内を窒素ガスで置換した後、120℃で3時間、加熱攪拌した。ラクトンモノマーの消失を $^1\text{H-NMR}$ で確認した。反応溶液を室温まで冷却した後、オルトリン酸換算含有量 11.6%ポリリン酸 8.45 g と混合し、徐々に昇温し、80℃で6時間、加熱攪拌して、一般式 (I) 中の R^3 の数平均分子量が 760、 $y=1$ と $y=2$ の存在比が 100:12 のリン酸系分散剤 (C-1) を得た。得られたリン酸系分散剤の酸価は 166 であった。

[0303] (合成例 2~4)

使用するモノアルコールの種類・仕込み量、および使用するラクトンモノマーの種類・仕込み量を下記表 1 に示すとおりに変えた以外は上記合成例 1 と同様の方法で、リン酸系分散剤 (C-2) ~ (C-4) を得た。

[0304]

[表1]

リン酸系分散剤	モノアルコール		ラクトンモノマー		R ² の数平均分子量	y = 1と2の存在比	得られたリン酸系分散剤の酸価
	種類	仕込み量 (g)	種類	仕込み量 (g)			
(C-1)	ラウリルアルコール	18.6	ϵ -カプロラクトン	57.1	760	100:12	166
(C-2)	ラウリルアルコール	18.6	ϵ -カプロラクトン	171.2	1900		61
(C-3)	ラウリルアルコール	18.6	ϵ -カプロラクトン	114.1	2330		48
(C-4)	ヘキサデシルアルコール	24.3	ϵ -カプロラクトン	50.2	850		40

[0305] 上記表 1 において、 R^3 の数平均分子量とは、一般式 (11) における数平均分子量を示している。

[0306] < (D) 特定樹脂バインダーの合成 >

(合成例 5)

セパラブル四口フラスコに、温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを入れ、反応容器に窒素ガスを導入しながら 80℃ に加熱して、同温度で滴下管よりベンジルメタクリレート 123.3 g、メタクリル酸 17.2 g、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成株式会社製「アロニックス M110」）31.0 g、アゾビスイソブチロニトリル 10.0 g の混合物を 2 時間かけて滴下し、重合反応を行った。

得られた樹脂溶液を室温まで冷却した後、約 3 g サンプルングして 180℃ 20 分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 40 質量%となるようにプロピレングリコールアセテートを添加して、樹脂バインダー (D-1) の溶液を得た。

[0307] < 樹脂バインダー 1 の合成 >

(合成例 6)

セパラブル四口フラスコに、温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを入れ、反応容器に窒素ガスを導入しながら 100℃ に加熱して、同温度で滴下管よりベンジルメタクリレート 123.3 g、メタクリル酸 25.8 g、アゾビスイソブチロニトリル 10.0 g の混合物を 1 時間かけて滴下して重合反応を行った。

得られた樹脂溶液を室温まで冷却した後、約 3 g サンプルングして 180℃ 20 分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 40 質量%となるようにプロピレングリコールアセテートを添加して、樹脂バインダー 1 の溶液を得た。

[0308] < (G) 樹脂の合成 >

(合成例 7)

セパラブル四口フラスコに、温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌装置を取り付けた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを入れ、反応容器に窒素ガスを導入しながら 80℃ に加熱して、同温度で滴下管よりベンジルメタクリレート 123.3 g、メタクリル酸 17.2 g、グリセロールモノメタクリレート 14.6 g、アゾビスイソブチロニトリル 10.0 g の混合物を 2 時間かけて滴下し、重合反応を行った。

得られた樹脂溶液に対して、2-メタクリロイルエチルイソシアネート（昭和電工株式会社製「カレンズ MOI」）23.3 g、ラウリン酸ジブチル錫 0.3 g、シクロヘキサノン 90 g の混合物を 70℃ で 3 時間かけて滴下した。

得られた樹脂溶液を室温まで冷却した後、約 3 g サンプルングして 180℃ 20 分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 40 質量% となるようにプロピレングリコールアセテートを添加して、樹脂バインダー（G-1）の溶液を得た。

[0309] <赤色顔料分散組成物の製造>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより 3 時間混合・分散して赤色顔料分散組成物（R-a）を調製した。

ジケトピロロピロール系赤色顔料（C. I. Pigment Red 254）

8.3 質量部

イソインドリン系黄色顔料（C. I. Pigment Yellow 139）

3.7 質量部

下記化学式（B-1）で表される色素誘導体

1.5 質量部

リン酸系分散剤（C-1）

1.2 質量部

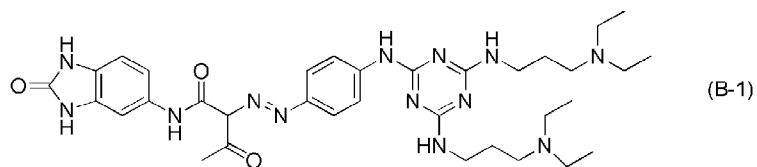
樹脂バインダー（D-1）

5.3 質量部（

不揮発分）

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）80
 . 0質量部

[化58]



[0310] 組成を下記表2に記載の組成に変えた以外は、上述の赤色顔料分散組成物（R-a）の調製と同様の方法で、赤色顔料分散組成物（R-b）～（R-p）を調製した。

[0311]

[表2]

赤色顔料 分散組成物	赤色顔料1		赤色顔料2		オレンジ色顔料		黄色顔料		(B)色素誘導体		(C)γ-酸系分散剤		(D)樹脂		溶剤			
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	(A)顔料に對 する相対質 量(百分率)	種類	質量部	種類
(R-a)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-1)	1.2	(D-1)	5.3	44%	PGMEA	80.0	
(R-b)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-2)	1.5	(C-1)	1.2	(D-1)	5.3	44%	PGMEA	80.0	
(R-c)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-2)	1.2	(D-1)	5.3	44%	PGMEA	80.0	
(R-c)~	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-2)	1.2	(D-1)	10.2	85%	PGMEA	75.1	
(R-d)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-3)	1.2	(D-1)	5.3	44%	PGMEA	80.0	
(R-e)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-4)	1.2	(D-1)	5.3	44%	PGMEA	80.0	
(R-f)	PR177	16.4							(B-1)	1.6	(C-2)	1.2	(D-1)	10.8	66%	PGMEA	40.0	シロハキリソ シロハキリソ
(R-g)	PR177	16.4							(B-3)	1.6	(C-2)	1.2	(D-1)	10.8	66%	PGMEA	40.0	シロハキリソ シロハキリソ
(R-h)	PR22	10.9							(B-1)	1.1	(C-2)	1.2	(D-1)	6.8	62%	PGMEA	80.0	
(R-i)	PR22	10.9							(B-4)	1.1	(C-2)	1.2	(D-1)	6.8	62%	PGMEA	80.0	
(R-j)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4	(C-2)	1.2	(D-1)	4.0	34%	PGMEA	81.8	
(R-k)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4	(C-3)	1.2	(D-1)	4.0	34%	PGMEA	81.8	
(R-l)	PR254	0.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-1)	1.2	樹脂 バインダー-1	5.3	44%	PGMEA	80.0	
(R-m)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5			(D-1)	6.5	54%	PGMEA	80.0	
(R-n)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4	(C-1)	1.2	樹脂 バインダー-1	4.0	34%	PGMEA	81.8	
(R-o)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4			(D-1)	5.2	45%	PGMEA	81.8	
(R-p)	PR254	1.4	PR177	3.0	P071	5.4	PY139	1.2	(B-1)	1.2	(C-2)	1.2	(D-1)	5.6	51%	PGMEA	80.9	

[0312] 上記表2において、各記号は以下の化合物を意味する。

PR254…ジケトピロロピロール系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 254)

PY139…イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 139)

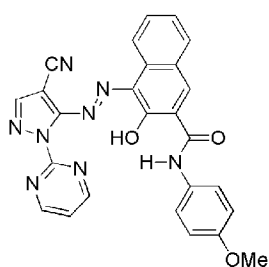
PR177…アントラキノン系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 177)

PR122…キナクリドン系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 122)

PO71…ジケトピロロピロール系オレンジ色顔料 (C. I. Pigment Orange 71)

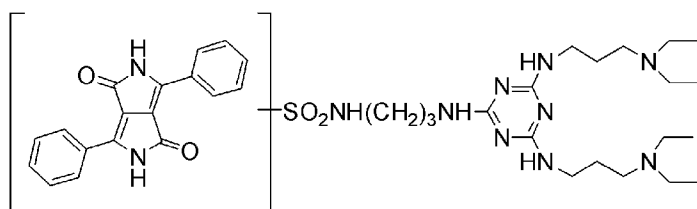
[0313] Red-a：下記構造式のアゾ系赤色顔料 Red-a

[化59]



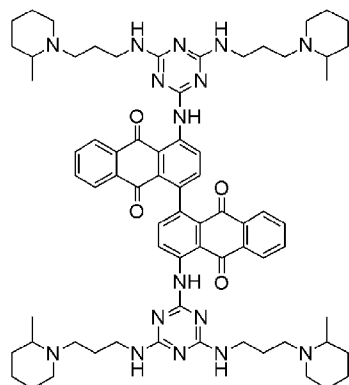
[0314] 色素誘導体 (B-2)：下記構造式の化合物

[化60]



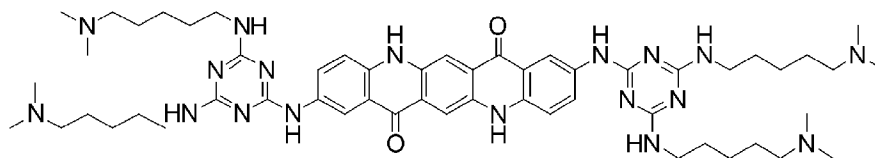
[0315] 色素誘導体 (B-3)：下記構造式の化合物

[化61]



[0316] 色素誘導体（B-4）：下記構造式の化合物

[化62]



[0317] <緑色顔料分散組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより3時間混合・分散して緑色顔料分散組成物（G-a）を調製した。

ハロゲン化銅フタロシアニン系緑色顔料（C. I. Pigment Green 36）

11.4質量部

イソインドリン系黄色顔料（C. I. Pigment Yellow 139）

3.4質量部

下記化学式（B-1）で表される色素誘導体

2.0質量部

リン酸系分散剤（C-1）

1.6質量部

樹脂バインダー（D-1）

6.9質量部（不揮発分）

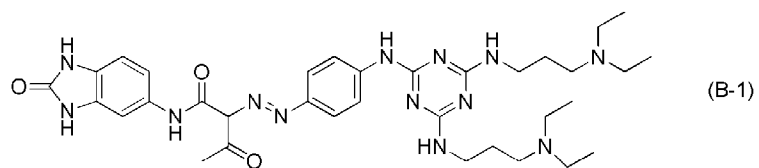
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

50.7質量部

シクロヘキサノン

24. 0質量部

[化63]



[0318] 組成内容を下記表3の組成に変えた以外は、上述の緑色顔料分散組成物（G-a）の調製と同様の方法で、緑色顔料分散組成物（G-b）～（G-o）を調製した。

[0319]

[表3]

緑色顔料 分散組成物	緑色顔料1		緑色顔料2		黄色顔料1		黄色顔料2		(B)色素誘導体		(C)リン酸系分散剤		(D)樹脂		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
(G-a)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-1)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-b)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-5)	2.0	(C-1)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-c)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-2)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-c)''	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-2)	1.6	(D-1)	12.6	PGMEA	50.7
(G-d)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-3)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-e)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-4)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-f)	PG7	2.2	PG36	8.9	PY139	3.9			(B-1)	1.5	(C-2)	3.5	(D-1)	6.0	PGMEA	50.6
(G-g)	PG36	6.4			PY150	5.3			(B-1)	1.2	(C-2)	3.9	(D-1)	1.3	PGMEA	61.9
(G-h)	PG36	12.9			PY150	1.9	PY185	0.8	(B-1)	1.6	(C-2)	4.9	(D-1)	1.6	PGMEA	76.3
(G-i)	PG58	9.4			PY150	1.9			(B-1)	1.2	(C-2)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5
(G-j)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2	(C-2)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5
(G-k)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2	(C-3)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5
(G-l)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-1)	1.6	樹脂 バインダー-1	6.9	PGMEA	50.7
(G-m)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0			(D-1)	8.5	PGMEA	50.7
(G-n)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2	(C-1)	3.8	樹脂 バインダー-1	1.3	PGMEA	72.5
(G-o)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2			(D-1)	5.1	PGMEA	72.5

[0320] 上記表3において、各記号は以下の化合物を意味する。

P G 7 …塩素化銅フタロシアニン系緑色顔料 (C. I. Pigment Green 7)

P G 3 6 …ハロゲン化銅フタロシアニン系緑色顔料 (C. I. Pigment Green 36)

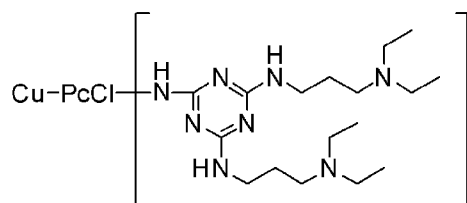
P G 5 8 …ハロゲン化亜鉛フタロシアニン系緑色顔料 (C. I. Pigment Green 58)

P Y 1 3 9 …イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 139)

P Y 1 5 0 …ニッケルアゾ系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 150) P Y 1 8 5 …イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 185)

[0321] 色素誘導体 (B-5) : 下記構造式の化合物

[化64]



Cu-PcCl : 塩素化銅フタロシアニン残基

[0322] <黄色顔料分散組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより3時間混合・分散して黄色顔料分散組成物 (Y-a) を調製した。

イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 139)

14.2質量部

下記化学式 (B-1) で表される色素誘導体

1.6質量部

リン酸系分散剤 (C-1)

3.5質量部

樹脂バインダー (D-1)

5.7質量部 (不

揮発分)

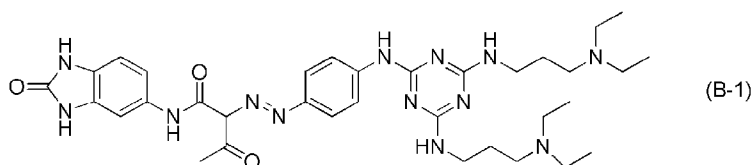
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

58.0質量部

シクロヘキサノン

17.0質量部

[化65]



[0323] <青色顔料分散組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより3時間混合・分散して青色顔料分散組成物 (B-a) を調製した。

銅フタロシアニン系青色顔料 (C. I. Pigment Blue 15 : 6)

8.4質量部

ジオキサジン系紫色顔料 (C. I. Pigment Violet 23)

4.3質量部

下記化学式 (B-6) で表される色素誘導体

1.3質量部

リン酸系分散剤 (C-1)

2.1質量部

樹脂バインダー (D-1)

3.5質量部 (不揮発分)

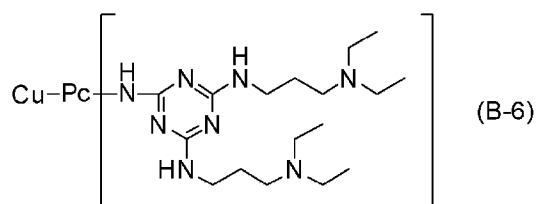
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

50.7質量部

シクロヘキサノン

29.7質量部

[化66]



Cu-Pc : 銅フタロシアニン残基

[0324] 組成内容を下記表 4 の組成に変えた以外は、上述の青色顔料分散組成物（
B－a）の調製と同様の方法で、青色顔料分散組成物（B－b）～（B－g
）を調製した。

[0325]

[表4]

青色顔料 分散組成物	青色顔料		紫色顔料		(B)色素誘導体		(C)リン酸系分散剤		(D)樹脂		溶剤			
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部 (不揮発分)	(A)顔料に対 する相対質 量(百分率)	種類	質量部	種類
(B-a)	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-6)	1.3	(C-1)	2.1	(D-1)	3.5	28%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン
(B-b)	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-7)	1.3	(C-1)	2.1	(D-1)	3.5	28%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン
(B-c)	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-6)	1.3	(C-2)	2.1	(D-1)	3.5	28%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン
(B-c)''	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-6)	1.3	(C-2)	2.1	(D-1)	10.8	85%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン
(B-d)	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-6)	1.3	(C-3)	2.1	(D-1)	3.5	28%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン
(B-e)	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-6)	1.3	(C-4)	2.1	(D-1)	3.5	28%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン
(B-f)	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-6)	1.3	(C-1)	2.1	樹脂 バインダー-1	3.5	28%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン
(B-g)	PB15:6	8.4	PV23	4.3	(B-6)	1.3			(D-1)	5.6	44%	シクロヘキサリン	50.7	シクロヘキサリン

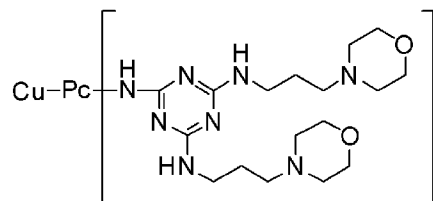
[0326] 上記表4において、各記号は以下の化合物を意味する。

P B 1 5 : 6 …銅フタロシアニン系青色顔料 (C. I. Pigment Blue 15 : 6)

P V 2 3 …ジオキサジン系紫色顔料 (C. I. Pigment Violet 23)

[0327] 色素誘導体 (B-7) : 下記構造式の化合物

[化67]



Cu-Pc : 銅フタロシアニン残基

[0328] <赤色感光性樹脂組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合して、赤色感光性樹脂組成物 (R-a) を調製した。

赤色顔料分散組成物 (R-a) 50.0質量部

樹脂バインダー1 2.6質量部 (40質量%樹脂

溶液として)

光重合開始剤 (E-1) 0.3質量部

エチレン性不飽和化合物 (F-1) 0.7質量部

フッ素系界面活性剤 4.2質量部 (不揮発分1質

量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として)

p-メトキシフェノール 0.0003質量部

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)

42.2質量部

[0329] 光重合開始剤 (E-1) : 1,2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)] (BASF社製、IRGACURE OXE01)

エチレン性不飽和化合物（F-1）：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートのエチレンオキシド変性品（新中村化学工業株式会社製、NKエステル A-DPH-12E）

フッ素系界面活性剤：（大日本インキ株式会社製、メガファックF-781F）

[0330] 組成内容を下記表5の組成に変えた以外は、上述の赤色感光性樹脂組成物（RR-a）の調製と同様の方法で、赤色感光性樹脂組成物（RR-b）～（RR-v）を調製した。

[0331] <評価>

（PCD後のパターン形成性の評価）

（1）透明レジスト溶液Aの調製（ネガ型）

下記の成分を混合して溶解し、透明レジスト溶液Aを調製した。

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5.20部
- ・シクロヘキサノン 52.60部
- ・バインダー 30.50部

（メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸／メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル共重合体モル比＝60：20：20、平均分子量30200（ポリスチレン換算）、41%シクロヘキサノン溶液）

- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 10.20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（DIC（株）、F-475） 0.80部
- ・光重合開始剤：4-ベンズオキソラン-2,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（みどり化学（株）、TAZ-107） 0.58部

[0332] （2）下塗り層付ガラス基板の作製

ガラス基板（コーニング1737）を0.5%NaOH水で超音波洗浄した後、水洗、脱水ベーク（200℃／20分）を行った。次いで、上記（1）で得た透明レジスト溶液Aを、洗浄したガラス基板上に乾燥後の膜厚が2μmになるようにスピンコーターを用いて塗布し、220℃で1時間加熱乾

燥させて下塗り層を形成することにより、下塗り層付ガラス基板を調製した。

[0333] (3) 着色感光性樹脂組成物の露光・現像（着色パターン形成）

上記で得た赤色感光性樹脂組成物（RR-a）～（RR-v）を、上記（2）で得た下塗り層付ガラス基板の下塗り層の上に乾燥後の膜厚が $0.6\mu\text{m}$ になるようにスピンコーターを用いて塗布し、 100°C で120秒間プリベークした基板を2枚用意した。

上記基板のうちの片方は、赤色感光性樹脂組成物の塗布後直ちにi線ステッパー露光装置FPA-i5+（キャノン（株）製）を使用して、塗布膜に 365nm の波長で線幅 $1.1\mu\text{m}$ のマスクを通して、一辺の長さが $1.1\mu\text{m}$ の市松模様パターンが形成される最適な露光量で照射した。露光後、現像液CD-2000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を使用して、 25°C 40秒間の条件で現像した。その後、流水で30秒間リンスした後、スプレー乾燥し、着色パターンを得た。

次いで、上記基板のうちのもう片方は、赤色感光性樹脂組成物の塗布後、室温のクリーンルーム内で72時間引き置いた（PCD）後、上記と同様の方法で着色パターンを得た。

このようにして得られた2種の着色パターンをSEMで観察し、塗布後直ち（PCD無し）に露光・現像を行って得られた着色パターンと、PCD後に露光・現像を行って得られた着色パターンとの形状を比較し、以下の基準で評価した。

A：PCD後の着色パターンの形状が、PCD無しの着色パターンの形状と比べて全く変化していない

B：PCD後の着色パターンの形状に多少変化が見られるが問題無い

C：PCD後の着色パターンの形状が崩れており問題がある

D：PCD後の着色パターンの形状が大きく崩れている

このPCD評価結果をまとめて下記表5に示す。

[0334] (ザラ（色ムラ）の評価)

上記で得た赤色感光性樹脂組成物（RR-a）～（RR-v）を、ガラス基板上に乾燥後の膜厚が0.6 μm になるようにスピンコーターを用いて塗布し、100℃で120秒間プリベークして着色塗膜1を得た。

また、上記要領で得た赤色感光性樹脂組成物（RR-a）～（RR-v）を室温で6ヶ月間経時させた後、ガラス基板上に乾燥後の膜厚が0.6 μm になるようにスピンコーターを用いて塗布し、100℃で120秒間プリベークして着色塗膜2を得た。

得られた各着色塗膜を光学顕微鏡の観測レンズと光源との間に設置して光を観測レンズに向けて照射し、倍率が1000倍のデジタルカメラが設置された光学顕微鏡を用いてその透過光状態を観察した。光学顕微鏡に設置されたデジタルカメラには128万画素のCCDが搭載されており、上記デジタルカメラで透過光状態にある着色塗膜表面を撮影した。撮影画像は8ビットのビットマップ形式でデジタル変換したデータ（デジタル画像）として保存した。

なお、着色塗膜表面の撮影は任意に選択した20の領域に対して行った。また、デジタル変換したデータは、撮影画像をRGBの3原色それぞれの輝度を0～255までの256階調の濃度分布として数値化して保存した。

次いで、保存されたデジタル画像について、1つの格子サイズが実基板上の0.5 μm 四方に相当するように、格子状に区分し、一つの区画内での輝度を平均化した。本実施例においては、128万画素のデジタルカメラで光学1000倍の画像を撮影したため、実基板上の0.5 μm は撮影画像上の0.5 mmとなり、ディスプレイ上における画像サイズが452 mm×352 mmであったことから、一つの領域における総区画数は636416個であった。

各領域の全区画について、任意の1区画とそれに隣接する全ての隣接区画の平均輝度とを計測した。隣接区画の平均輝度との差が5以上の区画を有意差区画と認定し、全領域の有意差区画の平均総数を算出した。この数値が小さいほど、隣接する区画との濃度差が小さく、ザラが少なく、カラーフィル

タとしての特性に優れる事を表す。

着色塗膜 1 のザラの平均総数を調製直後のザラの値として、着色塗膜 2 のザラの平均総数を室温 6 ヶ月経時後のザラの値として、さらに調製直後のザラの値から室温 6 ヶ月経時後にかけてのザラの増大率を下記表 5 に示す。

[0335]

[表5]

	赤色感光性樹脂組成物	赤色顔料分散組成物		黄色顔料分散組成物		赤色顔料分散組成物		(D)樹脂		(E)光重合開始剤		(F)重合性化合物		(G)樹脂バインダー		フッ素系界面活性剤	紫外線吸収剤	溶剤		ガラス		PCD後のパターン形成性		
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			種類	質量部	種類	質量部		調整直後	室温6ヶ月経過後
実施例1	(RR-a)	(R-a)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂バインダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6230	8320	134%	B
実施例2	(RR-b)	(R-b)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂バインダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6350	9500	150%	B
実施例3	(RR-c)	(R-c)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂バインダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	5100	5920	116%	B
実施例4	(RR-c)'	(R-1)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂バインダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	5020	5780	115%	A
実施例5	(RR-c)''	(R-c)''	50.0						(D-1)	2.6	(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂バインダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6330	8480	134%	C
実施例6	(RR-d)	(R-g)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	3020	3300	109%	B
実施例7	(RR-e)	(R-g)	50.0								(E-1)	0.6	(F-1)	1.3	(G-1)	0.1	4.2		PGMEA	43.8	2980	3240	108%	B
実施例8	(RR-f)	(R-g)	50.0								(E-1)	0.3	(F-2)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2950	3200	108%	B
実施例9	(RR-g)	(R-g)	50.0								(E-1)	0.3	(F-3)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	3010	3250	108%	B
実施例10	(RR-h)	(R-b)	50.0								(E-2)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	3050	3290	108%	B
実施例11	(RR-i)	(R-g)	50.0								(E-3)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	3030	3270	108%	B
実施例12	(RR-j)	(R-g)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	1050	1030	98%	A
実施例13	(RR-k)	(R-a)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	3050	3330	109%	B
実施例14	(RR-l)	(R-l)	22.9								(E-1)	2.4	(F-1)	9.9	(G-1)	19.0	4.2	0.8	PGMEA	40.8	6050	6600	109%	B
実施例15	(RR-m)	(R-p)	22.9								(E-1)	2.4	(F-1)	9.9	(G-1)	19.0	4.2	0.8	PGMEA	40.8	6120	6980	114%	B
実施例16	(RR-n)	(R-h)	46.5								(E-1)	0.4	(F-1)	2.6	(G-1)	18.7	4.2		PGMEA	27.6	6020	6590	108%	B
実施例17	(RR-o)	(R-i)	46.5								(E-1)	0.4	(F-1)	2.6	(G-1)	18.7	4.2		PGMEA	27.6	6300	7250	115%	B
実施例18	(RR-p)	(R-j)	56.7	13.9	(Y-a)	13.9					(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	2300	2410	105%	B
実施例19	(RR-q)	(R-k)	56.7	13.9	(Y-a)	13.9					(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	1520	1490	98%	A
実施例20	(RR-v)	(R-p)	69.5								(E-1)	0.8	(F-1)	0.6	(G-1)	1.9	4.2		PGMEA	23.0	3230	3520	109%	B
比較例1	(RR-r)	(R-l)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂バインダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6350	23620	372%	D
比較例2	(RR-s)	(R-m)	50.0								(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂バインダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6440	124300	1930%	C
比較例3	(RR-t)	(R-n)	56.7	13.9	(Y-a)	13.9					(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	3510	13010	371%	D
比較例4	(RR-u)	(R-n)	56.7	13.9	(Y-a)	13.9					(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	3660	69550	1900%	C

[0336] 上記表 5 において、各記号は以下の化合物を意味する。

光重合開始剤 (E-2) : エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(0-アセチルオキシム) (BASF 社製、IRGACURE OXE02)

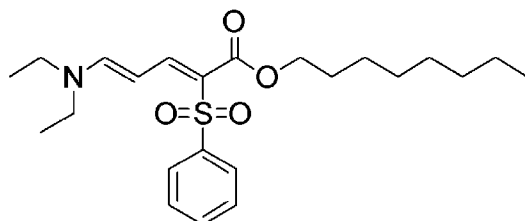
光重合開始剤 (E-3) : 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン (BASF 社製、IRGACURE 379)

エチレン性不飽和化合物 (F-2) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物 (日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA)

エチレン性不飽和化合物 (F-3) : トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学工業株式会社製、A-TMPT)

[0337] 紫外線吸収剤 : 下記構造式の化合物

[化68]



[0338] 上記表 5 に示す結果より、比較例 1 および比較例 3 の赤色感光性樹脂組成物 (RR-r) および (RR-t) は、本発明の組成物に必須の成分である (C) リン酸系分散剤は含むものの、(D) 特定構造の樹脂を含まないため、PCD後のパターン形成性に大きく見劣りし、ザラの経時増大もやや大きいことが分かった。また、比較例 2 および比較例 4 の赤色感光性樹脂組成物 (RR-s) および (RR-u) は、本発明の組成物に必須の成分である (D) 特定構造の樹脂は含むものの、(C) リン酸系分散剤を含まないため、ザラ経時増大が非常に大きく、PCD後のパターン形成性にも改善の余地があった。

これらに対し、例えば実施例 1 に示す本発明の赤色感光性樹脂組成物 (R

R-a) は、本発明の組成物に必須の成分である (C) リン酸系分散剤、さらに (D) 特定構造の樹脂を含むため、ザラ経時増大が抑えられ、PCD後のパターン形成性が大幅に改善されていることが分かった。

また、(G) 樹脂バインダーとして、側鎖に重合性二重結合を有する樹脂 (G-1) を用いた実施例 6～20 は、ザラの増大率がより抑制されていることもわかった。

リン酸系分散剤 (C-3) を用いた実施例 12、19 は、他のリン酸系分散剤を用いた実施例よりも PCD後のパターン形成性に優れることが分かった。

(D) 特定構造の樹脂の含有量が、(A) 顔料 100 質量部に対して 80 質量部を超えている顔料分散組成物 (R-c) ' ' を用いた実施例 5 は、ザラの増大率および PCD後のパターン形成性が比較例よりは優れるものの、他の実施例と比較してやや劣ることが分かった。

実施例 4 に示すように、(A) 顔料、(B) 塩基性色素誘導体、および (C) リン酸系分散剤を分散させて赤色顔料分散組成物を得た後に、(D) 樹脂を配合させて赤色感光性樹脂組成物を調製することで、ザラ経時増大がより抑えられ、PCD後のパターン形成性がより改善されていることが分かった。

[0339] <緑色感光性樹脂組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合して、緑色感光性樹脂組成物 (GR-a) を調製した。

緑色顔料分散組成物 (G-a)	50.7 質量部
樹脂バインダー 1	4.7 質量部 (40 質量%樹脂溶液として)
上記光重合開始剤 (E-1)	0.5 質量部
上記エチレン性不飽和化合物 (F-1)	4.9 質量部
フッ素系界面活性剤 (大日本インキ株式会社製、メガファック F-781 F)	

4. 2 質量部（不揮発分 1 質量

%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として）

紫外線吸収剤（上記の化合物） 0. 3 質量部

p-メトキシフェノール 0. 0003 質量部

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）

34. 7 質量部

[0340] 組成内容を表 6 の内容に変える以外は、上述の緑色感光性樹脂組成物（GR-a）の調製と同様の方法で、緑色感光性樹脂組成物（GR-b）～（GR-u）を調製した。

[0341] 得られた緑色感光性樹脂組成物（GR-a）～（GR-u）を、実施例 1 と同様の方法で、調製直後と室温 6 ヶ月経時後のザラの値およびPCD後のパターン形成性の評価を行った。結果をまとめて下記表 6 に示す。

[0342]

[表6]

	緑色顔料分散組成物	黄色顔料分散組成物		(D)樹脂		(E)光重合開始剤		(F)重合性化合物		(G)樹脂ハインダー		フッ素系界面活性剤	紫外線吸収剤		溶剤		ガラス		PCD後のハターン形成性
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		質量部	種類	種類	質量部	室温6ヶ月経過後	増大率	
実施例21	(GR-a)	(G-a)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハインダー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6120	8110	133%	B
実施例22	(GR-b)	(G-b)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハインダー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6300	9540	151%	B
実施例23	(GR-c)	(G-c)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハインダー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	4090	4740	116%	B
実施例24	(GR-c)'	(G-l)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9			4.2	0.3	PGMEA	34.7	4050	4650	115%	A
実施例25	(GR-c)''	(G-c)''	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハインダー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6180	8210	133%	C
実施例26	(GR-d)	(G-c)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3150	3400	108%	B
実施例27	(GR-e)	(G-c)	50.7			(E-1)	0.6	(F-1)	5.7	(G-1)	2.6	4.2	0.3	PGMEA	35.9	3030	3310	109%	B
実施例28	(GR-f)	(G-c)	50.7			(E-1)	0.5	(F-2)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3200	3480	109%	B
実施例29	(GR-g)	(G-c)	50.7			(E-1)	0.5	(F-3)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3050	3310	109%	B
実施例30	(GR-h)	(G-c)	50.7			(E-2)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3180	3480	109%	B
実施例31	(GR-i)	(G-c)	50.7			(E-3)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2990	3250	109%	B
実施例32	(GR-j)	(G-d)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	920	910	89%	A
実施例33	(GR-k)	(G-e)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3300	3600	109%	B
実施例34	(GR-l)	(G-f)	30.7	3.9	(Y-a)	(E-1)	0.6	(F-2)	4.5	(G-1)	10.9	4.2		PGMEA	45.2	3210	3500	108%	B
実施例35	(GR-m)	(G-g)	73.4			(E-1)	0.6	(F-2)	1.5	(G-1)	0.9	4.2	0.4	PGMEA	19.0	3180	3420	108%	B
実施例36	(GR-n)	(G-h)	52.7			(E-1)	3.0	(F-2)	5.3	(G-1)	3.4	0.5	1.6	PGMEA	33.5	3210	3480	108%	B
実施例37	(GR-o)	(G-i)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	2500	2650	106%	B
実施例38	(GR-p)	(G-j)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	2010	2110	105%	B
実施例39	(GR-q)	(G-k)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	1520	1490	96%	A
比較例5	(GR-r)	(G-l)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハインダー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6400	26600	416%	D
比較例6	(GR-s)	(G-m)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハインダー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6510	165400	2541%	C
比較例7	(GR-t)	(G-n)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	3510	14420	411%	D
比較例8	(GR-u)	(G-o)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	3600	8950	2489%	C

[0343] 上記表 6 に示す結果より、比較例 5 および 7 の緑色感光性樹脂組成物（G R - r）および（G R - t）は、本発明の組成物に必須の成分である（C）リン酸系分散剤は含むものの、（D）特定構造の樹脂を含まないため、P C D後のパターン形成性に大きく見劣りし、ザラの経時増大もやや大きい。また、比較例 6 および 8 の緑色感光性樹脂組成物（G R - s）および（G R - u）は、本発明の組成物に必須の成分である（D）特定構造の樹脂バインダーは含むものの、（C）リン酸系分散剤を含まないため、ザラ経時増大が非常に大きく、P C D後のパターン形成性にも改善の余地があった。

これらに対し、例えば実施例 2 1 に示す本発明の緑色感光性樹脂組成物（G R - a）は、本発明の組成物に必須の成分である（C）リン酸系分散剤、さらに（D）特定構造の樹脂を含むため、ザラ経時増大が抑えられ、P C D後のパターン形成性が大幅に改善されていることが分かった。

また、（G）樹脂バインダーとして、側鎖に重合性二重結合を有する樹脂（G - 1）を用いた実施例 2 6 ～ 3 9 は、ザラの増大率がより抑制されていることも分かった。

リン酸系分散剤（C - 3）を用いた実施例 3 2、3 9 は、他のリン酸系分散剤を用いた実施例よりも P C D後のパターン形成性に優れることが分かった。

（D）樹脂の含有量が、（A）顔料 1 0 0 質量部に対して 8 0 質量部を超えている顔料分散組成物（G - c）' 'を用いた実施例 2 5 は、ザラの増大率および P C D後のパターン形成性が比較例よりは優れるものの、他の実施例と比較してやや劣ることが分かった。

実施例 2 4 に示すように、（A）顔料、（B）塩基性色素誘導体、および（C）リン酸系分散剤を分散させた後に（D）樹脂を配合させて着色感光性樹脂組成物を調製することで、ザラ経時増大がより抑えられ、P C D後のパターン形成性がより改善されていることが分かった。

[0344] <青色感光性樹脂組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合して、青色感光性樹脂組成物（B R

－ a) を調製した。

青色顔料分散組成物 (B－a)	54.9 質量部
樹脂バインダー 1	2.7 質量部 (40

質量%樹脂溶液として)

上記光重合開始剤 (E－1)	1.4 質量部
----------------	---------

上記エチレン性不飽和化合物 (F－1)	2.8 質量部
---------------------	---------

フッ素系界面活性剤 (大日本インキ株式会社製、メガファック F－781 F)

4.2 質量部 (不揮発分 1 質量%の

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として)

p－メトキシフェノール	0.0003 質量部
-------------	------------

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)

34.0 質量部

[0345] 組成内容を下記表 7 の内容に変えた以外は、上述の青色感光性樹脂組成物 (BR－a) の調製と同様の方法で、青色感光性樹脂組成物 (BR－b) ～ (BR－m) を調整した。

[0346] 得られた青色感光性樹脂組成物 (BR－a) ～ (BR－m) を、実施例 1 と同様の方法で、調製直後と室温 6 ヶ月経時後のザラの値および PCD 後のパターン形成性の評価を行った。結果をまとめて下記表 7 に示す。

[0347]

[表7]

	青色感光性樹脂組成物	青色顔料分散組成物		(D)樹脂		(E)光重合開始剤		(F)重合性化合物		(G)樹脂バインダー		フッ素系界面活性剤 質量部(1質量%PGMEA溶液として)	溶剤		ザラ		PCD後のパターン 形成性
		種類	質量部	種類	質量部 (40質量%樹脂溶液として)	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部 (40質量%樹脂溶液として)		種類	調整直後	至室温後 経時後	増大率	
実施例40	(BR-a)	(B-a)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	樹脂バインダー-1	2.7	4.2	PGMEA	8820	11610	132%	B
実施例41	(BR-b)	(B-b)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	樹脂バインダー-1	2.7	4.2	PGMEA	9060	12100	134%	B
実施例42	(BR-c)	(B-c)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	樹脂バインダー-1	2.7	4.2	PGMEA	6500	7510	116%	B
実施例43	(BR-c)'	(B-f)	54.9	(D-1)	2.7	(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	樹脂バインダー-1	2.7	4.2	PGMEA	8400	7350	115%	A
実施例44	(BR-c)''	(B-c)'	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	樹脂バインダー-1	2.7	4.2	PGMEA	8800	11710	133%	C
実施例45	(BR-d)	(B-c)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	(G-1)	2.7	4.2	PGMEA	5020	5420	108%	B
実施例46	(BR-e)	(B-c)	54.9			(E-1)	0.8	(F-1)	1.7	(G-1)	6.7	4.2	PGMEA	5120	5550	108%	B
実施例47	(BR-f)	(B-c)	54.9			(E-1)	1.4	(F-2)	2.8	(G-1)	2.7	4.2	PGMEA	5060	5440	108%	B
実施例48	(BR-g)	(B-c)	54.9			(E-1)	1.4	(F-3)	2.8	(G-1)	2.7	4.2	PGMEA	5130	5530	108%	B
実施例49	(BR-h)	(B-c)	54.9			(E-2)	1.4	(F-1)	2.8	(G-1)	2.7	4.2	PGMEA	5010	5420	108%	B
実施例50	(BR-i)	(B-c)	54.9			(E-3)	1.4	(F-1)	2.8	(G-1)	2.7	4.2	PGMEA	5020	5430	108%	B
実施例51	(BR-j)	(B-d)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	(G-1)	2.7	4.2	PGMEA	3200	3250	102%	A
実施例52	(BR-k)	(B-e)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	(G-1)	2.7	4.2	PGMEA	5010	5430	108%	B
比較例9	(BR-l)	(B-f)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	樹脂バインダー-1	2.7	4.2	PGMEA	9020	32200	357%	D
比較例10	(BR-m)	(B-g)	54.9			(E-1)	1.4	(F-1)	2.8	樹脂バインダー-1	2.7	4.2	PGMEA	9200	223050	2424%	C

[0348] 上記表 7 に示す結果より、比較例 9 の青色感光性樹脂組成物（B R - l）は、本発明の組成物に必須の成分である（C）リン酸系分散剤は含むものの、（D）特定構造の樹脂バインダーを含まないため、P C D後のパターン形成性に大きく見劣りし、ザラの経時増大もやや大きい。また、比較例 10 の青色感光性樹脂組成物（B R - m）は、本発明の組成物に必須の成分である（D）特定構造の樹脂は含むものの、（C）リン酸系分散剤を含まないため、ザラ経時増大が非常に大きく、P C D後のパターン形成性にも改善の余地があった。

これらに対し、例えば実施例 40 に示す本発明の青色感光性樹脂組成物（B R - a）は、本発明の組成物に必須の成分である（C）リン酸系分散剤、さらに（D）特定構造の樹脂バインダーを含むため、室温 6 ヶ月経時後のザラ増大が抑えられ、P C D後のパターン形成性が大幅に改善されている事が判る。

また、（G）樹脂バインダーとして、側鎖に重合性二重結合を有する樹脂（G - 1）を用いた実施例 45 ～ 52 は、ザラの増大率がより抑制されていることも分かった。

リン酸系分散剤（C - 3）を用いた実施例 43、51 は、他のリン酸系分散剤を用いた実施例よりも P C D後のパターン形成性に優れることが分かった。

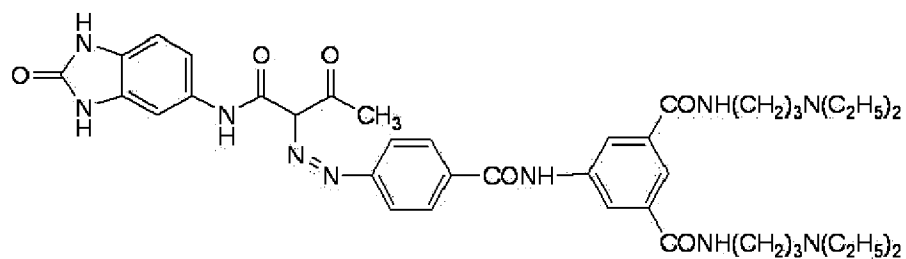
（D）樹脂の含有量が、（A）顔料 100 質量部に対して 80 質量部を超えている顔料分散組成物（R - c）' 'を用いた実施例 44 は、ザラの増大率および P C D後のパターン形成性が比較例よりは優れるものの、他の実施例と比較してやや劣ることが分かった。

実施例 43 に示すように、（A）顔料、（B）塩基性色素誘導体、および（C）リン酸系分散剤を分散させた後に（D）樹脂を配合させて着色感光性樹脂組成物を調製することで、ザラ経時増大がより抑えられ、P C D後のパターン形成性がより改善されていることが分かった。

[0349] 上記各実施例において、（B）塩基性色素誘導体を、等量の特開 2011

－ 1 6 2 7 6 0 号公報の段落 0 2 2 3 に記載の化合物 7（下記に転記）に変えた以外は同様にして着色感光性樹脂組成物を調製した。得られた着色感光性樹脂組成物のパターン形成性の評価を行ったところ、良好なパターンを形成できることを確認した。

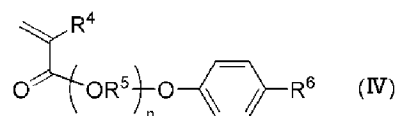
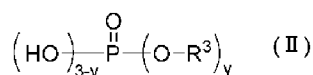
[化69]



請求の範囲

[請求項1] (A) 顔料、(B) 塩基性色素誘導体、(C) 下記一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤、(D) 下記一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂、(E) 光重合開始剤、および (F) 重合性化合物を含有する着色感光性樹脂組成物；

[化1]



一般式 (I I) 中、 R^3 は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、 y は 1 または 2 を表す；

y が 2 の場合、複数の R^3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい；

一般式 (I V) 中、 R^4 は水素原子またはメチル基を表し、 R^5 は炭素数 2 または 3 のアルキレン基を表し、 R^6 は水素原子またはベンゼン環を含んでも良い炭素数 1～20 のアルキル基を表し、 n は 1～15 の整数を表す；

n が 2 以上の場合、複数の R^5 は、それぞれ、同一であってもよく、異なってもよい。

[請求項2] 前記 (B) 塩基性色素誘導体が、アミノ基を有する化合物である、請求項 1 に記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記 (A) 顔料が、赤色顔料、緑色顔料および黄色顔料からなる群から選ばれる、請求項 1 または 2 に記載の着色感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記一般式 (I I) 中、前記 R^3 で表されるポリエステル構造の数平均分子量が 1900～10000 である、請求項 1～3 のいずれか 1

項に記載の着色感光性樹脂組成物。

- [請求項5] 前記一般式 (I I) 中、前記 R^3 で表されるポリエステル構造が2種以上の異なるラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル構造である、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項6] さらに、(G) 側鎖に重合性二重結合を有する樹脂を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記 (G) 側鎖に重合性二重結合を有する樹脂が、2～6の水酸基を有する重合性モノマー (p) と、他の重合性モノマー (q) との共重合体 (a) に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (b) を反応させてなる樹脂である、請求項6に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記 (D) 一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂の含有量が、前記 (A) 顔料100質量部に対して5～80質量部である、請求項1～7のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記着色感光性樹脂組成物が、前記 (A) 顔料、前記 (B) 塩基性色素誘導体、および前記 (C) 一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤を分散させた後、前記 (D) 一般式 (I V) で表される化合物 (x) とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂を配合してなる、請求項1～8のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項10] カラーフィルタの着色領域形成に用いられる請求項1～9のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成する工程と、前記着色感光

性組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程とを含むカラーフィルタの製造方法。

[請求項13] 請求項1～10のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成する工程、
前記着色感光性組成物層上にフォトレジスト層を形成する工程、
露光および現像することにより前記フォトレジスト層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程、および
前記レジストパターンをエッチングマスクとして前記着色感光性組成物層をドライエッチングする工程を含む、カラーフィルタの製造方法。

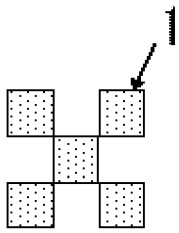
[請求項14] 請求項11に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ。

[請求項15] 請求項12または13に記載のカラーフィルタの製造方法によって製造したカラーフィルタ。

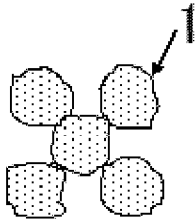
[請求項16] 請求項14または15に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

[請求項17] 請求項14または15に記載のカラーフィルタを有する画像表示装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G02B5/20, G03F7/033

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-322949 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2011-53710 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd., Toppan Printing Co., Ltd.), 17 March 2011 (17.03.2011), entire text & JP 2006-58601 A	1-17

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 October, 2014 (27.10.14)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2014 (04.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070194

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-145663 A (Fujifilm Corp.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text & US 2012/0250166 A1 & EP 2513723 A & WO 2011/074705 A1 & KR 10-2012-0124393 A & TW 201129868 A1	1-17
A	JP 2012-215865 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), entire text & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-17
A	JP 2013-125265 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 24 June 2013 (24.06.2013), entire text & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-17
E,X	JP 2014-202774 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims; paragraphs [0120] to [0170] (examples 21, 49) (Family: none)	1-4, 9-12, 14-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004, G02B5/20, G03F7/033

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-322949 A（東洋インキ製造株式会社）2007.12.13, 全文 （ファミリーなし）	1-17
A	JP 2011-53710 A（東洋インキ製造株式会社、凸版印刷株式会社） 2011.03.17, 全文 & JP 2006-58601 A	1-17
A	JP 2011-145663 A（富士フイルム株式会社）2011.07.28, 全文 & US 2012/0250166 A1 & EP 2513723 A & WO 2011/074705 A1 & KR 10-2012-0124393 A & TW 201129868 A1	1-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

2 H

3 7 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-215865 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2012. 11. 08, 全文 & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-17
A	JP 2013-125265 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2013. 06. 24, 全文 & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-17
E, X	JP 2014-202774 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2014. 10. 27, [特許請求の範囲], [0120]-[0170] (実施例 21, 49) (ファミリーなし)	1-4, 9-12, 14-17