



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월26일
(11) 등록번호 10-2746098
(24) 등록일자 2024년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) C07C 309/76 (2006.01)
C07F 1/00 (2024.01) C07F 1/08 (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01) C08L 51/08 (2006.01)
C09B 55/00 (2006.01) C09B 67/20 (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
G03F 7/105 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
C07C 309/76 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7045880
(22) 출원일자(국제) 2021년05월18일
심사청구일자 2022년12월27일
(85) 번역문제출일자 2022년12월27일
(65) 공개번호 10-2023-0017277
(43) 공개일자 2023년02월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/018694
(87) 국제공개번호 WO 2022/009526
국제공개일자 2022년01월13일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-117585 2020년07월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009035671 A*
(뒷면에 계속)

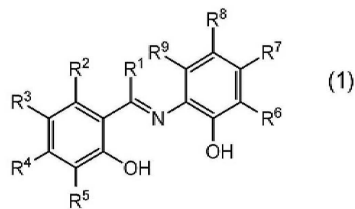
(73) 특허권자
후지필름 가부시킴가이사
일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 3
0고
(72) 발명자
카네코 유시
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시킴가이사 나이
츠루타 타쿠야
일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시킴가이사 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 우창민

(54) 발명의 명칭 착색 조성물, 막, 광학 필터, 고체 촬상 소자, 화상 표시 장치 및 화합물

(57) 요약



현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있는 착색 조성물, 착색 조성물을 이용한 막, 광학 필터, 고체 촬상 소자, 화상 표시 장치 및 화합물을 제공한다. 착색 조성물은, 식 (1)로 나타나는 화합물 S-1, 및, 금속 원자에 상술한 화합물 S-1이 배위하고 있는 화합물 S-2로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 S와, 안료와, 수지 P와, 용제를 포함하고, 수지 P는, 특정 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지 P-1, 특정 구조를 포함하는 블록 공중합체 P-2, 및, 특정 구조를 포함하는 폴리머쇄 중 적어도 일방의 말단이 산기로 밀봉된 수지 P-3으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다.

(52) CPC특허분류

C07F 1/005 (2013.01)
C07F 1/08 (2013.01)
C08L 51/08 (2013.01)
C09B 55/00 (2013.01)
C09B 67/006 (2013.01)
G02B 5/22 (2013.01)
G03F 7/0007 (2013.01)
G03F 7/0042 (2013.01)
G03F 7/105 (2013.01)

(72) 발명자

야스하라 유이치

일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시기가이샤 나이

타키시타 히로타카

일본 시즈오카현 하이바라군 요시다쵸 카와시리
4000반치 후지필름 가부시기가이샤 나이

(56) 선행기술조사문헌

JP63202669 A*
JP05017766 A
JP53144930 A
JP2017078105 A
W02018155104 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

식 (1)로 나타나는 화합물 S-1, 및, 금속 원자에 상기 화합물 S-1이 배위하고 있는 화합물 S-2로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 S와,

안료와,

수지 P와,

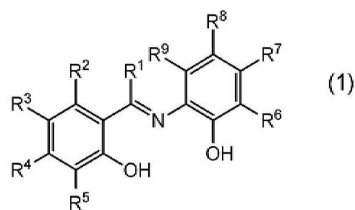
용제를 포함하고,

상기 수지 P는, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지 P-1,

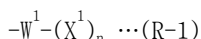
폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 블록 공중합체 P-2, 및,

폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 폴리머쇄 중 적어도 일방의 말단이 산기로 밀봉된 수지 P-3으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하고,

상기 화합물 S 이외의 다른 안료 유도체를 포함하지 않는, 착색 조성물;



식 (1) 중, R¹은 수소 원자를 나타내고, R²~R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, R²~R⁹ 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 된다; 단, R²~R⁹ 중 어느 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함한다;



식 (R-1) 중, W¹은 단결합 또는 n+1개의 연결기를 나타내고, X¹은 산기 또는 염기성기를 나타내며, n은 1~5의 정수를 나타낸다; 단, W¹이 단결합인 경우, n은 1이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 식 (R-1)의 X¹이 나타내는 산기가 카복시기, 설포기, 인산기, -SO₂NHSO₂Rf¹로 나타나는 기, 또는, 그들의 염이며, Rf¹은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,

상기 식 (R-1)의 X¹이 나타내는 염기성기가 아미노기 또는 암모늄기의 염인, 착색 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 식 (R-1)의 X¹이 염기성기를 나타내고, W¹은 n+1개의 연결기를 나타내는, 착색 조성물.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 식 (R-1)의 W^1 이 단결합을 나타내고, X^1 이 산기를 나타내며, n이 1을 나타내는, 착색 조성물.

청구항 5

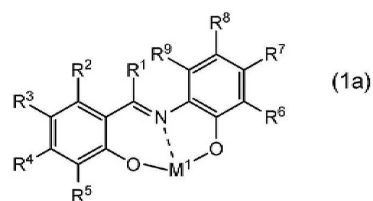
청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 식 (1)의 R^3 , R^7 또는 R^8 이 상기 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함하는, 착색 조성물.

청구항 6

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 화합물 S-2가, 식 (1a)로 나타나는 화합물인, 착색 조성물;



식 (1a) 중, R^1 은 수소 원자를 나타내고, $R^2 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, $R^2 \sim R^9$ 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 되고, M^1 은, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다; 단, $R^2 \sim R^9$ 중 어느 하나가 상기 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함한다.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 식 (1a) 중의 M^1 은, 배위자가 배위하고 있어도 되는 구리 원자, 또는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 아연 원자인, 착색 조성물.

청구항 8

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 안료는, 황색 안료, 녹색 안료 및 적색 안료로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 착색 조성물.

청구항 9

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 안료는, 금속 원자를 갖는 안료를 포함하는, 착색 조성물.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 금속 원자를 갖는 안료는, 아조메타인 금속 착체를 포함하는, 착색 조성물.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 아조메타인 금속 착체는, 아조메타인 구리 착체 및 아조메타인 아연 착체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 착색 조성물.

청구항 12

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 안료 100질량부에 대하여 상기 화합물 S를 1~30질량부 포함하는, 착색 조성물.

청구항 13

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

중합성 화합물과 광중합 개시제를 더 포함하는, 착색 조성물.

청구항 14

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

컬러 필터용 또는 적외선 투과 필터용인, 착색 조성물.

청구항 15

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

고체 활상 소자용인, 착색 조성물.

청구항 16

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 착색 조성물로부터 얻어지는 막.

청구항 17

청구항 16에 기재된 막을 갖는 광학 필터.

청구항 18

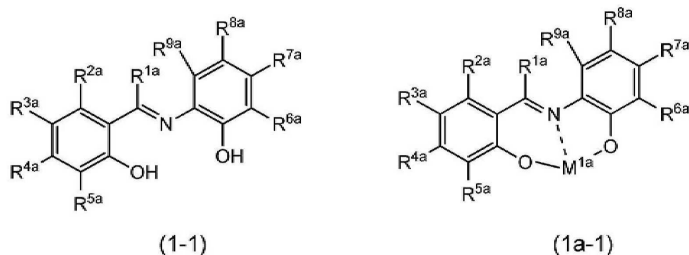
청구항 16에 기재된 막을 갖는 고체 활상 소자.

청구항 19

청구항 16에 기재된 막을 갖는 화상 표시 장치.

청구항 20

식 (1-1), 식 (1a-1), 식 (11-1) 또는 식 (11a-1)로 나타나는 화합물;



식 (1-1) 및 식 (1a-1) 중, R^{1a} 는 수소 원자를 나타내고,

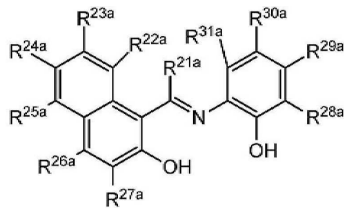
$R^{2a} \sim R^{9a}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 카복시기의 염, 설포기의 염, 인산기의 염, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rf}^1$ 로 나타나는 기, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rf}^1$ 로 나타나는 기의 염, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일 옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐

기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미드기 또는 실릴기를 나타내며,

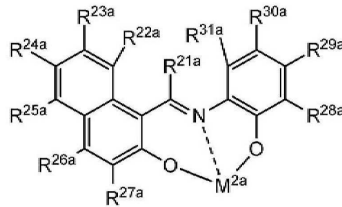
Rf^1 은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,

M^{1a} 는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다;

단, $R^{2a} \sim R^{9a}$ 중 어느 하나가, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염이다;



(11-1)



(11a-1)

식 (11-1) 및 식 (11a-1) 중, R^{21a} 는 수소 원자를 나타내고,

$R^{22a} \sim R^{31a}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 카복시기의 염, 설포기의 염, 인산기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일 옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설포아미노기, 알킬설포닐아미노기, 아릴설포닐아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설포아미노기, 알킬설포닐기, 아릴설포닐기, 알킬설포닐기, 아릴설포닐기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미드기 또는 실릴기를 나타내며,

Rf^1 은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,

M^{2a} 는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다;

단, $R^{22a} \sim R^{31a}$ 중 어느 하나가, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염이다.

청구항 21

식 (1)로 나타나는 화합물 S-1, 및, 금속 원자에 상기 화합물 S-1이 배위하고 있는 화합물 S-2로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 S와,

안료와,

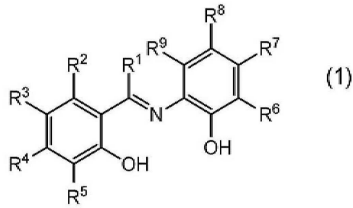
수지 P와,

용제를 포함하고,

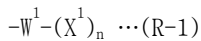
상기 수지 P는, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지 P-1,

폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 블록 공중합체 P-2, 및,

폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 폴리머쇄 중 적어도 일방의 말단이 산기로 밀봉된 수지 P-3으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 착색 조성물;



식 (1) 중, R¹은 수소 원자를 나타내고, R²~R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, R²~R⁹ 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 된다; 단, R²~R⁹ 중 어느 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함한다;



식 (R-1) 중, W¹은 n+1개의 연결기를 나타내고, X¹은 염기성기를 나타내며, n은 1~5의 정수를 나타낸다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 안료를 포함하는 착색 조성물에 관한 것이다. 또, 본 발명은, 착색 조성물을 이용한 막, 광학 필터, 고체 촬상 소자, 화상 표시 장치 및 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 디지털 카메라, 카메라 장착 휴대 전화 등의 보급으로부터, 전하 결합 소자(CCD) 이미지 센서 등의 고체 촬상 소자의 수요가 크게 늘고 있다. 디스플레이나 광학 소자의 키 디바이스로서 컬러 필터가 사용되고 있다. 컬러 필터는, 통상, 적색, 녹색 및 청색의 3원색의 화소를 구비하고 있으며, 투과광을 3원색으로 분해하는 역할을 하고 있다.

[0003] 컬러 필터의 각색(各色)의 착색 화소는, 착색제를 포함하는 착색 조성물을 이용하여 제조되고 있다. 특허문헌 1에는, 아조메타인 금속 착체계 안료를 포함하는 안료와, 아조메타인 금속 착체계 안료에 2개의 설펜산기가 도입된 안료 유도체와, 수지와, 용제를 함유하는 착색 조성물을 이용하여 컬러 필터의 화소를 형성하는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2009-035671호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 최근에는, 고체 촬상 소자에 이용되는 광학 필터에 관하여, 화소 사이즈의 미세화가 진행되고 있다. 그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 화소 사이즈가 보다 미세해짐에 따라, 현상액에 의하여 화소가 대미지를 받기 쉽고, 그에 따라 결함이 발생하기 쉬워지는 것을 알 수 있었다.

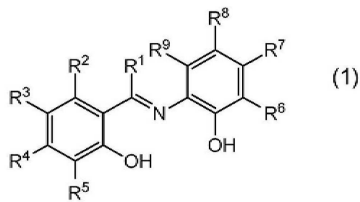
[0006] 또, 본 발명자가 특허문헌 1의 실시예에 기재된 착색 조성물에 대하여 검토를 행한 결과, 현상액 내성에 대하여 가일층의 개선의 여지가 있는 것을 알 수 있었다.

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은, 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있는 착색 조성물을 제공하는 것에 있다. 또, 본 발명의 목적은, 착색 조성물을 이용한 막, 광학 필터, 고체 촬상 소자, 화상 표시 장치 및 화합물을 제

공하는 것에 있다.

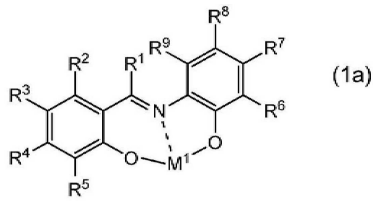
과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자의 검토에 의하면, 후술하는 착색 조성물에 의하여 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 따라서, 본 발명은 이하를 제공한다.
- [0009] <1> 식 (1)로 나타나는 화합물 S-1, 및, 금속 원자에 상기 화합물 S-1이 배위하고 있는 화합물 S-2로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 S와,
- [0010] 안료와,
- [0011] 수지 P와,
- [0012] 용제를 포함하고,
- [0013] 상기 수지 P는, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 그래프트체를 갖는 그래프트 수지 P-1,
- [0014] 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 블록 공중합체 P-2, 및,
- [0015] 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 폴리머쇄 중 적어도 일방의 말단이 산기로 밀봉된 수지 P-3으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, 착색 조성물;
- [0016] [화학식 1]



- [0017]
- [0018] 식 (1) 중, R¹은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R²~R⁹는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, R²~R⁹ 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 된다; 단, R²~R⁹ 중 어느 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함한다;
- [0019] $-W^1-(X^1)_n \cdots (R-1)$
- [0020] 식 (R-1) 중, W¹은 단결합 또는 n+1개의 연결기를 나타내고, X¹은 산기 또는 염기성기를 나타내며, n은 1~5의 정수를 나타낸다; 단, W¹이 단결합인 경우, n은 1이다.
- [0021] <2> 상기 식 (R-1)의 X¹이 나타내는 산기가 카복시기, 설폰기, 인산기, -SO₂NHSO₂Rf¹로 나타나는 기, 또는, 그들의 염이며, Rf¹은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,
- [0022] 상기 식 (R-1)의 X¹이 나타내는 염기성기가 아미노기 또는 암모늄기의 염인, <1>에 기재된 착색 조성물.
- [0023] <3> 식 (R-1)의 X¹이 염기성기일 때, W¹은 n+1개의 연결기인, <1> 또는 <2>에 기재된 착색 조성물.
- [0024] <4> 식 (R-1)의 W¹이 단결합이고, X¹이 산기이며, n이 1인, <1> 또는 <2>에 기재된 착색 조성물.
- [0025] <5> 상기 식 (1)의 R³, R⁷ 또는 R⁸이 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함하는, <1> 내지 <4> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.
- [0026] <6> 상기 화합물 S-2가, 식 (1a)로 나타나는 화합물인, <1> 내지 <5> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물;

[0027] [화학식 2]



[0028]

[0029] 식 (1a) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, $R^2 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, $R^2 \sim R^9$ 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 되고, M^1 은, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다; 단, $R^2 \sim R^9$ 중 어느 하나가 상기 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함한다.

[0030] <7> 상기 식 (1a) 중의 M^1 은, 배위자가 배위하고 있어도 되는 구리 원자, 또는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 아연 원자인, <6>에 기재된 착색 조성물.

[0031] <8> 상기 안료는, 황색 안료, 녹색 안료 및 적색 안료로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, <1> 내지 <7> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

[0032] <9> 상기 안료는, 금속 원자를 갖는 안료를 포함하는, <1> 내지 <8> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

[0033] <10> 상기 금속 원자를 갖는 안료는, 아조메타인 금속 착체를 포함하는, <9>에 기재된 착색 조성물.

[0034] <11> 상기 아조메타인 금속 착체는, 아조메타인 구리 착체 및 아조메타인 아연 착체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는, <10>에 기재된 착색 조성물.

[0035] <12> 상기 안료 100질량부에 대하여 상기 화합물 S를 1~30질량부 포함하는, <1> 내지 <11> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

[0036] <13> 중합성 화합물과 광중합 개시제를 더 포함하는, <1> 내지 <12> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

[0037] <14> 컬러 필터용 또는 적외선 투과 필터용인, <1> 내지 <13> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

[0038] <15> 고체 활상 소자용인, <1> 내지 <14> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물.

[0039] <16> <1> 내지 <15> 중 어느 하나에 기재된 착색 조성물로부터 얻어지는 막.

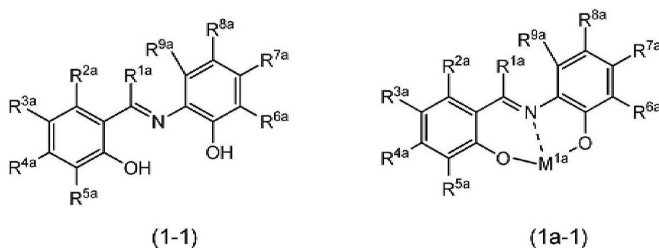
[0040] <17> <16>에 기재된 막을 갖는 광학 필터.

[0041] <18> <16>에 기재된 막을 갖는 고체 활상 소자.

[0042] <19> <16>에 기재된 막을 갖는 화상 표시 장치.

[0043] <20> 식 (1-1), 식 (1a-1), 식 (11-1) 또는 식 (11a-1)로 나타나는 화합물;

[0044] [화학식 3]



[0045]

[0046] 식 (1-1) 및 식 (1a-1) 중, R^{1a} 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고,

[0047] $R^{2a} \sim R^{9a}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 카복시기의 염, 설포기의 염, 인산기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아

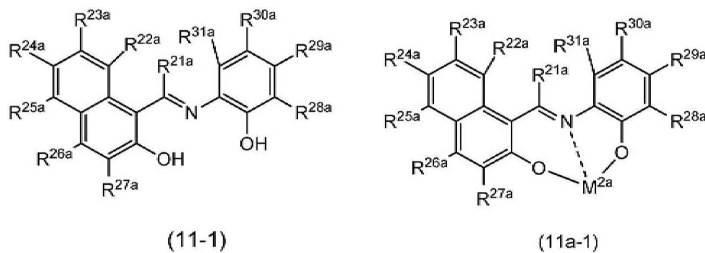
노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일 옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설파모일아미노기, 알킬설폰일아미노기, 아릴설폰일아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설파모일기, 알킬설파닐기, 아릴설파닐기, 알킬설폰일기, 아릴설폰일기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미드기 또는 실릴기를 나타내며,

[0048] Rf^1 은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,

[0049] M^{1a} 는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다;

[0050] 단, $R^{2a} \sim R^{9a}$ 중 어느 하나가, 설포기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염이다;

[0051] [화학식 4]



[0052]

[0053] 식 (11-1) 및 식 (11a-1) 중, R^{21a} 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고,

[0054] $R^{22a} \sim R^{31a}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 카복시기의 염, 설포기의 염, 인산기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일 옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설파모일아미노기, 알킬설폰일아미노기, 아릴설폰일아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설파모일기, 알킬설파닐기, 아릴설파닐기, 알킬설폰일기, 아릴설폰일기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미드기 또는 실릴기를 나타내며,

[0055] Rf^1 은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,

[0056] M^{2a} 는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다;

[0057] 단, $R^{22a} \sim R^{31a}$ 중 어느 하나가, 설포기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염이다.

발명의 효과

[0058] 본 발명에 의하면, 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있는 착색 조성물, 착색 조성물을 이용한 막, 광학 필터, 고체 촬상 소자, 화상 표시 장치 및 화합물을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하에 있어서, 본 발명의 내용에 대하여 상세하게 설명한다.

[0060] 본 명세서에 있어서, "~"란 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0061] 본 명세서에 있어서의 기(원자단)의 표기에 있어서, 치환 및 무치환을 기재하고 있지 않은 표기는, 치환기를 갖지 않는 기(원자단)와 함께 치환기를 갖는 기(원자단)도 포함한다. 예를 들면, "알킬기"란, 치환기를 갖지 않는 알킬기(무치환 알킬기)뿐만 아니라, 치환기를 갖는 알킬기(치환 알킬기)도 포함한다.

- [0062] 본 명세서에 있어서 "노광"이란, 특별히 설명하지 않는 한, 광을 이용한 노광뿐만 아니라, 전자선, 이온빔 등의 입자선을 이용한 묘화도 노광에 포함시킨다. 또, 노광에 이용되는 광으로서, 수은등의 휘선 스펙트럼, 엑시머 레이저로 대표되는 원자외선, 극자외선(EUV광), X선, 전자선 등의 활성광선 또는 방사선을 들 수 있다.
- [0063] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴레이트"는, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 쌍방, 또는, 어느 하나를 나타내고, "(메트)아크릴"은, 아크릴 및 메타크릴의 쌍방, 또는, 어느 하나를 나타내며, "(메트)아크릴로일"은, 아크릴로일 및 메타크릴로일의 쌍방, 또는, 어느 하나를 나타낸다.
- [0064] 본 명세서에 있어서, 구조식 중의 Me는 메틸기를 나타내고, Et는 에틸기를 나타내며, Bu는 뷰틸기를 나타내고, Ph는 페닐기를 나타낸다.
- [0065] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량은, GPC(겔 퍼미에이션 크로마토그래피)법에 의하여 측정한 폴리스타이렌 환산값이다.
- [0066] 본 명세서에 있어서, 전고형분이란, 조성물의 전체 성분으로부터 용제를 제외한 성분의 총질량을 말한다.
- [0067] 본 명세서에 있어서, 안료란, 용제에 대하여 용해되기 어려운 화합물을 의미한다.
- [0068] 본 명세서에 있어서 "공정"이라는 말은, 독립적인 공정뿐만 아니라, 다른 공정과 명확하게 구별할 수 없는 경우 이더라도 그 공정의 소기의 작용이 달성되면, 본 용어에 포함된다.
- [0069] 본 명세서에 있어서, 명칭의 앞, 또는 명칭의 뒤에 부기되는 기호(예를 들면, S 등)는, 구성 요소를 구별하기 위하여 사용하는 용어이며, 구성 요소의 종류, 구성 요소의 수, 및 구성 요소의 우열을 제한하는 것은 아니다.
- [0070] <착색 조성물>
- [0071] 본 발명의 착색 조성물은, 식 (1)로 나타나는 화합물 S-1, 및, 금속 원자에 화합물 S-1이 배위하고 있는 화합물 S-2로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 S와,
- [0072] 안료와,
- [0073] 수지 P와,
- [0074] 용제를 포함하고,
- [0075] 상기 수지 P는, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지 P-1,
- [0076] 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 블록 공중합체 P-2, 및,
- [0077] 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 폴리머쇄 중 적어도 일방의 말단이 산기로 밀봉된 수지 P-3으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이하, 그래프트 수지 P-1과 블록 공중합체 P-2와 수지 P-3을 합하여 특정 수지라고도 한다.
- [0078] 본 발명의 착색 조성물에 의하면, 현상액에 의한 화소의 손상 등의 발생이 억제된, 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있다. 예를 들면, 착색 조성물을 이용하여 포토리소그래피법으로 패턴 형성하여 화소를 형성하는 경우에 있어서는, 현상 시에 있어서의 현상액에 의한 화소의 손상 등의 발생을 억제할 수 있다. 또, 복수 색의 착색 조성물을 이용하여 각색의 화소를 순차 형성하여 복수 색의 화소를 갖는 광학 필터를 제조하는 경우에 있어서는, 2색조 이후의 화소의 형성 시에, 그것보다 전의 공정에서 형성한 화소도 현상액에 노출되지만, 본 발명의 착색 조성물을 이용함으로써, 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있기 때문에, 2색조 이후의 화소의 형성 시에 있어서 그것보다 전에 형성한 화소의 현상액에 의한 대미지를 억제할 수 있고, 손상 등의 발생을 억제할 수 있다.
- [0079] 본 발명의 착색 조성물에 의하면, 선폭 1.0 μm 이하(바람직하게는 0.9 μm 이하)의 미세한 선폭의 화소를 형성한 경우이더라도, 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있기 때문에, 선폭 1.0 μm 이하(바람직하게는 0.9 μm 이하)의 미세한 선폭의 화소를 형성하는 경우에 있어서 효과적이다.
- [0080] 또, 본 발명의 착색 조성물은, 넓은 노광 래티튜드도 갖고 있다. 이 때문에, 본 발명의 착색 조성물을 이용하여 포토리소그래피법으로 패턴 형성하는 경우에 있어서는, 원하는 선폭의 화소를 형성할 때에 있어서의 노광량의 허용 범위가 넓기 때문에, 포토리소그래피성이 우수하다.

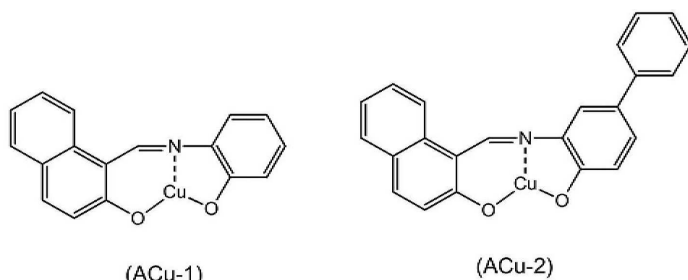
- [0081] 이와 같은 효과가 얻어지는 상세한 이유는 불명확하지만 다음에 의한 것이라고 추측된다. 화합물 S-1은 방향족 환과 아조메타인 구조를 갖고 있으며, 화합물 S는 안료와 강고한 분자 간 결합을 형성할 수 있다고 추측된다. 또, 화합물 S-1을 나타내는 식 (1) 중의 $R^2 \sim R^9$ 중 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기를 갖고 있음으로써, 화합물 S는 특정 수지와 강고한 분자 간 결합을 형성할 수 있다고 추측된다. 이로써, 막중에서 안료와 화합물 S와 상술한 특정 수지의 강고한 네트워크가 형성된다고 추측된다. 이로써, 현상액에 의하여 가수분해되기 어려운 막으로 할 수 있다고 추측된다. 또, 특정 수지가 특정 구조를 가짐으로써, 막중에서의 안료의 분산 상태를 양호하게 할 수 있고, 막의 상(相) 구조를 균일화할 수 있다고 추측된다. 이 때문에, 막의 현상액의 침투 패스가 균일화되고, 그 결과, 국소적으로 현상액이 막에 침투하여 결함 등이 발생하는 것을 억제할 수 있다고 추측된다. 이와 같은 이유에 의하여, 본 발명의 착색 조성물을 이용함으로써 우수한 현상액 내성을 갖는 화소를 형성할 수 있었다고 추측된다.
- [0082] 또, 막의 상 구조를 균일화할 수 있음으로써, 노광 레티튜드를 확대할 수 있었다고 추측된다.
- [0083] 특히, 화합물 S는, 금속 원자를 갖는 안료와 상호 작용하기 쉽고, 금속 원자를 갖는 안료를 이용한 경우에 있어서, 보다 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있다. 특히, 안료로서 아조메타인 금속 착체나 프탈로사이아닌 금속 착체를 이용한 경우에 있어서, 보다 우수한 효과가 발휘된다.
- [0084] 본 발명의 착색 조성물은, 컬러 필터용 또는 적외선 투과 필터용의 착색 조성물로서 바람직하게 이용된다. 보다 상세하게는, 컬러 필터의 화소 형성용의 착색 조성물이나, 적외선 투과 필터 형성용의 착색 조성물로서 바람직하게 이용할 수 있고, 컬러 필터의 화소 형성용의 착색 조성물로서 보다 바람직하게 이용된다.
- [0085] 또, 본 발명의 착색 조성물은, 고체 촬상 소자용으로서 바람직하게 이용된다. 보다 상세하게는, 고체 촬상 소자에 이용되는 컬러 필터의 화소 형성용의 착색 조성물이나, 적외선 투과 필터 형성용의 착색 조성물로서 바람직하게 이용된다.
- [0086] 본 발명의 착색 조성물을 이용하여 두께 0.65 μm 의 막을 형성했을 때에, 막의 광투과율이 50%가 되는 파장이, 470~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 475~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 보다 바람직하며, 480~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 더 바람직하다. 그중에서도, 광투과율이 50%가 되는 파장이, 470~520nm의 파장 범위와, 575~625nm의 파장 범위의 각각에 존재하는 것이 바람직하다. 이 양태에 있어서, 광투과율이 50%가 되는 단파장 측의 파장은, 475~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 480~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 보다 바람직하다. 또, 광투과율이 50%가 되는 장파장 측의 파장은, 580~620nm의 파장 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 585~615nm의 파장 범위에 존재하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 분광 특성을 갖는 막을 형성할 수 있는 착색 조성물은, 컬러 필터의 녹색 화소 형성용의 착색 조성물로서 바람직하게 이용된다.
- [0087] 이하, 본 발명의 착색 조성물에 이용되는 각 성분에 대하여 설명한다.
- [0088] <<안료>>
- [0089] 본 발명의 착색 조성물은, 안료를 포함한다. 안료의 평균 1차 입자경은, 1~200nm가 바람직하다. 하한은 5nm 이상이 바람직하고, 10nm 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 180nm 이하가 바람직하고, 150nm 이하가 보다 바람직하며, 100nm 이하가 더 바람직하다. 안료의 평균 1차 입자경이 상기 범위이면, 착색 조성물 중에 있어서의 안료의 분산 안정성이 양호하다. 또한, 본 발명에 있어서, 안료의 1차 입자경은, 안료의 1차 입자를 투과형 전자 현미경에 의하여 관찰하고, 얻어진 사진으로부터 구할 수 있다. 구체적으로는, 안료의 1차 입자의 투영 면적을 구하고, 그에 대응하는 원상당 직경을 안료의 1차 입자경으로서 산출한다. 또, 본 발명에 있어서의 평균 1차 입자경은, 400개의 안료의 1차 입자에 대한 1차 입자경의 산술 평균값으로 한다. 또, 안료의 1차 입자란, 응집이 없는 독립적인 입자를 말한다.
- [0090] 안료로서는, 유체색 안료 및 흑색 안료를 들 수 있으며, 유체색 안료인 것이 바람직하다. 또, 안료는, 무기 안료, 유기 안료 중 어느 것이어도 되지만, 컬러 베리에이션의 많음, 분산의 용이성, 안전성 등의 관점에서 유기 안료인 것이 바람직하다.
- [0091] 보다 우수한 현상액 내성을 갖는 화소를 형성할 수 있다는 이유에서 안료는, 금속 원자를 갖는 안료인 것이 바람직하고, 금속 원자를 갖는 유기 안료인 것이 보다 바람직하며, 아조메타인 금속 착체, 아조 금속 착체 및 프탈로사이아닌 금속 착체인 것이 더 바람직하고, 아조메타인 금속 착체 및 프탈로사이아닌 금속 착체인 것이 보다 한층 바람직하며, 아조메타인 금속 착체인 것이 특히 바람직하다.

[0092] 아조메타인 금속 착체는, 황색 안료인 것이 바람직하다. 또, 아조메타인 금속 착체는, 아조메타인 구리 착체 및 아조메타인 아연 착체로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것이 바람직하고, 아조메타인 구리 착체를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또, 아조메타인 금속 착체에는, 2핵 착체를 이용해도 된다.

[0093] 아조메타인 금속 착체는, 1종만이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또, 아조메타인 금속 착체를 2종 이상 병용하는 경우는, 2종 이상의 아조메타인 금속 착체끼리가 혼정(混晶)(고용체(固溶體))을 형성하고 있어도 된다.

[0094] 아조메타인 구리 착체로서는, C. I. 피그먼트 옐로 117, 129 등을 들 수 있다. C. I. 피그먼트 옐로 117은 하기 식 (ACu-2)로 나타나는 화합물이며, C. I. 피그먼트 옐로 129는 하기 식 (ACu-1)로 나타나는 화합물이다. 또한, 이하의 구조식에서는, 질소 원자가 구리(Cu) 원자에 배위하고 있지만, 질소 원자는 구리 원자에 배위하고 있지 않은 경우도 있다. 또, 아조메타인 구리 착체에는, 2핵 착체를 이용해도 된다. 아조메타인 구리 착체의 2핵 착체로서는 Cu-O와 Cu-O로 사각형을 형성한 구조의 착체 등을 들 수 있다.

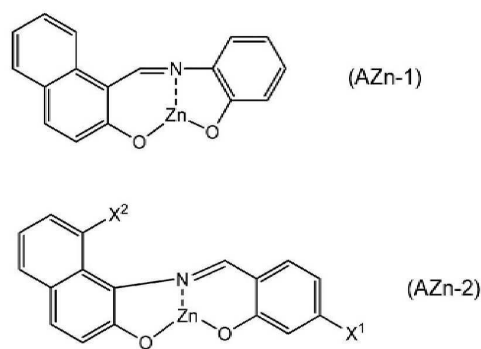
[0095] [화학식 5]



[0096]

[0097] 아조메타인 아연 착체로서는, 식 (AZn-1)로 나타나는 화합물, 식 (AZn-2)로 나타나는 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 이하의 구조식에서는, 질소 원자가 아연(Zn) 원자에 배위하고 있지만, 질소 원자는 아연 원자에 배위하고 있지 않은 경우도 있다.

[0098] [화학식 6]



[0099]

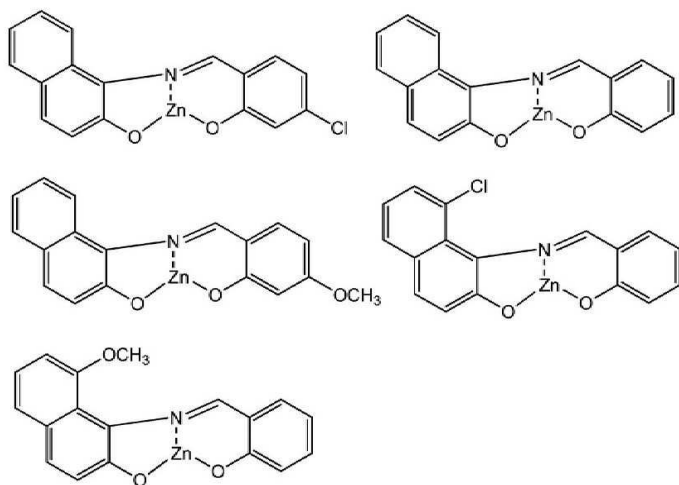
[0100] 식 (AZn-2) 중, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자 또는 알콕시기를 나타낸다.

[0101] X^1 및 X^2 가 나타내는 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자를 들 수 있으며, 염소 원자 또는 브로민 원자인 것이 바람직하고, 염소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0102] X^1 및 X^2 가 나타내는 알콕시기로서는, 메톡시기, 에톡시기, 프로필옥시기, i-프로필옥시기, 부틸옥시기, i-부틸옥시기, s-부틸옥시기, t-부틸옥시기, 펜틸옥시기, 1-메틸부틸옥시기, 2-메틸부틸옥시기, 3-메틸부틸옥시기, 1,1-다이메틸프로필옥시기, 1,2-다이메틸프로필옥시기, 2,2-다이메틸프로필옥시기, 1-에틸프로필옥시기, 헥실옥시기, 1-메틸펜틸옥시기, 2-메틸펜틸옥시기, 3-메틸펜틸옥시기, 4-메틸펜틸옥시기, 1,1-다이메틸부틸옥시기, 1,2-다이메틸부틸옥시기, 1,3-다이메틸부틸옥시기, 2,2-다이메틸부틸옥시기, 2,3-다이메틸부틸옥시기, 3,3-다이메틸부틸옥시기, 1-에틸부틸옥시기, 2-에틸부틸옥시기, 1,1,2-트라이메틸프로필옥시기, 1,2,2-트라이메틸프로필옥시기, 1-에틸-1-메틸프로필옥시기, 1-에틸-2-메틸프로필옥시기 등을 들 수 있다. 그중에서도, 탄소수 1~8의 알콕시기를 적합한 예로서 들 수 있다.

[0103] 식 (AZn-2)로 나타나는 화합물의 구체예로서는, 이하에 나타내는 구조의 화합물을 들 수 있다. 또한, 이하의 구조식에서는, 질소 원자가 아연(Zn) 원자에 배위하고 있지만, 질소 원자는 아연 원자에 배위하고 있지 않은 경우도 있다.

[0104] [화학식 7]

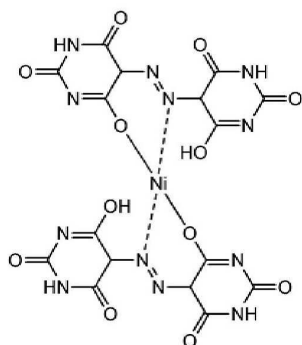


[0105] 

[0106] 아조 금속 착체로서는, C. I. 피그먼트 옐로 150 등을 들 수 있다.

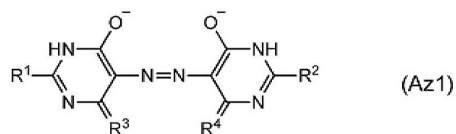
[0107] 또, 아조 금속 착체로서는, 하기 구조의 아조바비투르산 니켈 착체를 이용할 수도 있다.

[0108] [화학식 8]



[0110] 또, 아조 금속 착체로서는, 하기 식 (Az1)로 나타나는 아조 화합물 및 그 호변 이성 구조의 아조 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온과, 2종 이상의 금속 이온과, 펄라민 화합물을 포함하는 아조 금속 착체 Az를 이용할 수도 있다.

[0111] [화학식 9]



[0113] 식 중, R¹ 및 R²는 각각 독립적으로, -OH 또는 -NR⁵R⁶이며, R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로, =O 또는 =NR⁷이고, R⁵~R⁷은 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 알킬기이다. R⁵~R⁷이 나타내는 알킬기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 1~6이 보다 바람직하며, 1~4가 더 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상, 분기상 및 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기는, 할로젠 원자, 하이드록시기, 알콕시기, 사이아노기 및 아미노기가 바람직하다.

[0114] 식 (Az1)에 있어서, R^1 및 R^2 는 -OH인 것이 바람직하다. 또, R^3 및 R^4 는 =O인 것이 바람직하다.

- [0115] 아조 금속 착체 Az는, 상술한 식 (Az1)로 나타나는 아조 화합물 및 그 호변 이성 구조의 아조 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 음이온과, Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 를 적어도 포함하는 금속 이온과, 멜라민 화합물을 포함하는 안료인 것이 바람직하다. 아조 금속 착체 Az에 대해서는, 일본 공개특허공보 2017-171912호의 단락 번호 0011~0062, 0137~0276, 일본 공개특허공보 2017-171913호의 단락 번호 0010~0062, 0138~0295, 일본 공개특허공보 2017-171914호의 단락 번호 0011~0062, 0139~0190, 일본 공개특허공보 2017-171915호의 단락 번호 0010~0065, 0142~0222의 기재를 참조할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0116] 프탈로사이아닌 금속 착체로서는, 중심 금속으로서, 구리, 아연, 알루미늄, 철, 코발트, 바나듐, 타이타늄 또는 마그네슘을 갖는 프탈로사이아닌 금속 착체(금속 프탈로사이아닌 안료) 등을 들 수 있다. 프탈로사이아닌 금속 착체의 구체예로서는, 컬러 인덱스(C. I.) 피그먼트 그린 7, 36, 58, 59, 62, 63 등의 녹색 안료, C. I. 피그먼트 블루 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 등의 청색 안료를 들 수 있다.
- [0117] 이하, 유채색 안료 및 흑색 안료에 대하여 더 상세하게 설명한다.
- [0118] (유채색 안료)
- [0119] 유채색 안료로서는, 파장 400~700nm의 범위에 극대 흡수 파장을 갖는 안료를 들 수 있다. 예를 들면, 황색 안료, 오렌지색 안료, 적색 안료, 녹색 안료, 자색 안료, 청색 안료 등을 들 수 있다. 본 발명의 착색 조성물에 이용되는 안료는, 황색 안료, 녹색 안료 및 적색 안료로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것인 것이 바람직하고, 황색 안료를 포함하는 것인 것이 보다 바람직하다.
- [0120] 황색 안료로서는, 아조메타인 화합물, 아조 화합물, 아이소인돌린 화합물, 프테리딘 화합물, 및, 퀴노프탈론 화합물을 들 수 있으며, 아조메타인 화합물 및 아조 화합물인 것이 바람직하고, 아조메타인 금속 착체 및 아조 금속 착체인 것이 보다 바람직하며, 보다 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있다는 이유에서 아조메타인 금속 착체인 것이 바람직하다. 아조메타인 금속 착체, 아조 금속 착체로서는 상술한 것을 들 수 있다.
- [0121] 아조메타인 금속 착체 및 아조 금속 착체 이외의 황색 안료의 구체예로서는, C. I. 피그먼트 옐로 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 137, 138, 139, 147, 148, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214, 215, 228, 231, 232(메타인계), 233(퀴놀린계), 234(아미노케톤계), 235(아미노케톤계), 236(아미노케톤계) 등을 들 수 있다.
- [0122] 또, 황색 안료로서는, 일본 공개특허공보 2013-054339호의 단락 번호 0011~0034에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2014-026228호의 단락 번호 0013~0058에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2018-062644호에 기재된 아이소인돌린 화합물, 일본 공개특허공보 2018-203798호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2018-062578호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 특허공보 제6432076호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2018-155881호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2018-111757호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2018-040835호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2017-197640호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2016-145282호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2014-085565호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2014-021139호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2013-209614호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2013-209435호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2013-181015호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2013-061622호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2013-032486호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2012-226110호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2008-074987호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2008-081565호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2008-074986호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2008-074985호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2008-050420호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2008-031281호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 소48-032765호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 공개특허공보 2019-008014호에 기재된 퀴노프탈론 화합물, 일본 특허공보 제6607427호에 기재된 퀴노프탈론 화합물을 이용할 수도 있다. 또, 이들 화합물을 다량체화한 것도, 색가(色價) 향상의 관점에서 바람직하게 이용된다.
- [0123] 황색 안료로서는, C. I. 피그먼트 옐로 117, 129, 138, 139, 150, 185가 바람직하고, C. I. 피그먼트 옐로 117, 129가 보다 바람직하며, C. I. 피그먼트 옐로 129가 더 바람직하다.

- [0124] 적색 안료로서는, 다이케토피롤로피롤 화합물, 안트라퀴논 화합물, 아조 화합물, 나프톨 화합물, 아조메타인 화합물, 잔텐 화합물, 퀴나크리돈 화합물, 페릴렌 화합물 및 싸이오인디고 화합물 등을 들 수 있으며, 보다 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있다는 이유에서 다이케토피롤로피롤 화합물 및 퀴나크리돈 화합물인 것이 바람직하고, 다이케토피롤로피롤 화합물인 것이 보다 바람직하다.
- [0125] 적색 안료의 구체예로서는, C. I. 피그먼트 레드 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49, 49:1, 49:2, 52:1, 52:2, 53:1, 57:1, 60:1, 63:1, 66, 67, 81:1, 81:2, 81:3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 269, 270, 272, 279, 291, 294, 295, 296, 297 등을 들 수 있다. 또, 적색 안료로서, 일본 공개특허공보 2017-201384호에 기재된 구조 중에 적어도 하나의 브로민 원자가 치환된 다이케토피롤로피롤 화합물, 일본 특허공보 제6248838호의 단락 번호 0016~0022에 기재된 다이케토피롤로피롤 화합물, 국제 공개공보 제2012/102399호에 기재된 다이케토피롤로피롤 화합물, 국제 공개공보 제2012/117965호에 기재된 다이케토피롤로피롤 화합물, 일본 공개특허공보 2012-229344호에 기재된 나프톨아조 화합물, 일본 특허공보 제6516119호에 기재된 적색 안료, 일본 특허공보 제6525101호에 기재된 적색 안료 등을 이용할 수도 있다. 또, 적색 안료로서, 방향족환에 대하여 산소 원자, 황 원자 또는 질소 원자가 결합된 기가 도입된 방향족환기가 다이케토피롤로피롤 골격에 결합된 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다.
- [0126] 적색 안료로서는, C. I. 피그먼트 레드 122, 177, 254, 255, 264, 269, 272가 바람직하고, C. I. 피그먼트 레드 254, 255, 264, 272가 보다 바람직하다.
- [0127] 녹색 안료로서는, 프탈로사이아닌 화합물, 스쿠아릴륨 화합물 등을 들 수 있으며, 보다 현상액 내성이 우수한 화소를 형성할 수 있다는 이유에서 프탈로사이아닌 화합물인 것이 바람직하고, 프탈로사이아닌 금속 착체인 것이 보다 바람직하다.
- [0128] 녹색 안료의 구체예로서는, C. I. 피그먼트 그린 7, 10, 36, 37, 58, 59, 62, 63, 64, 65, 66 등을 들 수 있다. 또, 녹색 안료로서, 1분자 중의 할로젠 원자수가 평균 10~14개이고, 브로민 원자수가 평균 8~12개이며, 염소 원자수가 평균 2~5개인 할로젠화 아연 프탈로사이아닌 안료를 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 국제 공개공보 제2015/118720호에 기재된 화합물을 들 수 있다.
- [0129] 또, 녹색 안료로서 중국 특허출원 제106909027호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2012/102395호에 기재된 인산 에스터를 배위자로서 갖는 프탈로사이아닌 화합물, 일본 공개특허공보 2019-008014호에 기재된 프탈로사이아닌 화합물, 일본 공개특허공보 2018-180023호에 기재된 프탈로사이아닌 화합물, 일본 공개특허공보 2019-038958호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2019/167589호의 단락 번호 0141~0151에 기재되어 있는 스쿠아릴륨 화합물 등을 이용할 수 있다. 녹색 안료로서는, C. I. 피그먼트 그린 7, 36, 58, 59, 62, 63이 바람직하다.
- [0130] 오렌지색 안료로서는, C. I. 피그먼트 오렌지 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73 등을 들 수 있다.
- [0131] 자색 안료로서는, C. I. 피그먼트 바이올렛 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42, 60, 61 등을 들 수 있다.
- [0132] 청색 안료로서는, C. I. 피그먼트 블루 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 29, 60, 64, 66, 79, 80, 87, 88 등을 들 수 있다.
- [0133] 각종 안료가 갖고 있는 것이 바람직한 회절각에 대해서는, 일본 특허공보 제6561862호, 일본 특허공보 제6413872호, 일본 특허공보 제6281345호, 일본 공개특허공보 2020-026503호의 기재를 참조할 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0134] 착색 조성물에는, 2종 이상의 유채색 안료가 포함되어 있어도 된다. 예를 들면, 황색 안료와 녹색 안료를 포함하는 착색 조성물은, 컬러 필터의 녹색 화소 형성용의 착색 조성물로서 바람직하게 이용할 수 있다. 이 경우에 있어서의 황색 안료는, 아조메타인 금속 착체를 포함하는 것인 것이 바람직하다. 또, 녹색 안료는 프탈로사이아닌 금속 착체를 포함하는 것인 것이 바람직하다.
- [0135] 또, 황색 안료와 적색 안료를 포함하는 착색 조성물은, 컬러 필터의 적색 화소 형성용의 착색 조성물로서 바람직하게 이용할 수 있다. 이 경우에 있어서의 황색 안료는, 아조메타인 금속 착체를 포함하는 것인 것이 바람직하다. 또, 적색 안료는 다이케토피롤로피롤 화합물을 포함하는 것인 것이 바람직하다.
- [0136] 또, 착색 조성물은 2종 이상의 유채색 안료를 포함하고, 또한, 2종 이상의 유채색 안료의 조합으로 흑색을 형성

하고 있어도 된다. 이와 같은 착색 조성물은, 적외선 투과 필터 형성용의 착색 조성물로서 바람직하게 이용된다. 2종 이상의 유채색 안료의 조합으로 흑색을 형성하는 경우의 유채색 안료의 조합으로서는 이하를 들 수 있다.

- [0137] (A1) 적색 안료와 청색 안료와 황색 안료를 함유하는 양태.
- [0138] (A2) 적색 안료와 청색 안료와 황색 안료와 자색 안료를 함유하는 양태.
- [0139] (A3) 적색 안료와 청색 안료와 황색 안료와 자색 안료와 녹색 안료를 함유하는 양태.
- [0140] (A4) 적색 안료와 청색 안료와 황색 안료와 녹색 안료를 함유하는 양태.
- [0141] (A5) 황색 안료와 자색 안료를 함유하는 양태.
- [0142] (흑색 안료)
- [0143] 흑색 안료로서는, 특별히 한정되지 않으며, 공지의 것을 이용할 수 있다. 예를 들면, 카본 블랙, 타이타늄 블랙, 그래파이트 등의 무기 안료를 들 수 있으며, 카본 블랙, 타이타늄 블랙이 바람직하고, 타이타늄 블랙이 보다 바람직하다. 타이타늄 블랙이란, 타이타늄 원자를 함유하는 흑색 입자이며, 저차(低次) 산화 타이타늄이나 산질화 타이타늄이 바람직하다. 타이타늄 블랙은, 분산성 향상, 응집성 억제 등의 목적으로 필요에 따라, 표면을 수식하는 것이 가능하다. 예를 들면, 산화 규소, 산화 타이타늄, 산화 저마늄, 산화 알루미늄, 산화 마그네슘, 또는, 산화 지르코늄으로 타이타늄 블랙의 표면을 피복하는 것이 가능하다. 또, 일본 공개특허공보 2007-302836호에 나타나는 바와 같은 발수성 물질로의 처리도 가능하다. 타이타늄 블랙은, 개개의 입자의 1차 입자경 및 평균 1차 입자경 모두가 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 평균 1차 입자경이 10~45nm인 것이 바람직하다. 타이타늄 블랙은, 분산물로서 이용할 수도 있다. 예를 들면, 타이타늄 블랙 입자와 실리카 입자를 포함하고, 분산물 중의 Si 원자와 Ti 원자의 함유비가 0.20~0.50의 범위로 조정된 분산물 등을 들 수 있다. 상기 분산물에 대해서는, 일본 공개특허공보 2012-169556호의 단락 0020~0105의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 인용된다. 타이타늄 블랙의 시판품의 예로서는, 타이타늄 블랙 10S, 12S, 13R, 13M, 13M-C, 13R-N, 13M-T(상품명: 미쓰비시 머티리얼(주)제), 티랙(Tilack) D(상품명: 아코 가세이(주)제) 등을 들 수 있다.
- [0144] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 안료의 함유량은, 20질량% 이상인 것이 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40질량% 이상인 것이 더 바람직하고, 50질량%를 초과하는 것이 특히 바람직하며, 55질량% 이상인 것이 가장 바람직하다. 상한은, 80질량% 이하인 것이 바람직하고, 75질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 70질량% 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0145] 착색 조성물에 포함되는 안료 중에 있어서의 금속 원자를 갖는 안료의 함유량은, 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 15.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 16질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은 100질량%로 할 수 있고, 95질량% 이하로 할 수도 있으며, 90질량% 이하로 할 수도 있다.
- [0146] 착색 조성물에 포함되는 안료 중에 있어서의 아조메타인 금속 착체의 함유량은, 15질량% 이상인 것이 바람직하고, 15.5질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 16질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은 100질량%로 할 수 있고, 95질량% 이하로 할 수도 있으며, 90질량% 이하로 할 수도 있다.
- [0147] 착색 조성물에 포함되는 안료 중에 있어서의 황색 안료의 함유량은, 30질량% 이상인 것이 바람직하고, 33질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 35질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은 100질량%로 할 수 있고, 95질량% 이하로 할 수도 있으며, 90질량% 이하로 할 수도 있다.
- [0148] 본 발명의 착색 조성물을 컬러 필터의 황색 화소 형성용의 착색 조성물로서 이용하는 경우, 안료 중에 있어서의 황색 안료의 함유량은 90질량% 이상인 것이 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 99질량% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0149] 본 발명의 착색 조성물을 컬러 필터의 녹색 화소 형성용의 착색 조성물로서 이용하는 경우, 안료에는 황색 안료와 녹색 안료를 포함하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또, 황색 안료와 녹색 안료의 질량비는, 황색 안료:녹색 안료=30:70~70:30인 것이 바람직하고, 30:70~60:40인 것이 보다 바람직하며, 30:70~50:50인 것이 더 바람직하다. 또, 아조메타인 금속 착체의 함유량은, 녹색 안료의 100질량부에 대하여 3질량부 이상인 것이 바람직하고, 5질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 10질량부 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0150] 본 발명의 착색 조성물을 컬러 필터의 적색 화소 형성용의 착색 조성물로서 이용하는 경우, 안료에는 황색 안료

와 적색 안료를 포함하는 것을 이용하는 것이 바람직하다. 또, 황색 안료와 적색 안료의 질량비는, 황색 안료: 적색 안료=30:70~70:30인 것이 바람직하고, 30:70~60:40인 것이 보다 바람직하며, 30:70~50:50인 것이 더 바람직하다. 또, 아조메타인 금속 착체의 함유량은, 적색 안료의 100질량부에 대하여 3질량부 이상인 것이 바람직하고, 5질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 10질량부 이상인 것이 더 바람직하다.

[0151] <<염료>>

[0152] 본 발명의 착색 조성물은 염료를 함유할 수 있다. 염료로서는 특별히 제한은 없고, 공지의 염료를 사용할 수 있다. 염료로서는, 유채색 염료 및 흑색 염료를 들 수 있다. 유채색 염료로서는, 피라졸아조 화합물, 아닐리노아조 화합물, 트리아릴메테인 화합물, 안트라퀴논 화합물, 안트라피리돈 화합물, 벤질리텐 화합물, 옥소놀 화합물, 피라졸로트리아아졸아조 화합물, 피리돈아조 화합물, 사이아닌 화합물, 페노싸이아진 화합물, 피롤로피라졸아조메타인 화합물, 잔텐 화합물, 프탈로사이아닌 화합물, 벤조피란 화합물, 인디고 화합물, 피로메텐 화합물을 들 수 있다. 흑색 염료로서는, 비스벤조퓨란온 화합물, 아조메타인 화합물, 페틸렌 화합물, 아조 화합물 등을 들 수 있다.

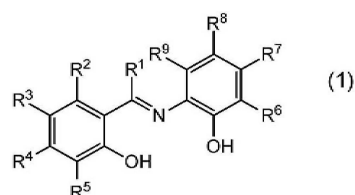
[0153] 염료의 함유량은, 안료의 100질량부에 대하여 100질량부 이하인 것이 바람직하고, 50질량부 이하인 것이 보다 바람직하며, 30질량부 이하인 것이 더 바람직하고, 10질량부 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0154] 또, 본 발명의 착색 조성물은 염료를 실질적으로 함유하지 않을 수도 있다. 본 발명의 착색 조성물이 염료를 실질적으로 포함하지 않는 경우, 본 발명의 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 염료의 함유량이 0.1질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.05질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0155] <<화합물 S>>

[0156] 본 발명의 착색 조성물은, 식 (1)로 나타나는 화합물 S-1, 및, 금속 원자에 상술한 화합물 S-1이 배위하고 있는 화합물 S-2로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물 S를 포함한다.

[0157] [화학식 10]



[0158]

[0159] 식 (1) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, $R^2 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, $R^2 \sim R^9$ 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 된다; 단, $R^2 \sim R^9$ 중 어느 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함한다;

[0160] $-W^1-(X^1)_n \cdots (R-1)$

[0161] 식 (R-1) 중, W^1 은 단결합 또는 $n+1$ 개의 연결기를 나타내고, X^1 은 산기 또는 염기성기를 나타내며, n 은 1~5의 정수를 나타낸다; 단, W^1 이 단결합인 경우, n 은 1이다.

[0162] 식 (1)의 R^1 이 나타내는 알킬기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~8이 더 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다. 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 후술하는 치환기 T를 들 수 있다.

[0163] 식 (1)의 R^1 이 나타내는 아릴기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다. 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 후술하는 치환기 T를 들 수 있다.

[0164] 식 (1)의 R^1 은 수소 원자 또는 알킬기인 것이 바람직하고, 수소 원자인 것이 보다 바람직하다.

[0165] $R^2 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로서는 후술하는 치환기 T 및 식 (R-1)로 나

타나는 기를 들 수 있다. 식 (R-1)로 나타나는 기 이외의 치환기로서는, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미드기 또는 실릴기인 것이 바람직하고, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기 또는 카바모일기인 것이 보다 바람직하며, 할로젠 원자, 아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 아실기인 것이 더 바람직하고, 할로젠 원자, 아릴기, 사이아노기 또는 나이트로기인 것이 특히 바람직하다.

[0166] 식 (1)에 있어서, R^3 , R^7 또는 R^8 이 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함하는 것이 바람직하고, R^7 또는 R^8 이 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함하는 것이 보다 바람직하며, R^7 또는 R^8 이 식 (R-1)로 나타나는 기인 것이 더 바람직하다. 또, R^8 이 식 (R-1)로 나타나는 기이고, R^6 , R^7 및 R^9 가 각각 수소 원자이거나, R^7 이 식 (R-1)로 나타나는 기이며, R^6 , R^8 및 R^9 가 각각 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0167] R^2 ~ R^9 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 된다. 형성되는 환은 방향족환인 것이 바람직하다. 환을 형성하고 있는 경우는, R^2 와 R^3 이 결합되어 방향족환(바람직하게는 벤젠환)을 형성하고 있는 것이 바람직하다.

[0168] 다음으로, 식 (R-1)로 나타나는 기에 대하여 설명한다. 식 (R-1)로 나타나는 기에 있어서, W^1 은, 단결합 또는 n+1가의 연결기를 나타낸다.

[0169] W^1 이 나타내는 n+1가의 연결기로서는, 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기, 복소환기, -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -SO₂-, -NR^W-, -NR^WCO-, -CONR^W-, -NR^WSO₂-, -SO₂NR^W- 및 이들의 조합으로 이루어지는 기를 들 수 있고, R^W는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0170] 지방족 탄화 수소기의 탄소수는, 1~20이 바람직하고, 2~20이 보다 바람직하며, 2~10이 더 바람직하고, 2~5가 특히 바람직하다. 지방족 탄화 수소기는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 된다. 또, 환상의 지방족 탄화 수소기는, 단환, 다환 중 어느 것이어도 된다. 방향족 탄화 수소기의 탄소수는, 6~18이 바람직하고, 6~14가 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다. 방향족 탄화 수소기는, 단환 또는 축합수가 2~4인 축합환의 방향족 탄화 수소기인 것이 바람직하다. 방향족 탄화 수소기로서는, 벤젠환기인 것이 바람직하다. 복소환기는, 단환 또는 축합수가 2~4인 축합환이 바람직하다. 복소환기의 환을 구성하는 헤테로 원자의 수는 1~3이 바람직하다. 복소환기의 환을 구성하는 헤테로 원자는, 질소 원자, 산소 원자 또는 황 원자가 바람직하다. 복소환기의 환을 구성하는 탄소 원자의 수는 3~30이 바람직하고, 3~18이 보다 바람직하며, 3~12가 보다 바람직하다. 복소환기로서는, 트라이아진환기인 것이 바람직하다. 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기 및 복소환기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 후술하는 치환기 T로 든 기를 들 수 있다. 또, R^W가 나타내는 알킬기의 탄소수는 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~8이 더 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다. R^W가 나타내는 알킬기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 후술하는 치환기 T를 들 수 있다. R^W가 나타내는 아릴기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다. R^W가 나타내는 아릴기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다.

[0171] 치환기로서는 후술하는 치환기 T를 들 수 있다.

[0172] 식 (R-1)로 나타나는 기에 있어서, X^1 은, 산기 또는 염기성기를 나타내고, 산기인 것이 바람직하다. 또, 식 (R-1)의 X^1 이 염기성기일 때, W^1 은 n+1가의 연결기인 것이 바람직하다.

[0173] X^1 이 나타내는 산기로서는, 카복시기, 설폰기, 인산기, -SO₂NHSO₂R¹로 나타나는 기, 또는, 그들의 염을 들 수

있다. $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rf}^1$ 로 나타나는 기에 있어서의 Rf^1 은 불소 원자를 포함하는 기를 나타낸다. Rf^1 이 나타내는 불소 원자를 포함하는 기로서는, 불소 원자, 불소 원자를 포함하는 알킬기, 불소 원자를 포함하는 아릴기를 들 수 있으며, 불소 원자를 포함하는 알킬기인 것이 바람직하다. 불소 원자를 포함하는 알킬기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다. 불소 원자를 포함하는 아릴기의 탄소수는 6~20이 바람직하고, 6~12가 보다 바람직하며, 6이 더 바람직하다.

[0174] 염을 구성하는 원자 또는 원자단으로서는, 알칼리 금속 이온(Li^+ , Na^+ , K^+ 등), 알칼리 토류 금속 이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} 등), 암모늄 양이온을 들 수 있으며, 합질소 헤테로환을 포함하는 암모늄 이온이 바람직하고, 피리디늄 이온이 보다 바람직하다.

[0175] X^1 이 나타내는 산기는, 설포기, 인산기, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rf}^1$ 로 나타나는 기, 또는, 그들의 염인 것이 바람직하고, 설포기, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rf}^1$ 로 나타나는 기, 또는, 그들의 염인 것이 보다 바람직하며, 설포기의 염, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rf}^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{Rf}^1$ 로 나타나는 기의 염인 것이 더 바람직하다.

[0176] X^1 이 나타내는 염기성기로서는, 아미노기, 암모늄기의 염, 및 프탈이미드메틸기를 들 수 있으며, 아미노기, 및, 암모늄기의 염인 것이 바람직하고, 아미노기인 것이 보다 바람직하다. 암모늄기의 염에 있어서의 염을 구성하는 원자 또는 원자단으로서는, 수산화물 이온, 할로젠 이온, 카복실산 이온, 설펜산 이온, 페녹사이드 이온 등을 들 수 있다.

[0177] 아미노기로서는, $-\text{NRx}^1\text{Rx}^2$ 로 나타나는 기, 및, 환상 아미노기를 들 수 있다.

[0178] $-\text{NRx}^1\text{Rx}^2$ 로 나타나는 기에 있어서, Rx^1 및 Rx^2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 및 아릴기를 나타내고, 알킬기인 것이 바람직하다. 알킬기의 탄소수는, 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 1~3이 더 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 되지만, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄가 보다 바람직하다. 알킬기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 후술하는 치환기 T를 들 수 있다. 아릴기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다. 아릴기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 후술하는 치환기 T를 들 수 있다.

[0179] 환상 아미노기로서는, 피롤리딘기, 피페리딘기, 피페라진기, 모폴린기 등을 들 수 있다. 이들 기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 후술하는 치환기 T를 들 수 있다. 치환기의 구체예로서는, 알킬기 및 아릴기 등을 들 수 있다.

[0180] 식 (R-1)로 나타나는 기에 있어서, n은 1~3인 것이 바람직하고, 1 또는 2인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 더 바람직하다.

[0181] 식 (R-1)로 나타나는 기의 바람직한 양태의 하나로서, W^1 이 단결합이고, X^1 이 산기이며, n이 1인 양태를 들 수 있다. 또, 식 (R-1)로 나타나는 기의 다른 바람직한 양태의 하나로서, 하기의 식 (R-11)로 나타나는 기인 양태를 들 수 있다.

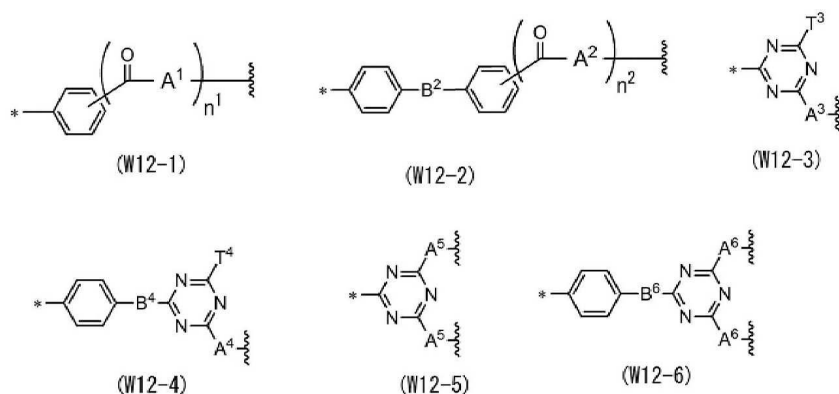
[0182] $-\text{W}^{11}-\text{W}^{12}-(\text{W}^{13}-\text{X}^1)_n \cdots (\text{R}-11)$

[0183] 식 (R-11)의 W^{11} 은, 단결합, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO}_2-$, $-\text{NR}^{\text{W}}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NR}^{\text{W}}\text{CO}-$, $-\text{CONR}^{\text{W}}-$, $-\text{NR}^{\text{W}}\text{CO}_2-$, $-\text{OCONR}^{\text{W}}-$, $-\text{NR}^{\text{W}}\text{SO}_2-$ 또는 $-\text{SO}_2\text{NR}^{\text{W}}-$ 를 나타내고, R^{W} 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다. R^{W} 가 나타내는 알킬기의 탄소수는 1~20이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~8이 더 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다. R^{W} 가 나타내는 알킬기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 후술하는 치환기 T를 들 수 있다. R^{W} 가 나타내는 아릴기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다. R^{W} 가 나타내는 아릴기는 치환기를 더 갖고 있어도 된다. 치환기로서는 후술하는 치환기 T를 들 수 있다. 또, R^{W} 는 X^1 과 연결하여 환을 형성

해도 된다. 예를 들면, X^1 이 $-NR^1R^2$ 로 나타나는 기인 경우, R^{w} 는 R^1 또는 R^2 와 연결하여 환을 형성해도 된다. 형성되는 환은 5원환 또는 6원환인 것이 바람직하다.

[0184] 식 (R-11)의 W^{12} 는 단결합 또는 $n+1$ 개의 연결기를 나타낸다. 단, n 이 1일 때는, W^{12} 는 단결합 또는 2개의 연결기이며, n 이 2 이상일 때는, W^{12} 는 $n+1$ 개의 연결기이다. W^{12} 가 나타내는 연결기로서는, 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기, 복소환기, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-SO_2-$, $-NR^{\text{w}}-$, $-N<$, $-NR^{\text{w}}CO-$, $-CONR^{\text{w}}-$, $-NR^{\text{w}}SO_2-$, $-SO_2NR^{\text{w}}-$ 및 이들을 조합한 기 등을 들 수 있다. R^{w} 는 상기 R^{w} 와 동일한 의미이다. W^{12} 는 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기 및 복소환기로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 기인 것이 바람직하다. 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기 및 복소환기는 상술한 것을 들 수 있다. W^{12} 가 나타내는 연결기의 구체예로서는, 지방족 탄화 수소기; 방향족 탄화 수소기; 복소환기; 지방족 탄화 수소기, 방향족 탄화 수소기 및 복소환기로부터 선택되는 적어도 1종과, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-SO_2-$, $-NR^{\text{w}}-$, $-N<$, $-NR^{\text{w}}CO-$, $-CONR^{\text{w}}-$, $-NR^{\text{w}}SO_2-$ 및 $-SO_2NR^{\text{w}}-$ 로부터 선택되는 적어도 1종을 조합한 기 등을 들 수 있다. W^{12} 의 바람직한 일 양태로서, 방향족 탄화 수소기 및 복소환기로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 기를 들 수 있다. 방향족 탄화 수소기 및 복소환기로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 기로서는, 이하의 식 (W12-1)~식 (W12-6)으로 나타나는 기를 들 수 있다.

[0185] [화학식 11]



[0186]

[0187] 식 (W12-1)~(W12-6)에 있어서, *는 식 (R-1)의 W^{11} 과의 결합부이며, 파선은 식 (R-1)의 W^{13} 과의 결합부이다.

[0188] 식 (W12-1)의 A^1 은 O 또는 NR^{12} 를 나타낸다. R^{12} 는 상기 R^{w} 와 동일한 의미이다. n^1 은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0189] 식 (W12-2)의 A^2 , n^2 는 A^1 , n^1 과 동일한 의미이다. B^2 는 단결합, $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-SO_2-$, $-NR^{\text{w}}-$, $-NR^{\text{w}}CO-$, $-CONR^{\text{w}}-$, $-NR^{\text{w}}SO_2-$ 또는 $-SO_2NR^{\text{w}}-$ 를 나타낸다. R^{12} 는 상기 R^{w} 와 동일한 의미이다.

[0190] 식 (W12-3)의 T^3 은 후술하는 치환기 T를 나타낸다. A^3 은 A^1 과 동일한 의미이다.

[0191] 식 (W12-4)의 T^4 , A^4 , B^4 는 T^3 , A^1 , B^2 와 동일한 의미이다.

[0192] 식 (W12-5)의 A^5 는 A^1 과 동일한 의미이다.

[0193] 식 (W12-6)의 A^6 , B^6 은 A^1 , B^2 와 동일한 의미이다.

[0194] 상기 T^3 및 T^4 는, 하이드록시기, 아미노기, 알콕시기, 아릴옥시기, 싸이오알킬기, 싸이오아릴기 또는 할로젠 원자인 것이 바람직하고, 하이드록시기 또는 아미노기인 것이 보다 바람직하다. 아미노기는 알킬아미노기 또는 아릴아미노기인 것이 바람직하고, 아릴아미노기인 것이 보다 바람직하다.

[0195] 식 (R-11)의 W^{13} 은, 알킬렌기를 나타낸다. 알킬렌기의 탄소수는 2~10이 바람직하고, 2~8이 보다 바람직하며, 2~5

가 더 바람직하다.

[0196] 식 (R-11)의 X^1 은 산기 또는 염기성기를 나타낸다. 식 (R-11)의 X^1 은, 식 (R-1)의 X^1 과 동일한 의미이다.

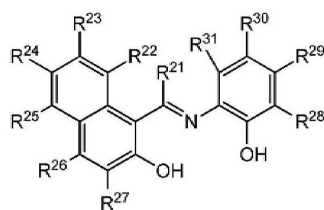
[0197] 식 (R-11)의 n은 1~5의 정수를 나타내며, 1~3인 것이 바람직하고, 1 또는 2인 것이 보다 바람직하며, 1인 것이 더 바람직하다.

[0198] (치환기 T)

[0199] 치환기 T로서, 다음의 기를 들 수 있다. 할로젠 원자(예를 들면, 불소 원자, 염소 원자, 브로민 원자, 아이오딘 원자), 알킬기(바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬기), 알켄일기(바람직하게는 탄소수 2~30의 알켄일기), 알카인일기(바람직하게는 탄소수 2~30의 알카인일기), 아릴기(바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴기), 헤테로아릴기(바람직하게는 탄소수 1~30의 헤테로아릴기), 알콕시기(바람직하게는 탄소수 1~30의 알콕시기), 아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴옥시기), 헤테로아릴옥시기(바람직하게는 탄소수 1~30의 헤테로아릴옥시기), 아실기(바람직하게는 탄소수 2~30의 아실기), 알콕시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~30의 알콕시카보닐기), 아릴옥시카보닐기(바람직하게는 탄소수 7~30의 아릴옥시카보닐기), 헤테로아릴옥시카보닐기(바람직하게는 탄소수 2~30의 헤테로아릴옥시카보닐기), 아실옥시기(바람직하게는 탄소수 2~30의 아실옥시기), 아실아미노기(바람직하게는 탄소수 2~30의 아실아미노기), 아미노카보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 2~30의 아미노카보닐아미노기), 알콕시카보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 2~30의 알콕시카보닐아미노기), 아릴옥시카보닐아미노기(바람직하게는 탄소수 7~30의 아릴옥시카보닐아미노기), 설펜모일기(바람직하게는 탄소수 0~30의 설펜모일기), 설펜모일아미노기(바람직하게는 탄소수 0~30의 설펜모일아미노기), 카바모일기(바람직하게는 탄소수 1~30의 카바모일기), 알킬싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬싸이오기), 아릴싸이오기(바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴싸이오기), 헤테로아릴싸이오기(바람직하게는 탄소수 1~30의 헤테로아릴싸이오기), 알킬설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬설펜일기), 알킬설펜일아미노기(바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬설펜일아미노기), 아릴설펜일기(바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴설펜일기), 아릴설펜일아미노기(바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴설펜일아미노기), 헤테로아릴설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~30의 헤테로아릴설펜일기), 헤테로아릴설펜일아미노기(바람직하게는 탄소수 1~30의 헤테로아릴설펜일아미노기), 알킬설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~30의 알킬설펜일기), 아릴설펜일기(바람직하게는 탄소수 6~30의 아릴설펜일기), 헤테로아릴설펜일기(바람직하게는 탄소수 1~30의 헤테로아릴설펜일기), 설펜일기, 하이드라지노기, 이미노기, 머캅토기, 사이아노기, 알킬설펜노기, 아릴설펜노기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 실릴기, 하이드라지노기, 이미노기. 이들 기는, 추가로 치환 가능한 기인 경우, 치환기를 더 가져도 된다. 치환기로서는, 상술한 치환기 T에서 설명한 기를 들 수 있다.

[0200] 화합물 S-1은, 식 (11)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다.

[0201] [화학식 12]



(11)

[0202]

[0203] 식 (11) 중, R^{21} 은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, R^{22} ~ R^{31} 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다; 단, R^{22} ~ R^{31} 중 어느 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기이다.

[0204] 식 (11)의 R^{21} 은 식 (1)의 R^1 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0205] 식 (11)의 R^{22} ~ R^{31} 이 나타내는 치환기로서는, 치환기 T 및 식 (R-1)로 나타나는 기를 들 수 있다. 식 (R-1)로 나타나는 기 이외의 치환기로서는, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기,

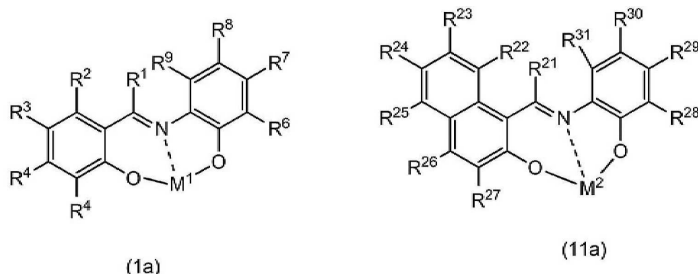
설파모일아미노기, 알킬설펜일아미노기, 아릴설펜일아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설파모일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미즈기 또는 실릴기인 것이 바람직하고, 할로젠 원자, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기 또는 카바모일기인 것이 보다 바람직하며, 할로젠 원자, 아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 아실기인 것이 더 바람직하고, 할로젠 원자, 아릴기, 사이아노기 또는 나이트로기인 것이 특히 바람직하다.

[0206] 식 (11)에 있어서, R^{24} , R^{29} 또는 R^{30} 이 식 (R-1)로 나타나는 기인 것이 바람직하고, R^{29} 또는 R^{30} 이 식 (R-1)로 나타나는 기인 것이 보다 바람직하며, R^{30} 이 식 (R-1)로 나타나는 기인 것이 더 바람직하다. 또, 나머지 기는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0207] 화합물 S에 있어서, 화합물 S-2는, 금속 원자에 상술한 화합물 S-1이 배위하고 있는 구조의 화합물이다. 금속 원자로서는, 구리, 아연, 철, 타이타늄, 알루미늄, 주석, 마그네슘 및 크로뮴을 들 수 있으며, 구리 및 아연이 바람직하다. 화합물 S-2에 있어서는, 이들 금속 원자에, 화합물 S-1이 1개 배위하고 있어도 되고, 2개 이상 배위하고 있어도 된다. 또, 금속 원자에는, 화합물 S-1 이외의 배위자가 더 배위하고 있어도 된다. 배위자로서는 헤테로환 화합물(예를 들면, 피리딘, 피리미딘, 이미다졸, 피라졸, 트라이아졸, 테트라졸, 퀴놀린, 1,10-페난트롤린 등), 프로톤성 화합물(예를 들면, 물, 메탄올, 에탄올 등), 아민 화합물(예를 들면 트라이에틸아민, N,N,N',N'-테트라메틸렌디아민, 에틸렌디아민 사아세트산 N,N,N',N'',N'''-펜타메틸다이에틸렌트라이아민 등), 아마이드 화합물(예를 들면, N,N-다이메틸아세트아마이드, N-메틸피롤리돈 등), 다이메틸설폭사이드, 설포레인, 나이트릴 화합물(예를 들면 아세토나이트릴 등) 등을 들 수 있다. 또, 화합물 S-2에는 2핵 착체를 이용해도 된다.

[0208] 화합물 S-2는, 식 (1a)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하고, 식 (11a)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다. 또한, 이하에 나타내는 식에 있어서, 질소 원자는 금속 원자(M^1 또는 M^2)에 배위하고 있지만, 금속 원자의 상태에 따라서는 질소 원자는 금속 원자(M^1 또는 M^2)에 배위하고 있지 않은 경우도 있다.

[0209] [화학식 13]



[0210]

[0211] 식 (1a) 중, R^1 은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, $R^2 \sim R^9$ 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, $R^2 \sim R^9$ 중 인접하는 2개의 기는 결합되어 환을 형성하고 있어도 되고, M^1 은, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다; 단, $R^2 \sim R^9$ 중 어느 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기를 포함한다.

[0212] 식 (11a) 중, R^{21} 은 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, $R^{22} \sim R^{31}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, M^2 는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다; 단, $R^{22} \sim R^{31}$ 중 어느 하나가 식 (R-1)로 나타나는 기이다.

[0213] 식 (1a)의 $R^1 \sim R^9$ 는 식 (1)의 $R^1 \sim R^9$ 와 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

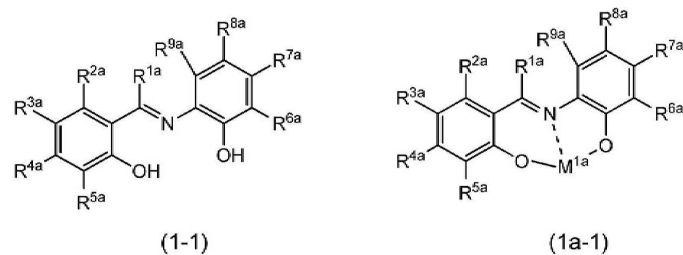
[0214] 식 (11a)의 $R^{21} \sim R^{31}$ 은 식 (11)의 $R^{21} \sim R^{31}$ 과 동일한 의미이며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0215] 식 (1a)의 M^1 및 식 (11a)의 M^2 가 나타내는 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자로서는, 구리, 아연, 철, 타이타늄, 알루미늄, 주석, 마그네슘 및 크로뮴을 들 수 있으며, 구리 및 아연이 바람직하다. 이들 금속 원자에

배위하고 있어도 되는 배위자로서는, 화합물 S-1 이외의 배위자로 든 배위자 등을 들 수 있다. 또, 식 (1)로 나타나는 화합물이 더 배위하고 있어도 된다.

[0216] 화합물 S는, 식 (1-1), 식 (1a-1), 식 (11-1) 또는 식 (11a-1)로 나타나는 화합물인 것이 바람직하다. 이들 화합물은 본 발명의 화합물이기도 하다. 또한, 이하에 나타내는 식에 있어서, 질소 원자는 금속 원자(M^{1a} 또는 M^{2a})에 배위하고 있지만, 금속 원자의 상태에 따라서는 질소 원자는 금속 원자(M^{1a} 또는 M^{2a})에 배위하고 있지 않은 경우도 있다.

[0217] [화학식 14]



[0218]

[0219] 식 (1-1) 및 식 (1a-1) 중, R^{1a} 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고,

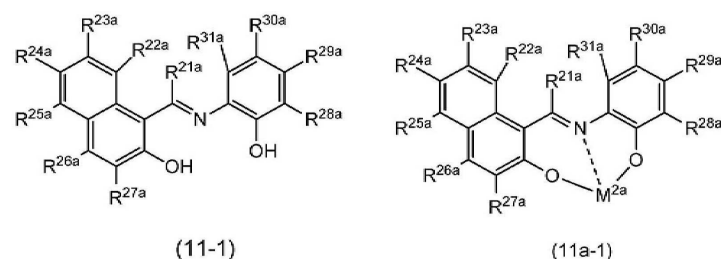
[0220] $R^{2a} \sim R^{9a}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 카복시기의 염, 설포기의 염, 인산기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일 옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미드기 또는 실릴기를 나타내며,

[0221] Rf^1 은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,

[0222] M^{1a} 는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다;

[0223] 단, $R^{2a} \sim R^{9a}$ 중 어느 하나가, 설포기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염이다.

[0224] [화학식 15]



[0225]

[0226] 식 (11-1) 및 식 (11a-1) 중, R^{21a} 는 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고,

[0227] $R^{22a} \sim R^{31a}$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 카복시기의 염, 설포기의 염, 인산기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염, 할로젠 원자, 알킬기, 알켄일기, 알카인일기, 아릴기, 헤테로아릴기, 사이아노기, 하이드록시기, 나이트로기, 알콕시기, 아릴옥시기, 실릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 아실옥시기, 카바모일 옥시기, 아실아미노기, 아미노카보닐아미노기, 알콕시카보닐아미노기, 아릴옥시카보닐아미노기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 머캅토기, 알킬싸이오기, 아릴싸이오기, 헤테로아릴싸이오기, 설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 알킬설펜아미노기, 아릴설펜아미노기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미드기 또는 실릴기를 나타내며,

파모일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실기, 아릴옥시카보닐기, 알콕시카보닐기, 카바모일기, 아릴아조기, 헤테로아릴아조기, 이미즈기 또는 실릴기를 나타내며,

[0228] Rf^1 은 불소 원자를 포함하는 기를 나타내고,

[0229] M^{2a} 는, 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자를 나타낸다;

[0230] 단, $R^{22a} \sim R^{31a}$ 중 어느 하나가, 설펜기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염이다.

[0231] 식 (1-1) 및 식 (1a-1)에 있어서, R^{3a} , R^{7a} 또는 R^{8a} 가, 설펜기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염인 것이 바람직하고, R^{7a} 또는 R^{8a} 가, 설펜기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염인 것이 보다 바람직하며, R^{8a} 가, 설펜기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염인 것이 더 바람직하다.

[0232] 식 (11-1) 및 식 (11a-1)에 있어서, R^{24a} , R^{29a} 또는 R^{30a} 가, 설펜기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염인 것이 바람직하고, R^{29a} 또는 R^{30a} 가, 설펜기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염인 것이 보다 바람직하며, R^{30a} 가, 설펜기의 염, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기, 또는, $-SO_2NHSO_2Rf^1$ 로 나타나는 기의 염인 것이 더 바람직하다.

[0233] 식 (1a-1)의 M^{1a} 및 식 (11a-1)의 M^{2a} 가 나타내는 배위자가 배위하고 있어도 되는 금속 원자로서는, 구리, 아연, 철, 타이타늄, 알루미늄, 주석, 마그네슘 및 크로뮴을 들 수 있으며, 구리 및 아연이 바람직하다. 이들 금속 원자에 배위하고 있어도 되는 배위자로서는, 화합물 S-1 이외의 배위자로 든 배위자 등을 들 수 있다. 또, 식 (1-1)로 나타나는 화합물 또는 (11-1)로 나타나는 화합물이 더 배위하고 있어도 된다.

[0234] 화합물 S의 구체예로서는, 후술하는 실시예에 기재된 화합물 (S-1)~(S-20)을 들 수 있다.

[0235] 화합물 S의 합성 방법으로서의 이하에 나타내는 방법을 들 수 있다.

[0236] (i) 미리 산기 또는 염기성기를 도입한 원료(하이드록시 치환 아릴알데하이드 또는 하이드록시 치환 아닐린)와, 금속원(源)을 반응시켜 합성하는 방법.

[0237] (ii) 하이드록시 치환 아릴알데하이드 또는 하이드록시 치환 아닐린과, 금속원을 반응시켜 합성한 아조메타인 화합물에, 산기 또는 염기성기를 도입하여 합성하는 방법.

[0238] (i)의 합성 방법의 경우, 반응은 하이드록시 치환 아릴알데하이드 또는 하이드록시 치환 아닐린과, 금속원을 동시에 혼합하여 반응시킬 수도 있고, 하이드록시 치환 아릴알데하이드와 하이드록시 치환 아닐린을 먼저 반응시키며, 그 후 금속원과 반응시킬 수도 있다. 본 반응에 있어서는, 예를 들면 산성 화합물(예를 들면 아세트산, 황산 등), 염기성 화합물(예를 들면 트라이에틸아민, 피리딘 등)을 첨가해도 된다. 용제는 공지의 용제를 선택할 수 있으며, 알코올계 용제(예를 들면 메탄올, 에탄올, 아이소프로판올, 프로필렌글라이콜모노메틸에터 등), 아마이드계 용제(예를 들면 N,N-다이메틸아세트아마이드, N,N-다이메틸폼아마이드, N-메틸피롤리돈, N-에틸피롤리돈, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드 등), 그 외 극성 용제(다이메틸설폭사이드, 다이메틸이미다졸리딘온, 설펜레인 등), 물, 에스터계 용제(예를 들면 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 아세트산 에틸, 아세트산 부틸 등), 산계 용제(예를 들면 아세트산 등), 에터계 용제(예를 들면 테트라하이드로퓨란, t-부틸메틸에터 등), 케톤계 용제(예를 들면 사이클로헥산온, 사이클로펜탄온, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸아이소부틸케톤 등), 탄화 수소계 용제(예를 들면 헥세인, 헵테인 등), 방향족계 용제(예를 들면 톨루엔 등), 염기성 용제(예를 들면 피리딘 등)를 들 수 있지만, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 다이메틸설폭사이드, 다이메틸이미다졸리딘온이 바람직하다. 온도, 시간은 일의적으로 결정할 수 없지만, 10~100℃의 범위에서 1~24시간으로 반응시키는 것이 바람직하다.

[0239] 금속원으로서, C. I. 피그먼트 옐로 129형의 화합물을 합성할 때에 사용하는 금속원이라면 특별히 제한 없이

사용할 수 있으며, 예를 들면 아세트산염, 할로젠화물염, 설펜산염 등을 들 수 있다. 또, 8-하이드록시퀴놀린 등의 배위자를 혼합하여 반응시켜도 된다.

[0240] (i)의 합성 방법에 있어서의 산기 또는 염기를 갖는 하이드록시 치환 아릴알데하이드, 하이드록시 치환 아닐린은, 예를 들면 일본 공표특허공보 2013-510156호나, Chemistry-A European Journal, 2009, vol. 15, sha-pu 33, p. 8283-8295 등을 참고로 하여 합성할 수 있다.

[0241] (ii)의 합성 방법에서는, 미리 OH, NH₂, CO₂H나 SO₃H를 아조메타인 화합물에 도입하고, 그 관능기와 산기 또는 아미노기를 갖는 화합물을 반응시킴으로써 화합물 S를 합성할 수 있다.

[0242] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 화합물 S의 함유량은, 0.1~30질량%인 것이 바람직하다. 하한은, 0.5질량% 이상인 것이 바람직하고, 1질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은, 20질량% 이하인 것이 바람직하고, 15질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0243] 또, 화합물 S의 함유량은, 안료 100질량부에 대하여 1~50질량부인 것이 바람직하다. 하한은, 3질량부 이상인 것이 바람직하고, 5질량부 이상인 것이 보다 바람직하며, 10질량부 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은, 40질량부 이하인 것이 바람직하고, 30질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0244] 화합물 S는 1종만이어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 2종 이상 포함하는 경우는 그들의 합계량은 상기 범위인 것이 바람직하다. 또, 화합물 S는, 구조 이성체를 포함하고 있어도 되지만, 화합물 S 중에 있어서의 구조 이성체의 비율은 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10질량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 구조 이성체를 포함하지 않는 것이 특히 바람직하다.

[0245] <<수지>>

[0246] (특정 수지)

[0247] 본 발명의 착색 조성물은 수지 P(이하, 수지라고도 한다)를 함유한다. 수지는, 예를 들면, 안료 등을 착색 조성물 중에서 분산시키는 용도나, 바인더의 용도로 배합된다. 또한, 주로 안료 등을 착색 조성물 중에서 분산시키기 위하여 이용되는 수지를 분산제라고도 한다. 단, 수지의 이와 같은 용도는 일례이며, 이와 같은 용도 이외를 목적으로 하여 수지를 사용할 수도 있다.

[0248] 본 발명의 착색 조성물에 포함되는 수지는, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지 P-1(이하, 그래프트 수지 P-1이라고도 한다), 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 블록 공중합체 P-2(이하, 블록 공중합체 P-2라고도 한다), 및, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 폴리머쇄 중 적어도 일방의 말단이 산기로 밀봉된 수지 P-3(이하, 수지 P-3이라고도 한다)으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함한다. 이하, 그래프트 수지 P-1과 블록 공중합체 P-2와 수지 P-3을 합하여 특정 수지라고도 한다.

[0249] 특정 수지로서 그래프트 수지 P-1을 이용한 경우에는, 그물코 구조에 의하여 착색 조성물을 이용하여 얻어지는 막의 강도가 보다 강고한 것이 되어, 내상성(耐傷性)이 우수한 화소를 형성할 수 있다. 또, 특정 수지로서 블록 공중합체 P-2를 이용한 경우에는, 착색 조성물의 도포성 등을 향상시킬 수 있다. 또, 특정 수지로서 수지 P-3을 이용한 경우에는, 수지 P-3은 안료로의 흡착 속도가 비교적 빠르기 때문에, 착색 조성물의 제조 시에 있어서 보다 단시간에 안료를 조성물 중에 분산시킬 수 있다.

[0250] 특정 수지는 1종만 이용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다. 2종의 특정 수지를 병용하는 경우는, 그래프트 수지 P-1을 2종 이상 병용해도 되고, 블록 공중합체 P-2를 2종 이상 병용해도 되며, 수지 P-3을 2종 이상 병용해도 되고, 그래프트 수지 P-1의 1종 이상과 블록 공중합체 P-2의 1종 이상을 병용해도 되며, 그래프트 수지 P-1의 1종 이상과 수지 P-3의 1종 이상을 병용해도 되고, 그래프트 수지 P-1의 1종 이상과 블록 공중합체 P-2의 1종 이상과 수지 P-3의 1종 이상을 병용해도 된다.

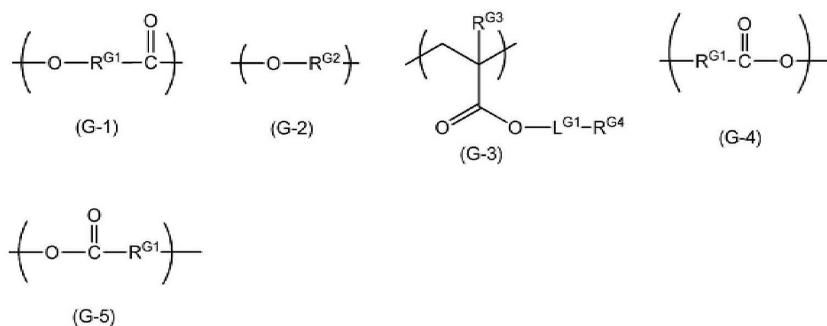
[0251] 이하, 특정 수지로서 이용되는 각 수지에 대하여 설명한다.

[0252] [그래프트 수지 P-1]

[0253] 그래프트 수지 P-1은, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 그래프트쇄를 갖는다. 폴리에스터 구조로서는, 하기의 식 (G-1), 식 (G-4) 또는 식 (G-5)로 나타나는 구조를 들 수 있다. 폴리에터 구조로서는, 하기의 식 (G-2)로 나타나는 구조를 들 수 있다. 폴리(메트)

아크릴 구조로서는, 하기의 식 (G-3)으로 나타나는 구조를 들 수 있다.

[0254] [화학식 16]



[0255]

[0256] 상기 식에 있어서, $\text{R}^{\text{G}1}$ 및 $\text{R}^{\text{G}2}$ 는, 각각 알킬렌기를 나타낸다. $\text{R}^{\text{G}1}$ 및 $\text{R}^{\text{G}2}$ 로 나타나는 알킬렌기로서는, 탄소수 1~20의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2~16의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 보다 바람직하며, 탄소수 3~12의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기가 더 바람직하다.

[0257] 상기 식에 있어서, $\text{R}^{\text{G}3}$ 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

[0258] 상기 식에 있어서, $\text{L}^{\text{G}1}$ 은, 단결합 또는 2가의 연결기를 나타낸다. 2가의 연결기로서는, 알킬렌기(바람직하게는 탄소수 1~12의 알킬렌기), 알킬렌옥시기(바람직하게는 탄소수 1~12의 알킬렌옥시기), 옥시알킬렌카보닐기(바람직하게는 탄소수 1~12의 옥시알킬렌카보닐기), 아릴렌기(바람직하게는 탄소수 6~20의 아릴렌기), -NH-, -SO-, -SO₂-, -CO-, -O-, -COO-, OCO-, -S- 및 이들의 2 이상을 조합하여 이루어지는 기를 들 수 있다.

[0259] $\text{R}^{\text{G}4}$ 는, 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬싸이오에터기, 아릴싸이오에터기, 헤테로아릴싸이오에터기, 에틸렌성 불포화 결합 함유기, 환상 에터기 및 블록 아이소사이아네이트기 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 결합 함유기로서는, 바이닐기, (메트)알릴기, (메트)아크릴로일기 등을 들 수 있다. 환상 에터기로서는, 에폭시기, 옥세탄일기 등을 들 수 있다.

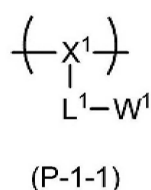
[0260] 그래프트쇄의 말단 구조로서는, 특별히 한정되지 않는다. 수소 원자여도 되고, 치환기여도 된다. 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알콕시기, 아릴옥시기, 헤테로아릴옥시기, 알킬싸이오에터기, 아릴싸이오에터기, 헤테로아릴싸이오에터기 등을 들 수 있다. 그중에서도, 안료의 분산성 향상의 관점에서, 입체 반발 효과를 갖는 기가 바람직하고, 탄소수 5~30의 알킬기 또는 알콕시기가 바람직하다. 알킬기 및 알콕시기는, 직쇄상, 분기상, 및, 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하다.

[0261] 또한, 그래프트쇄란, 주쇄로부터 분기한 분자쇄를 의미한다. 또, 주쇄란, 분기점이 가장 많은 분자쇄를 의미한다.

[0262] 그래프트 수지 P-1의 그래프트쇄의 중량 평균 분자량은 500~30000이 바람직하고, 1000~20000이 보다 바람직하며, 2000~10000이 더 바람직하다.

[0263] 그래프트 수지 P-1은, 식 (P-1-1)로 나타나는 반복 단위를 포함하는 수지인 것이 바람직하다.

[0264] [화학식 17]



[0265]

[0266] 식 (P-1-1)에 있어서, X^1 은 3가의 연결기를 나타내고, L^1 은 단결합 또는 2가의 연결기를 나타내며, W^1 은 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 그래프트쇄

를 나타낸다.

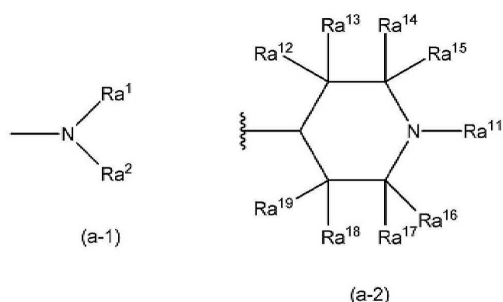
[0267] X^1 이 나타내는 3가의 연결기로서는, 폴리(메트)아크릴계 연결기, 폴리알킬렌이민계 연결기, 폴리에스터계 연결기, 폴리유레테인계 연결기, 폴리우레아계 연결기, 폴리아마이드계 연결기, 폴리에터계 연결기, 폴리스타이렌계 연결기 등을 들 수 있으며, 폴리(메트)아크릴계 연결기, 폴리알킬렌이민계 연결기 및 폴리에스터계 연결기가 바람직하고, 폴리(메트)아크릴계 연결기가 보다 바람직하다.

[0268] L^1 이 나타내는 2가의 연결기로서는, 알킬렌기, 아릴렌기, $-O-$, $-CO-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-NH-$, $-S-$ 및 이들의 2중 이상을 조합한 기를 들 수 있다. 알킬렌기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~20이 보다 바람직하며, 1~15가 더 바람직하다. 알킬렌기는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 된다. 아릴렌기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~10이 더 바람직하다. 알킬렌기 및 아릴렌기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0269] W^1 이 나타내는 그래프트쇄에 대해서는 상술한 것을 들 수 있으며, 바람직한 범위도 동일하다.

[0270] 그래프트 수지 P-1의 주쇄는, 안료와의 흡착의 관점에서, 산기, 염기성기, 또는 안료 유사 골격으로부터 선택되는 적어도 1종을 갖는 반복 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 산기로서, 카복시기, 설포기, 인산기를 들 수 있으며, 카복시기가 바람직하다. 염기성기로서, 식 (a-1)로 나타나는 기, 식 (a-2)로 나타나는 기 등을 들 수 있다. 안료 유사 골격으로서, 방향환(예를 들면 페닐, 나프틸), 복소환(예를 들면 페닐말레이미드, 나프탈이미드, 벤즈이미다졸, 벤즈이미다졸온, 안트라퀴논 등)을 들 수 있다.

[0271] [화학식 18]



[0272]

[0273] 식 (a-1) 중, Ra^1 및 Ra^2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타내고, Ra^1 과 Ra^2 는 결합되어 환을 형성하고 있어도 된다;

[0274] 식 (a-2) 중, Ra^{11} 은, 수소 원자, 하이드록시기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아실기 또는 옥시 라디칼을 나타내고, $Ra^{12} \sim Ra^{19}$ 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 알킬기 또는 아릴기를 나타낸다.

[0275] Ra^1 , Ra^2 , $Ra^{11} \sim Ra^{19}$ 가 나타내는 알킬기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~8이 더 바람직하고, 1~5가 특히 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 직쇄상이 보다 바람직하다. 알킬기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0276] Ra^1 , Ra^2 , $Ra^{11} \sim Ra^{19}$ 가 나타내는 아릴기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다. 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0277] Ra^{11} 이 나타내는 알콕시기의 탄소수는, 1~30이 바람직하고, 1~15가 보다 바람직하며, 1~8이 더 바람직하고, 1~5가 특히 바람직하다. 알콕시기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0278] Ra^{11} 이 나타내는 아릴옥시기의 탄소수는, 6~30이 바람직하고, 6~20이 보다 바람직하며, 6~12가 더 바람직하다. 아릴옥시기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0279] Ra^{11} 이 나타내는 아실기의 탄소수는, 2~30이 바람직하고, 2~20이 보다 바람직하며, 2~12가 더 바람직하다. 아실기는 치환기를 갖고 있어도 된다.

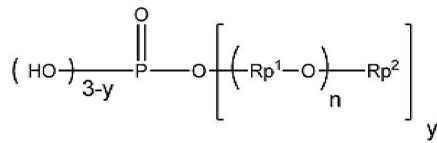
[0280] 그래프트 수지 P-1의 주쇄는, 중합성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 것도 바람직하다. 중합성기로서는, 바이닐

기, (메트)알릴기, (메트)아크릴로일기 등의 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 들 수 있다.

- [0281] 그래프트 수지 P-1의 중량 평균 분자량은, 2000~50000이 바람직하고, 3000~45000이 보다 바람직하며, 4000~40000이 더 바람직하다.
- [0282] 그래프트 수지 P-1이 산기를 갖는 경우, 그래프트 수지 P-1의 산가는 10~200mgKOH/g이 바람직하고, 20~150mgKOH/g이 보다 바람직하며, 30~120mgKOH/g이 더 바람직하다. 그래프트 수지 P-1이 염기성기를 갖는 경우, 그래프트 수지 P-1의 아민가는 10~200mgKOH/g이 바람직하고, 20~150mgKOH/g이 보다 바람직하며, 30~120mgKOH/g이 더 바람직하다.
- [0283] 그래프트 수지 P-1의 구체예로서는, 후술하는 실시예에 기재된 분산제 B-1, B-2, B-3, B-4, B-6, B-7, B-8, B-9, B-10 등을 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2012-255128호의 단락 번호 0025~0094, 일본 공개특허공보 2009-203462호의 단락 번호 0022~0097, 일본 공개특허공보 2012-255128호의 단락 번호 0102~0166에 기재된 수지도 들 수 있다.
- [0284] [블록 공중합체 P-2]
- [0285] 블록 공중합체 P-2는, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함한다. 폴리에스터 구조로서는, 상술한 식 (G-1), 식 (G-4) 또는 식 (G-5)로 나타나는 구조를 들 수 있다. 폴리에터 구조로서는, 상술한 식 (G-2)로 나타나는 구조를 들 수 있다. 폴리(메트)아크릴 구조로서는, 상술한 식 (G-3)으로 나타나는 구조를 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 블록 공중합체란, 복수의 중합체의 블록을 갖는 공중합체를 의미한다.
- [0286] 블록 공중합체 P-2는, 산기 또는 염기성기를 포함하는 반복 단위를 갖는 중합체의 블록(이하, 블록 A라고도 한다)과, 산기 및 염기성기를 포함하지 않는 반복 단위를 갖는 중합체의 블록(이하, 블록 B라고도 한다)의 블록 공중합체인 것이 바람직하다. 산기 및 염기성기에 대해서는 상술한 그래프트 수지 P-1에서 설명한 것을 들 수 있으며, 바람직한 범위도 동일하다.
- [0287] 블록 A 및 블록 B 중 적어도 일방은, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 것이 바람직하고, 블록 A 및 블록 B의 양방이, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 것이 보다 바람직하며, 블록 A 및 블록 B의 양방이, 폴리(메트)아크릴 구조를 포함하는 것이 더 바람직하다.
- [0288] 또, 블록 A는, 염기성기를 포함하는 반복 단위를 갖는 중합체의 블록인 것이 바람직하다.
- [0289] 블록 A 및 블록 B 중 적어도 일방은, 중합성기를 포함하고 있어도 된다.
- [0290] 블록 공중합체 P-2의 중량 평균 분자량은, 2000~50000이 바람직하고, 3000~45000이 보다 바람직하며, 4000~40000이 더 바람직하다.
- [0291] 블록 공중합체 P-2가 산기를 갖는 경우, 블록 공중합체 P-2의 산가는 10~200mgKOH/g이 바람직하고, 20~150mgKOH/g이 보다 바람직하며, 30~120mgKOH/g이 더 바람직하다. 블록 공중합체 P-2가 염기성기를 갖는 경우, 블록 공중합체 P-2의 아민가는 10~200mgKOH/g이 바람직하고, 20~150mgKOH/g이 보다 바람직하며, 30~120mgKOH/g이 더 바람직하다.
- [0292] 블록 공중합체 P-2의 구체예로서는, 후술하는 실시예에 기재된 분산제 B-5 등을 들 수 있다. 블록 공중합체 P-2에는, 일본 공개특허공보 2014-219665호의 단락 번호 0063~0112에 기재된 블록 공중합체 (B), 일본 공개특허공보 2018-156021호의 단락 번호 0046~0076에 기재된 블록 공중합체 A1을 이용할 수도 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0293] [수지 P-3]
- [0294] 수지 P-3은, 폴리에스터 구조, 폴리에터 구조 및 폴리(메트)아크릴 구조로부터 선택되는 적어도 1종의 구조를 포함하는 폴리머쇄 중 적어도 일방의 말단이 산기로 밀봉된 구조의 수지이다. 폴리에터 구조로서는, 상술한 식 (G-2)로 나타나는 구조를 들 수 있다. 폴리(메트)아크릴 구조로서는, 상술한 식 (G-3)으로 나타나는 구조를 들 수 있다.
- [0295] 수지 P-3에 있어서, 폴리머쇄의 말단을 밀봉하는 산기로서는, 카복시기, 설포기, 인산기를 들 수 있으며, 인산기인 것이 바람직하다.

[0296] 수지 P-3은, 식 P-3-1로 나타나는 구조의 수지인 것이 바람직하다.

[0297] [화학식 19]



(P-3-1)

[0298]

[0299] 식 중, Rp^1 은 알킬렌기를 나타내고, Rp^2 는 수소 원자 또는 치환기를 나타내며, n 은 10~1000의 수를 나타내고, y 는 1~2의 수를 나타낸다.

[0300] Rp^1 이 나타내는 알킬렌기의 탄소수는 1~10이 바람직하고, 1~5가 보다 바람직하며, 2 또는 3이 더 바람직하다. Rp^1 은 에틸렌기인 것이 바람직하다.

[0301] Rp^2 가 나타내는 치환기로서는, 알킬기, 아릴기, 헤테로아릴기 등을 들 수 있으며, 알킬기인 것이 바람직하다. 알킬기의 탄소수는 5~30이 바람직하다. 알킬기는, 직쇄상, 분기상, 및, 환상 중 어느 것이어도 되며, 직쇄상 또는 분기상이 바람직하고, 분기상인 것이 보다 바람직하다.

[0302] 수지 P-3의 중량 평균 분자량은, 2000~50000이 바람직하고, 3000~45000이 보다 바람직하며, 4000~40000이 더 바람직하다.

[0303] 수지 P-3의 산가는 10~200mgKOH/g이 바람직하고, 20~150mgKOH/g이 보다 바람직하며, 30~120mgKOH/g이 더 바람직하다.

[0304] 수지 P-3의 구체예로서는, 후술하는 실시예에 기재된 분산제 B-11, B-12, B-13 등을 들 수 있다.

[0305] (다른 수지)

[0306] 본 발명의 착색 조성물은, 상술한 특정 수지 이외의 수지(이하, 다른 수지라고도 한다)를 함유할 수 있다.

[0307] 다른 수지로서는, (메트)아크릴 수지, 에폭시 수지, 엔·싸이올 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에터 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리설폰 수지, 폴리에터설폰 수지, 폴리페닐렌 수지, 폴리아릴렌에터포스핀옥사이드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아마이드이미드 수지, 폴리이민 수지, 폴리올레핀 수지, 환상 올레핀 수지, 폴리에스터 수지, 스타이렌 수지 등을 들 수 있다. 이들 수지로부터 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

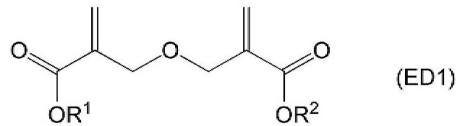
[0308] 다른 수지의 중량 평균 분자량(M_w)은, 2000~2000000이 바람직하다. 상한은, 1000000 이하가 바람직하고, 500000 이하가 보다 바람직하다. 하한은, 3000 이상이 바람직하고, 5000 이상이 보다 바람직하다.

[0309] 다른 수지는 알칼리 가용성 수지를 이용할 수 있다. 알칼리 가용성 수지로서는, 산기를 갖는 수지 등을 들 수 있다. 산기의 종류로서는, 카복시기, 인산기, 설폰기, 페놀성 하이드록시기 등을 들 수 있다. 또, 산기를 갖는 수지로서는, 에폭시 개환으로 발생한 하이드록시기에 산무수물을 반응시켜 산기를 도입한 수지를 이용해도 된다. 이와 같은 수지로서는, 일본 특허공보 6349629호에 기재된 수지를 들 수 있다. 산기를 갖는 수지는 분산제로서 이용할 수도 있다. 또, 알칼리 가용성 수지로서는, 일본 공개특허공보 2017-173787호에 기재된 알칼리 가용성 수지를 이용할 수도 있다.

[0310] 알칼리 가용성 수지의 산가는, 30~500mgKOH/g이 바람직하다. 하한은, 50mgKOH/g 이상이 바람직하고, 70mgKOH/g 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 400mgKOH/g 이하가 바람직하고, 200mgKOH/g 이하가 보다 바람직하며, 150mgKOH/g 이하가 더 바람직하고, 120mgKOH/g 이하가 가장 바람직하다.

[0311] 다른 수지는, 식 (ED1)로 나타나는 화합물 및/또는 하기 식 (ED2)로 나타나는 화합물(이하, 이들 화합물을 "에터 다이머"라고 칭하는 경우도 있다.) 유래의 반복 단위를 포함하는 수지를 이용할 수 있다.

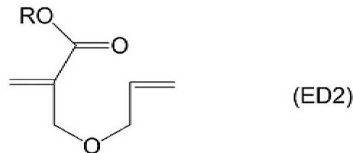
[0312] [화학식 20]



[0313]

[0314] 식 (ED1) 중, R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소 원자 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 탄소수 1~25의 탄화 수소기를 나타낸다.

[0315] [화학식 21]



[0316]

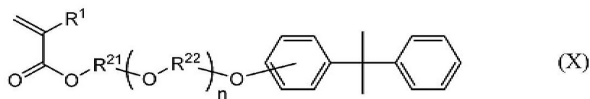
[0317] 식 (ED2) 중, R은, 수소 원자 또는 탄소수 1~30의 유기기를 나타낸다. 식 (ED2)의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-168539호의 기재를 참조할 수 있다.

[0318] 에터 다이머의 구체예에 대해서는, 일본 공개특허공보 2013-029760호의 단락 번호 0317을 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0319] 다른 수지는, 중합성기를 갖는 반복 단위를 포함하는 수지를 이용할 수 있다.

[0320] 수지는, 식 (X)로 나타나는 화합물 유래의 반복 단위를 포함하는 수지를 이용할 수 있다.

[0321] [화학식 22]



[0322]

[0323] 식 중, R¹은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내며, R²¹ 및 R²²는 각각 독립적으로 알킬렌기를 나타내고, n은 0~15의 정수를 나타낸다. R²¹ 및 R²²가 나타내는 알킬렌기의 탄소수는 1~10인 것이 바람직하고, 1~5인 것이 보다 바람직하며, 1~3인 것이 더 바람직하고, 2 또는 3인 것이 특히 바람직하다. n은 0~15의 정수를 나타내며, 0~5의 정수인 것이 바람직하고, 0~4의 정수인 것이 보다 바람직하며, 0~3의 정수인 것이 더 바람직하다.

[0324] 식 (X)로 나타나는 화합물로서는, 파라큐밀페놀의 에틸렌옥사이드 또는 프로필렌옥사이드 변성 (메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 아로닉스 M-110(도아 고세이(주)제) 등을 들 수 있다.

[0325] 다른 수지는, 분산제로서의 수지를 이용할 수도 있다. 분산제로서는, 산성 분산제(산성 수지), 염기성 분산제(염기성 수지)를 들 수 있다. 여기에서, 산성 분산제(산성 수지)란, 산기의 양이 염기성기의 양보다 많은 수지를 나타낸다. 산성 분산제(산성 수지)로서는, 산기의 양과 염기성기의 양의 합계량을 100몰%로 했을 때에, 산기의 양이 70몰% 이상인 수지가 바람직하다. 산성 분산제(산성 수지)가 갖는 산기는, 카복시기가 바람직하다. 산성 분산제(산성 수지)의 산가는, 10~105mgKOH/g이 바람직하다. 또, 염기성 분산제(염기성 수지)란, 염기성기의 양이 산기의 양보다 많은 수지를 나타낸다. 염기성 분산제(염기성 수지)로서는, 산기의 양과 염기성기의 양의 합계량을 100몰%로 했을 때에, 염기성기의 양이 50몰%를 초과하는 수지가 바람직하다. 염기성 분산제가 갖는 염기성기는, 아미노기가 바람직하다.

[0326] 분산제로서 이용하는 수지로서는, 코어부에 복수 개의 폴리머쇄가 결합된 구조의 수지인 것도 바람직하다. 이와 같은 수지로서는, 예를 들면, 텐드라이머(별형 폴리머를 포함한다)를 들 수 있다. 또, 텐드라이머의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2013-043962호의 단락 번호 0196~0209에 기재된 고분자 화합물 C-1~C-31 등을 들 수 있다.

[0327] 분산제로서 이용하는 수지는, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 측쇄에 갖는 반복 단위를 포함하는 수지인 것도 바람직하다. 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 측쇄에 갖는 반복 단위의 함유량은, 수지의 전체 반복 단위 중 10

몰% 이상인 것이 바람직하고, 10~80몰%인 것이 보다 바람직하며, 20~70몰%인 것이 더 바람직하다. 또, 분산제는, 일본 공개특허공보 2018-087939호에 기재된 수지를 이용할 수도 있다.

- [0328] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 수지의 함유량은, 1~60질량%인 것이 바람직하다. 하한은 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하며, 15질량% 이상이 더 바람직하고, 20질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한은 50질량% 이하가 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0329] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 특정 수지의 함유량은, 1~60질량%인 것이 바람직하다. 하한은 5질량% 이상이 바람직하고, 10질량% 이상이 보다 바람직하며, 15질량% 이상이 더 바람직하고, 20질량% 이상이 특히 바람직하다. 상한은 50질량% 이하가 바람직하고, 40질량% 이하가 보다 바람직하다.
- [0330] 또, 착색 조성물에 포함되는 수지 중에 있어서의 특정 수지의 함유량은 10질량% 이상인 것이 바람직하고, 함유량은 20질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 함유량은 30질량% 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0331] 또, 특정 수지의 함유량은, 안료 100질량부에 대하여 10~100질량부인 것이 바람직하다. 하한은 15질량부 이상이 바람직하고, 20질량부 이상이 보다 바람직하며, 25질량부 이상이 더 바람직하다. 상한은 60질량부 이하가 바람직하고, 45질량부 이하가 보다 바람직하며, 40질량부 이하가 더 바람직하다.
- [0332] 본 발명의 착색 조성물은, 수지를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 수지를 2종 이상 포함하는 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0333] <<용제>>
- [0334] 본 발명의 착색 조성물은, 용제를 함유한다. 용제는, 유기 용제인 것이 바람직하다. 유기 용제로서는, 에스테르계 용제, 케톤계 용제, 알코올계 용제, 아마이드계 용제, 에터계 용제, 탄화 수소계 용제 등을 들 수 있다. 이들의 상세에 대해서는, 국제 공개공보 제2015/166779호의 단락 번호 0223을 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 환상 알킬기가 치환된 에스테르계 용제, 환상 알킬기가 치환된 케톤계 용제도 바람직하게 이용할 수도 있다. 유기 용제의 구체예로서는, 폴리에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이클로로메테인, 3-에톡시프로피온산 메틸, 3-에톡시프로피온산 에틸, 에틸셀로솔브아세테이트, 락트산 에틸, 다이에틸렌글라이콜다이메틸에터, 아세트산 뷰틸, 3-메톡시프로피온산 메틸, 2-헵탄온, 3-펜탄온, 4-헵탄온, 사이클로헥산온, 2-메틸사이클로헥산온, 3-메틸사이클로헥산온, 4-메틸사이클로헥산온, 사이클로헵탄온, 사이클로옥탄온, 아세트산 사이클로헥실, 사이클로헵탄온, 에틸카비톨아세테이트, 뷰틸카비톨아세테이트, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트, 3-메톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드, 3-뷰톡시-N,N-다이메틸프로페인아마이드, 프로필렌글라이콜다이아세테이트, 3-메톡시뷰탄올, 메틸에틸케톤, 감마뷰티로락톤, 설펜올, 아니솔, 1,4-다이아세톡시뷰테인, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 2아세트산 뷰테인-1,3-다이일, 다이프로필렌글라이콜메틸에터아세테이트, 다이아세톤알코올 등을 들 수 있다. 단 유기 용제로서의 방향족 탄화 수소류(벤젠, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등)는, 환경면 등의 이유에 의하여 저감시키는 편이 바람직한 경우가 있다(예를 들면, 유기 용제 전량에 대하여, 50질량ppm(parts per million) 이하로 할 수도 있고, 10질량ppm 이하로 할 수도 있으며, 1질량ppm 이하로 할 수도 있다).
- [0335] 본 발명에 있어서는, 금속 함유량이 적은 유기 용제를 이용하는 것이 바람직하고, 유기 용제의 금속 함유량은, 예를 들면, 10질량ppb(parts per billion) 이하인 것이 바람직하다. 필요에 따라 질량ppt(parts per trillion) 레벨의 유기 용제를 이용해도 되며, 그와 같은 유기 용제는, 예를 들면, 도요 고세이사가 제공하고 있다(가가쿠 고교 넷포, 2015년 11월 13일).
- [0336] 유기 용제로부터 금속 등의 불순물을 제거하는 방법으로서, 예를 들면, 증류(분자 증류나 박막 증류 등)나 필터를 이용한 여과를 들 수 있다. 여과에 이용하는 필터의 필터 구멍 직경으로서, 10 μ m 이하가 바람직하고, 5 μ m 이하가 보다 바람직하며, 3 μ m 이하가 더 바람직하다. 필터의 재질은, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌 또는 나일론이 바람직하다.
- [0337] 유기 용제는, 이성체(원자수가 동일하지만 구조가 상이한 화합물)가 포함되어 있어도 된다. 또, 이성체는, 1종만이 포함되어 있어도 되고, 복수 종 포함되어 있어도 된다.
- [0338] 유기 용제 중의 과산화물의 함유율이 0.8mmol/L 이하인 것이 바람직하고, 과산화물을 실질적으로 포함하지 않는 것이 보다 바람직하다.
- [0339] 착색 조성물 중에 있어서의 용제의 함유량은, 10~95질량%인 것이 바람직하고, 20~90질량%인 것이 보다 바람직하

며, 30~90질량%인 것이 더 바람직하다.

[0340]

또, 본 발명의 착색 조성물은, 환경 규제에 관점에서 환경 규제 물질을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서, 환경 규제 물질을 실질적으로 함유하지 않는다면, 착색 조성물 중에 있어서의 환경 규제 물질의 함유량이 50질량ppm 이하인 것을 의미하며, 30질량ppm 이하인 것이 바람직하고, 10질량ppm 이하인 것이 더 바람직하며, 1질량ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 환경 규제 물질은, 예를 들면, 벤젠; 톨루엔, 자일렌 등의 알킬벤젠류; 클로로벤젠 등의 할로젠화 벤젠류 등을 들 수 있다. 이들은, REACH(Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals) 규칙, PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)법, VOC(Volatile Organic Compounds) 규제 등을 근거로 환경 규제 물질로서 등록되어 있고, 사용량이나 취급 방법이 엄격하게 규제되어 있다. 이들 화합물은, 착색 조성물에 이용되는 각 성분 등을 제조할 때에 용매로서 이용되는 경우가 있고, 잔류 용매로서 착색 조성물 중에 혼입되는 경우가 있다. 사람에게 대한 안전성, 환경에 대한 배려의 관점에서 이들 물질은 가능한 한 저감시키는 것이 바람직하다. 환경 규제 물질을 저감시키는 방법으로서, 계 내를 가열이나 감압하여 환경 규제 물질의 비점 이상으로 하고 계 내로부터 환경 규제 물질을 증류 제거하여 저감시키는 방법을 들 수 있다. 또, 소량의 환경 규제 물질을 증류 제거하는 경우에 있어서는, 효율을 높이기 위하여 해당 용매와 동등한 비점을 갖는 용매와 공비시키는 것도 유용하다. 또, 라디칼 중합성을 갖는 화합물을 함유하는 경우, 감압 증류 제거 중에 라디칼 중합 반응이 진행되어 분자 사이에서 가교해 버리는 것을 억제하기 위하여 중합 금지제 등을 첨가하여 감압 증류 제거해도 된다. 이들 증류 제거 방법은, 원료의 단계, 원료를 반응시킨 생성물(예를 들면, 중합한 후의 수지 용액이나 다관능 모노머 용액)의 단계, 또는 이들의 화합물을 혼합하여 제작한 착색 조성물의 단계 등 중 어느 단계에서도 가능하다.

[0341]

<<다른 안료 유도체>>

[0342]

본 발명의 착색 조성물은, 상술한 화합물 S 이외의 안료 유도체(이하, 다른 안료 유도체라고도 한다)를 함유할 수 있다. 다른 안료 유도체로서는, 색소 골격에 산기 또는 염기성기가 결합된 구조를 갖는 화합물을 들 수 있다. 안료 유도체를 구성하는 색소 골격으로서, 퀴놀린 색소 골격, 벤즈이미다졸온 색소 골격, 벤즈아이소인돌 색소 골격, 벤조싸이아졸 색소 골격, 이미늄 색소 골격, 스쿠아릴륨 색소 골격, 크로코늄 색소 골격, 옥소놀 색소 골격, 피롤로피롤 색소 골격, 다이케토피롤로피롤 색소 골격, 아조 색소 골격, 프탈로사이아닌 색소 골격, 나프탈로사이아닌 색소 골격, 안트라퀴논 색소 골격, 퀴나크리돈 색소 골격, 다이옥사진 색소 골격, 페린온 색소 골격, 페릴렌 색소 골격, 싸이오인디고 색소 골격, 아이소인돌린 색소 골격, 아이소인돌린온 색소 골격, 퀴노프탈론 색소 골격, 이미늄 색소 골격, 다이싸이올 색소 골격, 트리아아릴메테인 색소 골격, 피로메텐 색소 골격 등을 들 수 있다. 산기로서는, 설펜기, 카복시기, 인산기 및 이들의 염 등을 들 수 있다. 염을 구성하는 원자 또는 원자단으로서, 알칼리 금속 이온(Li^+ , Na^+ , K^+ 등), 알칼리 토류 금속 이온(Ca^{2+} , Mg^{2+} 등), 암모늄 이온, 이미다졸륨 이온, 피리디늄 이온, 포스포늄 이온 등을 들 수 있다. 염기성기로서는, 아미노기, 암모늄기의 염, 및 프탈이미드메틸기를 들 수 있다. 염을 구성하는 원자 또는 원자단으로서, 수산화물 이온, 할로젠 이온, 카복실산 이온, 설펜산 이온, 페녹사이드 이온 등을 들 수 있다.

[0343]

다른 안료 유도체로서 가시(可視) 투명성이 우수한 안료 유도체(이하, 투명 안료 유도체라고도 한다)를 함유할 수도 있다. 투명 안료 유도체의 400~700nm의 파장 영역에 있어서의 몰 흡광 계수의 최대값(ϵ_{max})은 $3000\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하인 것이 바람직하고, $1000\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하인 것이 보다 바람직하며, $100\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이하인 것이 더 바람직하다. ϵ_{max} 의 하한은, 예를 들면, $1\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이며, $10\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이상이어도 된다.

[0344]

다른 안료 유도체의 구체예로서는, 후술하는 실시예에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 소56-118462호, 일본 공개특허공보 소63-264674호, 일본 공개특허공보 평01-217077호, 일본 공개특허공보 평03-009961호, 일본 공개특허공보 평03-026767호, 일본 공개특허공보 평03-153780호, 일본 공개특허공보 평03-045662호, 일본 공개특허공보 평04-285669호, 일본 공개특허공보 평06-145546호, 일본 공개특허공보 평06-212088호, 일본 공개특허공보 평06-240158호, 일본 공개특허공보 평10-030063호, 일본 공개특허공보 평10-195326호, 국제 공개공보 제2011/024896호의 단락 번호 0086-0098, 국제 공개공보 제2012/102399호의 단락 번호 0063-0094, 국제 공개공보 제2017/038252호의 단락 번호 0082, 일본 공개특허공보 2015-151530호의 단락 번호 0171, 일본 공개특허공보 2011-252065호의 단락 번호 0162-0183, 일본 공개특허공보 2003-081972호, 일본 특허공보 제5299151호, 일본 공개특허공보 2015-172732호, 일본 공개특허공보 2014-199308호, 일본 공개특허공보 2014-085562호, 일본 공개특허공보 2014-035351호, 일본 공개특허공보 2008-081565호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0345]

다른 안료 유도체의 함유량은, 안료 100질량부에 대하여 30질량부 이하인 것이 바람직하고, 20질량부 이하인 것

이 보다 바람직하며, 15질량부 이하인 것이 더 바람직하고, 10질량부 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0346] 또, 다른 안료 유도체의 함유량은, 화합물 S의 1질량부에 대하여 0.01~100질량부인 것이 바람직하고, 0.1~10질량부인 것이 보다 바람직하며, 0.2~5질량부 이하인 것이 더 바람직하다.

[0347] 또, 다른 안료 유도체와 상술한 화합물 S의 합계의 함유량은, 안료 100질량부에 대하여, 1~30질량부인 것이 바람직하다. 하한은 2질량부 이상인 것이 바람직하고, 3질량부 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 20질량부 이하인 것이 바람직하고, 15질량부 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0348] 다른 안료 유도체는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상 병용하는 경우는 그들의 합계량이 상기 범위인 것이 바람직하다.

[0349] <<적외선 흡수제>>

[0350] 본 발명의 착색 조성물은, 적외선 흡수제를 함유할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 착색 조성물을 이용하여 적외선 투과 필터를 형성하는 경우에 있어서는, 착색 조성물 중에 적외선 흡수제를 함유시킴으로써 얻어지는 막에 대하여 투과시키는 광의 파장을 보다 장파장 측으로 시프트시킬 수 있다. 적외선 흡수제는, 극대 흡수 파장을 파장 700nm보다 장파장 측에 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 적외선 흡수제는 파장 700nm 초과 1800nm 이하의 범위에 극대 흡수 파장을 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 또, 적외선 흡수제의 파장 500nm에 있어서의 흡광도 A^1 과 극대 흡수 파장에 있어서의 흡광도 A^2 의 비율 A^1/A^2 는, 0.08 이하인 것이 바람직하고, 0.04 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0351] 적외선 흡수제로서는, 피롤로피롤 화합물, 사이아닌 화합물, 스쿠아릴륨 화합물, 프탈로사이아닌 화합물, 나프탈로사이아닌 화합물, 퀴터릴렌 화합물, 메로사이아닌 화합물, 크로코늄 화합물, 옥소놀 화합물, 이미늄 화합물, 다이싸이올 화합물, 트리아아릴메테인 화합물, 피로메텐 화합물, 아조메타인 화합물, 안트라퀴논 화합물, 다이벤조퓨란온 화합물, 다이싸이오렌 금속 착체, 금속 산화물, 금속 붕화물 등을 들 수 있다. 피롤로피롤 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2009-263614호의 단락 번호 0016~0058에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-068731호의 단락 번호 0037~0052에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/166873호의 단락 번호 0010~0033에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 스쿠아릴륨 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2011-208101호의 단락 번호 0044~0049에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제6065169호의 단락 번호 0060~0061에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2016/181987호의 단락 번호 0040에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2015-176046호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2016/190162호의 단락 번호 0072에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2016-074649호의 단락 번호 0196~0228에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-067963호의 단락 번호 0124에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/135359호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-114956호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 6197940호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2016/120166호에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 사이아닌 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2009-108267호의 단락 번호 0044~0045에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2002-194040호의 단락 번호 0026~0030에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2015-172004호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2015-172102호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2008-088426호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2016/190162호의 단락 번호 0090에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-031394호에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 크로코늄 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2017-082029호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 이미늄 화합물로서는, 예를 들면, 일본 공표특허공보 2008-528706호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-012399호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2007-092060호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2018/043564호의 단락 번호 0048~0063에 기재된 화합물을 들 수 있다. 프탈로사이아닌 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2012-077153호의 단락 번호 0093에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-343631호에 기재된 옥시타이타늄프탈로사이아닌, 일본 공개특허공보 2013-195480호의 단락 번호 0013~0029에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제6081771호에 기재된 바나든프탈로사이아닌 화합물을 들 수 있다. 나프탈로사이아닌 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2012-077153호의 단락 번호 0093에 기재된 화합물을 들 수 있다. 다이싸이오렌 금속 착체로서는, 일본 특허공보 제5733804호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 금속 산화물로서는, 예를 들면, 산화 인듐 주석, 산화 안티모니 주석, 산화 아연, Al 도프 산화 아연, 불소 도프 이산화 주석, 나이오븀 도프 이산화 타이타늄, 산화 텅스텐 등을 들 수 있다. 산화 텅스텐의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2016-006476호의 단락 번호 0080을 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다. 금속 붕화물로서는, 붕화 란타넘 등을 들 수 있다. 붕화 란타넘의 시판품으로서, $\text{LaB}_6\text{-F}$ (닛폰 신긴조쿠(주)제) 등을 들 수 있다. 또, 금속 붕화물로서는, 국제 공개공보 제2017/119394호에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다. 산화 인듐 주석의 시판품으로서, F-ITO(DOWA 하이

텍(주)제) 등을 들 수 있다.

- [0352] 또, 적외선 흡수제로서는, 일본 공개특허공보 2017-197437호에 기재된 스쿠아릴륨 화합물, 일본 공개특허공보 2017-025311호에 기재된 스쿠아릴륨 화합물, 국제 공개공보 제2016/154782호에 기재된 스쿠아릴륨 화합물, 일본 특허공보 제5884953호에 기재된 스쿠아릴륨 화합물, 일본 특허공보 제6036689호에 기재된 스쿠아릴륨 화합물, 일본 특허공보 제5810604호에 기재된 스쿠아릴륨 화합물, 국제 공개공보 제2017/213047호의 단락 번호 0090~0107에 기재된 스쿠아릴륨 화합물, 일본 공개특허공보 2018-054760호의 단락 번호 0019~0075에 기재된 피롤환 함유 화합물, 일본 공개특허공보 2018-040955호의 단락 번호 0078~0082에 기재된 피롤환 함유 화합물, 일본 공개특허공보 2018-002773호의 단락 번호 0043~0069에 기재된 피롤환 함유 화합물, 일본 공개특허공보 2018-041047호의 단락 번호 0024~0086에 기재된 아마이드 α위에 방향환을 갖는 스쿠아릴륨 화합물, 일본 공개특허공보 2017-179131호에 기재된 아마이드 연결형 스쿠아릴륨 화합물, 일본 공개특허공보 2017-141215호에 기재된 피롤비스형 스쿠아릴륨 골격 또는 크로코늄 골격을 갖는 화합물, 일본 공개특허공보 2017-082029호에 기재된 다이하이드로카바졸비스형의 스쿠아릴륨 화합물, 일본 공개특허공보 2017-068120호의 단락 번호 0027~0114에 기재된 비대칭형의 화합물, 일본 공개특허공보 2017-067963호에 기재된 피롤환 함유 화합물(카바졸형), 일본 특허공보 제6251530호에 기재된 프탈로사이아닌 화합물 등을 이용할 수도 있다.
- [0353] 본 발명의 착색 조성물이 적외선 흡수제를 함유하는 경우, 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 적외선 흡수제의 함유량은, 1~40질량%인 것이 바람직하다. 하한은 2질량% 이상이 바람직하고, 5질량% 이상이 보다 바람직하며, 10질량% 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은 30질량% 이하가 바람직하고, 25질량% 이하가 보다 바람직하다. 본 발명의 착색 조성물은, 적외선 흡수제를 1종만 포함하고 있어도 되고, 2종 이상 포함하고 있어도 된다. 적외선 흡수제를 2종 이상 포함하는 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0354] <<중합성 화합물>>
- [0355] 본 발명의 착색 조성물은, 중합성 화합물을 함유할 수 있다. 중합성 화합물로서는, 라디칼, 산 또는 열에 의하여 가교 가능한 공지의 화합물을 이용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 중합성 화합물은, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 갖는 화합물인 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 결합 함유기로서는, 바이닐기, (메트)알릴기, (메트)아크릴로일기 등을 들 수 있다. 본 발명에서 이용되는 중합성 화합물은, 라디칼 중합성 화합물인 것이 바람직하다.
- [0356] 중합성 화합물로서는, 모노머, 프리폴리머, 올리고머 등의 화학적 형태 중 어느 것이어도 되지만, 모노머가 바람직하다. 중합성 화합물의 분자량은, 100~3000이 바람직하다. 상한은, 2000 이하가 보다 바람직하며, 1500 이하가 더 바람직하다. 하한은, 150 이상이 보다 바람직하며, 250 이상이 더 바람직하다.
- [0357] 중합성 화합물은, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 3개 이상 포함하는 화합물인 것이 바람직하고, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 3~15개 포함하는 화합물인 것이 보다 바람직하며, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 3~6개 포함하는 화합물인 것이 더 바람직하다. 또, 중합성 화합물은, 3~15관능의 (메트)아크릴레이트 화합물인 것이 바람직하고, 3~6관능의 (메트)아크릴레이트 화합물인 것이 보다 바람직하다. 중합성 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2009-288705호의 단락 번호 0095~0108, 일본 공개특허공보 2013-029760호의 단락 0227, 일본 공개특허공보 2008-292970호의 단락 번호 0254~0257, 일본 공개특허공보 2013-253224호의 단락 번호 0034~0038, 일본 공개특허공보 2012-208494호의 단락 번호 0477, 일본 공개특허공보 2017-048367호, 일본 특허공보 제6057891호, 일본 특허공보 제6031807호에 기재되어 있는 화합물을 들 수 있고, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0358] 중합성 화합물로서는, 다이펜타에리트리톨트라이아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-330; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-320; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD D-310; 닛폰 가야쿠(주)제), 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트(시판품으로서 KAYARAD DPHA; 닛폰 가야쿠(주)제, NK 에스터 A-DPH-12E; 신나카무라 가가쿠 고교(주)제), 및 이들 (메트)아크릴로일기가 에틸렌글라이콜 및/또는 프로필렌글라이콜 잔기를 개재하여 결합되어 있는 구조의 화합물(예를 들면, 사토머사로부터 시판되고 있는, SR454, SR499)이 바람직하다. 또, 중합성 화합물로서는, 다이글리세린 EO(에틸렌옥사이드) 변성 (메트)아크릴레이트(시판품으로서 M-460; 도아 고세이(주)제), 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(신나카무라 가가쿠 고교(주)제, NK 에스터 A-TMMT), 1,6-헥세인다이올 다이아크릴레이트(닛폰 가야쿠(주)제, KAYARAD HDDA), RP-1040(닛폰 가야쿠(주)제), 아로닉스 TO-2349(도아 고세이(주)제), NK 올리고 UA-7200(신나카무라 가가쿠 고교(주)제), DPHA-40H(닛폰 가야쿠(주)제), UA-306H, UA-306T, UA-306I, AH-600, T-600, AI-600, LINC-202UA(교에이샤 가가쿠(주)제), 8UH-1006, 8UH-1012(이상, 다이

세이 파인 케미컬(주)제), 라이트 아크릴레이트 POB-A0(교에이샤 가가쿠(주)제) 등을 이용할 수도 있다.

[0359] 또, 중합성 화합물에는, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인프로필렌옥시 변성 트라이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인에틸렌옥시 변성 트라이(메트)아크릴레이트, 아이소사이아누르산 에틸렌옥시 변성 트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메트)아크릴레이트 등의 3관능의 (메트)아크릴레이트 화합물을 이용할 수도 있다. 3관능의 (메트)아크릴레이트 화합물의 시판품으로서는, 아로닉스 M-309, M-310, M-321, M-350, M-360, M-313, M-315, M-306, M-305, M-303, M-452, M-450(도아 고세이(주)제), NK 에스터 A9300, A-GLY-9E, A-GLY-20E, A-TMM-3, A-TMM-3L, A-TMM-3LM-N, A-TMPT, TMPT(신나카무라 가가쿠 고교(주)제), KAYARAD GPO-303, TMPTA, THE-330, TPA-330, PET-30(닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0360] 또, 중합성 화합물에는, 산기를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다. 산기를 갖는 중합성 화합물을 이용함으로써, 현상 시에 미노광부의 중합성 화합물이 제거되기 쉬워, 현상 잔사의 발생을 억제할 수 있다. 산기로서는, 카복시기, 설포기, 인산기 등을 들 수 있으며, 카복시기가 바람직하다. 산기를 갖는 중합성 화합물로서는, 석신산 변성 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 산기를 갖는 중합성 화합물의 시판품으로서는, 아로닉스 M-510, M-520, 아로닉스 TO-2349(도아 고세이(주)제) 등을 들 수 있다. 산기를 갖는 중합성 화합물의 바람직한 산가로서는, 0.1~40mgKOH/g이고, 보다 바람직하게는 5~30mgKOH/g이다. 중합성 화합물의 산가가 0.1mgKOH/g 이상이면, 현상액에 대한 용해성이 양호하고, 40mgKOH/g 이하이면, 제조나 취급상, 유리하다.

[0361] 또, 중합성 화합물에는, 카프로락톤 구조를 갖는 화합물을 이용할 수도 있다. 카프로락톤 구조를 갖는 중합성 화합물의 시판품으로서는, KAYARAD DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120(이상, 닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0362] 또, 중합성 화합물에는, 알킬렌옥시기를 갖는 중합성 화합물을 이용할 수도 있다. 알킬렌옥시기를 갖는 중합성 화합물은, 에틸렌옥시기 및/또는 프로필렌옥시기를 갖는 중합성 화합물이 바람직하고, 에틸렌옥시기를 갖는 중합성 화합물이 보다 바람직하며, 에틸렌옥시기를 4~20개 갖는 3~6관능 (메트)아크릴레이트 화합물이 더 바람직하다. 알킬렌옥시기를 갖는 중합성 화합물의 시판품으로서는, 예를 들면, 사토머사제의 에틸렌옥시기를 4개 갖는 4관능 (메트)아크릴레이트인 SR-494, 아이소뷰틸렌옥시기를 3개 갖는 3관능 (메트)아크릴레이트인 KAYARAD TPA-330 등을 들 수 있다.

[0363] 또, 중합성 화합물에는, 플루오렌 골격을 갖는 중합성 화합물을 이용할 수도 있다. 플루오렌 골격을 갖는 중합성 화합물의 시판품으로서는, 오그솔 EA-0200, EA-0300(오사카 가스 케미컬(주)제, 플루오렌 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트 모노머) 등을 들 수 있다.

[0364] 중합성 화합물로서는, 톨루엔 등의 환경 규제 물질을 실질적으로 포함하지 않는 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 화합물의 시판품으로서는, KAYARAD DPHA LT, KAYARAD DPEA-12 LT(닛폰 가야쿠(주)제) 등을 들 수 있다.

[0365] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 중합성 화합물의 함유량은 0.1~50질량%인 것이 바람직하다. 하한은, 0.5질량% 이상이 보다 바람직하며, 1질량% 이상이 더 바람직하다. 상한은, 45질량% 이하가 보다 바람직하며, 40질량% 이하가 더 바람직하다. 중합성 화합물은, 1종 단독이어도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상을 병용하는 경우는, 그들의 합계가 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0366] <<중합 개시제>>

[0367] 본 발명의 착색 조성물은 중합 개시제를 함유할 수 있다. 중합 개시제로서는, 광중합 개시제, 및, 열중합 개시제 등을 들 수 있으며, 광중합 개시제가 바람직하다. 또, 중합 개시제는, 라디칼 중합 개시제인 것이 바람직하다.

[0368] 열중합 개시제로서는, 예를 들면, 2,2'-아조비스(아이소뷰티로나이트릴)(AIBN), 3-카복시프로피오나이트릴, 아조비스말로노나이트릴, 다이메틸-(2,2')-아조비스(2-메틸프로피오네이트) 등의 아조 화합물, tert-뷰틸퍼옥시벤조에이트, 과산화 벤조일, 과산화 라우로일, 및, 과산화 칼륨 등의 유기 과산화물을 들 수 있다.

[0369] 광중합 개시제로서는, 할로젠화 탄화 수소 유도체(예를 들면, 트라이아진 골격을 갖는 화합물, 옥사다이아졸 골격을 갖는 화합물 등), 아실포스핀 화합물, 헥사아릴바이이미다졸, 옥심 화합물, 유기 과산화물, 싸이오 화합물, 케톤 화합물, 방향족 오늄염, α-하이드록시케톤 화합물, α-아미노케톤 화합물 등을 들 수 있다. 광중합 개시제는, 노광 감도의 관점에서, 트라이할로메틸트라이아진 화합물, 벤질다이메틸케탈 화합물, α-하이드록시케톤 화합물, α-아미노케톤 화합물, 아실포스핀 화합물, 포스핀옥사이드 화합물, 메탈로센 화합물, 옥심 화

합물, 트리아릴이미다졸 다이머, 오늄 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 벤조페논 화합물, 아세토페논 화합물, 사이클로펜타다이엔-벤젠-칠 착체, 할로메틸옥사디아졸 화합물 및 3-아릴 치환 쿠마린 화합물인 것이 바람직하고, 옥심 화합물, α -하이드록시케톤 화합물, α -아미노케톤 화합물, 및, 아실포스핀 화합물로부터 선택되는 화합물인 것이 보다 바람직하며, 옥심 화합물인 것이 더 바람직하다. 또, 광중합 개시제로서는, 일본 공개특허공보 2014-130173호의 단락 0065~0111, 일본 특허공보 제6301489호에 기재된 화합물, MATERIAL STAGE 37~60p, vol. 19, No. 3, 2019에 기재된 퍼옥사이드계 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/221177호에 기재된 광중합 개시제, 국제 공개공보 제2018/110179호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-043864호에 기재된 광중합 개시제, 일본 공개특허공보 2019-044030호에 기재된 광중합 개시제를 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0370] α -하이드록시케톤 화합물의 시판품으로서는, Omnirad 184, Omnirad 1173, Omnirad 2959, Omnirad 127(이상, IGM Resins B. V.사제), Irgacure 184, Irgacure 1173, Irgacure 2959, Irgacure 127(이상, BASF사제) 등을 들 수 있다. α -아미노케톤 화합물의 시판품으로서는, Omnirad 907, Omnirad 369, Omnirad 369E, Omnirad 379EG(이상, IGM Resins B. V.사제), Irgacure 907, Irgacure 369, Irgacure 369E, Irgacure 379EG(이상, BASF사제) 등을 들 수 있다. 아실포스핀 화합물의 시판품으로서는, Omnirad 819, Omnirad TPO(이상, IGM Resins B. V.사제), Irgacure 819, Irgacure TPO(이상, BASF사제) 등을 들 수 있다.

[0371] 옥심 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2001-233842호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-080068호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2006-342166호에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp. 1653-1660)에 기재된 화합물, J. C. S. Perkin II(1979년, pp. 156-162)에 기재된 화합물, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995년, pp. 202-232)에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2000-066385호에 기재된 화합물, 일본 공표특허공보 2004-534797호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보, 2017-019766호에 기재된 화합물, 일본 특허공보 제6065596호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2015/152153호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/051680호에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-198865호에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/164127호의 단락 번호 0025~0038에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2013/167515호에 기재된 화합물 등을 들 수 있다. 옥심 화합물의 구체예로서는, 3-벤조일옥시이미노뷰탄-2-온, 3-아세톡시이미노뷰탄-2-온, 3-프로피온일옥시이미노뷰탄-2-온, 2-아세톡시이미노펜탄-3-온, 2-아세톡시이미노-1-페닐프로판-1-온, 2-벤조일옥시이미노-1-페닐프로판-1-온, 3-(4-톨루엔설포닐옥시)이미노뷰탄-2-온, 및 2-에톡시카보닐옥시이미노-1-페닐프로판-1-온 등을 들 수 있다. 시판품으로서는, Irgacure OXE01, Irgacure OXE02, Irgacure OXE03, Irgacure OXE04(이상, BASF사제), TR-PBG-304(창저우 강력 전자 신재료 유한공사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.)제), 아데카 옵토머 N-1919((주)ADEKA사제, 일본 공개특허공보 2012-014052호에 기재된 광중합 개시제 2)를 들 수 있다. 또, 옥심 화합물로서는, 착색성이 없는 화합물이나, 투명성이 높아 변색되기 어려운 화합물을 이용하는 것도 바람직하다. 시판품으로서는, 아데카 아클즈 NCI-730, NCI-831, NCI-930(이상, (주)ADEKA사제) 등을 들 수 있다.

[0372] 광중합 개시제로서는, 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 플루오렌환을 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2014-137466호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0373] 광중합 개시제로서는, 카바졸환의 적어도 하나의 벤젠환이 나프탈렌환이 된 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 그와 같은 옥심 화합물의 구체예로서는, 국제 공개공보 제2013/083505호에 기재된 화합물을 들 수 있다.

[0374] 광중합 개시제로서는, 불소 원자를 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 불소 원자를 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-262028호에 기재된 화합물, 일본 공표특허공보 2014-500852호에 기재된 화합물 24, 36~40, 일본 공개특허공보 2013-164471호에 기재된 화합물 (C-3) 등을 들 수 있다.

[0375] 광중합 개시제로서는, 나이트로기를 갖는 옥심 화합물을 이용할 수 있다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물은, 이량체로 하는 것도 바람직하다. 나이트로기를 갖는 옥심 화합물의 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2013-114249호의 단락 번호 0031~0047, 일본 공개특허공보 2014-137466호의 단락 번호 0008~0012, 0070~0079에 기재되어 있는 화합물, 일본 특허공보 4223071호의 단락 번호 0007~0025에 기재되어 있는 화합물, 아데카 아클즈 NCI-831((주)ADEKA사제)을 들 수 있다.

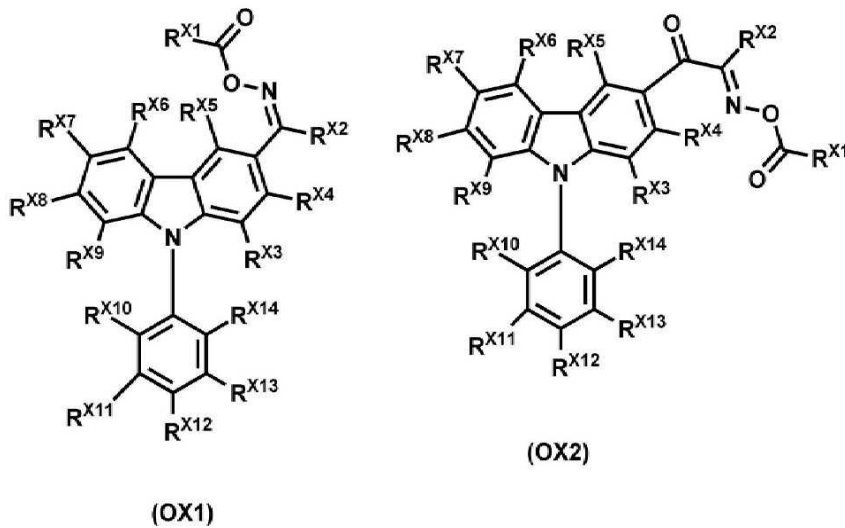
[0376] 광중합 개시제로서는, 벤조퓨란 골격을 갖는 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 국제 공개공보 제2015/036910호에 기재되어 있는 OE-01~OE-75를 들 수 있다.

[0377] 광중합 개시제로서는, 카바졸 골격에 하이드록시기를 갖는 치환기가 결합된 옥심 화합물을 이용할 수도 있다. 이와 같은 광중합 개시제로서는 국제 공개공보 제2019/088055호에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.

[0378] 광중합 개시제로서는, 방향족환에 전자 구인성기가 도입된 방향족환기 Ar^{OX1} 을 갖는 옥심 화합물(이하, 옥심 화합물 OX라고도 한다)을 이용할 수도 있다. 상기 방향족환기 Ar^{OX1} 이 갖는 전자 구인성기로서는, 아실기, 나이트로기, 트라이플루오로메틸기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 사이아노기를 들 수 있으며, 아실기 및 나이트로기가 바람직하고, 내광성이 우수한 막을 형성하기 쉽다는 이유에서 아실기인 것이 보다 바람직하며, 벤조일기인 것이 더 바람직하다. 벤조일기는, 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로서는, 할로젠 원자, 사이아노기, 나이트로기, 하이드록시기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알켄일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 아실기 또는 아미노기인 것이 바람직하고, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기 또는 아미노기인 것이 보다 바람직하며, 알콕시기, 알킬설펜일기 또는 아미노기인 것이 더 바람직하다.

[0379] 옥심 화합물 OX는, 식 (OX1)로 나타나는 화합물 및 식 (OX2)로 나타나는 화합물로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 식 (OX2)로 나타나는 화합물인 것이 보다 바람직하다.

[0380] [화학식 23]



[0381]

[0382] 식 중, R^{X1} 은, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아실기, 아실옥시기, 아미노기, 포스포노일기, 카바모일기 또는 설파모일기를 나타내고,

[0383] R^{X2} 는, 알킬기, 알켄일기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 복소환기, 복소환 옥시기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아릴설펜일기, 알킬설펜일기, 아실옥시기 또는 아미노기를 나타내며,

[0384] $R^{X3} \sim R^{X14}$ 는, 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다;

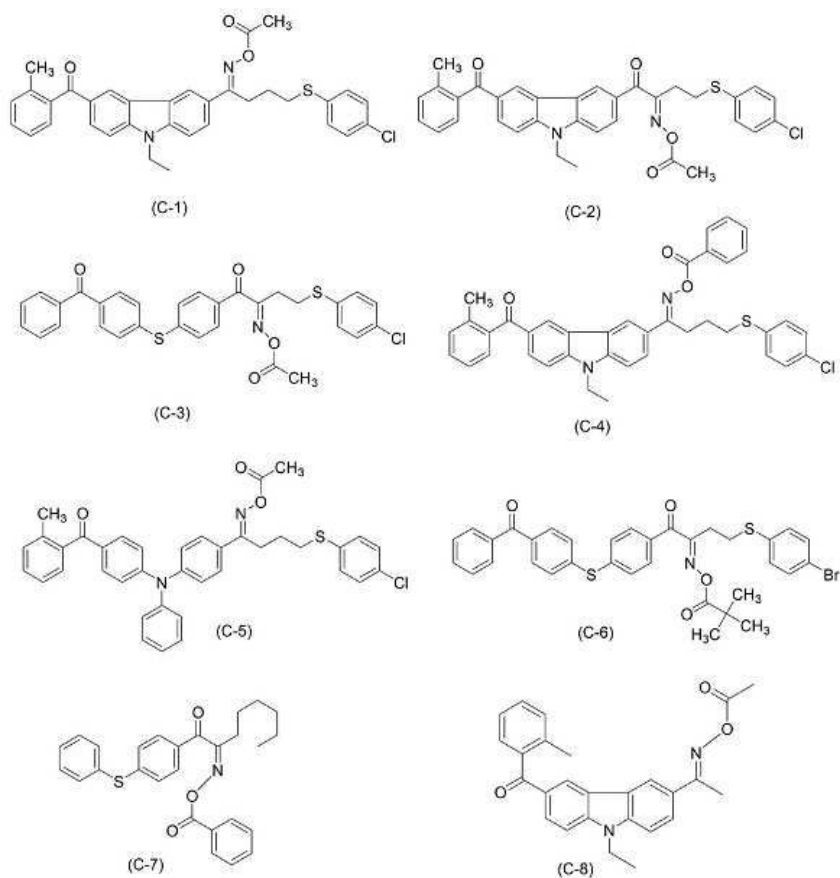
[0385] 단, $R^{X10} \sim R^{X14}$ 중 적어도 하나는, 전자 구인성기이다.

[0386] 상기 식에 있어서, R^{X12} 가 전자 구인성기이며, R^{X10} , R^{X11} , R^{X13} , R^{X14} 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0387] 옥심 화합물 OX의 구체예로서는, 일본 특허공보 제4600600호의 단락 번호 0083~0105에 기재된 화합물을 들 수 있다.

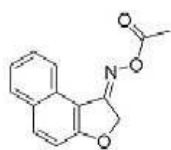
[0388] 본 발명에 있어서 바람직하게 사용되는 옥심 화합물의 구체예를 이하에 나타내지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0389] [화학식 24]

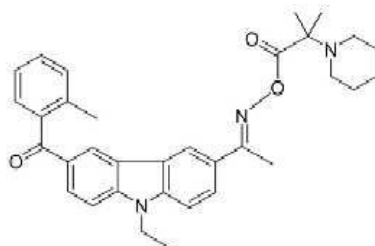


[0390]

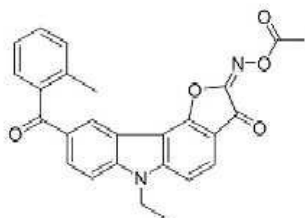
[0391] [화학식 25]



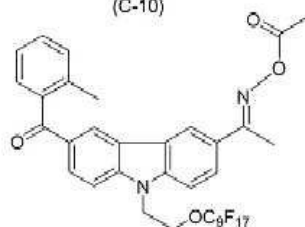
(C-9)



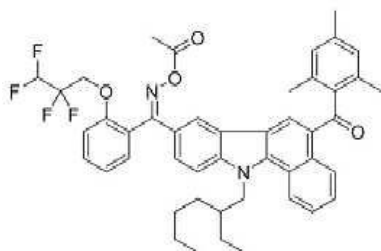
(C-10)



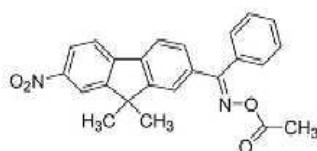
(C-11)



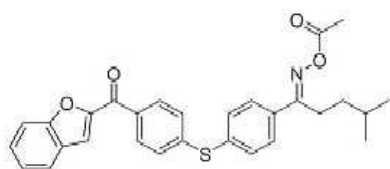
(C-12)



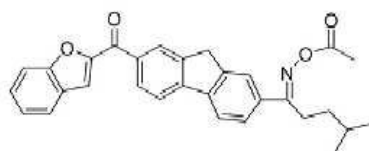
(C-13)



(C-14)



(C-15)

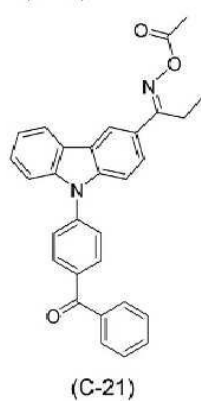
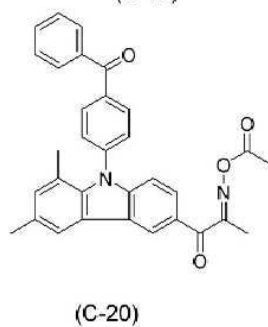
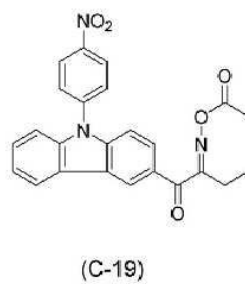
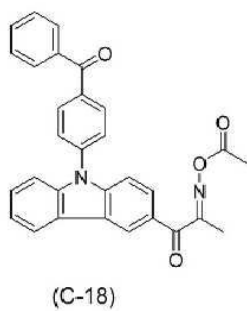
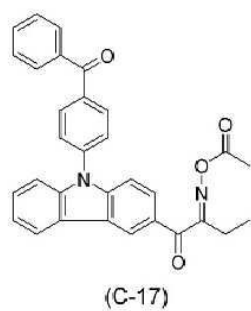


(C-16)

[0392]

[0393]

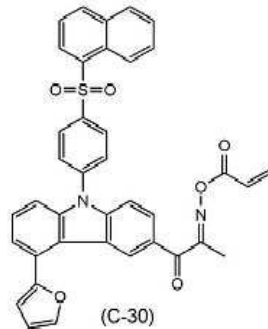
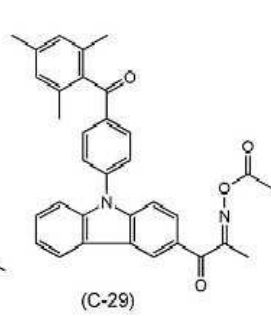
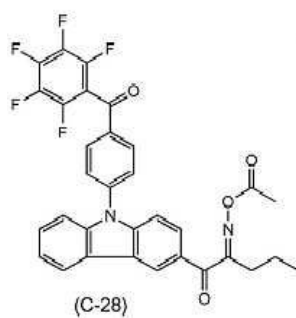
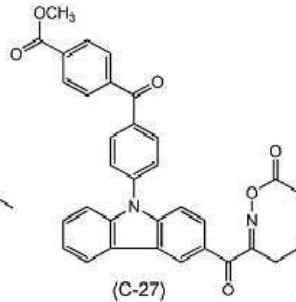
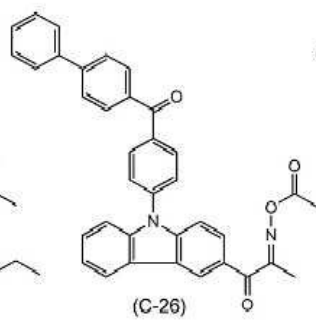
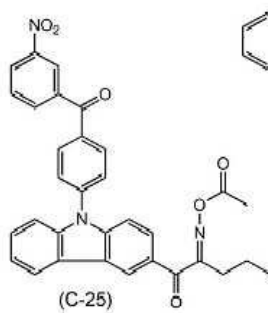
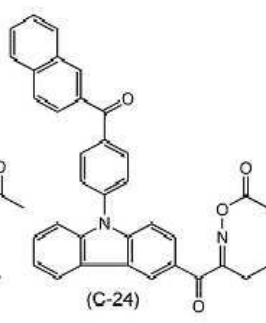
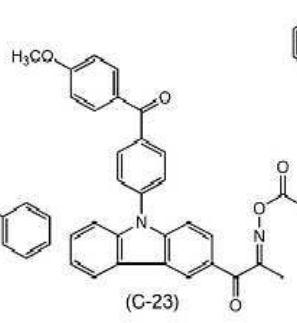
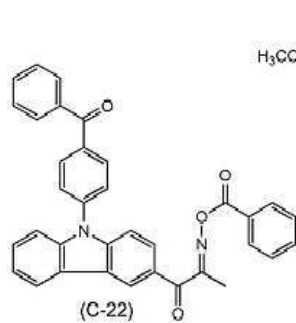
[화학식 26]



[0394]

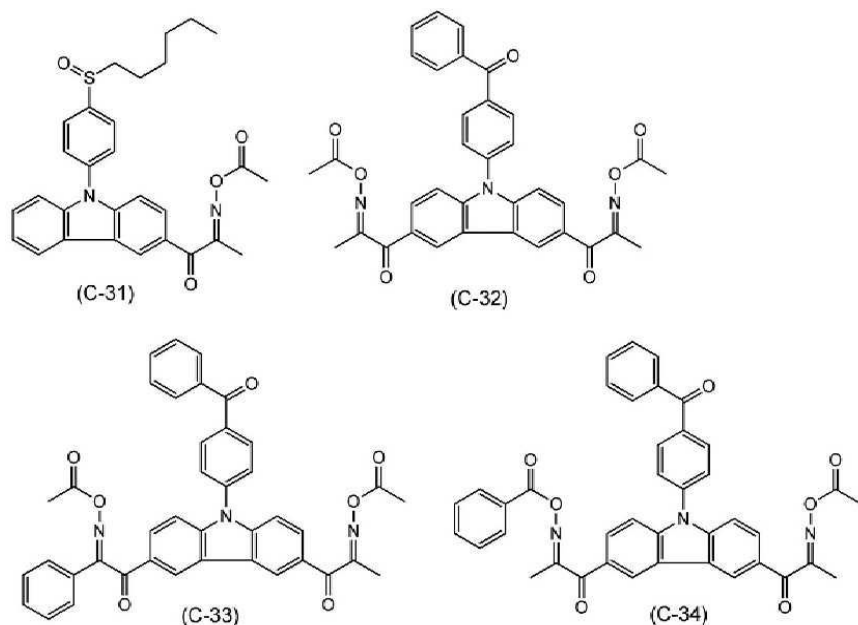
[0395]

[화학식 27]



[0396]

[0397] [화학식 28]



[0398]

[0399] 옥심 화합물은, 파장 350~500nm의 범위에 극대 흡수 파장을 갖는 화합물이 바람직하고, 파장 360~480nm의 범위에 극대 흡수 파장을 갖는 화합물이 보다 바람직하다. 또, 옥심 화합물의 파장 365nm 또는 파장 405nm에 있어서의 몰 흡광 계수는, 감도의 관점에서, 높은 것이 바람직하고, 1000~300000인 것이 보다 바람직하며, 2000~300000인 것이 더 바람직하고, 5000~200000인 것이 특히 바람직하다. 화합물의 몰 흡광 계수는, 공지의 방법을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들면, 분광 광도계(Varian사제 Cary-5 spectrophotometer)로, 아세트산 에틸을 이용하여, 0.01g/L의 농도로 측정하는 것이 바람직하다.

[0400] 광중합 개시제로서는, Irgacure OXE01(BASF사제) 및/또는 Irgacure OXE02(BASF사제)와, Omnirad 2959(IGM Resins B. V.사제)를 조합하여 이용하는 것도 바람직하다.

[0401] 광중합 개시제로서는, 2관능 혹은 3관능 이상의 광라디칼 중합 개시제를 이용해도 된다. 그와 같은 광라디칼 중합 개시제를 이용함으로써, 광라디칼 중합 개시제의 1분자로부터 2개 이상의 라디칼이 발생하기 때문에, 양호한 감도가 얻어진다. 또, 비대칭 구조의 화합물을 이용한 경우에 있어서는, 결정성이 저하되어 용제 등으로의 용해성이 향상되고, 경시로 석출하기 어려워져, 착색 조성물의 경시 안정성을 향상시킬 수 있다. 2관능 혹은 3관능 이상의 광라디칼 중합 개시제의 구체예로서는, 일본 공표특허공보 2010-527339호, 일본 공표특허공보 2011-524436호, 국제 공개공보 제2015/004565호, 일본 공표특허공보 2016-532675호의 단락 번호 0407-0412, 국제 공개공보 제2017/033680호의 단락 번호 0039-0055에 기재되어 있는 옥심 화합물의 2량체, 일본 공표특허공보 2013-522445호에 기재되어 있는 화합물 (E) 및 화합물 (G), 국제 공개공보 제2016/034963호에 기재되어 있는 Cmpd 1~7, 일본 공표특허공보 2017-523465호의 단락 번호 0007에 기재되어 있는 옥심에스터류 광개시제, 일본 공개특허공보 2017-167399호의 단락 번호 0020-0033에 기재되어 있는 광개시제, 일본 공개특허공보 2017-151342호의 단락 번호 0017-0026에 기재되어 있는 광중합 개시제 (A), 일본 특허공보 제6469669호에 기재되어 있는 옥심에스터 광개시제 등을 들 수 있다.

[0402] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 중합 개시제의 함유량은 0.1~30질량%가 바람직하다. 하한은, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 20질량% 이하가 바람직하고, 15질량% 이하가 보다 바람직하다. 본 발명의 착색 조성물에 있어서, 중합 개시제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0403] <<환상 에터기를 갖는 화합물>>

[0404] 본 발명의 착색 조성물은, 환상 에터기를 갖는 화합물을 함유할 수 있다. 환상 에터기로서는, 에폭시기, 옥세탄 일기 등을 들 수 있다. 환상 에터기를 갖는 화합물은, 에폭시기를 갖는 화합물(이하, 에폭시 화합물이라고도 한다)인 것이 바람직하다. 에폭시 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2013-011869호의 단락 번호 0034-0036, 일본 공개특허공보 2014-043556호의 단락 번호 0147-0156, 일본 공개특허공보 2014-089408호의 단락 번호 0085-0092에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-179172호에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다. 이들 내용은, 본 명

세서에 원용된다.

- [0405] 에폭시 화합물은, 저분자 화합물(예를 들면, 분자량 2000 미만, 또, 분자량 1000 미만)이어도 되고, 고분자 화합물(macromolecule)(예를 들면, 분자량 1000 이상, 폴리머의 경우는, 중량 평균 분자량이 1000 이상) 중 어느 것이어도 된다. 에폭시 화합물의 중량 평균 분자량은, 200~100000이 바람직하고, 500~50000이 보다 바람직하다. 중량 평균 분자량의 상한은, 10000 이하가 바람직하고, 5000 이하가 보다 바람직하며, 3000 이하가 더 바람직하다.
- [0406] 에폭시 화합물로서는, 에폭시 수지를 바람직하게 이용할 수 있다. 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 페놀 화합물의 글리시딜에터화물인 에폭시 수지, 각종 노볼락 수지의 글리시딜에터화물인 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족계 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 글리시딜에스터계 에폭시 수지, 글리시딜아민계 에폭시 수지, 할로젠화 페놀류를 글리시딜화한 에폭시 수지, 에폭시기를 갖는 규소 화합물과 그 이외의 규소 화합물의 축합물, 에폭시기를 갖는 중합성 불포화 화합물과 그 이외의 다른 중합성 불포화 화합물의 공중합체 등을 들 수 있다. 에폭시 수지의 에폭시 당량은, 310~3300g/eq인 것이 바람직하고, 310~1700g/eq인 것이 보다 바람직하며, 310~1000g/eq인 것이 더 바람직하다.
- [0407] 환상 에터기를 갖는 화합물의 시판품으로서, 예를 들면, EHPE3150((주)다이셀제), EPICLON N-695(DIC(주)제), 마프루프 G-0150M, G-0105SA, G-0130SP, G-0250SP, G-1005S, G-1005SA, G-1010S, G-2050M, G-01100, G-01758(이상, 니치유(주)제, 에폭시기 함유 폴리머) 등을 들 수 있다.
- [0408] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 환상 에터기를 갖는 화합물의 함유량은, 0.1~20질량%가 바람직하다. 하한은, 예를 들면, 0.5질량% 이상이 바람직하고, 1질량% 이상이 보다 바람직하다. 상한은, 예를 들면 15질량% 이하가 바람직하고, 10질량% 이하가 더 바람직하다. 환상 에터기를 갖는 화합물은 1종만이어도 되고, 2종 이상이어도 된다. 2종 이상의 경우는, 그들의 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0409] <<경화 촉진제>>
- [0410] 본 발명의 착색 조성물은, 경화 촉진제를 포함해도 된다. 경화 촉진제로서는, 싸이올 화합물, 메틸올 화합물, 아민 화합물, 포스포늄염 화합물, 아미딘염 화합물, 아마이드 화합물, 염기 발생제, 아이소사이아네이트 화합물, 알콕시실레인 화합물, 오늄염 화합물 등을 들 수 있다. 경화 촉진제의 구체예로서는, 국제 공개공보 제 2018/056189호의 단락 번호 0094~0097에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2015-034963호의 단락 번호 0246~0253에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2013-041165호의 단락 번호 0186~0251에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2014-055114호에 기재된 이온성 화합물, 일본 공개특허공보 2012-150180호의 단락 번호 0071~0080에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-253054호에 기재된 에폭시기를 갖는 알콕시실레인 화합물, 일본 특허공보 제5765059호의 단락 번호 0085~0092에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-036379호에 기재된 카복시기 함유 에폭시 경화제 등을 들 수 있다. 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 경화 촉진제의 함유량은 0.3~8.9질량%가 바람직하고, 0.8~6.4질량%가 보다 바람직하다.
- [0411] <<자외선 흡수제>>
- [0412] 본 발명의 착색 조성물은, 자외선 흡수제를 함유할 수 있다. 자외선 흡수제는, 공액 다이엔 화합물, 아미노다이엔 화합물, 살리실레이트 화합물, 벤조페논 화합물, 벤조트리아졸 화합물, 아크릴로나이트릴 화합물, 하이드록시페닐트리아진 화합물, 인돌 화합물, 트리아진 화합물 등을 이용할 수 있다. 이와 같은 화합물로서는, 일본 공개특허공보 2009-217221호의 단락 번호 0038~0052, 일본 공개특허공보 2012-208374호의 단락 번호 0052~0072, 일본 공개특허공보 2013-068814호의 단락 번호 0317~0334, 일본 공개특허공보 2016-162946호의 단락 번호 0061~0080에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 자외선 흡수제의 시판품으로서, UV-503(다이토 가가쿠(주)제, 공액 다이엔 화합물), TINUVIN 400, TINUVIN 405, TINUVIN 460, TINUVIN 477, TINUVIN 479(이상, BASF사제, 트리아진 화합물), TINUVIN PS, TINUVIN 99-2, TINUVIN 109, TINUVIN 326, TINUVIN 328, TINUVIN 384-2, TINUVIN 900, TINUVIN 928, TINUVIN 171, TINUVIN 1130(이상, BASF사제, 벤조트리아졸 화합물), 아데카 스타브 LA-31RG((주)ADEKA사제, 벤조트리아졸 화합물), 유비놀 A, 유비놀 3049, 유비놀 3050(이상, BASF사제, 벤조페논 화합물), Sumisorb130(스미카 켐텍스(주)제, 벤조페논 화합물) 등을 들 수 있다. 또, 벤조트리아졸 화합물로서는, 미요시 유시제의 MYUA 시리즈(가가쿠 고교 닛포, 2016년 2월 1일)를 들 수 있다. 또, 자외선 흡수제는, 일본 특허공보 제6268967호의 단락 번호 0049~0059에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.
- [0413] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 자외선 흡수제의 함유량은, 0.01~10질량%가 바람직하고, 0.01~5질량%가

보다 바람직하다. 본 발명에 있어서, 자외선 흡수제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0414] <<중합 금지제>>

[0415] 본 발명의 착색 조성물은, 중합 금지제를 함유할 수 있다. 중합 금지제로서는, 하이드로퀴논, p-메톡시페놀, 다이-tert-부틸-p-크레졸, 파이로갈룰, tert-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4'-싸이오비스(3-메틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), N-나이트로소페닐하이드록시아민염(암모늄염, 제1 세륨염 등)을 들 수 있다. 그중에서도, p-메톡시페놀이 바람직하다. 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 중합 금지제의 함유량은, 0.0001~5질량%가 바람직하다. 중합 금지제는, 1종류만이어도 되고, 2종류 이상이어도 된다. 2종류 이상의 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0416] <<실레인 커플링제>>

[0417] 본 발명의 착색 조성물은, 실레인 커플링제를 함유할 수 있다. 본 발명에 있어서, 실레인 커플링제는, 가수분해 성기와 그 이외의 관능기를 갖는 실레인 화합물을 의미한다. 또, 가수분해성기란, 규소 원자에 직접하여, 가수 분해 반응 및 축합 반응 중 적어도 어느 하나에 의하여 실록세인 결합을 발생시킬 수 있는 치환기를 말한다. 가수분해성기로서는, 예를 들면, 할로젠 원자, 알콕시기, 아실옥시기 등을 들 수 있으며, 알콕시기가 바람직하다. 즉, 실레인 커플링제는, 알콕시실릴기를 갖는 화합물이 바람직하다. 또, 가수분해성기 이외의 관능기로서는, 예를 들면, 바이닐기, (메트)알릴기, (메트)아크릴로일기, 머캅토기, 에폭시기, 옥세탄일기, 아미노기, 유레이도기, 설파이드기, 아이소사이아네이트기, 페닐기 등을 들 수 있고, 아미노기, (메트)아크릴로일기 및 에폭시기가 바람직하다. 실레인 커플링제의 구체예로서는, N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필메틸다이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교(주)제, 상품명 KBM-602), N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교(주)제, 상품명 KBM-603), N-β-아미노에틸-γ-아미노프로필트라이에톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교(주)제, 상품명 KBE-602), γ-아미노프로필트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교(주)제, 상품명 KBM-903), γ-아미노프로필트라이에톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교(주)제, 상품명 KBE-903), 3-메타크릴옥시프로필메틸다이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교(주)제, 상품명 KBM-502), 3-메타크릴옥시프로필트라이메톡시실레인(신에쓰 가가쿠 고교(주)제, 상품명 KBM-503) 등이 있다. 또, 실레인 커플링제의 구체예에 대해서는, 일본 공개특허공보 2009-288703호의 단락 번호 0018~0036에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2009-242604호의 단락 번호 0056~0066에 기재된 화합물을 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 실레인 커플링제의 함유량은, 0.01~15.0질량%가 바람직하고, 0.05~10.0질량%가 보다 바람직하다. 실레인 커플링제는, 1종류만이어도 되고, 2종류 이상이어도 된다. 2종류 이상의 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0418] <<계면활성제>>

[0419] 본 발명의 착색 조성물은, 계면활성제를 함유할 수 있다. 계면활성제로서는, 불소계 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제, 음이온계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제 등의 각종 계면활성제를 사용할 수 있다. 계면활성제에 대해서는, 국제 공개공보 제2015/166779호의 단락 번호 0238~0245에 기재된 계면활성제를 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.

[0420] 계면활성제는 불소계 계면활성제인 것이 바람직하다. 착색 조성물에 불소계 계면활성제를 함유시킴으로써 액 특성(특히, 유동성)이 보다 향상되어, 액 절감성을 보다 개선할 수 있다. 또, 두께 불균일이 작은 막을 형성할 수도 있다.

[0421] 불소계 계면활성제 중의 불소 함유율은, 3~40질량%가 적합하고, 보다 바람직하게는 5~30질량%이며, 특히 바람직하게는 7~25질량%이다. 불소 함유율이 이 범위 내인 불소계 계면활성제는, 도포막의 두께의 균일성이나 액 절감성의 점에서 효과적이며, 착색 조성물 중에 있어서의 용해성도 양호하다.

[0422] 불소계 계면활성제로서는, 일본 공개특허공보 2014-041318호의 단락 번호 0060~0064(대응하는 국제 공개공보 제2014/017669호의 단락 번호 0060~0064) 등에 기재된 계면활성제, 일본 공개특허공보 2011-132503호의 단락 번호 0117~0132에 기재된 계면활성제, 일본 공개특허공보 2020-008634호에 기재된 계면활성제를 들 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 불소계 계면활성제의 시판품으로서, 예를 들면, 메가팩 F-171, F-172, F-173, F-176, F-177, F-141, F-142, F-143, F-144, F-437, F-475, F-477, F-479, F-482, F-554, F-555-A, F-556, F-557, F-558, F-559, F-560, F-561, F-565, F-563, F-568, F-575, F-780, EXP, MFS-330, R-41, R-41-LM, R-01, R-40, R-40-LM, RS-43, TF-1956, RS-90, R-94, RS-72-K, DS-21(이상, DIC(주)제), 플루오라드 FC430, FC431,

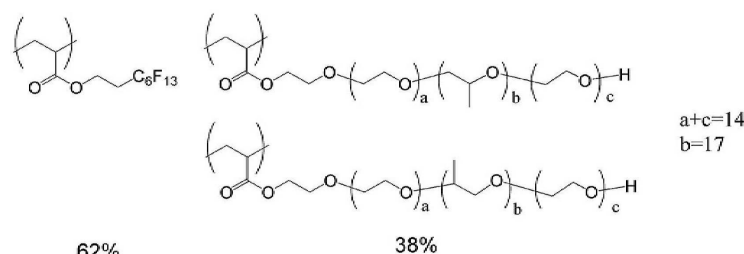
FC171(이상, 스미토모 3M(주)제), 서프론 S-382, SC-101, SC-103, SC-104, SC-105, SC-1068, SC-381, SC-383, S-393, KH-40(이상, AGC(주)제), PolyFox PF636, PF656, PF6320, PF6520, PF7002(이상, OMNOVA사제), 프터젠티 710FM, 610FM, 601AD, 601ADH2, 602A, 215M, 245F(이상, (주)NEOS제) 등을 들 수 있다.

[0423] 또, 불소계 계면활성제는, 불소 원자를 함유하는 관능기를 갖는 분자 구조를 갖고, 열을 가하면 불소 원자를 함유하는 관능기의 부분이 절단되어 불소 원자가 휘발하는 아크릴계 화합물도 적합하게 사용할 수 있다. 이와 같은 불소계 계면활성제로서는, DIC(주)제의 메가팩 DS 시리즈(가가쿠 고교 닛포(2016년 2월 22일), 닛케이 산교 신분, (2016년 2월 23일)), 예를 들면, 메가팩 DS-21을 들 수 있다.

[0424] 또, 불소계 계면활성제는, 불소화 알킬기 또는 불소화 알킬렌에터기를 갖는 불소 원자 함유 바이닐에터 화합물과, 친수성의 바이닐에터 화합물의 중합체를 이용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 불소계 계면활성제는, 일본 공개특허공보 2016-216602호에 기재된 불소계 계면활성제를 들 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 인용된다.

[0425] 불소계 계면활성제는, 블록 폴리머를 이용할 수도 있다. 불소계 계면활성제는, 불소 원자를 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위와, 알킬렌옥시기(바람직하게는 에틸렌옥시기, 프로필렌옥시기)를 2 이상(바람직하게는 5 이상) 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물에서 유래하는 반복 단위를 포함하는 함불소 고분자 화합물도 바람직하게 이용할 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2010-032698호의 단락 번호 0016~0037에 기재된 불소 함유 계면활성제나, 하기 화합물도 본 발명에서 이용되는 불소계 계면활성제로서 예시된다.

[0426] [화학식 29]



[0427]

[0428] 상기의 화합물의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 3000~50000이고, 예를 들면, 14000이다. 상기의 화합물 중, 반복 단위의 비율을 나타내는 %는 몰%이다.

[0429] 또, 불소계 계면활성제는, 에틸렌성 불포화 결합 함유기를 측쇄에 갖는 함불소 중합체를 이용할 수도 있다. 구체예로서는, 일본 공개특허공보 2010-164965호의 단락 번호 0050~0090 및 단락 번호 0289~0295에 기재된 화합물, DIC(주)제의 메가팩 RS-101, RS-102, RS-718K, RS-72-K 등을 들 수 있다. 또, 불소계 계면활성제는, 일본 공개특허공보 2015-117327호의 단락 번호 0015~0158에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다.

[0430] 비이온계 계면활성제로서는, 글리세롤, 트라이메틸올프로페인, 트라이메틸올에테인 및 그들의 에톡실레이트 및 프로폭실레이트(예를 들면, 글리세롤프로폭실레이트, 글리세롤에톡실레이트 등), 폴리옥시에틸렌라우릴에터, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터, 폴리옥시에틸렌올레일에터, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에터, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에터, 폴리에틸렌글라이콜다이라우레이트, 폴리에틸렌글라이콜디스테아레이트, 소비탄 지방산 에스터, 플루로닉 L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2(BASF사제), 테트로닉 304, 701, 704, 901, 904, 150R1(BASF사제), 솔스퍼스 20000(니혼 루브리콜(주)제), NCW-101, NCW-1001, NCW-1002(후지필름 와코 준야쿠(주)제), 파이오닉 D-6112, D-6112-W, D-6315(다케모토 유시(주)제), 올핀 E1010, 서피놀 104, 400, 440(닛신 가가쿠 고교(주)제) 등을 들 수 있다.

[0431] 실리콘계 계면활성제로서는, 예를 들면, 도레이 실리콘 DC3PA, 도레이 실리콘 SH7PA, 도레이 실리콘 DC11PA, 도레이 실리콘 SH21PA, 도레이 실리콘 SH28PA, 도레이 실리콘 SH29PA, 도레이 실리콘 SH30PA, 도레이 실리콘 SH8400(이상, 도레이·다우코닝(주)제), TSF-4440, TSF-4300, TSF-4445, TSF-4460, TSF-4452(이상, 모멘티브·퍼포먼스·머티리얼즈사제), KP-341, KF-6001, KF-6002(이상, 신에쓰 실리콘 주식회사제), BYK307, BYK323, BYK330(이상, 빅케미사제) 등을 들 수 있다.

[0432] 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 계면활성제의 함유량은, 0.001질량%~5.0질량%가 바람직하고, 0.005~3.0질량%가 보다 바람직하다. 계면활성제는, 1종류만이어도 되고, 2종류 이상이어도 된다. 2종류 이상의 경우에는, 함계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.

[0433] <<산화 방지제>>

- [0434] 본 발명의 착색 조성물은, 산화 방지제를 함유할 수 있다. 산화 방지제로서는, 페놀 화합물, 아인산 에스터 화합물, 싸이오에터 화합물 등을 들 수 있다. 페놀 화합물로서는, 페놀계 산화 방지제로서 알려진 임의의 페놀 화합물을 사용할 수 있다. 바람직한 페놀 화합물로서는, 힌더드 페놀 화합물을 들 수 있다. 페놀성 하이드록시기에 인접하는 부위(오소위)에 치환기를 갖는 화합물이 바람직하다. 상술한 치환기로서는 탄소수 1~22의 치환 또는 무치환의 알킬기가 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 동일 분자 내에 페놀기와 아인산 에스터기를 갖는 화합물도 바람직하다. 또, 산화 방지제는, 인계 산화 방지제도 적합하게 사용할 수 있다. 또, 산화 방지제는, 한국 공개특허공보 제10-2019-0059371호에 기재된 화합물을 이용할 수도 있다. 착색 조성물의 전고형분 중에 있어서의 산화 방지제의 함유량은, 0.01~20질량%인 것이 바람직하고, 0.3~15질량%인 것이 보다 바람직하다. 산화 방지제는 1종만을 이용해도 되고, 2종 이상을 이용해도 된다. 2종 이상을 이용하는 경우는, 합계량이 상기 범위가 되는 것이 바람직하다.
- [0435] <<그 외 성분>>
- [0436] 본 발명의 착색 조성물은, 필요에 따라, 증감제, 경화 촉진제, 필러, 열경화 촉진제, 가소제 및 그 외의 조제(助劑)류(예를 들면, 도전성 입자, 충전제, 소포제, 난연제, 레벨링제, 박리 촉진제, 향료, 표면 장력 조정제, 연쇄 이동제 등)를 함유해도 된다. 이들 성분을 적절히 함유시킴으로써, 막물성 등의 성질을 조정할 수 있다. 이들 성분은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2012-003225호의 단락 번호 0183 이후(대응하는 미국 특허출원 공개공보 제2013/0034812호의 단락 번호 0237)의 기재, 일본 공개특허공보 2008-250074호의 단락 번호 0101~0104, 0107~0109 등의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다. 또, 본 발명의 착색 조성물은, 필요에 따라, 잠재(潛在) 산화 방지제를 함유해도 된다. 잠재 산화 방지제로서는, 산화 방지제로서 기능하는 부위가 보호기로 보호된 화합물로서, 100~250℃에서 가열하거나, 또는 산/염기 촉매 존재하에서 80~200℃에서 가열함으로써 보호기가 탈리되어 산화 방지제로서 기능하는 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제로서는, 국제 공개공보 제2014/021023호, 국제 공개공보 제2017/030005호, 일본 공개특허공보 2017-008219호에 기재된 화합물을 들 수 있다. 잠재 산화 방지제의 시판품으로서, 아데카 아클즈 GPA-5001((주)ADEKA사제) 등을 들 수 있다.
- [0437] 본 발명의 착색 조성물은, 얻어지는 막의 굴절률을 조정하기 위하여 금속 산화물을 함유시켜도 된다. 금속 산화물로서는, TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 등을 들 수 있다. 금속 산화물의 1차 입자경은 1~100nm가 바람직하고, 3~70nm가 보다 바람직하며, 5~50nm가 더 바람직하다. 금속 산화물은 코어-셸 구조를 갖고 있어도 된다. 또, 이 경우, 코어부는 중공상이어도 된다.
- [0438] 본 발명의 착색 조성물은, 내광성 개량제를 포함해도 된다. 내광성 개량제로서는, 일본 공개특허공보 2017-198787호의 단락 번호 0036~0037에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-146350호의 단락 번호 0029~0034에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-129774호의 단락 번호 0036~0037, 0049~0052에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-129674호의 단락 번호 0031~0034, 0058~0059에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-122803호의 단락 번호 0036~0037, 0051~0054에 기재된 화합물, 국제 공개공보 제2017/164127호의 단락 번호 0025~0039에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2017-186546호의 단락 번호 0034~0047에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2015-025116호의 단락 번호 0019~0041에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-145604호의 단락 번호 0101~0125에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2012-103475호의 단락 번호 0018~0021에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-257591호의 단락 번호 0015~0018에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-191483호의 단락 번호 0017~0021에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-145668호의 단락 번호 0108~0116에 기재된 화합물, 일본 공개특허공보 2011-253174호의 단락 번호 0103~0153에 기재된 화합물 등을 들 수 있다.
- [0439] 환경 규제에 관점에서, 퍼플루오로알킬설폰산 및 그 염, 및 퍼플루오로알킬카복실산 및 그 염의 사용이 규제되는 경우가 있다. 본 발명의 착색 조성물에 있어서, 상기한 화합물의 함유율을 작게 하는 경우, 퍼플루오로알킬설폰산(특히 퍼플루오로알킬기의 탄소수가 6~8인 퍼플루오로알킬설폰산) 및 그 염, 및 퍼플루오로알킬카복실산(특히 퍼플루오로알킬기의 탄소수가 6~8인 퍼플루오로알킬카복실산) 및 그 염의 함유율은, 착색 조성물의 전고형분에 대하여, 0.01ppb~1,000ppb의 범위인 것이 바람직하고, 0.05ppb~500ppb의 범위인 것이 보다 바람직하며, 0.1ppb~300ppb의 범위인 것이 더 바람직하다. 본 발명의 착색 조성물은, 퍼플루오로알킬설폰산 및 그 염, 및 퍼플루오로알킬카복실산 및 그 염을 실질적으로 포함하지 않아도 된다. 예를 들면, 퍼플루오로알킬설폰산 및 그 염의 대체가 될 수 있는 화합물, 및 퍼플루오로알킬카복실산 및 그 염의 대체가 될 수 있는 화합물을 이용함으로써, 퍼플루오로알킬설폰산 및 그 염, 및 퍼플루오로알킬카복실산 및 그 염을 실질적으로 포함하지 않는 착색 조성물을 선택해도 된다. 규제 화합물의 대체가 될 수 있는 화합물로서는, 예를 들면, 퍼플루오로알킬기의 탄소

수의 차이에 의하여 규제 대상으로부터 제외된 화합물을 들 수 있다. 단, 상기한 내용은, 퍼플루오로알킬설폰산 및 그 염, 및 퍼플루오로알킬카복실산 및 그 염의 사용을 방해하는 것은 아니다. 본 발명의 착색 조성물은, 허용되는 최대의 범위 내에서, 퍼플루오로알킬설폰산 및 그 염, 및 퍼플루오로알킬카복실산 및 그 염을 포함해도 된다.

[0440] 본 발명의 착색 조성물은, 테레프탈산 에스터를 실질적으로 포함하지 않는 것도 바람직하다. 여기에서, "실질적으로 포함하지 않는다"란, 테레프탈산 에스터의 함유량이, 착색 조성물의 전량 중, 1000질량ppb 이하인 것을 의미하고, 100질량ppb 이하인 것이 보다 바람직하며, 제로인 것이 특히 바람직하다.

[0441] 본 발명의 착색 조성물의 함유율은, 통상 3질량% 이하이며, 0.01~1.5질량%가 바람직하고, 0.1~1.0질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다. 함유율은, 칼 피서법으로 측정할 수 있다.

[0442] 본 발명의 착색 조성물은, 막면상(膜面狀)(평탄성 등)의 조정, 막두께의 조정 등을 목적으로 하여 점도를 조정하여 이용할 수 있다. 점도의 값은 필요에 따라 적절히 선택할 수 있지만, 예를 들면, 25℃에 있어서 0.3mPa·s~50mPa·s가 바람직하고, 0.5mPa·s~20mPa·s가 보다 바람직하다. 점도의 측정 방법으로는, 예를 들면, 콘플레이트 타입의 점도계를 사용하여, 25℃로 온도 조정을 실시한 상태에서 측정할 수 있다.

[0443] <<수용 용기>>

[0444] 착색 조성물의 수용 용기로서는, 특별히 한정은 없고, 공지의 수용 용기를 이용할 수 있다. 또, 수용 용기로서, 원재료나 착색 조성물 중으로의 불순물 혼입을 억제할 것을 목적으로, 용기 내벽을 6중 6층의 수지로 구성하는 다층 보틀이나 6중의 수지를 7층 구조로 한 보틀을 사용하는 것도 바람직하다. 이와 같은 용기로서는 예를 들면 일본 공개특허공보 2015-123351호에 기재된 용기를 들 수 있다. 또, 용기 내벽은, 용기 내벽으로부터의 금속 용출을 방지하여, 착색 조성물의 보존 안정성을 높이거나, 성분 변질을 억제하는 등의 목적으로, 유리제나 스테인리스제 등으로 하는 것도 바람직하다.

[0445] <착색 조성물의 조제 방법>

[0446] 본 발명의 착색 조성물은, 상술한 성분을 혼합하여 조제할 수 있다. 착색 조성물의 조제 시에는, 전체 성분을 동시에 용제에 용해 및/또는 분산하여 착색 조성물을 조제해도 되며, 필요에 따라, 각 성분을 적절히 2개 이상의 용액 또는 분산액으로 해두고, 사용 시(도포 시)에 이들을 혼합하여 착색 조성물을 조제해도 된다.

[0447] 또, 착색 조성물의 조제 시에, 안료를 분산시키는 프로세스를 포함하는 것이 바람직하다. 안료를 분산시키는 프로세스에 있어서, 안료의 분산에 이용하는 기계력으로서, 압축, 압착, 충격, 전단, 캐비테이션 등을 들 수 있다. 이들 프로세스의 구체예로서는, 비즈 밀, 샌드 밀, 롤 밀, 볼 밀, 페인트 셰이커, 마이크로플루이다이저, 고속 임펠러, 샌드 그라인더, 플로젯 믹서, 고압 습식 미립화, 초음파 분산 등을 들 수 있다. 또 샌드 밀(비즈 밀)에 있어서의 안료의 분쇄에 있어서는, 직경이 작은 비즈를 사용하거나, 비즈의 충전율을 크게 하는 것 등에 의하여 분쇄 효율을 높인 조건에서 처리하는 것이 바람직하다. 또, 분쇄 처리 후에 여과, 원심 분리 등으로 조립자(粗粒子)를 제거하는 것이 바람직하다. 또, 안료를 분산시키는 프로세스 및 분산기는, "분산 기술 대전집, 주식회사 조호키코 발행, 2005년 7월 15일"이나 "서스펜션(고/액 분산계)을 중심으로 한 분산 기술과 공업적 응용의 실제 종합 자료집, 게이에이 가이하쓰 센터 출판부 발행, 1978년 10월 10일", 일본 공개특허공보 2015-157893호의 단락 번호 0022에 기재된 프로세스 및 분산기를 적합하게 사용할 수 있다. 또 안료를 분산시키는 프로세스에 있어서는, 솔트 밀링 공정에서 입자의 미세화 처리를 행해도 된다. 솔트 밀링 공정에 이용되는 소재, 기기, 처리 조건 등은, 예를 들면, 일본 공개특허공보 2015-194521호, 일본 공개특허공보 2012-046629호의 기재를 참조할 수 있다.

[0448] 착색 조성물의 조제에 있어서, 이물의 제거나 결함의 저감 등의 목적으로, 착색 조성물을 필터로 여과하는 것이 바람직하다. 필터로서는, 종래부터 여과 용도 등에 이용되고 있는 필터이면 특별히 한정되지 않고 이용할 수 있다. 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리 불화 바이닐리덴(PVDF) 등의 불소 수지, 나일론(예를 들면 나일론-6, 나일론-6,6) 등의 폴리아마이드 수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀 수지(고밀도, 초고분자량의 폴리올레핀 수지를 포함한다) 등의 소재를 이용한 필터를 들 수 있다. 이들 소재 중에서도 폴리프로필렌(고밀도 폴리프로필렌을 포함한다) 및 나일론이 바람직하다.

[0449] 필터의 구멍 직경은, 0.01~7.0μm가 바람직하고, 0.01~3.0μm가 보다 바람직하며, 0.05~0.5μm가 더 바람직하다. 필터의 구멍 직경이 상기 범위이면, 미세한 이물을 보다 확실히 제거할 수 있다. 필터의 구멍 직경 값에 대해서는, 필터 메이커의 공칭값을 참조할 수 있다. 필터는, 니혼 폴 주식회사(DFA4201NIEY, DFA4201NAEY, DFA4201J006P 등), 어드밴텍 도요 주식회사, 니혼 인테그리스 주식회사(구(舊) 니혼 마이크롤리스 주식회사) 및

주식회사 키즈 마이크로 필터 등이 제공하는 각종 필터를 이용할 수 있다.

- [0450] 또, 필터로서 파이버상의 여과재를 이용하는 것도 바람직하다. 파이버상의 여과재로서는, 예를 들면, 폴리프로필렌 파이버, 나일론 파이버, 글라스 파이버 등을 들 수 있다. 시판품으로서, 로키 테크노사제의 SBP 타입 시리즈(SBP008 등), TPR 타입 시리즈(TPR002, TPR005 등), SHPX 타입 시리즈(SHPX003 등)를 들 수 있다. 필터를 사용할 때, 상이한 필터(예를 들면, 제1 필터와 제2 필터 등)를 조합해도 된다. 그때, 각 필터를 이용한 여과는, 1회만이어도 되고, 2회 이상 행해도 된다. 또, 상술한 범위 내에서 상이한 구멍 직경의 필터를 조합해도 된다. 또, 제1 필터를 이용한 여과는, 분산액에 대해서만 행하고, 다른 성분을 혼합한 후에, 제2 필터로 여과를 행해도 된다. 또 착색 조성물의 친소수성에 맞추어, 적절히 필터를 선택할 수 있다.
- [0451] <막>
- [0452] 본 발명의 막은, 상술한 본 발명의 착색 조성물로부터 얻어지는 막이다. 본 발명의 막은, 컬러 필터나 적외선 투과 필터 등의 광학 필터에 이용할 수 있다.
- [0453] 본 발명의 막의 막두께는, 목적에 따라 적절히 조정할 수 있다. 예를 들면, 막두께는, 20 μm 이하가 바람직하고, 10 μm 이하가 보다 바람직하며, 5 μm 이하가 더 바람직하다. 막두께의 하한은, 0.1 μm 이상이 바람직하고, 0.2 μm 이상이 보다 바람직하며, 0.3 μm 이상이 더 바람직하다.
- [0454] 본 발명의 막을 컬러 필터로서 이용하는 경우, 본 발명의 막은, 녹색, 적색, 청색, 사이안색, 마젠타색 또는 황색의 색상을 갖는 것이 바람직하고, 녹색, 적색 또는 황색의 색상을 갖는 것이 보다 바람직하다. 또, 본 발명의 막은, 컬러 필터의 착색 화소로서 바람직하게 이용할 수 있다. 착색 화소로서는, 적색 화소, 녹색 화소, 청색 화소, 마젠타색 화소, 사이안색 화소, 황색 화소 등을 들 수 있으며, 적색 화소, 녹색 화소 및 황색 화소인 것이 바람직하고, 적색 화소 또는 녹색 화소인 것이 보다 바람직하며, 녹색 화소인 것이 더 바람직하다.
- [0455] 또, 본 발명의 막은, 광투과율이 50%가 되는 파장이, 470~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 475~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 보다 바람직하며, 480~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 더 바람직하다. 그중에서도, 광투과율이 50%가 되는 파장이, 470~520nm의 파장 범위와, 575~625nm의 파장 범위의 각각에 존재하는 것이 바람직하다. 이 양태에 있어서, 광투과율이 50%가 되는 단파장 측의 파장은, 475~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 480~520nm의 파장 범위에 존재하는 것이 보다 바람직하다. 또, 광투과율이 50%가 되는 장파장 측의 파장은, 580~620nm의 파장 범위에 존재하는 것이 바람직하고, 585~615nm의 파장 범위에 존재하는 것이 보다 바람직하다. 이와 같은 분광 특성을 갖는 막은, 녹색 화소로서 바람직하게 이용된다.
- [0456] 본 발명의 막을 적외선 투과 필터로서 이용하는 경우, 본 발명의 막은, 예를 들면, 이하의 (1)~(4) 중 어느 하나의 분광 특성을 갖는 것이 바람직하다.
- [0457] (1): 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 400~640nm의 범위에 있어서의 최댓값이 20% 이하(바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하)이며, 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 800~1300nm의 범위에 있어서의 최솟값이 70% 이상(바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상)이다. 이와 같은 분광 특성을 갖는 막은, 파장 400~640nm의 범위의 광을 차광하여, 파장 700nm를 초과하는 광을 투과시킬 수 있다.
- [0458] (2): 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 400~750nm의 범위에 있어서의 최댓값이 20% 이하(바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하)이며, 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 900~1300nm의 범위에 있어서의 최솟값이 70% 이상(바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상)인 막. 이와 같은 분광 특성을 갖는 막은, 파장 400~750nm의 범위의 광을 차광하여, 파장 850nm를 초과하는 광을 투과시킬 수 있다.
- [0459] (3): 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 400~830nm의 범위에 있어서의 최댓값이 20% 이하(바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하)이며, 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 1000~1300nm의 범위에 있어서의 최솟값이 70% 이상(바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상)인 막. 이와 같은 분광 특성을 갖는 막은, 파장 400~830nm의 범위의 광을 차광하여, 파장 940nm를 초과하는 광을 투과시킬 수 있다.
- [0460] (4): 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 400~950nm의 범위에 있어서의 최댓값이 20% 이하(바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하)이며, 막의 두께 방향에 있어서의 광투과율의, 파장 1100~1300nm의 범위에 있어서의 최솟값이 70% 이상(바람직하게는 75% 이상, 보다 바람직하게는 80% 이상)인 막. 이와 같은 분광 특성을 갖는 막은, 파장 400~950nm의 범위의 광을 차광하여, 파장 1040nm를 초과하는 광을 투과시킬 수 있다.

- [0461] <막의 제조 방법>
- [0462] 다음으로, 본 발명의 막의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 막은, 본 발명의 착색 조성물을 도포하는 공정을 거쳐 제조할 수 있다. 막의 제조 방법에 있어서는, 패턴(화소)을 형성하는 공정을 더 포함하는 것이 바람직하다. 패턴(화소)의 형성 방법으로서, 포토리소그래피법, 드라이 에칭법을 들 수 있으며, 본 발명의 착색 조성물은 우수한 노광 레티튜드를 갖고 있는 점에서, 포토리소그래피법으로 패턴 형성을 행하는 경우에 있어서 특별히 우수하다.
- [0463] 포토리소그래피법에 의한 패턴 형성은, 본 발명의 착색 조성물을 이용하여 지지체 상에 착색 조성물층을 형성하는 공정과, 착색 조성물층을 패턴상으로 노광하는 공정과, 착색 조성물층의 미노광부를 현상 제거하여 패턴(화소)을 형성하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 필요에 따라, 착색 조성물층을 베이킹하는 공정(프리베이크 공정), 및, 현상된 패턴(화소)을 베이킹하는 공정(포스트베이킹 공정)을 마련해도 된다.
- [0464] 착색 조성물층을 형성하는 공정에서는, 본 발명의 착색 조성물을 이용하여, 지지체 상에 착색 조성물층을 형성한다. 지지체로서는, 특별히 한정은 없으며, 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 예를 들면, 유리 기판, 실리콘 기판 등을 들 수 있으며, 실리콘 기판인 것이 바람직하다. 또, 실리콘 기판에는, 전하 결합 소자(CCD), 상보형 금속 산화막 반도체(CMOS), 투명 도전막 등이 형성되어 있어도 된다. 또, 실리콘 기판에는, 각 화소를 격리하는 블랙 매트릭스가 형성되어 있는 경우도 있다. 또, 실리콘 기판에는, 상부의 층과의 밀착성 개량, 물질의 확산 방지 혹은 기판 표면의 평탄화를 위하여 하지층(下地層)이 마련되어 있어도 된다. 하지층은, 본 명세서에 기재된 착색 조성물로부터 착색제를 제거한 조성물이나, 본 명세서에 기재된 경화성 화합물, 계면활성제 등을 포함하는 조성물 등을 이용하여 형성해도 된다. 하지층의 표면 접촉각은, 다이아이오도메테인으로 측정했을 때에 20~70° 인 것이 바람직하다. 또, 물로 측정했을 때에 30~80° 인 것이 바람직하다. 하지층의 표면 접촉각이 상기 범위이면, 착색 조성물의 도포성이 양호하다. 하지층의 표면 접촉각의 조정은, 예를 들면, 계면활성제의 첨가 등의 방법으로 행할 수 있다.
- [0465] 착색 조성물의 도포 방법으로서, 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예를 들면, 적하법(드롭 캐스트); 슬릿 코팅법; 스프레이법; 롤 코팅법; 회전 도포법(스핀 코팅); 유연 도포법; 슬릿 앤드 스핀법; 프리웨트법(예를 들면, 일본 공개특허공보 2009-145395호에 기재되어 있는 방법); 잉크젯(예를 들면, 온 디맨드 방식, 피에조 방식, 서멀 방식), 노즐젯 등의 토출계 인쇄, 플렉소 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 반전 오프셋 인쇄, 메탈 마스크 인쇄법 등의 각종 인쇄법; 금형 등을 이용한 전사법; 나노 임프린트법 등을 들 수 있다. 잉크젯에서의 적용 방법으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면 "확산되는·사용할 수 있는 잉크젯 -특허로 보는 무한의 가능성-", 2005년 2월 발행, 스미베 테크노 리서치"에 나타난 방법(특히 115페이지~133페이지)이나, 일본 공개특허공보 2003-262716호, 일본 공개특허공보 2003-185831호, 일본 공개특허공보 2003-261827호, 일본 공개특허공보 2012-126830호, 일본 공개특허공보 2006-169325호 등에 기재된 방법을 들 수 있다. 또, 착색 조성물의 도포 방법에 대해서는, 국제 공개공보 제2017/030174호, 국제 공개공보 제2017/018419호의 기재를 참조할 수 있으며, 이들 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0466] 지지체 상에 형성된 착색 조성물층은, 건조(프리베이크)해도 된다. 저온 프로세스에 의하여 막을 제조하는 경우는, 프리베이크를 행하지 않아도 된다. 프리베이크를 행하는 경우, 프리베이크 온도는, 150℃ 이하가 바람직하고, 120℃ 이하가 보다 바람직하며, 110℃ 이하가 더 바람직하다. 하한은, 예를 들면, 50℃ 이상으로 할 수 있으며, 80℃ 이상으로 할 수도 있다. 프리베이크 시간은, 10~300초가 바람직하고, 40~250초가 보다 바람직하며, 80~220초가 더 바람직하다. 프리베이크는, 핫플레이트, 오븐 등으로 행할 수 있다.
- [0467] 다음으로, 착색 조성물층을 패턴상으로 노광한다(노광 공정). 예를 들면, 착색 조성물층에 대하여, 스테퍼 노광기나 스캐너 노광기 등을 이용하여, 소정의 마스크 패턴을 갖는 마스크를 통하여 노광함으로써, 패턴상으로 노광할 수 있다. 이로써, 노광 부분을 경화할 수 있다.
- [0468] 노광 시에 이용할 수 있는 방사선(광)으로서, g선, i선 등을 들 수 있다. 또, 파장 300nm 이하의 광(바람직하게는 파장 180~300nm의 광)을 이용할 수도 있다. 파장 300nm 이하의 광으로서, KrF선(파장 248nm), ArF선(파장 193nm) 등을 들 수 있으며, KrF선(파장 248nm)이 바람직하다. 또, 300nm 이상의 장파인 광원도 이용할 수 있다.
- [0469] 또, 노광 시에, 광을 연속적으로 조사하여 노광해도 되고, 펄스적으로 조사하여 노광(펄스 노광)해도 된다. 또한, 펄스 노광이란, 단시간(예를 들면, 밀리초(秒) 레벨 이하)의 사이클로 광의 조사와 휴지를 반복하여 노광하는 방식의 노광 방법이다.

- [0470] 조사량(노광량)은, 예를 들면, $0.03 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ 가 바람직하고, $0.05 \sim 1.0 \text{ J/cm}^2$ 가 보다 바람직하다. 노광 시에 있어서의 산소 농도에 대해서는 적절히 선택할 수 있고, 대기하에서 행하는 것 외에, 예를 들면, 산소 농도가 19체적% 이하인 저산소 분위기하(예를 들면, 15체적%, 5체적%, 또는 실질적으로 무산소)에서 노광해도 되며, 산소 농도가 21체적%를 초과하는 고산소 분위기하(예를 들면, 22체적%, 30체적%, 또는 50체적%)에서 노광해도 된다. 또, 노광 조도는 적절히 설정하는 것이 가능하고, 통상 $1000 \text{ W/m}^2 \sim 100000 \text{ W/m}^2$ (예를 들면, 5000 W/m^2 , 15000 W/m^2 , 또는, 35000 W/m^2)의 범위로부터 선택할 수 있다. 산소 농도와 노광 조도는 적절히 조건을 조합해도 되고, 예를 들면, 산소 농도 10체적%이며 조도 10000 W/m^2 , 산소 농도 35체적%이고 조도 20000 W/m^2 등으로 할 수 있다.
- [0471] 다음으로, 착색 조성물층의 미노광부를 현상 제거하여 패턴(화소)을 형성한다. 착색 조성물층의 미노광부의 현상 제거는, 현상액을 이용하여 행할 수 있다. 이로써, 노광 공정에 있어서의 미노광부의 착색 조성물층이 현상액에 용출하고, 광경화한 부분만이 남는다. 현상액의 온도는, 예를 들면, $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 가 바람직하다. 현상 시간은, $20 \sim 180$ 초가 바람직하다. 또, 잔사 제거성을 향상시키기 위하여, 현상액을 60초마다 털어내고, 추가로 새롭게 현상액을 공급하는 공정을 수회 반복해도 된다.
- [0472] 현상액은, 유기 용제, 알칼리 현상액 등을 들 수 있으며, 알칼리 현상액이 바람직하게 이용된다. 알칼리 현상액 으로서는, 알칼리제를 순수로 희석한 알칼리성 수용액(알칼리 현상액)이 바람직하다. 알칼리제로서는, 예를 들면, 암모니아, 에틸아민, 다이에틸아민, 다이메틸에탄올아민, 다이글라이콜아민, 다이에탄올아민, 하이드록시아민, 에틸렌다이아민, 테트라메틸암모늄하이드록사이드, 테트라에틸암모늄하이드록사이드, 테트라프로필암모늄하이드록사이드, 테트라부틸암모늄하이드록사이드, 에틸트라이메틸암모늄하이드록사이드, 벤질트라이메틸암모늄하이드록사이드, 다이메틸비스(2-하이드록시에틸)암모늄하이드록사이드, 콜린, 피롤, 피페리딘, 1,8-다이아자바이사이클로-[5.4.0]-7-운데센 등의 유기 알칼리성 화합물이나, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 탄산 나트륨, 탄산 수소 나트륨, 규산 나트륨, 메타규산 나트륨 등의 무기 알칼리성 화합물을 들 수 있다. 알칼리제는, 분자량이 큰 화합물인 편이 환경면 및 안전면에서 바람직하다. 알칼리성 수용액의 알칼리제의 농도는, 0.001~10질량%가 바람직하고, 0.01~1질량%가 보다 바람직하다. 또, 현상액은, 계면활성제를 더 함유하고 있어도 된다. 현상액은, 이송이나 보관의 편의 등의 관점에서, 일단 농축액으로서 제조하고, 사용 시에 필요한 농도로 희석해도 된다. 희석 배율은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1.5~100배의 범위로 설정할 수 있다. 또, 현상 후 순수로 세정(린스)하는 것도 바람직하다. 또, 린스는, 현상 후의 착색 조성물층이 형성된 지지체를 회전시키면서, 현상 후의 착색 조성물층으로 린스액을 공급하여 행하는 것이 바람직하다. 또, 린스액을 토출시키는 노즐을 지지체의 중심부로부터 지지체의 둘레 가장자리부로 이동시켜 행하는 것도 바람직하다. 이때, 노즐의 지지체 중심부로부터 둘레 가장자리부로 이동시킴에 있어서, 노즐의 이동 속도를 서서히 저하시키면서 이동시켜도 된다. 이와 같이 하여 린스를 행함으로써, 린스의 면내 불균일을 억제할 수 있다. 또, 노즐을 지지체 중심부로부터 둘레 가장자리부로 이동시키면서, 지지체의 회전 속도를 서서히 저하시켜도 동일한 효과가 얻어진다.
- [0473] 현상 후, 건조를 실시한 후에 추가 노광 처리나 가열 처리(포스트베이킹)를 행하는 것이 바람직하다. 추가 노광 처리나 포스트베이킹은, 경화를 완전한 것으로 하기 위한 현상 후의 경화 처리이다. 포스트베이킹에 있어서의 가열 온도는, 예를 들면, $100 \sim 240^\circ\text{C}$ 가 바람직하고, $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 가 보다 바람직하다. 포스트베이킹은, 현상 후의 막을, 상기 조건이 되도록 핫플레이트나 컨베전 오븐(열풍 순환식 건조기), 고주파 가열기 등의 가열 수단을 이용하여, 연속식 혹은 배치(batch)식으로 행할 수 있다. 추가 노광 처리를 행하는 경우, 노광에 이용되는 광은, 파장 400 nm 이하의 광인 것이 바람직하다. 또, 추가 노광 처리는, 한국 공개특허공보 제10-2017-0122130호에 기재된 방법으로 행해도 된다.
- [0474] 드라이 에칭법을 이용한 패턴 형성은, 본 발명의 착색 조성물을 이용하여 지지체 상에 착색 조성물층을 형성하고, 이 착색 조성물층의 전체를 경화시켜 경화물층을 형성하는 공정과, 이 경화물층 상에 포토레지스트층을 형성하는 공정과, 포토레지스트층을 패턴상으로 노광한 후, 현상하여 레지스트 패턴을 형성하는 공정과, 이 레지스트 패턴을 마스크로 하여 경화물층에 대하여 에칭 가스를 이용하여 드라이 에칭하는 공정을 포함하는 것이 바람직하다. 포토레지스트층의 형성에 있어서는, 프리베이킹 처리를 더 실시하는 것이 바람직하다. 특히, 포토레지스트층의 형성 프로세스로서는, 노광 후의 가열 처리, 현상 후의 가열 처리(포스트베이킹 처리)를 실시하는 형태가 바람직하다. 드라이 에칭법을 이용한 패턴 형성에 대해서는, 일본 공개특허공보 2013-064993호의 단락 번호 0010~0067의 기재를 참조할 수 있으며, 이 내용은 본 명세서에 원용된다.
- [0475] <광학 필터>
- [0476] 본 발명의 광학 필터는, 상술한 본 발명의 막을 갖는다. 광학 필터의 종류로서는, 컬러 필터 및 적외선 투과 필

터를 들 수 있고, 컬러 필터인 것이 바람직하다. 컬러 필터로서는, 컬러 필터의 착색 화소로서 본 발명의 막을 갖는 것이 바람직하다.

[0477] 광학 필터에 있어서 본 발명의 막의 막두께는, 목적에 따라 적절히 조정할 수 있다. 막두께는, $5\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $1\mu\text{m}$ 이하가 보다 바람직하며, $0.6\mu\text{m}$ 이하가 더 바람직하다. 막두께의 하한은, $0.1\mu\text{m}$ 이상이 바람직하고, $0.2\mu\text{m}$ 이상이 보다 바람직하며, $0.3\mu\text{m}$ 이상이 더 바람직하다.

[0478] 광학 필터에 포함되는 화소의 선폭은 $0.4\sim 10.0\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 하한은, $0.4\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하고, $0.5\mu\text{m}$ 이상인 것이 보다 바람직하며, $0.6\mu\text{m}$ 이상인 것이 더 바람직하다. 상한은, $5.0\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하고, $2.0\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 바람직하며, $1.0\mu\text{m}$ 이하인 것이 더 바람직하고, $0.9\mu\text{m}$ 이하인 것이 보다 한층 바람직하며, $0.8\mu\text{m}$ 이하인 것이 특히 바람직하다. 또, 화소의 영률은 $0.5\sim 20\text{GPa}$ 인 것이 바람직하고, $2.5\sim 15\text{GPa}$ 가 보다 바람직하다.

[0479] 광학 필터에 포함되는 각 화소는 높은 평탄성을 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 화소의 표면 조도 R_a 는, 100nm 이하인 것이 바람직하고, 40nm 이하인 것이 보다 바람직하며, 15nm 이하인 것이 더 바람직하다. 하한은 규정되지 않지만, 예를 들면 0.1nm 이상인 것이 바람직하다. 화소의 표면 조도는, 예를 들면 Veeco사제의 AFM (원자간력 현미경) Dimension3100을 이용하여 측정할 수 있다. 또, 화소 상의 물의 접촉각은 적절히 바람직한 값으로 설정할 수 있지만, 전형적으로는, $50\sim 110^\circ$ 의 범위이다. 접촉각은, 예를 들면 접촉각계 CV-DT·A형(교와 가이덴 가가쿠(주)제)을 이용하여 측정할 수 있다. 또, 화소의 체적 저항값은 높은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 화소의 체적 저항값은 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 이상인 것이 바람직하고, $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 이상인 것이 보다 바람직하다. 상한은 규정되지 않지만, 예를 들면 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 이하인 것이 바람직하다. 화소의 체적 저항값은, 초고저항계 5410(어드벤처트사제)을 이용하여 측정할 수 있다.

[0480] 광학 필터에 있어서는, 본 발명의 막의 표면에 보호층이 마련되어 있어도 된다. 보호층을 마련함으로써, 산소 차단화, 저반사화, 친소수화, 특정 파장의 광(자외선, 근적외선 등)의 차폐 등의 다양한 기능을 부여할 수 있다. 보호층의 두께로서는, $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 보호층의 형성 방법으로서 는, 유기 용제에 용해한 수지 조성물을 도포하여 형성하는 방법, 화학 기상 증착법, 성형한 수지를 접착재로 첩 부하는 방법 등을 들 수 있다. 보호층을 구성하는 성분으로서, (메트)아크릴 수지, 엔·싸이올 수지, 폴리카 보네이트 수지, 폴리에터 수지, 폴리아릴레이트 수지, 폴리설폰 수지, 폴리에터설폰 수지, 폴리페닐렌 수지, 폴 리아릴렌에터포스핀옥사이드 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아마이드이미드 수지, 폴리올레핀 수지, 환상 올레핀 수지, 폴리에스터 수지, 스타이렌 수지, 폴리올 수지, 폴리 염화 바이닐리덴 수지, 멜라민 수지, 유레테인 수지, 아라마이드 수지, 폴리아마이드 수지, 알카이드 수지, 에폭시 수지, 변성 실리콘 수지, 불소 수지, 폴리 카보네이트 수지, 폴리아크릴로나이트릴 수지, 셀룰로스 수지, Si, C, W, Al_2O_3 , Mo, SiO_2 , Si_3N_4 등을 들 수 있 고, 이들 성분을 2종 이상 함유해도 된다. 예를 들면, 산소 차단화를 목적으로 한 보호층의 경우, 보호층은 폴 리올 수지와, SiO_2 와, Si_3N_4 를 포함하는 것이 바람직하다. 또, 저반사화를 목적으로 한 보호층의 경우, 보호층은 (메트)아크릴 수지와 불소 수지를 포함하는 것이 바람직하다.

[0481] 수지 조성물을 도포하여 보호층을 형성하는 경우, 수지 조성물의 도포 방법으로서, 스핀 코트법, 캐스트법, 스크린 인쇄법, 잉크젯법 등의 공지의 방법을 이용할 수 있다. 수지 조성물에 포함되는 유기 용제는, 공지의 유 기 용제(예를 들면, 프로필렌글라이콜 1-모노메틸에터 2-아세테이트, 사이클로펜탄온, 락트산 에틸 등)를 이용 할 수 있다. 보호층을 화학 기상 증착법으로 형성하는 경우, 화학 기상 증착법으로서, 공지의 화학 기상 증착 법(열화학 기상 증착법, 플라즈마 화학 기상 증착법, 광화학 기상 증착법)을 이용할 수 있다.

[0482] 보호층은, 필요에 따라, 유기·무기 미립자, 특정 파장의 광(예를 들면, 자외선, 근적외선 등)의 흡수제, 굴절 률 조정제, 산화 방지제, 밀착제, 계면활성제 등의 첨가제를 함유해도 된다. 유기·무기 미립자의 예로서는, 예 를 들면, 고분자 미립자(예를 들면, 실리콘 수지 미립자, 폴리스타이렌 미립자, 멜라민 수지 미립자), 산화 타 이타늄, 산화 아연, 산화 지르코늄, 산화 인듐, 산화 알루미늄, 질화 타이타늄, 산질화 타이타늄, 불화 마그네슘, 중공 실리카, 실리카, 탄산 칼슘, 황산 바륨 등을 들 수 있다. 특정 파장의 광의 흡수제는 공지의 흡수제를 이용할 수 있다. 이들 첨가제의 함유량은 적절히 조정할 수 있지만, 보호층의 전체 질량에 대하여 $0.1\sim 70\text{질량}\%$ 가 바람직하고, $1\sim 60\text{질량}\%$ 가 더 바람직하다. 또, 보호층으로서, 일본 공개특허공보 2017-151176호의 단락 번 호 0073~0092에 기재된 보호층을 이용할 수도 있다.

[0483] 광학 필터는, 격벽에 의하여 예를 들면 격자상으로 구획된 공간에, 각 화소가 메워진 구조를 갖고 있어도 된다.

[0484] <고체 촬상 소자>

[0485] 본 발명의 고체 촬상 소자는, 상술한 본 발명의 막을 갖는다. 고체 촬상 소자의 구성으로서는, 본 발명의 막을 구비하고, 고체 촬상 소자로서 기능하는 구성이면 특별히 한정은 없지만, 예를 들면, 이하와 같은 구성을 들 수 있다.

[0486] 기관 상에, 고체 촬상 소자(CCD(전하 결합 소자) 이미지 센서, CMOS(상보형 금속 산화막 반도체) 이미지 센서 등)의 수광 에어리어를 구성하는 복수의 포토다이오드 및 폴리실리콘 등으로 형성되는 전송 전극을 갖고, 포토다이오드 및 전송 전극 상에 포토다이오드의 수광부만 개구된 차광막을 가지며, 차광막 상에 차광막 전체면 및 포토다이오드 수광부를 덮도록 형성된 질화 실리콘 등으로 형성되는 디바이스 보호막을 갖고, 디바이스 보호막 상에, 컬러 필터를 갖는 구성이다. 또한, 디바이스 보호막 위이며 컬러 필터 아래(기관에 가까운 측)에 집광 수단(예를 들면, 마이크로 렌즈 등, 이하 동일)을 갖는 구성이나, 컬러 필터 상에 집광 수단을 갖는 구성 등이어도 된다. 또, 컬러 필터는, 격벽에 의하여 예를 들면 격자상으로 구획된 공간에, 각 착색 화소가 매워진 구조를 갖고 있어도 된다. 이 경우의 격벽은 각 착색 화소에 대하여 저굴절률인 것이 바람직하다. 이와 같은 구조를 갖는 촬상 장치의 예로서는, 일본 공개특허공보 2012-227478호, 일본 공개특허공보 2014-179577호, 국제 공개공보 제2018/043654호에 기재된 장치를 들 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2019-211559호 중에서 나타내고 있는 바와 같이 고체 촬상 소자의 구조 내에 자외선 흡수층을 마련하여 내광성을 개량해도 된다. 본 발명의 고체 촬상 소자를 구비한 촬상 장치는, 디지털 카메라나, 촬상 기능을 갖는 전자 기기(휴대 전화 등) 외에, 차체 카메라나 감시 카메라용으로서도 이용할 수 있다.

[0487] <화상 표시 장치>

[0488] 본 발명의 화상 표시 장치는, 상술한 본 발명의 막을 갖는다. 화상 표시 장치로서는, 액정 표시 장치나 유기 일렉트로 루미네선스 표시 장치 등을 들 수 있다. 화상 표시 장치의 정의나 각 화상 표시 장치의 상세에 대해서는, 예를 들면 "전자 디스플레이 디바이스(사사키 아키오 저, (주)고교 초사카이, 1990년 발행)", "디스플레이 디바이스(이부키 스미야키 저, 산교 도쇼(주) 헤이세이 원년 발행)" 등에 기재되어 있다. 또, 액정 표시 장치에 대해서는, 예를 들면 "차세대 액정 디스플레이 기술(우치다 다쓰오 편집, (주)고교 초사카이, 1994년 발행)"에 기재되어 있다. 본 발명을 적용할 수 있는 액정 표시 장치에 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 상기의 "차세대 액정 디스플레이 기술"에 기재되어 있는 다양한 방식의 액정 표시 장치에 적용할 수 있다.

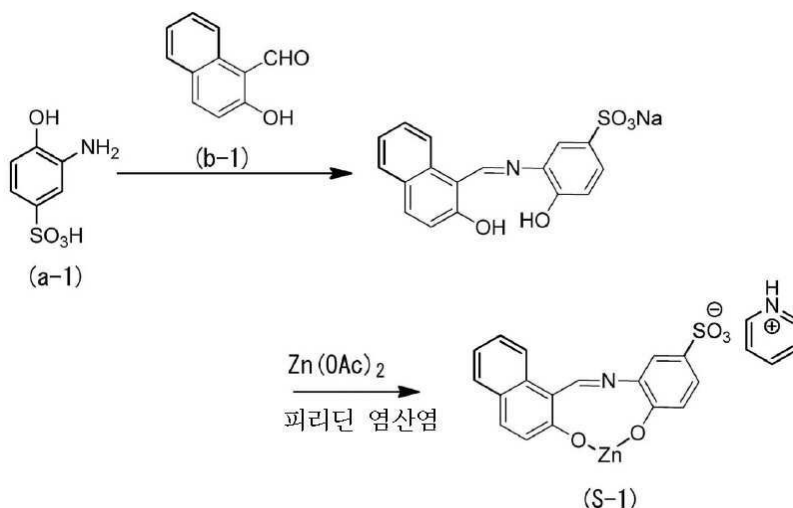
[0489] 실시예

[0490] 이하에 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예에 나타내는 재료, 사용량, 비율, 처리 내용, 처리 수순 등은, 본 발명의 취지를 벗어나지 않는 한, 적절히, 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체예에 한정되는 것은 아니다.

[0491] <화합물 S의 합성예>

[0492] (합성예 1) 화합물 (S-1)의 합성

[0493] [화학식 30]



[0494]

[0495] 화합물 (a-1)의 19질량부, 수산화 나트륨 8.0질량부 및 메탄올 400질량부를 혼합하여 실온에서 1시간 교반했다. 다음으로 화합물 (b-1)의 17질량부, 아세트산의 18질량부를 첨가하고, 외온 70℃에서 5시간 가열 교반했다. 다음으로 아세트산 아연($Zn(OAc)_2$)의 22질량부를 첨가하고, 70℃에서 12시간 가열 교반했다. 방랭 후, 석출한 고체를 여과 채취했다. 얻어진 고체와 피리딘 염산염의 15질량부, 메탄올의 400질량부를 혼합하여 외온 70℃에서 5시간 가열 교반했다. 얻어진 고체를 메탄올로 세정했다. 얻어진 고체를 60℃에서 감압 건조함으로써 화합물 (S-1)의 45질량부를 얻었다. 얻어진 화합물 (S-1)의 질량 스펙트럼에 있어서의 (M-H)(nega)의 값은 404이며, 가스 크로마토그래피 측정으로 피리디늄 이온에 상당하는 피리딘의 피크를 확인했다.

[0496] (합성에 2~18) 화합물 (S-2)~화합물 (S-18)의 합성

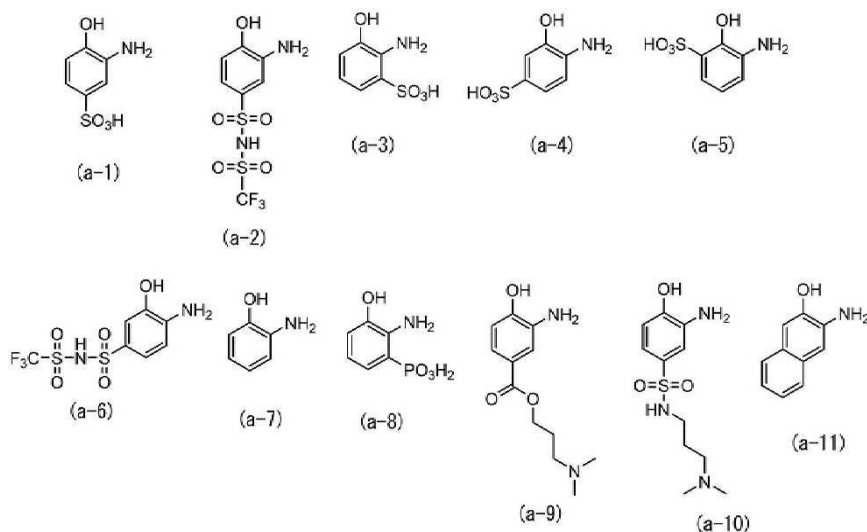
[0497] 화합물 (a-1), 화합물 (b-1), 금속염, 염산염을 표 1에 기재된 종류, 도입량으로 변경한 것 이외에는 합성에 1과 동일한 조작을 실시하여, 화합물 (S-2)~화합물 (S-18)을 얻었다. 얻어진 화합물 (S-2)~(S-18)에 대하여, 화합물 (S-1)과 동일하게 가스 크로마토그래피 측정을 실시한 결과, 화합물 (S-2)~화합물 (S-18)에 대해서는, 각 양이온원의 피크가 검출되었다.

[0498] [표 1]

합성에	화합물	화합물 (a)		화합물 (b)		금속염		염산염	
		종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)
합성에 1	S-1	a-1	19	b-1	17	m-1	22	c-1	15
합성에 2	S-2	a-1	19	b-1	17	m-2	18	c-1	15
합성에 3	S-3	a-1	19	b-1	17	m-3	18	c-1	15
합성에 4	S-4	a-2	32	b-1	17	m-2	18	c-1	15
합성에 5	S-5	a-3	19	b-2	12	m-2	18	c-2	15
합성에 6	S-6	a-4	19	b-1	17	m-2	18	c-1	15
합성에 7	S-7	a-5	19	b-1	17	m-2	18	c-1	15
합성에 8	S-8	a-6	32	b-1	17	m-2	18	c-3	12
합성에 9	S-9	a-7	11	b-3	25	m-2	18	c-1	15
합성에 10	S-10	a-8	19	b-1	17	m-2	18	c-1	15
합성에 11	S-11	a-7	11	b-4	25	m-2	18	c-1	15
합성에 12	S-12	a-7	11	b-5	38	m-2	18	c-1	15
합성에 13	S-13	a-9	24	b-1	17	m-2	18	c-1	15
합성에 14	S-14	a-10	27	b-1	17	m-2	18	c-1	15
합성에 15	S-15	a-7	11	b-6	28	m-2	18	c-1	15
합성에 16	S-16	a-11	16	b-7	20	m-2	18	c-1	15
합성에 17	S-17	a-1	19	b-1	17	-	-	c-1	15
합성에 18	S-18	a-7	11	b-3	25	-	-	c-1	15

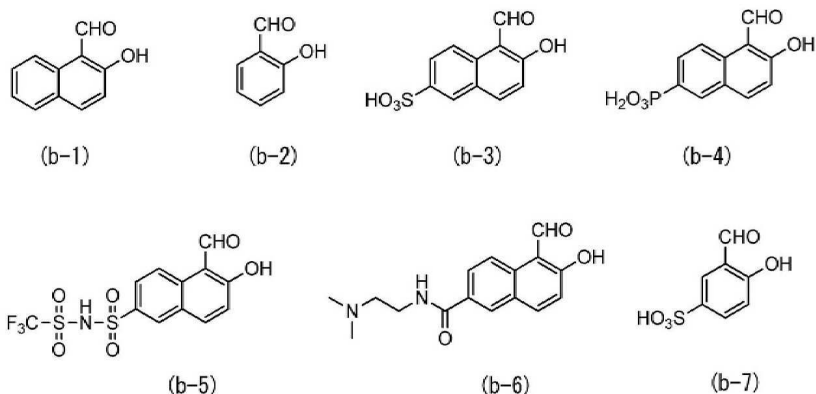
[0499] 화합물 (a-1)~(a-11), 화합물 (b-1)~(b-7)은 각각 이하에 나타내는 구조의 화합물이다. 또, 금속염 (m-1)은 아세트산 아연이고, 금속염 (m-2)는 아세트산 구리이며, 금속염 (m-3)은 아세트산 철이고, 염산염 (c-1)은 피리딘 염산염이며, 염산염 (c-2)는 이미다졸 염산염이고, 염산염 (c-3)은 트라이메틸아민 염산염이다.

[0501] [화학적 31]



[0502]

[0503] [화학식 32]



[0504]

[0505] (합성예 19) 화합물 (S-19)의 합성

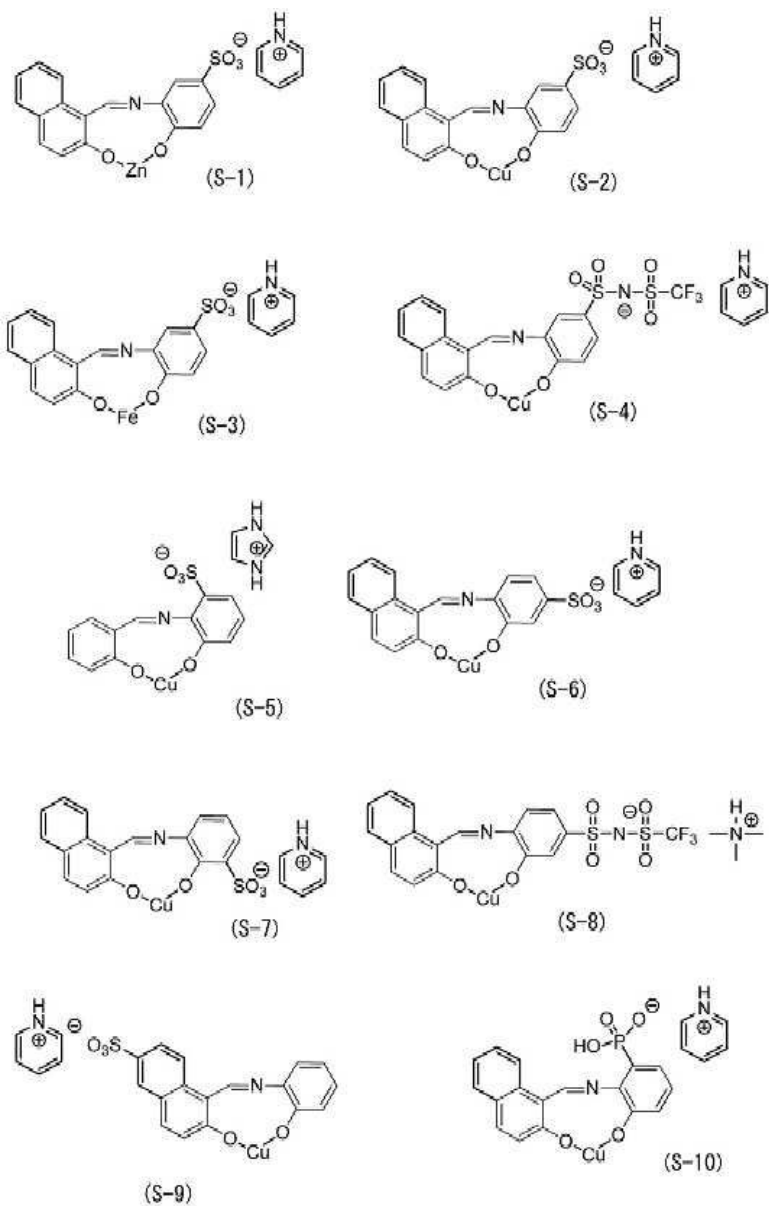
[0506] 합성예 1에서 얻어진 화합물 (S-1)의 10질량부를 이온 교환수 100질량부에 용해시켜, 이 용액을, 이온 교환 수지(앰버라이트 IR120B, 오가노(주)제)를 1000질량부 충전한 칼럼에 1시간 동안 통과시켰다. 얻어진 용액을 이배 퍼레이터로 농축하고, 또한 60℃에서 감압 건조함으로써 화합물 (S-19)의 3질량부를 얻었다. 화합물 (S-19)의 질량 스펙트럼에 있어서의(M-H)(nega)의 값은 404이며, 가스 크로마토그래피 측정으로 피리디늄 이온에 상당하는 피리딘의 피크가 소실되어 있는 것을 확인했다.

[0507] (합성예 20) 화합물 (S-20)의 합성

[0508] 합성예 19의 화합물 (S-1)을 화합물 (S-4)로 변경한 것 이외에는 합성예 19와 동일한 조작을 행하여, 화합물 (S-20)을 얻었다. 화합물 (S-20)의 가스 크로마토그래피 측정에 있어서, 피리디늄 이온에 상당하는 피리딘의 피크가 소실되어 있는 것을 확인했다.

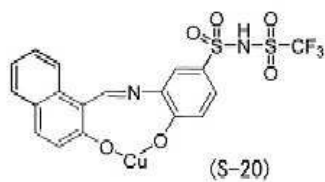
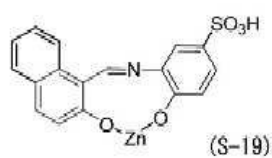
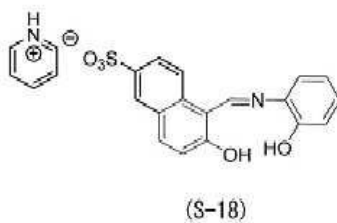
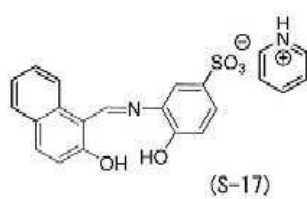
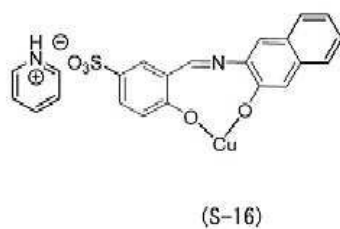
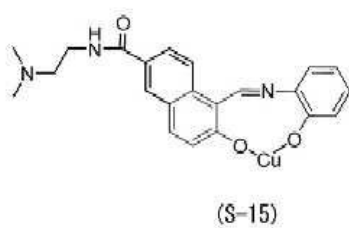
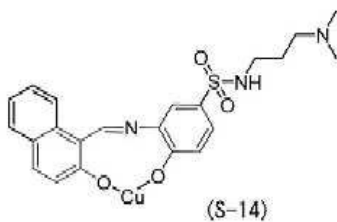
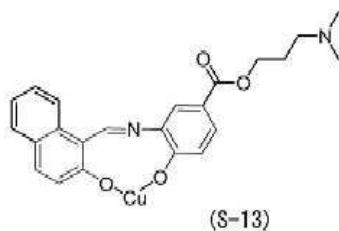
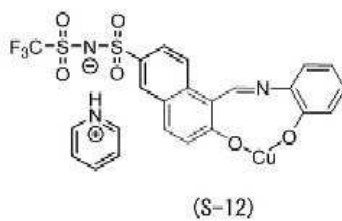
[0509] 화합물 (S-1)~화합물 (S-20)의 구조식 및 질량 분석 측정 결과(M-H(nega))를 이하에 나타낸다. 또한, 이하에 나타내는 구조식에 있어서는, 질소 원자는 금속 원자에 배위하지 않지만, 금속 원자의 상태에 따라서는 질소 원자는 금속 원자에 배위하고 있는 경우도 있다.

[0510] [화학식 33]



[0511]

[0512] [화학식 34]



[0513]

[0514] [표 2]

화합물	질량 분석 결과 (M-H(nega))
S-1	404
S-2	403
S-3	396
S-4	534
S-5	353
S-6	403
S-7	403
S-8	534
S-9	403
S-10	403
S-11	403
S-12	534
S-13	452
S-14	487
S-15	437
S-16	403
S-17	342
S-18	342
S-19	404
S-20	534

[0515]

[0516] <분산액의 제조>

[0517] 하기 표에 기재된 원료를 혼합한 혼합액을, 비즈 밀(지르코니아 비즈 0.1mm 직경)을 이용하여 3시간 혼합 및 분산했다. 이어서, 감압 기구 장착 고압 분산기 NANO-3000-10(넛폰 비이이(주)제)을 이용하여 압력 2000kg/cm³ 및 유량 500g/min의 조건하, 분산 처리를 행했다. 이 분산 처리를 전체 10회 반복하여, 분산액을 얻었다. 하기 표에 기재된 첨가량을 나타내는 수치는 질량부이다. 또한, 분산제의 첨가량의 수치는, 고형분 환산에서의 수치이다.

[0518] [표 3]

본산액	인료		본산제		특정 화합물		용제		인료에 대한 비율	
	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	본산제 (질량%)	특정 화합물 (질량%)
(D-1)	PY129	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-2)	PY129	90	B-5	30	S-2	20	PGMEA	700	33	22
(D-3)	PY129	90	B-5	30	S-3	20	PGMEA	700	33	22
(D-4)	PY129	90	B-5	30	S-4	20	PGMEA	700	33	22
(D-5)	PY129	90	B-5	30	S-5	20	PGMEA	700	33	22
(D-6)	PY129	90	B-5	30	S-6	20	PGMEA	700	33	22
(D-7)	PY129	90	B-5	30	S-7	20	PGMEA	700	33	22
(D-8)	PY129	90	B-5	30	S-8	20	PGMEA	700	33	22
(D-9)	PY129	90	B-5	30	S-9	20	PGMEA	700	33	22
(D-10)	PY129	90	B-5	30	S-10	20	PGMEA	700	33	22
(D-11)	PY129	90	B-5	30	S-11	20	PGMEA	700	33	22
(D-12)	PY129	90	B-5	30	S-12	20	PGMEA	700	33	22
(D-13)	PY129	90	B-1	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-14)	PY129	90	B-1	30	S-14	20	PGMEA	700	33	22
(D-15)	PY129	90	B-1	30	S-15	20	PGMEA	700	33	22
(D-16)	PY129	90	B-1	30	S-16	20	PGMEA	700	33	22
(D-17)	PY129	90	B-5	30	S-17	20	PGMEA	700	33	22
(D-18)	PY129	90	B-5	30	S-18	20	PGMEA	700	33	22
(D-19)	PY129	90	B-5	30	S-19	20	PGMEA	700	33	22
(D-20)	PY129	90	B-5	30	S-20	20	PGMEA	700	33	22
(D-21)	PY129	90	B-2	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-22)	PY129	90	B-3	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-23)	PY129	90	B-4	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-24)	PY129	90	B-6	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-25)	PY129	90	B-10	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-26)	PY129	90	B-11	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-27)	PY129	90	B-12	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-28)	PY129	90	B-13	30	S-13	20	PGMEA	700	33	22
(D-29)	PY129	90	B-7	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-30)	PY129	90	B-8	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22

[0519]

[0520] [표 4]

본산액	인료		본산제		특정 화합물		용제		인료에 대한 비율	
	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	본산제 (질량%)	특정 화합물 (질량%)
(D-31)	PY129	90	B-9	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-32)	PY117	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-33)	PY138	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-34)	PY139	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-35)	PY150	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-36)	PY185	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-37)	Y-1	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-38)	Y-2	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-39)	Y-3	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-40)	PG7	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-41)	PG36	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-42)	PG58	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-43)	PG59	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-44)	PG62	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-45)	PG63	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-46)	PR254	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-47)	PR264	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-48)	PR272	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-49)	PR122	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-50)	PG58/PY185 (질량비 70/30)	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-51)	PG36/PY139/PY129 (질량비 70/20/10)	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-52)	PG58/Y-1 (질량비 80/20)	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-53)	PR254/PY139 (질량비 80/20)	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22

[0521]

[0522]

[표 5]

본산액	안료		분산제		특정 화합물		용제		안료에 대한 비율	
	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	분산제 (질량%)	특정 화합물 (질량%)
(D-54)	PY129	90	B-5	30	S-2/S-6/S-9 (질량비 25/25/50)	20	PGMEA	700	33	22
(D-55)	PY129	90	B-5	30	S-13/S-D-1 (질량비 50/50)	20	PGMEA	700	33	22
(D-56)	PY129	90	B-5	30	S-14/S-D-2 (질량비 80/20)	20	PGMEA	700	33	22
(D-57)	PY129	90	B-5	30	S-2/S-H-1 (질량비 50/50)	20	PGMEA	700	33	22
(D-58)	PY129	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA/PGME (질량비 70/30)	700	33	22
(D-59)	PY129	90	B-5	30	S-1	20	PGMEA/CHN (질량비 50/50)	700	33	22
(D-60)	PY129	90	B-5/b3 (질량비 80/20)	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-61)	PY129	90	B-6/B-12 (질량비 70/30)	30	S-1	20	PGMEA	700	33	22
(D-62)	PY129	90	B-5	50	S-1	20	PGMEA	800	56	22
(D-63)	PY129	90	B-5	44	S-1	20	PGMEA	770	49	22
(D-64)	PY129	90	B-5	23	S-1	21	PGMEA	670	26	23
(D-65)	PY129	90	B-5	18	S-1	22	PGMEA	650	20	24
(D-66)	PY129	90	B-5	35	S-1	5	PGMEA	650	39	6
(D-67)	PY129	90	B-5	35	S-1	10	PGMEA	675	39	11
(D-68)	PY129	90	B-5	35	S-1	25	PGMEA	750	39	28
(D-69)	PY129	90	B-5	35	S-1	35	PGMEA	800	39	39
(DH-1)	PY129	90	B-5	35	S-H-1	20	PGMEA	725	39	22
(DH-2)	PY129	90	BH-1	35	S-13	20	PGMEA	725	39	22

[0523]

[0524]

상기 표의 약어로 기재한 원료의 상세는 이하와 같다.

[0525]

(안료)

[0526]

PY117: C. I. 피그먼트 옐로 117(아조메타인 구리 착체, 황색 안료)

[0527]

PY129: C. I. 피그먼트 옐로 129(아조메타인 구리 착체, 황색 안료)

[0528]

PY138: C. I. 피그먼트 옐로 138(퀴노프탈론 화합물, 황색 안료)

[0529]

PY139: C. I. 피그먼트 옐로 139(아이소인돌린 화합물, 황색 안료)

[0530]

PY150: C. I. 피그먼트 옐로 150(아조니켈 착체, 황색 안료)

[0531]

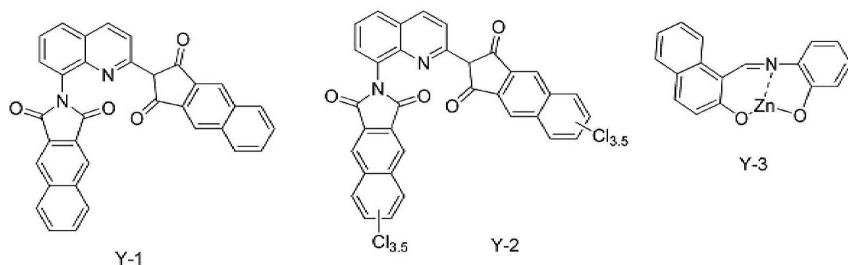
PY185: C. I. 피그먼트 옐로 185(아이소인돌린 화합물, 황색 안료)

[0532] Y-1: 하기 구조의 화합물(퀴노프탈론 화합물, 황색 안료)

[0533] Y-2: 하기 구조의 화합물(퀴노프탈론 화합물, 황색 안료)

[0534] Y-3: 하기 구조의 화합물(아조메타인 아연 착체, 황색 안료)

[0535] [화학식 35]



[0536]

[0537] PG7: C. I. 피그먼트 그린 7(구리 프탈로시아닌 착체, 녹색 안료)

[0538] PG36: C. I. 피그먼트 그린 36(구리 프탈로시아닌 착체, 녹색 안료)

[0539] PG58: C. I. 피그먼트 그린 58(아연 프탈로시아닌 착체, 녹색 안료)

[0540] PG59: C. I. 피그먼트 그린 59(아연 프탈로시아닌 착체, 녹색 안료)

[0541] PG62: C. I. 피그먼트 그린 62(알루미늄 프탈로시아닌 착체, 녹색 안료)

[0542] PG63: C. I. 피그먼트 그린 63(알루미늄 프탈로시아닌 착체, 녹색 안료)

[0543] PR254: C. I. 피그먼트 레드 254(다이케토피롤로피롤 화합물, 적색 안료)

[0544] PR264: C. I. 피그먼트 레드 264(다이케토피롤로피롤 화합물, 적색 안료)

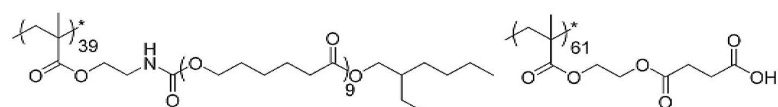
[0545] PR272: C. I. 피그먼트 레드 272(다이케토피롤로피롤 화합물, 적색 안료)

[0546] PR122: C. I. 피그먼트 레드 122(퀴나크리돈 화합물, 적색 안료)

[0547] (분산제)

[0548] B-1: 하기 구조의 수지(폴리에스터 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 주쇄에 부기한 수치는 몰비이며, 측쇄에 부기한 수치는 반복 단위의 수이다. 중량 평균 분자량 24000, 산가 47mgKOH/g)

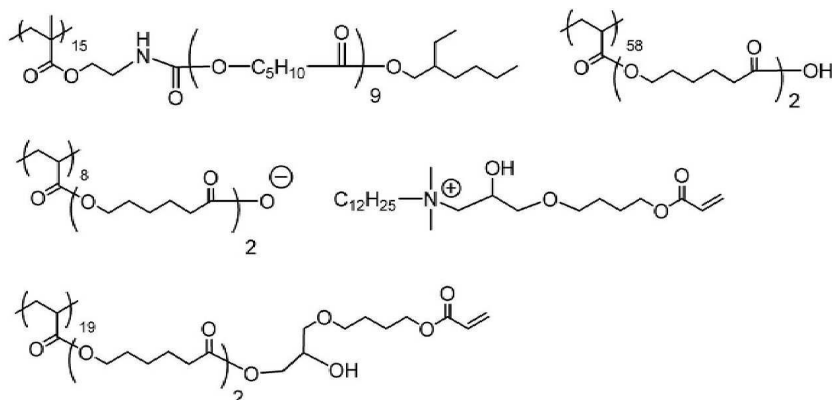
[0549] [화학식 36]



[0550]

[0551] B-2: 하기 구조의 수지(폴리에스터 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 주쇄에 부기한 수치는 몰비이며, 측쇄에 부기한 수치는 반복 단위의 수이다. 중량 평균 분자량 16000, 산가 67mgKOH/g)

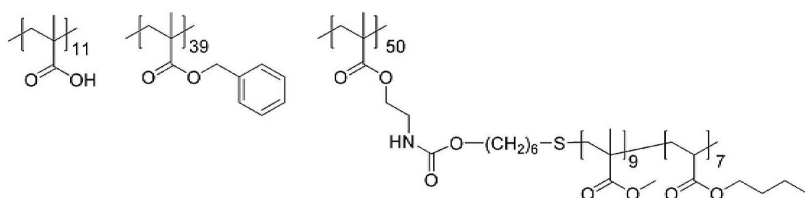
[0552] [화학식 37]



[0553]

[0554] B-3: 하기 구조의 수지(폴리(메트)아크릴 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 주쇄에 부기한 수지는 질량 비이며, 측쇄에 부기한 수지는 반복 단위의 수이다. 중량 평균 분자량 13000, 산가 65mgKOH/g)

[0555] [화학식 38]

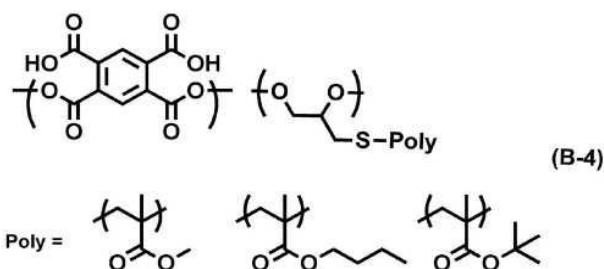


[0556]

[0557] B-4: 이하의 방법으로 합성한 수지 B-4

[0558] 메틸메타크릴레이트 50질량부, n-부틸메타크릴레이트 30질량부, t-부틸메타크릴레이트 20질량부, PGMEA(프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트) 45.4질량부를 반응 용기에 투입하고, 분위기 가스를 질소 가스로 치환했다. 반응 용기 내를 70℃로 가열하고, 3-머캅토-1,2-프로펜디아올 6질량부를 첨가하며, 추가로 AIBN(아조비스아이소부티로나이트릴) 0.12질량부를 더하여, 12시간 반응시켰다. 고형분 측정에 의하여 95%가 반응한 것을 확인했다. 다음으로, 파이로멜리트산 무수물 9.7질량부, PGMEA 70.3질량부, 촉매로서 DBU(1,8-다이하자바이사이클로-[5.4.0]-7-운데센) 0.20질량부를 추가하여, 120℃에서 7시간 반응시켰다. 산가의 측정으로 98% 이상의 산무수물이 하프 에스테르화되어 있는 것을 확인하고 반응을 종료했다. PGMEA를 더하여 불휘발분(고형분 농도)을 30질량%로 조정하고, 산가 43mgKOH/g, 중량 평균 분자량 9000의 하기 구조의 수지 B-4(폴리(메트)아크릴 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지)의 수지 용액을 얻었다.

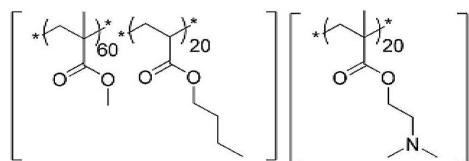
[0559] [화학식 39]



[0560]

[0561] B-5: 하기 구조의 수지(폴리(메트)아크릴 구조의 블록 공중합체. 주쇄에 부기한 수지는 질량비이다. 아민가 71mgKOH/g, 중량 평균 분자량 9900)

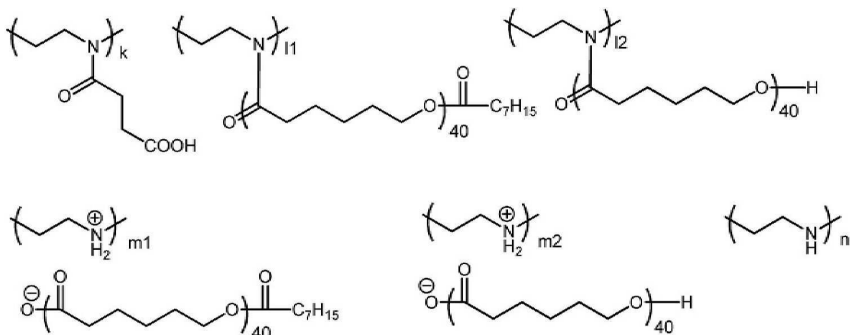
[0562] [화학식 40]



[0563]

[0564] B-6: 하기 구조의 수지(폴리(메트)아크릴 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 중량 평균 분자량 13000, $k/(11+12)/(m1+m2)/n=10/50/5/35$ (몰비))

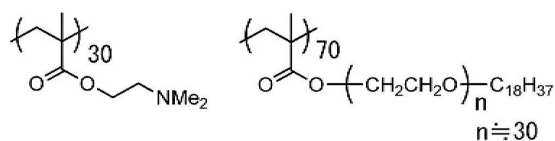
[0565] [화학식 41]



[0566]

[0567] B-7: 하기 구조의 수지(폴리에터 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 중량 평균 분자량 25000, 아민가 107mgKOH/g)

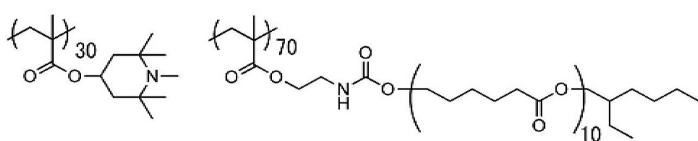
[0568] [화학식 42]



[0569]

[0570] B-8: 하기 구조의 수지(폴리에스터 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 중량 평균 분자량 18000, 아민가 70mgKOH/g)

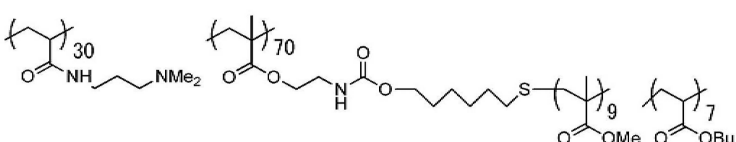
[0571] [화학식 43]



[0572]

[0573] B-9: 하기 구조의 수지(폴리(메트)아크릴 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 중량 평균 분자량 34000, 아민가 99mgKOH/g)

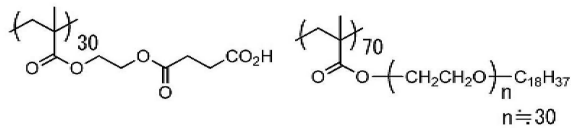
[0574] [화학식 44]



[0575]

[0576] B-10: 하기 구조의 수지(폴리에터 구조의 그래프트쇄를 갖는 그래프트 수지, 중량 평균 분자량 21000, 산가 73mgKOH/g)

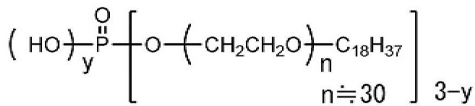
[0577] [화학식 45]



[0578]

[0579] B-11: 하기 구조의 수지(폴리에터 구조의 폴리머쇄의 말단이 산기로 밀봉된 수지, 중량 평균 분자량 3800, 산가 55mgKOH/g(인산 제1 해리), $y=1.5$)

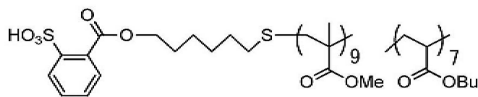
[0580] [화학식 46]



[0581]

[0582] B-12: 하기 구조의 수지(폴리(메트)아크릴 구조의 폴리머쇄의 말단이 산기로 밀봉된 수지, 중량 평균 분자량 3,200, 산가 27mgKOH/g)

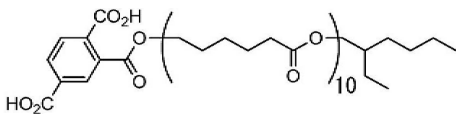
[0583] [화학식 47]



[0584]

[0585] B-13: 하기 구조의 수지(폴리(메트)아크릴 구조의 폴리머쇄의 말단이 산기로 밀봉된 수지, 중량 평균 분자량 3500, 산가 77mgKOH/g)

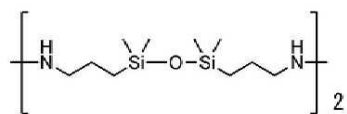
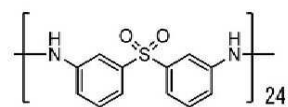
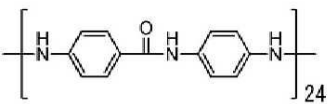
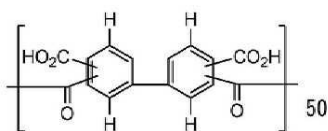
[0586] [화학식 48]



[0587]

[0588] BH-1: 하기 구조의 폴리암산(반복 단위에 부기한 수치는 몰비이다. 중량 평균 분자량 20000)

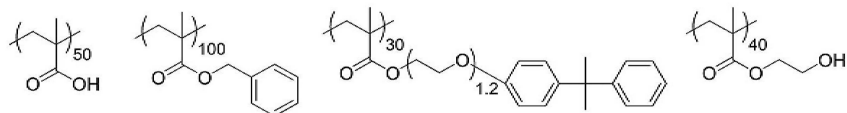
[0589] [화학식 49]



[0590]

[0591] b3: 하기 구조의 수지(주쇄에 부기한 수치는 몰비이다. 중량 평균 분자량 10000)

[0592] [화학식 50]



[0593]

[0594] (특정 화합물)

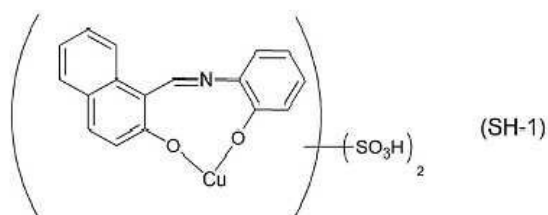
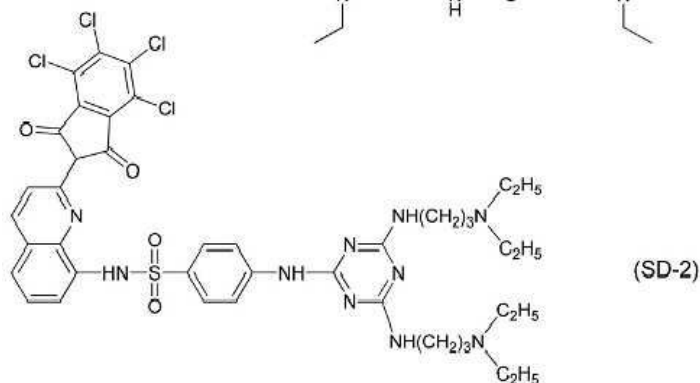
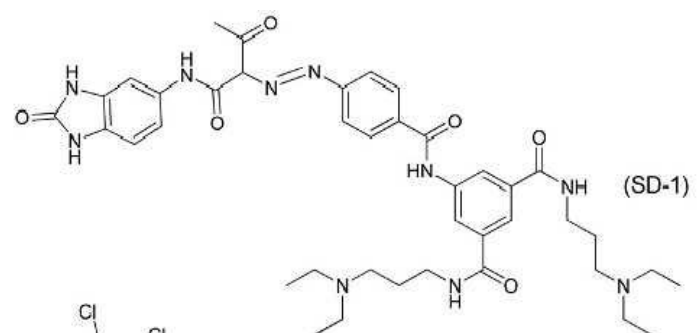
[0595] S-1~S-20: 상술한 화합물 (S-1)~(S-20)

[0596] SD-1: 하기 구조의 화합물

[0597] SD-2: 하기 구조의 화합물

[0598] SH-1: 하기 구조의 화합물(일본 공개특허공보 2009-035671호의 단락 번호 0073에 기재된 합성법으로 합성한 화합물)

[0599] [화학식 51]



[0600]

[0601] (용제)

[0602] PGMEA: 프로필렌글라이콜모노메틸에터아세테이트

[0603] PGME: 프로필렌글라이콜

[0604] CHN: 사이클로펜탄온

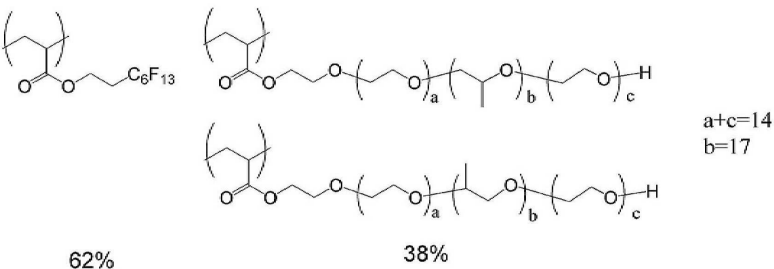
[0605] 분산제로서, 폴리머쇄의 말단이 산기로 밀봉된 수지(분산제 B-11~B-13)를 사용한 분산액 (D-26)~(D-28), (D-61)은, 목표의 입자경(90nm)에 도달하는 시간이 다른 분산액보다 1.5배 빨랐다.

[0606] <착색 조성물의 제조>

[0607] 하기 표에 기재된 분산액과, 하기 표에 기재된 중합성 화합물과, 하기 표에 기재된 광중합 개시제와, 하기 표에 기재된 수지와, 에폭시 화합물(EHPE-3150, (주)다이셀제)의 1질량부와, 자외선 흡수제(TINUVIN326, BASF사제)의 1질량부와, 이하에 나타내는 계면활성제 1의 1질량부와, 중합 금지제(p-메톡시페놀)의 0.1질량부를 혼합하여 착색 조성물을 제조했다.

[0608] 계면활성제 1: 하기 구조의 화합물(중량 평균 분자량 14000, 반복 단위의 비율을 나타내는 수치는 몰%이다)의 1질량% PGMEA 용액.

[0609] [화학식 52]



[0610]

[0611] [표 6]

실시예	분산액		중합성 화합물		광중합 개시제		수지	
	종류	평균량 (질량부)	종류	평균량 (질량부)	종류	평균량 (질량부)	종류	평균량 (질량부)
실시예 1	D-1	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 2	D-2	500	M-1	5	F-5	5	b2	4
실시예 3	D-3	500	M-1	5	F-4	4	b1	6
실시예 4	D-4	500	M-2	5	F-2	5	b1	5
실시예 5	D-5	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 6	D-6	500	M-1/M-3 (50/50)	5	F-3	5	b1	5
실시예 7	D-7	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 8	D-8	500	M-3	5	F-4	5	b1	5
실시예 9	D-9	500	M-2	5	F-1	5	b2	5
실시예 10	D-10	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 11	D-11	500	M-4	5	F-3	5	b2	5
실시예 12	D-12	500	M-3	5	F-6	3	b1	7
실시예 13	D-13	500	M-5	5	F-3	5	b3	5
실시예 14	D-14	500	M-4	2	F-3	5	b3	8
실시예 15	D-15	500	M-2	5	F-2	5	b3	5
실시예 16	D-16	500	M-5	5	F-1	8	b2	2
실시예 17	D-17	500	M-2	5	F-1	5	b2	5
실시예 18	D-18	500	M-2	5	F-6	5	b2	5
실시예 19	D-19	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 20	D-20	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 21	D-21	500	M-3	5	F-5	6	b3	4
실시예 22	D-22	500	M-5	3	F-3	5	b2	5
실시예 23	D-23	500	M-3	5	F-4	5	b2	5
실시예 24	D-24	500	M-1	5	F-1/F-2 (50/50)	5	b3	5
실시예 25	D-25	500	M-5	5	F-2	5	b2	5
실시예 26	D-26	500	M-1	5	F-1/F-10 (50/50)	5	b2	5
실시예 27	D-27	500	M-4	5	F-1	5	b2	5
실시예 28	D-28	500	M-2	5	F-5	5	b2	5
실시예 29	D-29	500	M-1	6	F-1	5	b2	4
실시예 30	D-30	500	M-3	5	F-2	5	b1	5
실시예 31	D-31	500	M-2	6	F-3	6	b3	3
실시예 32	D-32	500	M-2	5	F-3	5	b3	5
실시예 33	D-33	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 34	D-34	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 35	D-35	500	M-2	5	F-5	5	b2	5
실시예 36	D-36	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 37	D-37	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 38	D-38	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 39	D-39	500	M-1	5	F-1	5	b2	5
실시예 40	D-40	500	M-2	5	F-6	5	b2	5

[0612]

[0613] [표 7]

실시예	분산액		중합성 화합물		광중합 개시제		수지	
	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)	종류	첨가량 (질량부)
실시예 41	D-41	500	M-3	5	I-6	5	b1	5
실시예 42	D-42	500	M-4	5	I-1	5	b1	5
실시예 43	D-43	500	M-3	5	I-5	5	b1/b3 (80/40)	5
실시예 44	D-44	500	M-3	5	I-2	5	b2	5
실시예 45	D-45	500	M-1	5	I-5	5	b2	5
실시예 46	D-46	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 47	D-47	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 48	D-48	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 49	D-49	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 50	D-50	500	M-2	5	I-6	5	b3	5
실시예 51	D-51	500	M-4	5	I-11	5	b3	5
실시예 52	D-52	500	M-1	5	I-1	5	b3	5
실시예 53	D-53	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 54	D-54	500	M-4	5	I-5	5	b1	5
실시예 55	D-55	500	M-1	5	I-6	5	b3	5
실시예 56	D-56	500	M-2	5	I-5	5	b3	5
실시예 57	D-57	500	M-4	5	I-3	5	b2	5
실시예 58	D-58	500	M-5	5	I-11	5	b2	5
실시예 59	D-59	500	M-1	5	I-6	5	b2	5
실시예 60	D-60	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 61	D-61	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 62	D-62	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 63	D-63	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 64	D-64	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 65	D-65	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 66	D-66	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 67	D-67	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 68	D-68	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 69	D-69	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
실시예 70	D-1	500	M-1	5	I-7	5	b2	5
실시예 71	D-1	500	M-1	5	I-8	5	b2	5
실시예 72	D-1	500	M-1	5	I-9	5	b2	5
실시예 73	D-2	800	M-1	5	I-1	5	b2	5
비교예 1	DH-1	500	M-1	5	I-1	5	b2	5
비교예 2	DH-2	500	M-1	5	I-1	5	b2	5

[0614]

상기 표의 약어로 기재된 원료는 이하와 같다.

[0615]

(분산액)

[0616]

D-1~D-69, DH-1, DH-2: 상술한 분산액 D-1~D-69, DH-1, DH-2

[0617]

(중합성 화합물)

[0618]

M-1: KAYARAD DPHA(닛폰 가야쿠(주)제)

[0619]

M-2: NK 에스터 A-DPH-12E(신나카무라 가가쿠 고교(주)제)

[0620]

M-3: NK 에스터 A-TMMT(신나카무라 가가쿠 고교(주)제)

[0621]

M-4: 석신산 변성 다이펜타에리트리톨펜타아크릴레이트

[0622]

M-5: 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트

[0623]

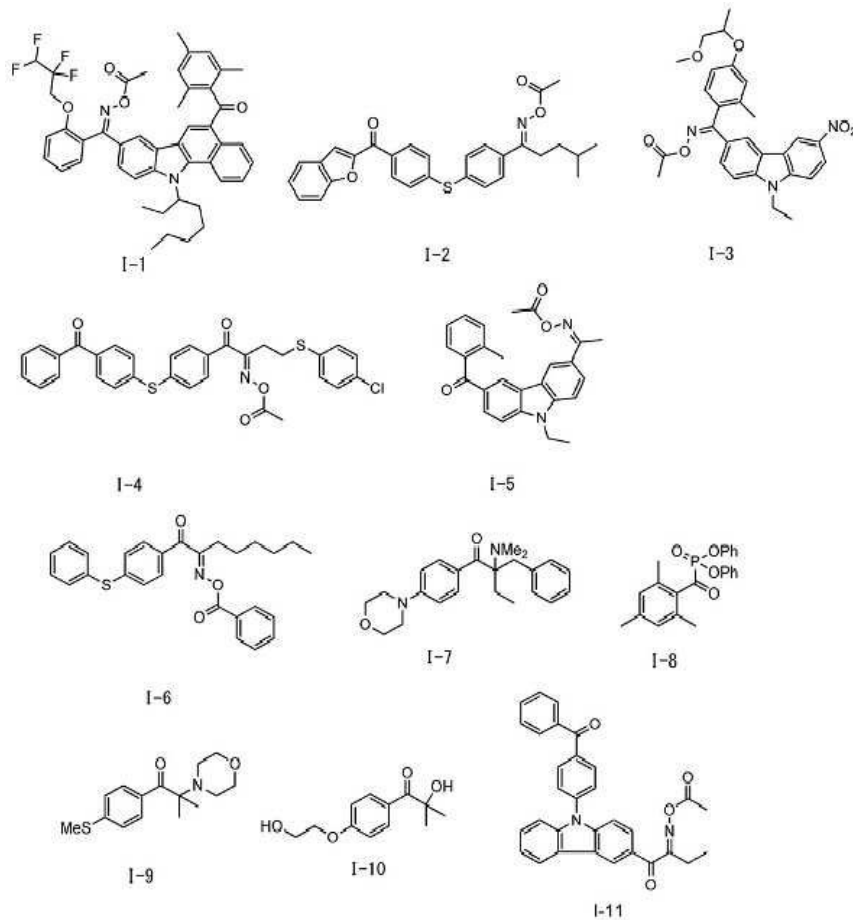
(광중합 개시제)

[0624]

I-1~I-11: 하기 구조의 화합물

[0625]

[0626] [화학식 53]

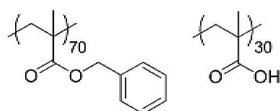


[0627]

[0628] (수지)

[0629] b1: 하기 구조의 수지(주쇄에 부기한 수치는 몰비이다. 중량 평균 분자량 30000)

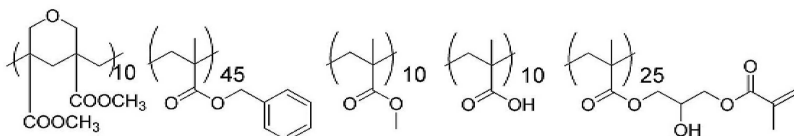
[0630] [화학식 54]



[0631]

[0632] b2: 하기 구조의 수지(주쇄에 부기한 수치는 몰비이다. 중량 평균 분자량 11000)

[0633] [화학식 55]



[0634]

[0635] b3: 상술한 분산제 b3으로 설명한 구조의 수지

[0636] <착색 화소의 제조>

[0637] 직경 8인치(20.32cm)의 실리콘 웨이퍼 상에, 건조 막두께가 0.1 μ m가 되도록 투명 하지제(CT-4000L, 후지필름 일렉트로닉스 머티리얼즈(주)제)를 도포하고, 건조시켜, 하지층을 형성한 후, 220℃에서 5분간 가열 처리를 행하여, 하지층 부착 실리콘 웨이퍼를 얻었다. 이어서, 상술한 바와 같이 조제한 실시예 및 비교예의 착색 조성물의 각각을, 하지층 부착 실리콘 웨이퍼의 하지층 상에 도포하여, 착색 조성물층(도포막)을 형성했다. 그리고, 이 도포막의 건조 막두께가 0.5 μ m가 되도록, 100℃의 핫플레이트를 이용하여 120초간 가열 처리(프리베이크)를

행했다. 이어서, i선 스테퍼 노광 장치 FPA-3000i5+(Canon(주)제)를 사용하여 365nm의 파장의 광을 한 번이 0.9 μm 인 사각형의 Island 패턴 마스크를 통하여 50~1200mJ/cm²의 다양한 노광량으로 노광했다. 이어서, 조사된 도포막이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼를 스핀·샤워 현상기(DW-30형, (주)케미트로닉스제)의 수평 회전 테이블 상에 재치하고, 현상액(CD-2000, 후지필름 일렉트로닉스 머티리얼즈(주)제)을 이용하여 23℃에서 60초간 퍼들 현상했다. 이어서, 퍼들 현상 후의 막이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼를, 진공 척 방식으로 수평 회전 테이블에 고정하고, 회전 장치에 의하여 실리콘 웨이퍼를 회전수 50rpm으로 회전시키면서, 그 회전 중심의 상방으로부터 순수를 분출 노즐로부터 샤워상으로 공급하여 린스 처리를 행하며, 그 후 스프레이 건조했다. 이어서, 200℃에서 300초간, 핫플레이트를 이용하여 가열 처리(포스트베이킹)를 행하여, 착색 화소를 형성했다.

- [0638] 이상과 같이 하여, 실시예 또는 비교예의 착색 조성물에 의하여 형성된 착색 화소를 갖는 단색의 컬러 필터를 제작했다.
- [0639] 그 후, 측정 SEM "S-9260A"(히타치 하이테크놀로지스(주)제)를 이용하여, 착색 화소의 선폭을 측정했다. 착색 화소의 선폭이 1.2 μm 가 되는 노광량을 최적 노광량으로 했다.
- [0640] (성능 평가)[노광 래티튜드의 평가]
- [0641] 상기의 착색 화소의 제조에 있어서, 노광량을 10~500mJ/cm²의 다양한 노광량으로 변경하여 노광하고, 포스트베이킹 후의 착색 화소의 선폭이 0.9 $\mu\text{m} \pm 10\%$ 를 허용하는 노광량폭을 구했다. 이 값을 상기 최적 노광량으로 나누어 백분율(%)로 표시한 값을, 노광 래티튜드로서 평가했다. A~C이면 실용상 문제 없는 레벨이다.
- [0642] A: 노광 래티튜드값이 15% 이상이다.
- [0643] B: 노광 래티튜드값이 12% 이상 15% 미만이다.
- [0644] C: 노광 래티튜드값이 9% 이상 12% 미만이다.
- [0645] D: 노광 래티튜드값이 9% 미만이다.
- [0646] [현상액 내성의 평가]
- [0647] 상기의 착색 화소의 제조에 있어서, 포스트베이킹 후의 착색 화소의 선폭이 0.9 μm 가 되는 노광량으로 노광하여 제조한 착색 화소의 단면을 20개 관찰하고, 0.001 μm 이상의 구멍이 있는 착색 화소의 수를 카운트하여 현상액 내성을 평가했다. A 또는 B이면 실용상 문제 없는 레벨이다.
- [0648] A: 직경 0.001 μm 이상의 구멍이 있는 착색 화소의 수가 0개이다.
- [0649] B: 직경 0.001 μm 이상의 구멍이 있는 착색 화소의 수가 1~3개이다.
- [0650] C: 직경 0.001 μm 이상의 구멍이 있는 착색 화소의 수가 3개 이상이다.

[0651] [표 8]

실시예	노광 레티튜드	현상액 내성
실시예 1	A	A
실시예 2	A	A
실시예 3	A	A
실시예 4	A	A
실시예 5	A	B
실시예 6	A	A
실시예 7	A	B
실시예 8	A	A
실시예 9	A	A
실시예 10	A	B
실시예 11	A	A
실시예 12	A	A
실시예 13	A	A
실시예 14	A	A
실시예 15	A	A
실시예 16	A	A
실시예 17	A	A
실시예 18	A	A
실시예 19	B	B
실시예 20	B	B
실시예 21	A	A
실시예 22	A	A
실시예 23	A	A
실시예 24	A	A
실시예 25	A	A
실시예 26	A	A
실시예 27	A	A
실시예 28	A	A
실시예 29	A	A
실시예 30	A	A
실시예 31	A	A
실시예 32	A	A
실시예 33	A	B
실시예 34	A	B
실시예 35	A	A
실시예 36	A	B
실시예 37	A	B
실시예 38	A	B
실시예 39	A	B
실시예 40	A	A

[0652]

[0653] [표 9]

실시예	노광 레티튜드	현상액 내성
실시예 41	A	A
실시예 42	A	A
실시예 43	A	A
실시예 44	A	A
실시예 45	A	A
실시예 46	A	B
실시예 47	A	B
실시예 48	A	B
실시예 49	A	B
실시예 50	A	A
실시예 51	A	A
실시예 52	A	A
실시예 53	A	B
실시예 54	A	A
실시예 55	A	A
실시예 56	A	A
실시예 57	B	B
실시예 58	A	A
실시예 59	A	A
실시예 60	A	A
실시예 61	A	A
실시예 62	C	B
실시예 63	B	B
실시예 64	A	A
실시예 65	B	B
실시예 66	C	B
실시예 67	A	A
실시예 68	A	A
실시예 69	C	B
실시예 70	C	B
실시예 71	C	B
실시예 72	C	B
실시예 73	A	A
비교예 1	D	C
비교예 2	D	C

[0654]

[0655] 상기 표에 나타내는 바와 같이, 실시예는 모두 현상액 내성이 우수했다.

[0656] 실시예 13, 실시예 22, 실시예 29의 착색 조성물에 대하여, 유리 기판 상에 스핀 코트하고, 90℃, 120초의 프리 베이킹을 행하여, 막두께 2.0 μm의 도포막을 얻었다. 다음으로 고압 수은등에 의하여 500mJ/cm²(i선 환산)의 노광량으로 광조사를 행하고, 또한 오븐으로 120℃, 60분간 베이킹을 행함으로써 경화막을 제작했다. 얻어진 경화막에 대하여, 스틸 울 #0000, 하중 500g으로 10왕복 문지르고, 육안으로 평가한 결과, 흠집은 보이지 않고, 내상성이 우수한 것이었다.

[0657] 실시예 73의 착색 조성물에 대하여, 한 변이 0.8 μm인 정사각형의 Island 패턴 마스크를 이용하여, 보다 미세한 선폭의 착색 화소를 형성하고, 노광 레티튜드 및 현상액 내성의 평가를 실시한 결과, 양방 모두 A이며 양호한 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0658] (실시예 101)

[0659] 실시예 1의 착색 조성물에 있어서, 광중합 개시제 I-1을, 열중합 개시제(tert-부틸퍼옥시벤조에이트)로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 101의 착색 조성물을 제조했다.

[0660] <현상액 내성의 평가>

[0661] 유리 웨이퍼 상에 스핀 코트로, 실시예 101의 착색 조성물을 막두께 0.6 μm의 도포막이 되도록 도포한 후, 핫플레이트를 이용하여 100℃에서 180초간 건조한 후, 200℃에서 300초간 가열 처리(포스트베이킹)를 행하여, 착색층을 형성했다. 이 착색층의 막두께는 0.6 μm였다. 이어서, 착색층 위에, 포지티브형 포토레지스트(FHi622BC, 후지필름 일렉트로닉스 머티리얼즈사제)를 도포하고, 프리베이킹을 실시하여, 막두께 0.8 μm의 포토레지스트층을 형성했다. 이어서, 포토레지스트층을, i선 스테퍼(캐논(주)제)를 이용하여, 350mJ/cm²의 노광량으로 패턴 노광하고, 포토레지스트층의 온도 또는 분위기 온도가 90℃가 되는 온도에서 1분간, 가열 처리를 행했다. 그 후, 현상액(FHD-5, 후지필름 일렉트로닉스 머티리얼즈사제)으로 1분간의 현상 처리를 행하고, 또한 110℃에서 1분간

의 포스트베이킹 처리를 실시하여, 레지스트 패턴을 형성했다. 이 레지스트 패턴은, 에칭 변환차(에칭에 의한 패턴폭의 축소)를 고려하여, 한 번 $0.9\mu\text{m}$ 로 형성된 정사각형상의 레지스트막이 체커보드 형상으로 배열되어 이루어지는 패턴이다. 이어서, 레지스트 패턴을 에칭 마스크로 하여, 착색층의 드라이 에칭을 이하의 순순으로 행했다.

[0662] 드라이 에칭 장치(히타치 하이테크놀로지스사제, U-621)로, RF 파워: 800W, 안테나 바이어스: 400W, 웨이퍼 바이어스: 200W, 챔버의 내부 압력: 4.0Pa, 기판 온도: 50°C , 혼합 가스의 가스종 및 유량을 CF_4 : 80mL/min., O_2 : 40mL/min., Ar: 800mL/min.으로 하여, 80초의 제1 단계의 에칭 처리를 실시했다.

[0663] 이어서, 동일한 에칭 챔버로, RF 파워: 600W, 안테나 바이어스: 100W, 웨이퍼 바이어스: 250W, 챔버의 내부 압력: 2.0Pa, 기판 온도: 50°C , 혼합 가스의 가스종 및 유량을 N_2 : 500mL/min., O_2 : 50mL/min., Ar: 500mL/min.으로 하고($\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}=10/1/10$), 에칭 토달에서의 오버 에칭물을 20%로 하여, 20초의 제2 단계 에칭 처리, 오버 에칭 처리를 실시했다.

[0664] 상기 조건에서 드라이 에칭을 행한 후, 포토레지스트 박리액(MS230C, 후지필름 일렉트로닉스 머티리얼즈사제)을 사용하여 120초간, 박리 처리를 실시하여 레지스트 패턴을 제거하고, 또한 순수에 의한 세정, 스핀 건조를 실시했다. 그 후, 100°C 에서 2분간의 탈수 베이킹 처리를 행했다. 이상에 의하여, 한 번 $0.9\mu\text{m}$ 의 정사각형상의 착색 화소(선폭 $0.9\mu\text{m}$ 의 착색 화소)가 체커보드 형상으로 배열된 착색 패턴을 얻었다.

[0665] 착색 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼를, 스핀·샤워 현상기(DW-30형, (주)케미트로닉스제)의 수평 회전 테이블 상에 재치하고, 현상액(CD-2000, 후지필름 일렉트로닉스 머티리얼즈(주)제)을 이용하여 23°C 에서 60초간 퍼들 현상을 행하여, 현상 처리를 실시했다. 그 후, 진공 척 방식으로 수평 회전 테이블에 고정하고, 회전 장치에 의하여 그 실리콘 웨이퍼 기판을 회전수 50rpm.으로 회전시키면서, 그 회전 중심의 상방으로부터 순수를 분출 노즐로부터 샤워상으로 공급하여 린스 처리를 행하며, 그 후 스프레이 건조했다.

[0666] 스프레이 건조 후의 착색 패턴에 대하여, 상기 동일한 순순으로 현상액 내성을 평가한 결과, 실시예 101의 착색 조성물을 이용한 경우는 평가 결과가 "A"이며 양호했다.

[0667] (실시예 1001)

[0668] 실리콘 웨이퍼 상에, 녹색 착색 조성물을 제막 후의 막두께가 $1.0\mu\text{m}$ 가 되도록 스핀 코트법으로 도포했다. 이어서, 핫플레이트를 이용하여, 100°C 에서 2분간 가열했다. 이어서, i선 스테퍼 노광 장치 FPA-3000i5+(캐논(주)제)를 이용하여, $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 노광량으로 한 번이 $2\mu\text{m}$ 인 사각형의 도트 패턴의 마스크를 통하여 노광했다. 이어서, 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH) 0.3질량% 수용액을 이용하고, 23°C 에서 60초간 퍼들 현상을 행했다. 그 후, 스핀 샤워로 린스를 행하고, 추가로 순수로 수세했다. 이어서, 핫플레이트를 이용하여, 200°C 에서 5분간 가열함으로써, 녹색 착색 조성물을 패터닝하여 녹색 화소를 형성했다. 동일하게 적색 착색 조성물, 청색 착색 조성물을 동일한 프로세스로 패터닝하여, 적색 화소, 청색 화소를 순차 형성하고, 녹색 화소, 적색 화소 및 청색 화소를 갖는 컬러 필터를 형성했다. 이 컬러 필터에 있어서는, 녹색 화소가 베이퍼 패턴으로 형성되어 있고, 그 인접하는 영역에, 적색 화소, 청색 화소가 아일랜드 패턴으로 형성되어 있다. 얻어진 컬러 필터를 공지의 방법에 따라 고체 촬상 소자에 도입했다. 이 고체 촬상 소자는 적합한 화상 인식능을 갖고 있었다. 또한, 녹색 착색 조성물로서는, 실시예 50의 착색 조성물을 사용했다. 적색 착색 조성물로서는, 실시예 53의 착색 조성물을 사용했다. 청색 착색 조성물은 이하의 방법으로 제조한 것을 이용했다.

[0669] (청색 착색 조성물의 제조 방법)

[0670] 하기 성분을 혼합하여, 교반한 후, 구멍 직경 $0.45\mu\text{m}$ 의 나일론제 필터(니혼 폴(주)제)로 여과하여, 청색 착색 조성물을 조제했다.

[0671] 청색 안료 분산액: 44.9질량부

[0672] 수지 101: 2.1질량부

[0673] 중합성 화합물 101: 1.5질량부

[0674] 중합성 화합물 102: 0.7질량부

[0675] 광중합 개시제 101: 0.8질량부

[0676] 계면활성제 101: 4.2질량부

[0677] PGMEA: 45.8질량부

[0678] 청색 착색 조성물의 조제에 사용한 원료는, 이하와 같다.

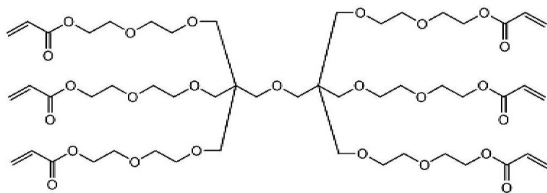
[0679] 청색 안료 분산액

[0680] C. I. 피그먼트 블루 15:6을 9.7질량부, C. I. 피그먼트 바이올렛 23을 2.4질량부, 분산제(Disperbyk-161, BYKChemie사제)를 5.5질량부, PGMEA를 82.4질량부로 이루어지는 혼합액을, 비즈 밀(지르코니아 비즈 0.3mm 직경)에 의하여 3시간 혼합 및 분산했다. 그 후 추가로, 감압 기구 장착 고압 분산기 NANO-3000-10(닛폰 비이이(주)제)을 이용하여, $2000\text{kg}/\text{cm}^3$ 의 압력하에서 유량 $500\text{g}/\text{min}$ 으로 하여 분산 처리를 행했다. 이 분산 처리를 10회 반복하여, 청색 안료 분산액을 얻었다.

[0681] 중합성 화합물 101: KAYARAD DPHA(닛폰 가야쿠(주)제)

[0682] 중합성 화합물 102: 하기 구조의 화합물

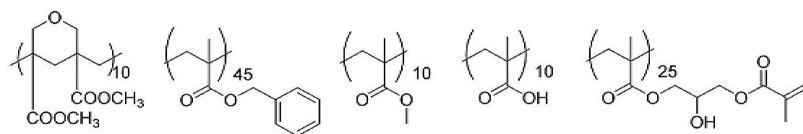
[0683] [화학식 56]



[0684]

[0685] 수지 101: 하기 구조의 수지($M_w=11000$, 주쇄에 부기한 수치는 몰비이다.)

[0686] [화학식 57]

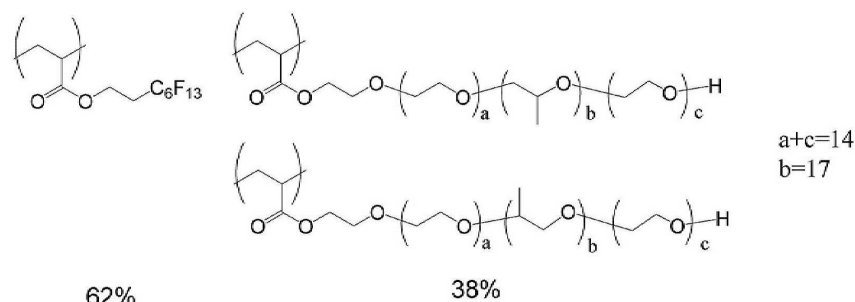


[0687]

[0688] 광중합 개시제 101: Irgacure OXE01(BASF사제)

[0689] 계면활성제 101: 하기 구조의 화합물($M_w=14000$, 반복 단위의 비율을 나타내는 %의 수치는 몰%이다)의 1질량% PGMEA 용액.

[0690] [화학식 58]



[0691]

[0692] (실시예 1002)

[0693] 실리콘 웨이퍼 상에, 사이안색 착색 조성물을 제막 후의 막두께가 $1.0\mu\text{m}$ 가 되도록 스핀 코트법으로 도포했다. 이어서, 핫플레이트를 이용하여, 100°C 에서 2분간 가열했다. 이어서, i선 스테퍼 노광 장치 FPA-3000i5+(캐논(주)제)를 이용하여, $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 노광량으로 한 번이 $2\mu\text{m}$ 인 사각형의 도트 패턴의 마스크를 통하여 노광했다. 이어서, 수산화 테트라메틸암모늄(TMAH) 0.3질량% 수용액을 이용하고, 23°C 에서 60초간 퍼들 현상을 행했다. 그 후, 스핀 샤워로 린스를 행하고, 추가로 순수로 수세했다. 이어서, 핫플레이트를 이용하여, 200°C 에

서 5분간 가열함으로써, 사이안색 착색 조성물을 패터닝하여 사이안색 화소를 형성했다. 동일하게 황색 착색 조성물, 마젠타색 착색 조성물을 동일한 프로세스로 패터닝하여, 황색 화소, 마젠타색 화소를 순차 형성하고, 사이안색 화소, 황색 화소 및 마젠타색 화소를 갖는 컬러 필터를 형성했다. 이 컬러 필터에 있어서는, 사이안색 화소가 베이어 패턴으로 형성되어 있고, 그 인접하는 영역에, 황색 화소, 마젠타색 화소가 아일랜드 패턴으로 형성되어 있다. 얻어진 컬러 필터를 공지의 방법에 따라 고체 촬상 소자에 도입했다. 이 고체 촬상 소자는 적합한 화상 인식능을 갖고 있었다. 또한, 황색 착색 조성물로서는 실시예 1의 착색 조성물을 사용하고, 사이안색 착색 조성물로서는 실시예 40의 착색 조성물을 사용하며, 마젠타색 착색 조성물로서는 실시예 49의 착색 조성물을 사용했다.