

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7344355号  
(P7344355)

(45)発行日 令和5年9月13日(2023.9.13)

(24)登録日 令和5年9月5日(2023.9.5)

(51)国際特許分類		F I		
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 5
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 0 2
G 0 3 F	7/033(2006.01)	G 0 3 F	7/033	
G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/038	5 0 1

請求項の数 15 (全73頁)

(21)出願番号	特願2022-131454(P2022-131454)	(73)特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22)出願日	令和4年8月22日(2022.8.22)	(74)代理人	110000109 弁理士法人特許事務所サイクス
(62)分割の表示	特願2020-553110(P2020-553110) )の分割	(72)発明者	小泉 宙夢 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
原出願日	令和1年10月9日(2019.10.9)	審査官	中澤 俊彦
(65)公開番号	特開2022-180356(P2022-180356 A)		
(43)公開日	令和4年12月6日(2022.12.6)		
審査請求日	令和4年8月22日(2022.8.22)		
(31)優先権主張番号	特願2018-197304(P2018-197304)		
(32)優先日	平成30年10月19日(2018.10.19)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色組成物、膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子及び画像表示装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色剤と、エチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマーと、光重合開始剤と、樹脂とを含む着色組成物であって、

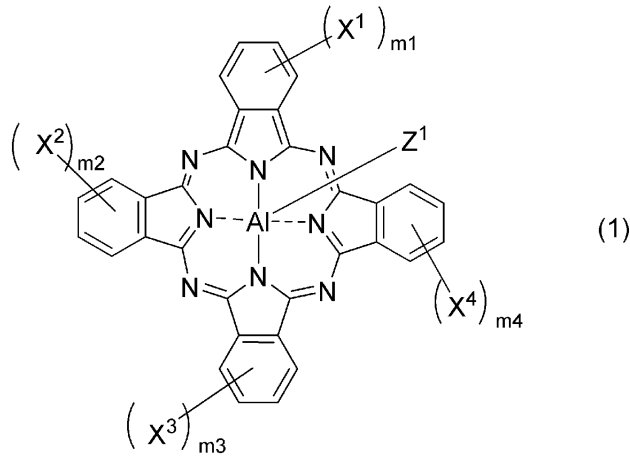
前記着色剤は、下記式(1)で表される化合物および下記式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、前記着色剤中における式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物との合計の含有量が30質量%以上であり、かつ、前記着色組成物の全固形分中における式(1)で表される化合物と式(2)で表される化合物との合計の含有量が25~65質量%であり、

前記重合性モノマーは、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタアクリレートから選ばれる少なくとも1種であり、かつ、前記重合性モノマーはコハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレートを含み、

前記着色組成物の全固形分中に前記重合性モノマーを0.1~5.5質量%含有する、着色組成物；

10

## 【化 1】



10

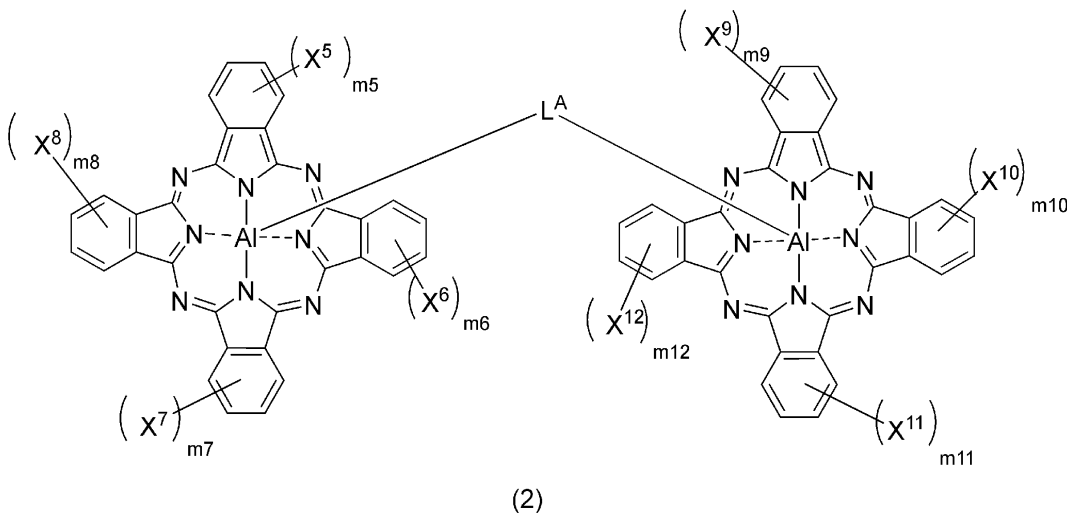
式(1)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、 $-ORt^1$ 、 $-CORt^1$ 、 $-COORt^1$ 、 $-OCORt^1$ 、 $-NRt^1Rt^2$ 、 $-NHCORt^1$ 、 $-CONRt^1Rt^2$ 、 $-NHCONRt^1Rt^2$ 、 $-NHCOORt^1$ 、 $-SRt^1$ 、 $-SO_2Rt^1$ 、 $-SO_2ORt^1$ 、 $-NHSO_2Rt^1$ または $-SO_2NRt^1Rt^2$ を表し、 $Rt^1$ および $Rt^2$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、 $Rt^1$ と $Rt^2$ が結合して環を形成してもよい；

20

$Z^1$ はヒドロキシ基、ハロゲン原子、 $-OP(=O)R^1R^2$ 、または $-O-SiR^3R^4R^5$ を表し、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表し、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ は互いに結合して環を形成してもよい；

$m1 \sim m4$ は、それぞれ独立して0~4の整数を表し、 $m1 \sim m4$ が2以上のとき、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ同一でも異なってもよい；

## 【化 2】



30

40

式(2)中、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、 $-ORt^1$ 、 $-CORt^1$ 、 $-COORt^1$ 、 $-OCORt^1$ 、 $-NRt^1Rt^2$ 、 $-NHCORt^1$ 、 $-CONRt^1Rt^2$ 、 $-NHCONRt^1Rt^2$ 、 $-NHCOORt^1$ 、 $-SRt^1$ 、 $-SO_2Rt^1$ 、 $-SO_2ORt^1$ 、 $-NHSO_2Rt^1$ または $-SO_2NRt^1Rt^2$ を表し、 $Rt^1$ および $Rt^2$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、 $Rt^1$ と $Rt^2$ が結合して環を形成してもよい；

50

$L^A$ は、 $-O-SiR^6R^7-O-$ 、 $-O-SiR^6R^7-O-SiR^8R^9-O-$ 、または $-O-P(=O)R^{10}-O-$ を表し、 $R^6 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す；  
 $m_5 \sim m_{12}$ は、それぞれ独立して0～4の整数を表し、 $m_5 \sim m_{12}$ が2以上のとき、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【請求項2】

前記着色剤は、カラーインデックスピグメントグリーン62およびカラーインデックスピグメントグリーン63から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1に記載の着色組成物。

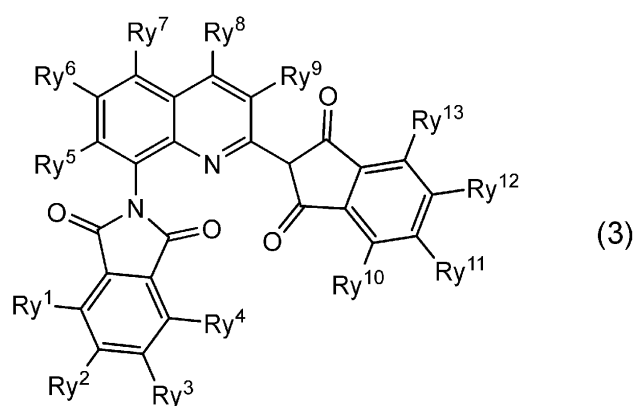
【請求項3】

前記着色剤は、カラーインデックスピグメントイエロー138、カラーインデックスピグメントイエロー139、カラーインデックスピグメントイエロー150及びカラーインデックスピグメントイエロー231から選択される少なくとも1種を含む、請求項1または2に記載の着色組成物。

【請求項4】

前記着色剤は、更に下記式(3)で表される化合物を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の着色組成物；

【化3】



式(3)中、 $Ry^1 \sim Ry^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、フタルイミドメチル基、またはスルファモイル基を表す；

$Ry^1 \sim Ry^4$ のうち隣接した2つの基同士は結合して環を形成していてもよく、 $Ry^{10} \sim Ry^{13}$ のうち隣接した2つの基同士は結合して環を形成していてもよい。

【請求項5】

前記樹脂は、エチレン性不飽和結合基を有する樹脂を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項6】

前記樹脂は、エチレン性不飽和結合基を有する樹脂を含み、前記着色組成物に含まれる樹脂の全量中におけるエチレン性不飽和結合基を有する樹脂の含有量が50～100質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色組成物。

【請求項7】

前記樹脂は、下記式(I)で表される化合物由来の繰り返し単位を含む樹脂を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色組成物；

10

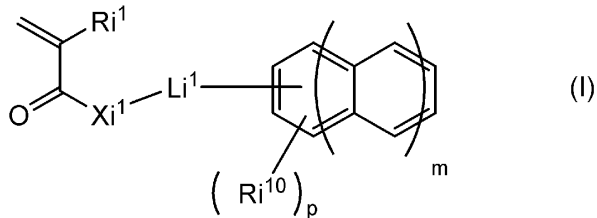
20

30

40

50

## 【化 4】



式中、 $Xi^1$  は、O または NH を表し、

$Ri^1$  は水素原子またはメチル基を表し、

$Li^1$  は 2 価の連結基を表し、前記 2 価の連結基は、炭化水素基、複素環基、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$  またはこれらの 2 以上を組み合わせてなる基であり、

$Ri^{10}$  は、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、複素環基、 $-ORti^1$ 、 $-CORti^1$ 、 $-COORti^1$ 、 $-OCORti^1$ 、 $-NRti^1Rti^2$ 、 $-NHCORti^1$ 、 $-CONRti^1Rti^2$ 、 $-NHCONRti^1Rti^2$ 、 $-NHCOORti^1$ 、 $-SRti^1$ 、 $-SO_2Rti^1$ 、 $-SO_2ORti^1$ 、 $-NHSO_2Rti^1$  または  $-SO_2NRti^1Rti^2$  を表し、 $Rti^1$  および  $Rti^2$  は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基または複素環基を表し、 $Rti^1$  と  $Rti^2$  は結合して環を形成してもよく、

$m$  は 0 ~ 2 の整数を表し、

$p$  は 0 以上の整数を表す。

## 【請求項 8】

前記式 (I) で表される化合物由来の繰り返し単位を含む樹脂は、更に、アルキル (メタ) アクリレート由来の繰り返し単位を含む、請求項 7 に記載の着色組成物。

## 【請求項 9】

前記光重合開始剤を 2 種以上含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

## 【請求項 10】

前記光重合開始剤は、オキシム化合物と  $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の着色組成物から得られる膜。

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載の膜を有するカラーフィルタ。

## 【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の着色組成物を用いて支持体上に着色組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法により前記着色組成物層に対してパターンを形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

## 【請求項 14】

請求項 11 に記載の膜を有する固体撮像素子。

## 【請求項 15】

請求項 11 に記載の膜を有する画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、着色組成物に関する。また、本発明は、着色組成物を用いた膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話等の普及から、電荷結合素子 (CCD) イ

10

20

30

40

50

メージセンサなどの固体撮像素子の需要が大きく伸びている。ディスプレイや光学素子のキーデバイスとしてカラーフィルタが使用されている。カラーフィルタは、通常、赤、緑及び青の3原色の画素を備えており、透過光を3原色へ分解する役割を果たしている。

【0003】

カラーフィルタは、例えば、着色剤を含む着色組成物を用い、フォトリソグラフィ法にてパターン形成を行って製造されている。また、フォトリソグラフィ法にてパターン形成を行うにあたり、着色組成物としては、着色剤の他に、更に、エチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマーと、光重合開始剤と、樹脂とを含むものが用いられている。

【0004】

また、近年では、着色剤として、中心金属にAlを用いたフタロシアニン化合物（以下、アルミニウムフタロシアニン化合物ともいう）の使用が検討されている（特許文献1～3）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開2015-063593号公報

特開2016-170370号公報

特開2013-171063号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明者がアルミニウムフタロシアニン化合物を含む着色剤を含む着色組成物について鋭意検討したところ、この着色組成物を用いて得られる膜に関し、色ムラが生じやすいことが分かった。特に、アルミニウムフタロシアニン化合物として、後述する式(1)で表される化合物や式(2)で表される化合物を用いた場合については、色ムラが生じやすい傾向にあることが分かった。

【0007】

よって、本発明の目的は、フォトリソグラフィ性に優れ、かつ、色ムラが抑制された膜を形成できる着色組成物を提供することにある。また、本発明は、着色組成物を用いた膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子及び画像表示装置を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者が、アルミニウムフタロシアニン化合物を含む着色剤と、エチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマーと、光重合開始剤と、樹脂とを含む着色組成物について鋭意検討したところ、このような着色組成物を用いて得られる膜に関して色ムラが生じやすい理由は、アルミニウムフタロシアニン化合物とエチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマーとの相溶性が不十分であるためであると考えた。そこで、アルミニウムフタロシアニン化合物として、後述する式(1)で表される化合物や式(2)で表される化合物を用いつつ、エチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマーの含有量を所定の範囲に調整することで、優れたフォトリソグラフィ性を有しつつ、色ムラが抑制された膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。よって、本発明は以下を提供する。

40

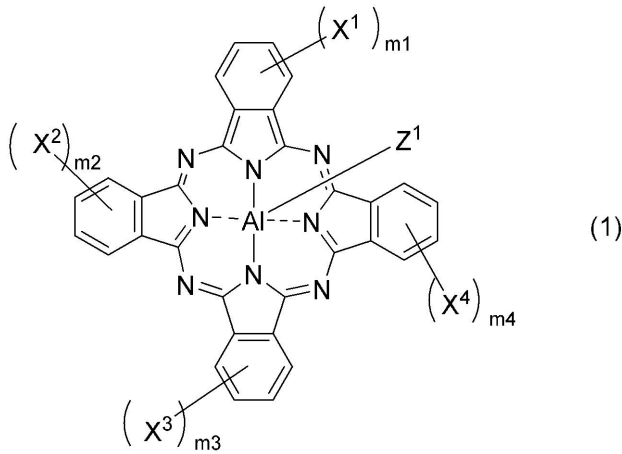
<1> 着色剤と、エチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマーと、光重合開始剤と、樹脂とを含む着色組成物であって、

着色剤は、下記式(1)で表される化合物および下記式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含み、

着色組成物の全固形分中に重合性モノマーを0.1～6.0質量%含有する、着色組成物；

50

## 【化 1】



10

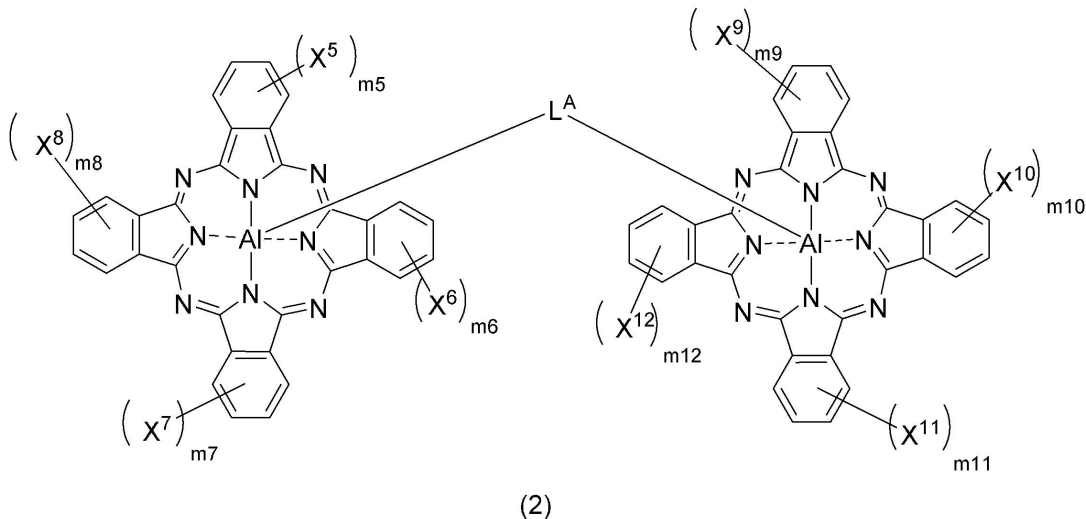
式(1)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立して、置換基を表す；

$Z^1$ はヒドロキシ基、ハロゲン原子、 $-OP(=O)R^1R^2$ 、または $-OSiR^3R^4R^5$ を表し、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表し、 $R^1$ と $R^2$ 、 $R^3$ と $R^4$ は互いに結合して環を形成しても良い；

$m_1 \sim m_4$ は、それぞれ独立して0～4の整数を表し、 $m_1 \sim m_4$ が2以上のとき、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよい；

20

## 【化 2】



30

式(2)中、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立して、置換基を表す；

$L^A$ は、 $-OSiR^6R^7-O-$ 、 $-OSiR^6R^7-O-SiR^8R^9-O-$ 、または $-OP(=O)R^{10}-O-$ を表し、 $R^6 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す；

40

$m_5 \sim m_{12}$ は、それぞれ独立して0～4の整数を表し、 $m_5 \sim m_{12}$ が2以上のとき、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ同一でも異なっていてもよい。

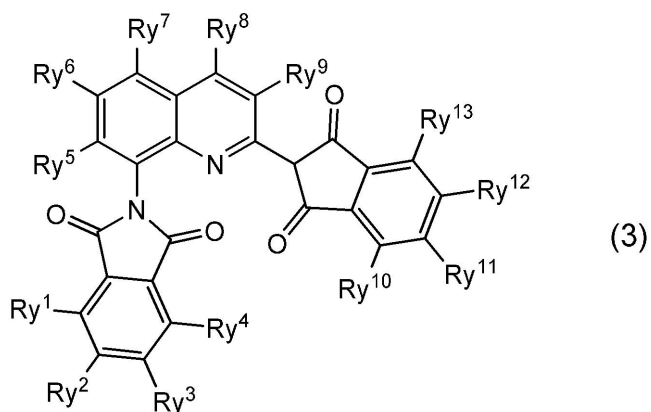
< 2 > 着色剤は、カラーインデックスピグメントグリーン62および、カラーインデックスピグメントグリーン63から選ばれる少なくとも1種を含む、< 1 >に記載の着色組成物。

< 3 > 着色剤は、カラーインデックスピグメントイエロー138、カラーインデックスピグメントイエロー139、カラーインデックスピグメントイエロー150及びカラーインデックスピグメントイエロー231から選択される少なくとも1種を含む、< 1 >または< 2 >に記載の着色組成物。

50

< 4 > 着色剤は、更に下記式 ( 3 ) で表される化合物を含む、 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 つに記載の着色組成物；

【化 3】



10

式 ( 3 ) 中、 $Ry^1 \sim Ry^{13}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、フタルイミドメチル基、またはスルファモイル基を表す；

$Ry^1 \sim Ry^4$  のうち隣接した 2 つの基同士は結合して環を形成していてもよく、 $Ry^{10} \sim Ry^{13}$  のうち隣接した 2 つの基同士は結合して環を形成していてもよい。

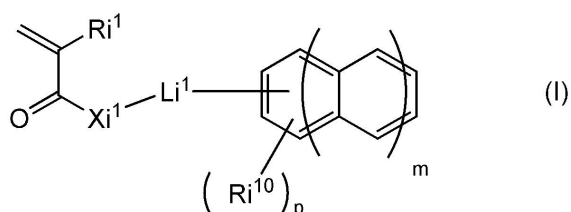
20

< 5 > 着色剤中における、式 ( 1 ) で表される化合物と式 ( 2 ) で表される化合物との合計の含有量が 30 質量%以上である、 < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の着色組成物。

< 6 > 樹脂は、エチレン性不飽和結合基を有する樹脂を含む、 < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の着色組成物。

< 7 > 樹脂は、下記式 ( I ) で表される化合物由来の繰り返し単位を含む樹脂を含有する、 < 1 > ~ < 6 > のいずれか 1 つに記載の着色組成物；

【化 4】



30

式中、 $Xi^1$  は、O または NH を表し、  
 $Ri^1$  は水素原子またはメチル基を表し、  
 $Li^1$  は 2 価の連結基を表し、  
 $Ri^{10}$  は置換基を表し、  
 $m$  は 0 ~ 2 の整数を表し、  
 $p$  は 0 以上の整数を表す。

40

< 8 > 式 ( I ) で表される化合物由来の繰り返し単位を含む樹脂は、更に、アルキル (メタ) アクリレート由来の繰り返し単位を含む、 < 7 > に記載の着色組成物。

< 9 > 着色組成物に含まれる重合性モノマーの質量  $M^1$  と、着色組成物に含まれる樹脂の質量  $B^1$  との比である  $M^1 / B^1$  が 0.03 ~ 0.15 である、 < 1 > ~ < 8 > のいずれか 1 つに記載の着色組成物。

< 10 > 重合性モノマーは、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも 1 種を含む、 < 1 > ~ < 9

50

> のいずれか 1 つに記載の着色組成物。

< 1 1 > < 1 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 つに記載の着色組成物から得られる膜。

< 1 2 > < 1 1 > に記載の膜を有するカラーフィルタ。

< 1 3 > < 1 > ~ < 1 0 > のいずれか 1 つに記載の着色組成物を用いて支持体上に着色組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法により着色組成物層に対してパターンを形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

< 1 4 > < 1 1 > に記載の膜を有する固体撮像素子。

< 1 5 > < 1 1 > に記載の膜を有する画像表示装置。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、フォトリソグラフィ性に優れ、かつ、色ムラが抑制された膜を形成できる着色組成物を提供することができる。また、着色組成物を用いた膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子及び画像表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。

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

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

本明細書において「露光」とは、特に断らない限り、光を用いた露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線を用いた描画も露光に含める。また、露光に用いられる光としては、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等の活性光線または放射線が挙げられる。

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

本明細書において、構造式中の Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、Bu はブチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

本明細書において、重量平均分子量および数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法により測定したポリスチレン換算値である。

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

本明細書において、顔料とは、溶剤に対して溶解しにくい化合物を意味する。

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

【0011】

< 着色組成物 >

本発明の着色組成物は、着色剤と、エチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマーと、光重合開始剤と、樹脂とを含む着色組成物であって、着色剤は、後述する式（1）で表される化合物および式（2）で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含み、着色組成物の全固形分中に重合性モノマーを 0.1 ~ 6.0 質量%含有することを特徴とする。

【0012】

本発明の着色組成物は、着色組成物の全固形分中における重合性モノマーの含有量が 0.1 ~ 6.0 質量%であるので、着色剤として（1）で表される化合物や式（2）で表される化合物を用いているにもかかわらず、優れたフォトリソグラフィ性を維持しつつ、得られる膜に関して、色ムラの発生を効果的に抑制することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明の着色組成物によれば、重合性モノマーの含有量が0.1～6.0質量%であるので、経時で炭素-炭素結合が切れても膜から飛散する重合性モノマー由来の成分が少なく、得られる膜についての経時での膜収縮を抑制することもできる。特に、湿度の高い環境下に膜を長期間曝した場合であっても、膜収縮を効果的に抑制することもできる。このため、本発明の着色組成物を用いて形成した膜と、この膜に隣接する部材との間でのボイドの発生を抑制することもできる。例えば、他色の画素間に本発明の着色組成物を用いて画素を形成したり、本発明の組成物を用いて形成した画素間に他色の画素を形成してカラーフィルタなどの構造体を製造した際において、このような構造体を湿度の高い環境下で長期間曝した場合であっても、隣接する画素間におけるボイドの発生を抑制することもできる。また、本発明の着色組成物を用いて、隔壁で区画された領域に画素を形成してカラーフィルタなどの構造体を製造した際において、このような構造体を湿度の高い環境下で長期間曝した場合であっても、画素と隔壁の間におけるボイドの発生を抑制することもできる。

10

## 【 0 0 1 4 】

本発明の着色組成物は、カラーフィルタ用の着色組成物として好ましく用いることができる。具体的には、カラーフィルタの画素形成用の着色組成物として好ましく用いることができる。また、本発明の着色組成物は、固体撮像素子用の着色組成物として好ましく用いることができ、固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの画素形成用の着色組成物としてより好ましく用いることができる。また、本発明の着色組成物は、表示装置用の着色組成物として好ましく用いることもでき、表示装置に用いられるカラーフィルタの画素形成用の着色組成物としてより好ましく用いることができる。また、本発明の着色組成物は、カラーマイクロレンズの形成用の組成物として用いることもできる。カラーマイクロレンズの製造方法としては、特開2018-010162号公報に記載された方法などが挙げられる。

20

## 【 0 0 1 5 】

以下、本発明の着色組成物について詳細に説明する。

## 【 0 0 1 6 】

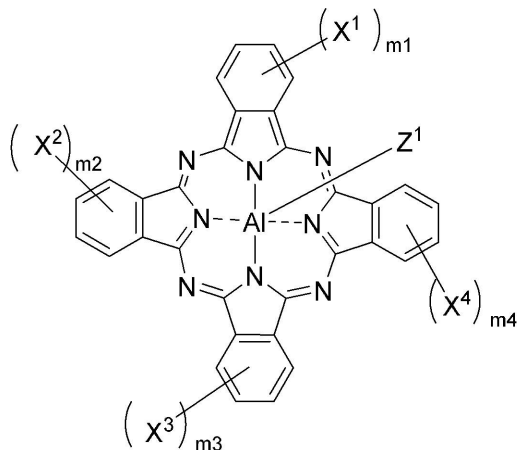
<< 着色剤 >>

本発明の着色組成物は着色剤を含有する。本発明では、着色剤として、式(1)で表される化合物および式(2)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含むものが用いられる。以下、式(1)で表される化合物を化合物(1)ともいう。また、式(2)で表される化合物を化合物(2)ともいう。

30

## 【 0 0 1 7 】

## 【 化 5 】



40

## 【 0 0 1 8 】

式(1)中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $X^1 \sim X^4$ が表す置換基とし

50

ては、後述する置換基 T が挙げられる。X<sup>1</sup> ~ X<sup>4</sup> が表す置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、-OR<sup>t1</sup>、-SR<sup>t1</sup>、-SO<sub>2</sub>NR<sup>t1</sup>R<sup>t2</sup> が好ましく、ハロゲン原子またはアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子が更に好ましい。R<sup>t1</sup> および R<sup>t2</sup> は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基が好ましい。

【0019】

式(1)中、Z<sup>1</sup> はヒドロキシ基、ハロゲン原子、-OP(=O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>、または-O-SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>を表し、R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表し、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は互いに結合して環を形成しても良い。

10

【0020】

Z<sup>1</sup> は、ヒドロキシ基、-OP(=O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> または -O-SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup> が好ましく、-OP(=O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> がより好ましく、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> はそれぞれ独立してアリール基である -OP(=O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> が更に好ましい。Z<sup>1</sup> が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0021】

R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> が表すアルキル基およびアルコキシ基の炭素数は、1 ~ 30 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 8 が更に好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> が表すアリール基およびアリールオキシ基の炭素数は、6 ~ 30 が好ましく、6 ~ 20 がより好ましく、6 ~ 12 が更に好ましい。R<sup>1</sup> ~ R<sup>5</sup> が表すアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては後述する置換基 T が挙げられる。

20

【0022】

R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は互いに結合して環を形成しても良い。すなわち、Z<sup>1</sup> が -OP(=O)R<sup>1</sup>R<sup>2</sup> である場合、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は互いに結合して環を形成しても良い。また、Z<sup>1</sup> が -O-SiR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>R<sup>5</sup> である場合、R<sup>3</sup> と R<sup>4</sup> は互いに結合して環を形成しても良い。これらの基同士が結合して形成される環は、脂肪族環、芳香族環、複素環のいずれであってもよい。

30

【0023】

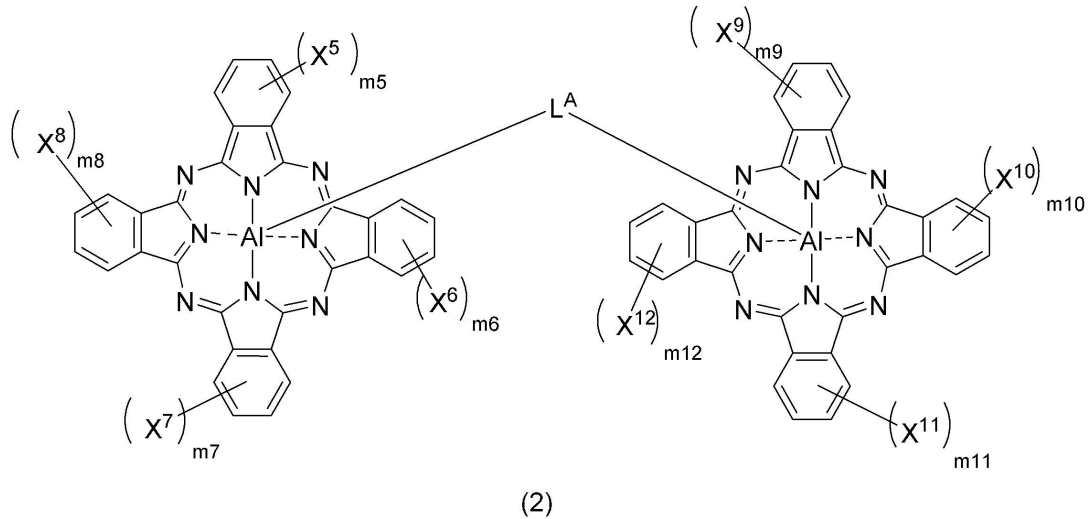
式(1)中、m<sub>1</sub> ~ m<sub>4</sub> は、それぞれ独立して 0 ~ 4 の整数を表し、0 または 1 が好ましく、0 がより好ましい。m<sub>1</sub> ~ m<sub>4</sub> が 2 以上のとき、X<sup>1</sup> ~ X<sup>4</sup> はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0024】

40

50

## 【化6】



## 【0025】

式(2)中、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ独立して、置換基を表す。 $X^5 \sim X^{12}$ が表す置換基としては、後述する置換基Tが挙げられる。 $X^5 \sim X^{12}$ が表す置換基は、ハロゲン原子、ニトロ基、アルキル基、アリール基、複素環基、 $-OR^{t1}$ 、 $-SR^{t1}$ 、 $-SO_2NR^{t1}R^{t2}$ が好ましく、ハロゲン原子またはアルキル基がより好ましく、ハロゲン原子が更に好ましい。 $R^{t1}$ および $R^{t2}$ は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基が好ましい。

## 【0026】

$L^A$ は、 $-O-SiR^6R^7-O-$ 、 $-O-SiR^6R^7-O-SiR^8R^9-O-$ 、または $-O-P(=O)R^{10}-O-$ を表し、 $R^6 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立して、水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、またはアリールオキシ基を表す。

## 【0027】

$L^A$ は、 $-O-SiR^6R^7-O-$ または $-O-P(=O)R^{10}-O-$ が好ましく、 $-O-P(=O)R^{10}-O-$ がより好ましく、 $R^{10}$ がアリール基である $-O-P(=O)R^{10}-O-$ が更に好ましい。

## 【0028】

$R^6 \sim R^{10}$ が表すアルキル基およびアルコキシ基の炭素数は、1~30が好ましく、1~15がより好ましく、1~8が更に好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。 $R^6 \sim R^{10}$ が表すアリール基およびアリールオキシ基の炭素数は、6~30が好ましく、6~20がより好ましく、6~12が更に好ましい。 $R^1 \sim R^5$ が表すアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびアリールオキシ基はさらに置換基を有していてもよい。置換基としては後述する置換基Tが挙げられる。

## 【0029】

式(2)中、 $m5 \sim m12$ は、それぞれ独立して0~4の整数を表し、0または1が好ましく、0がより好ましい。 $m5 \sim m12$ が2以上のとき、 $X^5 \sim X^{12}$ はそれぞれ同一でも異なってもよい。

## 【0030】

## (置換基T)

置換基Tとしては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基、 $-OR^{t1}$ 、 $-COR^{t1}$ 、 $-COOR^{t1}$ 、 $-OCOR^{t1}$ 、 $-NR^{t1}R^{t2}$ 、 $-NHCOR^{t1}$ 、 $-CONR^{t1}R^{t2}$ 、 $-NHCONR^{t1}R^{t2}$ 、 $-NHCOOR^{t1}$ 、 $-SR^{t1}$ 、 $-SO_2R^{t1}$ 、 $-SO_2OR^{t1}$ 、 $-NHSO_2$

10

20

30

40

50

R t<sup>1</sup>または - S O<sub>2</sub> N R t<sup>1</sup> R t<sup>2</sup>が挙げられる。R t<sup>1</sup>およびR t<sup>2</sup>は、それぞれ独立して水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。R t<sup>1</sup>とR t<sup>2</sup>が結合して環を形成してもよい。

【 0 0 3 1 】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、1 ~ 3 0 が好ましく、1 ~ 1 5 がより好ましく、1 ~ 8 が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

アルケニル基の炭素数は、2 ~ 3 0 が好ましく、2 ~ 1 2 がより好ましく、2 ~ 8 が特に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

10

アルキニル基の炭素数は、2 ~ 3 0 が好ましく、2 ~ 2 5 がより好ましい。アルキニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。

アリール基の炭素数は、6 ~ 3 0 が好ましく、6 ~ 2 0 がより好ましく、6 ~ 1 2 が更に好ましい。

複素環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。複素環基は、単環または縮合数が2 ~ 4 の縮合環が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子の数は1 ~ 3 が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。複素環基の環を構成する炭素原子の数は3 ~ 3 0 が好ましく、3 ~ 1 8 がより好ましく、3 ~ 1 2 がより好ましい。

20

アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基および複素環基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した置換基 T で説明した置換基が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

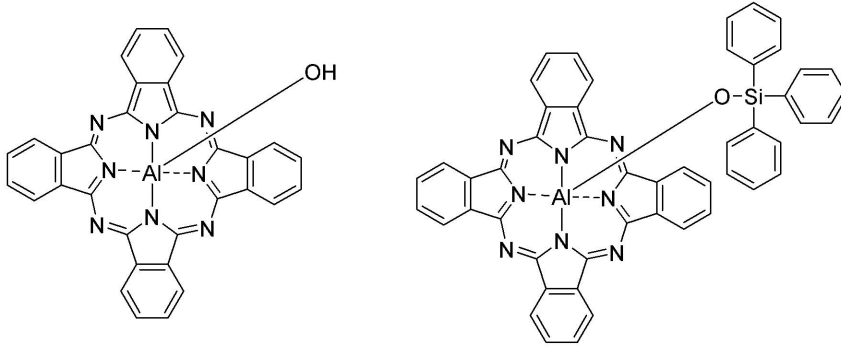
化合物 ( 1 )、化合物 ( 2 ) の具体例としては、下記構造の化合物、特開 2 0 1 5 - 0 6 3 5 9 3 号公報の段落番号 0 0 4 6 ~ 0 0 5 3 に記載の化合物、特開 2 0 1 3 - 1 7 1 0 6 3 号公報の段落番号 0 1 5 1 ~ 0 1 6 9 に記載の化合物、特開 2 0 1 6 - 1 7 0 3 7 0 号公報の段落番号 0 2 5 1 ~ 0 2 5 8 に記載の化合物が挙げられる。なお、以下の構造の化合物のうち P G 6 2 はカラーインデックスピグメントグリーン 6 2 であり、P G 6 3 はカラーインデックスピグメントグリーン 6 3 である。

30

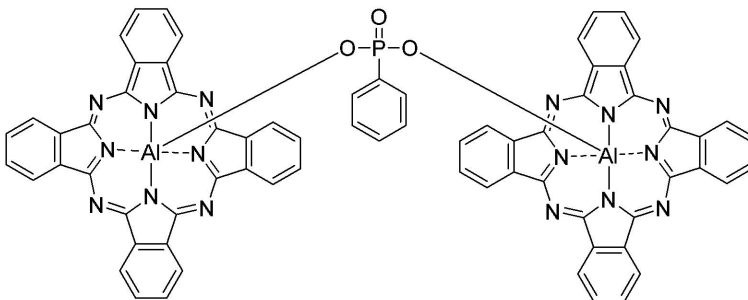
40

50

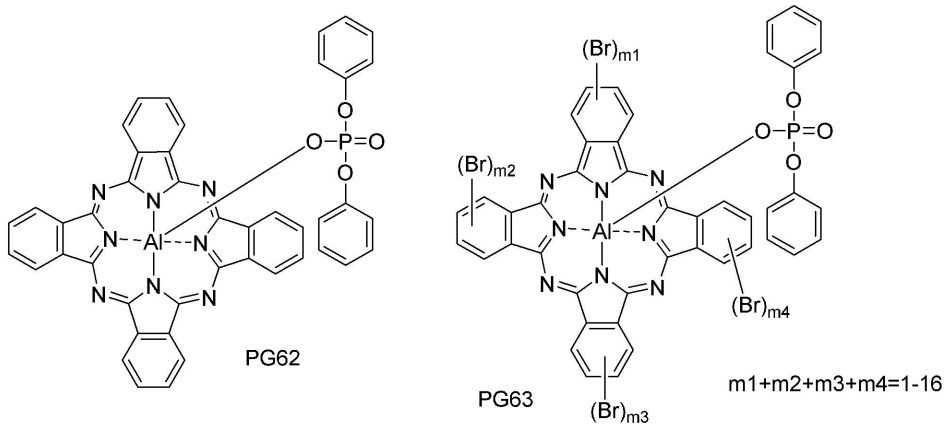
## 【化7】



10



20



30

## 【0033】

着色剤中における、化合物(1)と化合物(2)との合計の含有量は、30質量%以上であることが好ましく、40質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。上限は、100質量%とすることができ、90質量%以下とすることもでき、80質量%以下とすることもできる。

40

## 【0034】

本発明で用いられる着色剤は、上述した化合物(1)および化合物(2)の他に、黄色着色剤を含むことが好ましい。この態様によれば、緑色の画素に適した分光特性を有する膜を形成しやすい。また、着色組成物中における黄色着色剤の含有量は、上述した化合物(1)と化合物(2)との合計100質量部に対して5~60質量部であることが好ましい。上限は、55質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、45質量部以下であることが更に好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることが更に好ましい。

50

## 【0035】

黄色着色剤としては、アゾ化合物、キノフタロン化合物、イソインドリノン化合物、イソインドリン化合物、アントラキノロン化合物等が挙げられる。黄色着色剤は、顔料であってもよく、染料であってもよい。

## 【0036】

黄色顔料としては、カラーインデックス(C.I.)ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214, 231, 232等が挙げられる。

## 【0037】

また、黄色顔料として、特開2017-201003号公報に記載されている顔料、特開2017-197719号公報に記載されている顔料を用いることができる。

## 【0038】

また、黄色着色剤として、特開2013-054339号公報の段落番号0011~0034に記載のキノフタロン化合物、特開2014-026228号公報の段落番号0013~0058に記載のキノフタロン化合物などを用いることもできる。

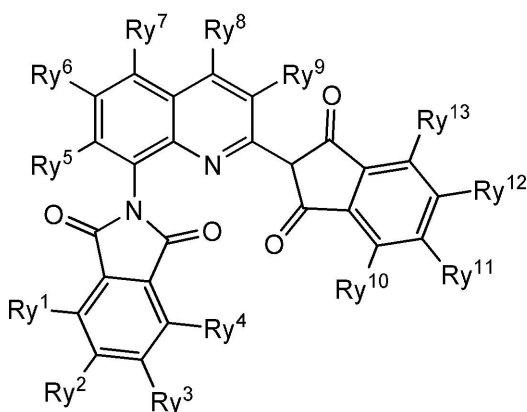
## 【0039】

本発明で用いられる着色剤は、上述した化合物(1)および化合物(2)の他に、カラーインデックスピグメントイエロー138、カラーインデックスピグメントイエロー139、カラーインデックスピグメントイエロー150及びカラーインデックスピグメントイエロー231から選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。また、これらの着色剤を含有する場合、その含有量は、上述した化合物(1)と化合物(2)との合計100質量部に対して5~60質量部であることが好ましい。上限は、55質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、45質量部以下であることが更に好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることが更に好ましい。

## 【0040】

本発明で用いられる着色剤は、上述した化合物(1)および化合物(2)の他に、下記式(3)で表される化合物(以下、化合物(3)ともいう)を含むことも好ましい。化合物(3)は黄色着色剤として好ましく用いることができる。

## 【化8】



(3)

10

20

30

40

50

## 【0041】

式(3)中、 $Ry^1 \sim Ry^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、フタルイミドメチル基、またはスルファモイル基を表し、ハロゲン原子を表すことが好ましい。

## 【0042】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、塩素原子、臭素原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。アルキル基およびアルコキシ基の炭素数は、1~30が好ましく、1~15がより好ましく、1~8が更に好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。アリール基の炭素数は、6~30が好ましく、6~20がより好ましく、6~12が更に好ましい。スルホ基の塩、および、カルボキシル基の塩について、塩を構成する原子または原子団としては、アルカリ金属イオン( $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ など)、アルカリ土類金属イオン( $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ など)、アンモニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピリジニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

10

## 【0043】

式(3)中、 $Ry^1 \sim Ry^4$ のうち隣接した2つの基同士は結合して環を形成していてもよく、 $Ry^{10} \sim Ry^{13}$ のうち隣接した2つの基同士は結合して環を形成していてもよい。なかでも、直鎖 $Ry^1 \sim Ry^4$ 、および、 $Ry^{10} \sim Ry^{13}$ のうち隣接した2つの基の少なくとも一組は結合して環を形成していることが好ましい。形成される環は、脂肪族環、芳香族環、複素環のいずれであってもよく、芳香族環であることが好ましい。芳香族環としては、芳香族炭化水素環および芳香族複素環が挙げられ、芳香族炭化水素環が好ましい。芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環等が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

20

## 【0044】

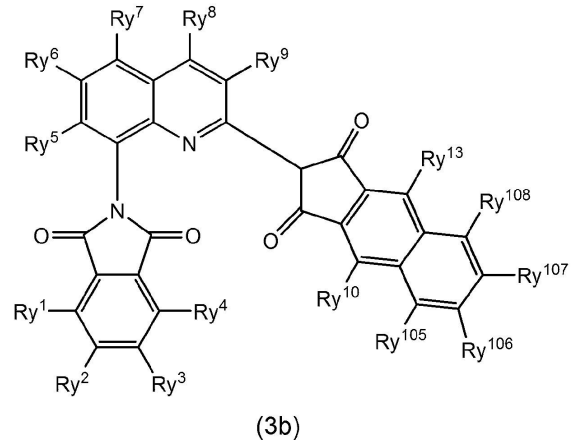
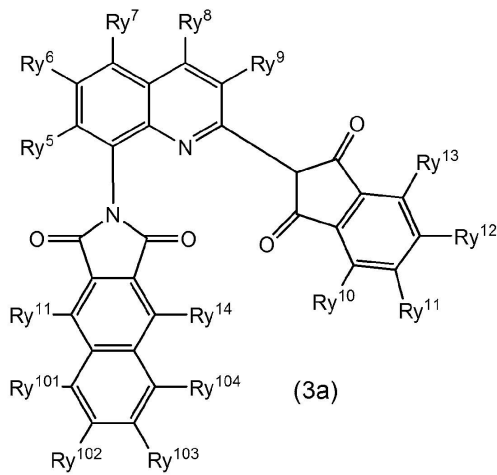
化合物(3)は、下記式(3a)~(3c)のいずれかで表される化合物であることが好ましい。

30

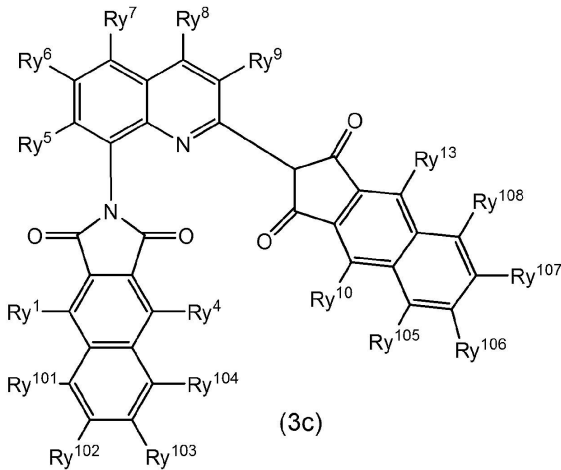
40

50

## 【化 9】



10



20

## 【 0 0 4 5 】

式(3a)～(3c)において、 $Ry^1 \sim Ry^{13}$ 、および、 $Ry^{101} \sim Ry^{108}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、スルホ基、スルホ基の塩、カルボキシル基、カルボキシル基の塩、フタルイミドメチル基、またはスルファモイル基を表し、ハロゲン原子を表すことが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

化合物(3)の具体例としては、後述の実施例に記載の化合物および、国際公開第2012/128233号の段落番号0073に記載の化合物が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

本発明で用いられる着色剤が化合物(3)を更に含む場合、その含有量は、上述した化合物(1)と化合物(2)との合計100質量部に対して5～60質量部であることが好ましい。上限は、55質量部以下であることが好ましく、50質量部以下であることがより好ましく、45質量部以下であることが更に好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることが更に好ましい。

40

## 【 0 0 4 8 】

本発明で用いられる着色剤は、上述した化合物以外の着色剤(以下、他の着色剤ともいう)を更に含有することができる。他の着色剤としては、例えば、以下が挙げられる。

## 【 0 0 4 9 】

C.I.ピグメントオレンジ2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38

50

、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73等(以上、オレンジ色顔料)、

C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、270、272、279、294等(以上、赤色顔料)、

10

C.I.ピグメントグリーン7、10、36、37、58、59等(以上、緑色顔料)、

C.I.ピグメントバイオレット1、19、23、27、32、37、42、60、61等(以上、紫色顔料)、  
C.I.ピグメントブルー1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、29、60、64、66、79、80、87、88等(以上、青色顔料)。

#### 【0050】

また、緑色顔料として、1分子中のハロゲン原子数が平均10~14個であり、臭素原子数が平均8~12個であり、塩素原子数が平均2~5個であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/118720号に記載の化合物が挙げられる。また、緑色顔料としてCN106909027Aに記載の化合物、リン酸エステルを配位子として有するフタロシアニン化合物などを用いることもできる。

20

#### 【0051】

赤色顔料として、特開2017-201384号公報に記載の構造中に少なくとも1つ臭素原子が置換したジケトピロロピロール系顔料、特許第6248838号の段落番号0016~0022に記載のジケトピロロピロール系顔料などを用いることもできる。また、赤色顔料として、芳香族環に対して、酸素原子、硫黄原子または窒素原子が結合した基が導入された芳香族環基がジケトピロロピロール骨格に結合した構造を有する化合物を用いることもできる。

30

#### 【0052】

また、他の着色剤として、染料を用いることもできる。染料としては特に制限はなく、公知の染料が使用できる。例えば、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリアリールメタン系、アントラキノン系、アントラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサンテン系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系、ピロメテン系等の染料が挙げられる。また、特開2012-158649号公報に記載のチアゾール化合物、特開2011-184493号公報に記載のアゾ化合物、特開2011-145540号公報に記載のアゾ化合物も好ましく用いることができる。また、特開2018-012863号公報に記載の分子内イミド型のキサンテン染料などを用いることもできる。

40

#### 【0053】

また、他の着色剤として色素多量体を用いることもできる。色素多量体は、溶剤に溶解して用いられる染料であることが好ましいが、色素多量体は、粒子を形成していてもよく、色素多量体が粒子である場合は通常溶剤に分散した状態で用いられる。粒子状態の色素多量体は、例えば乳化重合によって得ることができ、特開2015-214682号公報に記載されている化合物および製造方法が具体例として挙げられる。色素多量体は、1分子中に、色素構造を2以上有するものであり、色素構造を3以上有することが好ましい。上限は、特に限定はないが、100以下とすることもできる。1分子中に有する複数の色

50

素構造は、同一の色素構造であってもよく、異なる色素構造であってもよい。色素多量体の重量平均分子量 (Mw) は、2000 ~ 50000 が好ましい。下限は、3000 以上がより好ましく、6000 以上がさらに好ましい。上限は、30000 以下がより好ましく、20000 以下がさらに好ましい。色素多量体は、特開2011-213925号公報、特開2013-041097号公報、特開2015-028144号公報、特開2015-030742号公報、国際公開第2016/031442号等に記載されている化合物を用いることもできる。

【0054】

着色剤の含有量は、着色組成物の全固形分中35質量%以上であることが好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましく、50質量%以上が特に好ましい。上限は、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。

10

【0055】

本発明の着色組成物において、化合物(1)と化合物(2)との合計の含有量は、着色組成物の全固形分中25質量%以上であることが好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が特に好ましい。上限は、65質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。

【0056】

<<顔料誘導体>>

本発明の着色組成物は顔料誘導体を含有することができる。顔料誘導体としては、発色団の一部を、酸基、塩基性基またはフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。顔料誘導体を構成する発色団としては、キノリン骨格、ベンゾイミダゾロン骨格、ジケトピロロピロール骨格、アゾ骨格、フタロシアニン骨格、アンスラキノ骨格、キナクリドン骨格、ジオキサジン骨格、ペリノン骨格、ペリレン骨格、チオインジゴ骨格、イソインドリン骨格、イソインドリノン骨格、キノフタロン骨格、スレン骨格、金属錯体系骨格等が挙げられ、キノリン骨格、ベンゾイミダゾロン骨格、ジケトピロロピロール骨格、アゾ骨格、キノフタロン骨格、イソインドリン骨格およびフタロシアニン骨格が好ましく、アゾ骨格およびベンゾイミダゾロン骨格がより好ましい。顔料誘導体が有する酸基としては、スルホ基、カルボキシル基が好ましく、スルホ基がより好ましい。顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましく、三級アミノ基がより好ましい。

20

【0057】

本発明において、顔料誘導体として可視透明性に優れた顔料誘導体(以下、透明顔料誘導体ともいう)を含有することもできる。透明顔料誘導体の400~700nmの波長領域におけるモル吸光係数の最大値(max)は3000 L・mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>以下であることが好ましく、1000 L・mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>以下であることがより好ましく、100 L・mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>以下であることがさらに好ましい。maxの下限は、例えば1 L・mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>以上であり、10 L・mol<sup>-1</sup>・cm<sup>-1</sup>以上でもよい。

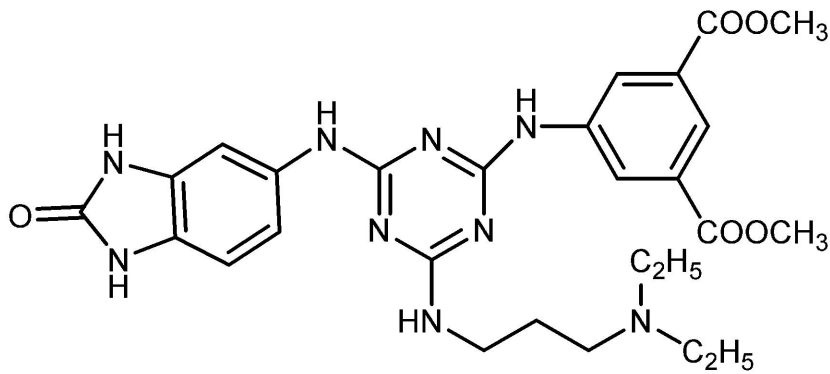
30

【0058】

顔料誘導体の具体例としては、特開2011-252065号公報の段落番号0162~0183に記載された化合物や、特開2003-081972号公報に記載された化合物が挙げられる。また、透明顔料誘導体の具体例としては、下記構造の化合物などが挙げられる。

40

## 【化 1 0】



10

## 【0059】

顔料誘導体の含有量は、化合物(1)と化合物(2)との合計100質量部に対して1~30質量部が好ましく、3~20質量部が更に好ましい。また、顔料誘導体と着色剤との合計の含有量は、着色組成物の全固形分中35質量%以上であることが好ましく、40質量%以上がより好ましく、45質量%以上が更に好ましく、50質量%以上が特に好ましい。上限は、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。顔料誘導体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

## 【0060】

<<樹脂>>

本発明の着色組成物は樹脂を含む。樹脂は、例えば、顔料などの粒子を組成物中で分散させる用途や、バインダーの用途で配合される。なお、主に粒子等を組成物中で分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、樹脂のこのような用途は一例であって、このような用途以外を目的として樹脂を使用することもできる。

## 【0061】

樹脂としては、例えば、(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリルアミド樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、シロキサン樹脂などが挙げられる。

30

## 【0062】

樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2000~2000000が好ましい。上限は、1000000以下が好ましく、500000以下がより好ましい。下限は、3000以上が好ましく、4000以上がより好ましく、5000以上が更に好ましい。

## 【0063】

本発明の着色組成物は、樹脂として酸基を有する樹脂を用いることができる。酸基としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられる。酸基を有する樹脂はアルカリ可溶性樹脂や、分散剤として用いることもできる。酸基を有する樹脂の酸価は、30~500mg KOH/gが好ましい。下限は、50mg KOH/g以上がより好ましく、70mg KOH/g以上が更に好ましい。上限は、400mg KOH/g以下がより好ましく、200mg KOH/g以下がさらに好ましく、150mg KOH/g以下が特に好ましく、120mg KOH/g以下が最も好ましい。

40

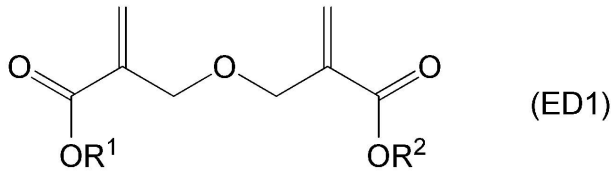
## 【0064】

本発明の着色組成物は、樹脂として下記式(ED1)で示される化合物および/または下記式(ED2)で表される化合物(以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。)由来の繰り返し単位を含む樹脂を用いることができる。

## 【0065】

50

## 【化 1 1】

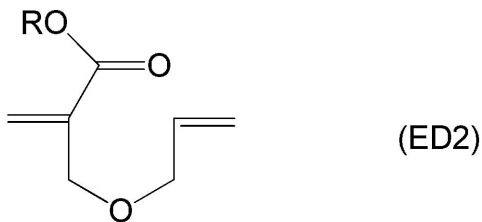


## 【0066】

式(ED1)中、 $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基を表す。

10

## 【化 1 2】



20

式(ED2)中、Rは、水素原子または炭素数1~30の有機基を表す。式(ED2)の具体例としては、特開2010-168539号公報の記載を参酌できる。

## 【0067】

エーテルダイマーの具体例については、特開2013-029760号公報の段落番号0317を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

## 【0068】

本発明の着色組成物は、樹脂としてマレイミド構造を有する樹脂を用いることもできる。なお、本明細書において、マレイミド構造とは、マレイミド化合物に由来する構造のことである。マレイミド化合物としては、マレイミドおよび、N-置換マレイミドが挙げられる。N-置換マレイミドとしては、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、n-ブチルマレイミド、ラウリルマレイミド等が挙げられる。

30

## 【0069】

マレイミド構造を有する樹脂は、マレイミド構造を有する繰り返し単位を含む樹脂であることが好ましい。マレイミド構造は繰り返し単位の主鎖に含まれていてもよく、繰り返し単位の側鎖に含まれていてもよい。色ムラの抑制された膜を形成しやすいという理由から、マレイミド構造は繰り返し単位の主鎖に含まれていることが好ましい。

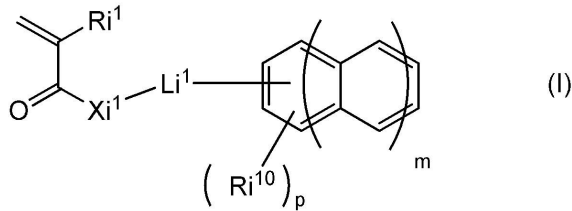
## 【0070】

本発明の着色組成物は、樹脂として式(I)で表される化合物由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位i1-1ともいう)を含む樹脂i(以下、樹脂iともいう)を含有することも好ましい。本発明の着色組成物が樹脂iを含むことで、色ムラの抑制された膜が得られやすい。樹脂iの全繰り返し単位中における繰り返し単位i1-1の含有量は5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることが更に好ましい。

40

50

## 【化 1 3】



## 【0071】

式中、 $Xi^1$ は、OまたはNHを表し、Oであることが好ましい。

10

$Ri^1$ は水素原子またはメチル基を表す。

$Li^1$ は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、炭化水素基、複素環基、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ およびこれらの2以上を組み合わせる基が挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、アリール基などが挙げられる。複素環基は、非芳香族の複素環基であってもよく、芳香族複素環基であってもよい。複素環基は、5員環または6員環が好ましい。複素環基を構成するヘテロ原子の種類は窒素原子、酸素原子、硫黄原子などが挙げられる。複素環基を構成するヘテロ原子の数は1~3が好ましい。複素環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。炭化水素基および複素環基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

20

$Ri^{10}$ は置換基を表す。 $Ri^{10}$ が表す置換基としては、以下に示す置換基 $Ti$ が挙げられ、炭化水素基であることが好ましく、アリール基を置換基として有していてもよいアルキル基であることがより好ましい。

$m$ は0~2の整数を表し、0または1が好ましく、0がより好ましい。

$p$ は0以上の整数を表し、0~4が好ましく、0~3がより好ましく、0~2が更に好ましく、0または1がより一層好ましく、1が特に好ましい。

## 【0072】

(置換基 $Ti$ )

置換基 $Ti$ としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、炭化水素基、複素環基、 $-ORti^1$ 、 $-CORti^1$ 、 $-COORti^1$ 、 $-OCORti^1$ 、 $-NRti^1Rti^2$ 、 $-NHCORti^1$ 、 $-CONRti^1Rti^2$ 、 $-NHCONRti^1Rti^2$ 、 $-NHCORti^1$ 、 $-SRti^1$ 、 $-SO_2Rti^1$ 、 $-SO_2ORti^1$ 、 $-NHSO_2Rti^1$ または $-SO_2NRti^1Rti^2$ が挙げられる。 $Rti^1$ および $Rti^2$ は、それぞれ独立して水素原子、炭化水素基または複素環基を表す。 $Rti^1$ と $Rti^2$ が結合して環を形成してもよい。

30

## 【0073】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基が挙げられる。アルキル基の炭素数は、1~30が好ましく、1~15がより好ましく、1~8が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましく、分岐がより好ましい。

40

アルケニル基の炭素数は、2~30が好ましく、2~12がより好ましく、2~8が特に好ましい。アルケニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

アルキニル基の炭素数は、2~30が好ましく、2~25がより好ましい。アルキニル基は直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖または分岐が好ましい。

アリール基の炭素数は、6~30が好ましく、6~20がより好ましく、6~12が更に好ましい。

複素環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。複素環基は、単環または縮合数が2~4の縮合環が好ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子の数は1~3が好

50

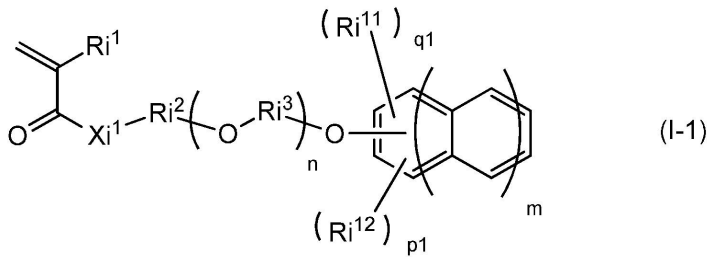
ましい。複素環基の環を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子が好ましい。複素環基の環を構成する炭素原子の数は3～30が好ましく、3～18がより好ましく、3～12がより好ましい。

炭化水素基および複素環基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、上述した置換基T<sub>i</sub>で説明した置換基が挙げられる。

【0074】

式(I)で表される化合物は、下記式(I-1)で表される化合物であることが好ましい。

【化14】



10

【0075】

X<sub>i</sub><sup>1</sup>は、OまたはNHを表し、Oであることが好ましい。

20

R<sub>i</sub><sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を表す。

R<sub>i</sub><sup>2</sup>、R<sub>i</sub><sup>3</sup>およびR<sub>i</sub><sup>11</sup>はそれぞれ独立して炭化水素基を表す。

R<sub>i</sub><sup>2</sup>およびR<sub>i</sub><sup>3</sup>が表す炭化水素基は、アルキレン基またはアリーレン基であることが好ましく、アルキレン基であることがより好ましい。アルキレン基の炭素数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることが更に好ましく、2または3であることが特に好ましい。R<sub>i</sub><sup>11</sup>が表す炭化水素基は、アリール基を置換基として有していてもよいアルキル基であることが好ましく、アリール基を置換基として有するアルキル基であることがより好ましい。アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、1～5が更に好ましい。なお、アルキル基が置換基としてアリール基を有する場合におけるアルキル基の炭素数は、アルキル部位の炭素数のことを意味する。

30

R<sub>i</sub><sup>12</sup>は置換基を表す。R<sub>i</sub><sup>12</sup>が表す置換基としては、上述した置換基T<sub>i</sub>が挙げられる。

nは0～15の整数を表し、0～5の整数であることが好ましく0～4の整数であることがより好ましく、0～3の整数であることが更に好ましい。

mは0～2の整数を表し、0または1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

p<sub>1</sub>は0以上の整数を表し、0～4が好ましく、0～3がより好ましく、0～2が更に好ましく、0～1がより一層好ましく、0が特に好ましい。

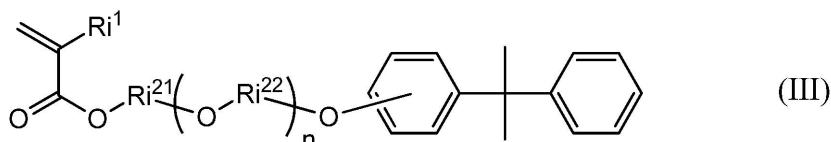
q<sub>1</sub>は1以上の整数を表し、1～4が好ましく、1～3がより好ましく、1～2が更に好ましく、1が特に好ましい。

40

【0076】

式(I)で表される化合物は、下記式(III)で表される化合物であることが好ましい。

【化15】



50

式中、 $R_i^{11}$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R_i^{21}$ および $R_i^{22}$ はそれぞれ独立してアルキレン基を表し、 $n$ は0～15の整数を表す。 $R_i^{21}$ および $R_i^{22}$ が表すアルキレン基の炭素数は1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～3であることが更に好ましく、2または3であることが特に好ましい。 $n$ は0～15の整数を表し、0～5の整数であることが好ましく、0～4の整数であることがより好ましく、0～3の整数であることが更に好ましい。

【0077】

式(I)で表される化合物としては、パラキシルフェノールのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド変性(メタ)アクリレートなどが挙げられる。市販品としては、アロニックスM-110(東亜合成(株)製)などが挙げられる。

10

【0078】

樹脂*i*は、更に、アルキル(メタ)アクリレート由来の繰り返し単位(以下、繰り返し単位*i*1-2ともいう)を含むことが好ましい。樹脂*i*が更に繰り返し単位*i*1-2を有する場合においては、溶剤溶解性を向上させる効果が得られる。アルキル(メタ)アクリレートのアルキル部位の炭素数は、3～10であることが好ましく、3～8であることがより好ましく、3～6であることが更に好ましい。アルキル(メタ)アクリレートの好ましい具体例としては、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどがあげられ、より優れた溶剤溶解性が得られやすいという理由から*n*-ブチル(メタ)アクリレートであることが好ましい。樹脂*i*の全繰り返し単位中における繰り返し単位*i*1-2の含有量は5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることが更に好ましい。

20

【0079】

樹脂*i*は、更に、酸基を有する繰り返し単位を含むことも好ましい。この態様によれば、現像性を向上させる効果が得られる。樹脂*i*の全繰り返し単位中における酸基を有する繰り返し単位の含有量は5モル%以上であることが好ましく10モル%以上であることがより好ましく15モル%以上であることが更に好ましい。上限は60モル%以下であることが好ましく、50モル%以下であることがより好ましい。

【0080】

樹脂*i*は、更に、エチレン性不飽和結合基を有する繰り返し単位を含むことも好ましい。エチレン性不飽和結合基を有する繰り返し単位としては、後述する式(A-1-1)で表される繰り返し単位などが挙げられる。樹脂*i*の全繰り返し単位中におけるエチレン性不飽和結合基を有する繰り返し単位の含有量は5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることが更に好ましい。上限は50モル%以下であることが好ましく、40モル%以下であることがより好ましい。

30

【0081】

本発明の着色組成物は、分散剤としての樹脂を含有することができる。分散剤としては、酸性分散剤(酸性樹脂)、塩基性分散剤(塩基性樹脂)が挙げられる。ここで、酸性分散剤(酸性樹脂)とは、酸基の量が塩基性基の量よりも多い樹脂を表す。酸性分散剤(酸性樹脂)としては、酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、酸基の量が70モル%以上を占める樹脂が好ましく、実質的に酸基のみからなる樹脂がより好ましい。酸性分散剤(酸性樹脂)が有する酸基は、カルボキシル基が好ましい。酸性分散剤(酸性樹脂)の酸価は、10～105mg KOH/gが好ましい。また、塩基性分散剤(塩基性樹脂)とは、塩基性基の量が酸基の量よりも多い樹脂を表す。塩基性分散剤(塩基性樹脂)としては、酸基の量と塩基性基の量の合計量を100モル%としたときに、塩基性基の量が50モル%を超える樹脂が好ましい。塩基性分散剤が有する塩基性基は、アミノ基が好ましい。

40

【0082】

分散剤として用いる樹脂は、酸基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。分散剤として用いる樹脂が酸基を有する繰り返し単位を含むことにより、フォトリソグラフィ法によりパターン形成する際、現像残渣の発生をより抑制できる。

50

## 【 0 0 8 3 】

分散剤として用いる樹脂は、グラフト樹脂であることも好ましい。グラフト樹脂の詳細は、特開 2 0 1 2 - 2 5 5 1 2 8 号公報の段落番号 0 0 2 5 ~ 0 0 9 4 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

## 【 0 0 8 4 】

分散剤として用いる樹脂は、主鎖及び側鎖の少なくとも一方に窒素原子を含むポリイミン系分散剤であることも好ましい。ポリイミン系分散剤としては、 $pK_a$  1 4 以下の官能基を有する部分構造を有する主鎖と、原子数 4 0 ~ 1 0 0 0 0 の側鎖とを有し、かつ主鎖及び側鎖の少なくとも一方に塩基性窒素原子を有する樹脂が好ましい。塩基性窒素原子は、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はない。ポリイミン系分散剤については、特開 2 0 1 2 - 2 5 5 1 2 8 号公報の段落番号 0 1 0 2 ~ 0 1 6 6 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

10

## 【 0 0 8 5 】

分散剤として用いる樹脂は、コア部に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂であることも好ましい。このような樹脂としては、例えばデンドリマー（星型ポリマーを含む）が挙げられる。また、デンドリマーの具体例としては、特開 2 0 1 3 - 0 4 3 9 6 2 号公報の段落番号 0 1 9 6 ~ 0 2 0 9 に記載された高分子化合物 C - 1 ~ C - 3 1 などが挙げられる。

## 【 0 0 8 6 】

分散剤として用いる樹脂は、エチレン性不飽和結合基を側鎖に有する繰り返し単位を含む樹脂であることも好ましい。エチレン性不飽和結合基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全繰り返し単位中 1 0 モル%以上であることが好ましく、1 0 ~ 8 0 モル%であることがより好ましく、2 0 ~ 7 0 モル%であることが更に好ましい。

20

## 【 0 0 8 7 】

分散剤は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、ビックケミー社製の Disperbyk シリーズ（例えば、Disperbyk - 1 1 1、2 0 0 1 など）、日本ルーブリゾール（株）製のソルスパスシリーズ（例えば、ソルスパス 2 0 0 0 0、7 6 5 0 0 など）、味の素ファインテクノ（株）製のアジスパーシリーズ等が挙げられる。また、特開 2 0 1 2 - 1 3 7 5 6 4 号公報の段落番号 0 1 2 9 に記載された製品、特開 2 0 1 7 - 1 9 4 6 6 2 号公報の段落番号 0 2 3 5 に記載された製品を分散剤として用いることもできる。

30

## 【 0 0 8 8 】

本発明で用いられる樹脂は、エチレン性不飽和結合基を有する樹脂（以下、重合性樹脂ともいう）を含むことが好ましい。この態様によれば、経時での膜収縮をより効果的に抑制できる。

## 【 0 0 8 9 】

重合性樹脂のエチレン性不飽和結合基価（以下、 $C=C$  価ともいう）は、0 . 0 5 ~ 5 . 0 mmol / g であることが好ましい。上限は、4 . 0 mmol / g 以下であることがより好ましく、3 . 0 mmol / g 以下であることが更に好ましく、2 . 0 mmol / g 以下であることがより一層好ましく、1 . 0 mmol / g 以下であることが特に好ましい。下限は、0 . 1 mmol / g 以上であることが好ましく、0 . 2 mmol / g 以上であることがより好ましい。重合性樹脂の  $C=C$  価は、重合性樹脂の固形分 1 g あたりの  $C=C$  基のモル量を表した数値である。重合性樹脂の  $C=C$  価は、アルカリ処理によって重合性樹脂から  $C=C$  基部位の低分子成分（a）を取り出し、その含有量を高速液体クロマトグラフィー（HPLC）により測定し、下記式から算出することができる。また、重合性樹脂から  $C=C$  基部位をアルカリ処理で抽出することができない場合においては、NMR 法（核磁気共鳴）にて測定した値を用いる。

40

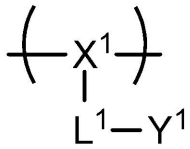
重合性樹脂の  $C=C$  価 [ mmol / g ] = ( 低分子成分 ( a ) の含有量 [ ppm ] / 低分子成分 ( a ) の分子量 [ g / mol ] ) / ( 重合性樹脂の秤量値 [ g ] × ( 重合性樹脂の固形分濃度 [ 質量% ] / 1 0 0 ) × 1 0 )

50

## 【 0 0 9 0 】

重合性樹脂は、エチレン性不飽和結合基を側鎖に有する繰り返し単位を含むことが好ましく、下記式 (A - 1 - 1) で表される繰り返し単位を含むことがより好ましい。また、重合性樹脂において、エチレン性不飽和結合基を有する繰り返し単位は、重合性樹脂の全繰り返し単位中 10 モル% 以上含有することが好ましく、10 ~ 80 モル% 含有することがより好ましく、20 ~ 70 モル% 含有することが更に好ましい。

## 【 化 1 6 】



10

## (A-1-1)

## 【 0 0 9 1 】

式 (A - 1 - 1) において、 $\text{X}^1$  は繰り返し単位の主鎖を表し、 $\text{L}^1$  は単結合または 2 価の連結基を表し、 $\text{Y}^1$  はエチレン性不飽和結合基を表す。

## 【 0 0 9 2 】

20

式 (A - 1 - 1) において、 $\text{X}^1$  が表す繰り返し単位の主鎖としては、特に限定はない。公知の重合可能なモノマーから形成される連結基であれば特に制限ない。例えば、ポリ(メタ)アクリル系連結基、ポリアルキレンイミン系連結基、ポリエステル系連結基、ポリウレタン系連結基、ポリウレア系連結基、ポリアミド系連結基、ポリエーテル系連結基、ポリスチレン系連結基などが挙げられ、原料素材の入手性や製造適性の観点からポリ(メタ)アクリル系連結基、ポリアルキレンイミン系連結基が好ましく、ポリ(メタ)アクリル系連結基がより好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

式 (A - 1 - 1) において、 $\text{L}^1$  が表す 2 価の連結基としては、アルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基)、アルキレンオキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレンオキシ基)、オキシアルキレンカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のオキシアルキレンカルボニル基)、アリーレン基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基)、-NH-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-、-COO-、-OCO-、-S- およびこれらの 2 以上を組み合わせる基が挙げられる。アルキレン基、アルキレンオキシ基におけるアルキレン基、オキシアルキレンカルボニル基におけるアルキレン基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。また、アルキレン基、アルキレンオキシ基におけるアルキレン基、オキシアルキレンカルボニル基におけるアルキレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基などが挙げられ、製造適性の観点からヒドロキシ基が好ましい。

30

40

## 【 0 0 9 4 】

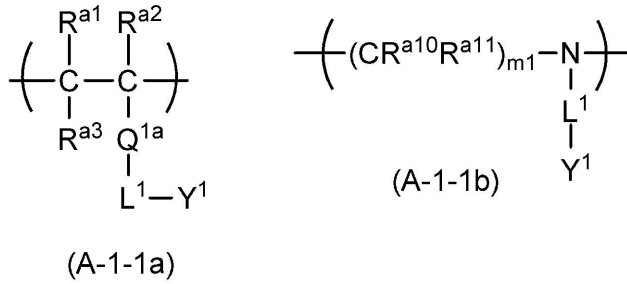
式 (A - 1 - 1) において、 $\text{Y}^1$  が表すエチレン性不飽和結合基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、(メタ)アクリロイル基およびスチレン基が挙げられ、(メタ)アクリロイル基、スチレン基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。

## 【 0 0 9 5 】

式 (A - 1 - 1) で表される繰り返し単位的具体例としては、下記式 (A - 1 - 1 a) で表される繰り返し単位、下記式 (A - 1 - 1 b) で表される繰り返し単位などが挙げられる。

50

【化 1 7】



10

【0096】

式(A-1-1a)において、R<sup>a1</sup>~R<sup>a3</sup>は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、Q<sup>1a</sup>は、-CO-、-COO-、-OCO-、-CONH-またはフェニレン基を表し、L<sup>1</sup>は、単結合または2価の連結基を表し、Y<sup>1</sup>はエチレン性不飽和結合基を表す。R<sup>a1</sup>~R<sup>a3</sup>が表すアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~3がより好ましく、1が更に好ましい。Q<sup>1a</sup>は、-COO-または-CONH-であることが好ましく、-COO-であることがより好ましい。

【0097】

式(A-1-1b)において、R<sup>a10</sup>およびR<sup>a11</sup>は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、m1は1~5の整数を表し、L<sup>1</sup>は、単結合または2価の連結基を表し、Y<sup>1</sup>はエチレン性不飽和結合基を表す。R<sup>a10</sup>およびR<sup>a11</sup>が表すアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~3がより好ましい。

20

【0098】

重合性樹脂は、更にグラフト鎖を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。重合性樹脂がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含むことにより、グラフト鎖による立体障害によって上述した化合物(1)や化合物(2)の凝集などをより効果的に抑制できる。また、硬化膜の形成時においては、重合性樹脂が化合物(1)や化合物(2)の近傍で重合して膜中に化合物(1)や化合物(2)をしっかりと保持させることもでき、加熱によるこれらの化合物の熱拡散をより効果的に抑制して、耐熱性に優れた硬化膜を形成することもできる。重合性樹脂は、グラフト鎖を有する繰り返し単位を、重合性樹脂の全繰り返し単位中1.0~60モル%含有することが好ましく、1.5~50モル%含有することがより好ましい。グラフト鎖を有する繰り返し単位を含む重合性樹脂は分散剤として好ましく用いられる。

30

【0099】

本発明において、グラフト鎖とは、繰り返し単位の主鎖から枝分かれして伸びるポリマー鎖のことを意味する。グラフト鎖の長さについては特に制限されないが、グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり、化合物(1)や化合物(2)などの分散性を高めることができる。グラフト鎖としては、水素原子を除いた原子数が40~10000であることが好ましく、水素原子を除いた原子数が50~2000であることがより好ましく、水素原子を除いた原子数が60~500であることが更に好ましい。

40

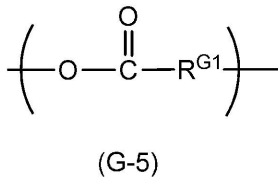
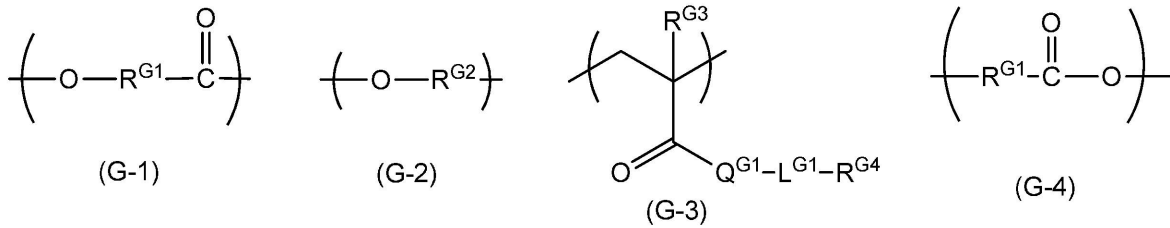
【0100】

グラフト鎖は、ポリエステル繰り返し単位、ポリエーテル繰り返し単位、ポリ(メタ)アクリル繰り返し単位、ポリウレタン繰り返し単位、ポリウレア繰り返し単位およびポリアミド繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことが好ましく、ポリエステル繰り返し単位、ポリエーテル繰り返し単位およびポリ(メタ)アクリル繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の構造の繰り返し単位を含むことがより好ましく、ポリエステル繰り返し単位を含むことが更に好ましい。ポリエステル繰り返し単位としては、下記の式(G-1)、式(G-4)または式(G-5)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。また、ポリエーテル繰り返し単位としては、下記の式(G-2)で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。また、ポリ(メタ)アクリル繰り返し単位

50

としては、下記の式 ( G - 3 ) で表される構造の繰り返し単位が挙げられる。

【化 1 8】



10

上記式において、 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ は、それぞれアルキレン基を表す。 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ で表されるアルキレン基としては特に制限されないが、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素数 2 ~ 16 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、炭素数 3 ~ 12 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が更に好ましい。

20

上記式において、 $\text{R}^{\text{G}3}$ は、水素原子またはメチル基を表す。

上記式において、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{L}^{\text{G}1}$ は、単結合または 2 価の連結基を表す。2 価の連結基としては、アルキレン基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基)、アルキレンオキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のアルキレンオキシ基)、オキシアルキレンカルボニル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 12 のオキシアルキレンカルボニル基)、アリーレン基 (好ましくは炭素数 6 ~ 20 のアリーレン基)、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}-$ およびこれらの 2 以上を組み合わせる基が挙げられる。

$\text{R}^{\text{G}4}$ は、水素原子または置換基を表す。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基等が挙げられる。

30

【0101】

グラフト鎖の末端構造としては、特に限定されない。水素原子であってもよく、置換基であってもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基等が挙げられる。なかでも、顔料などの分散性向上の観点から、立体反発効果を有する基が好ましく、炭素数 5 ~ 24 のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。

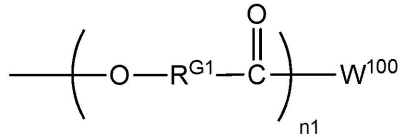
40

【0102】

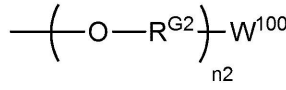
本発明において、グラフト鎖としては、下記式 ( G - 1 a )、式 ( G - 2 a )、式 ( G - 3 a )、式 ( G - 4 a ) または式 ( G - 5 a ) で表される構造であることが好ましい。

50

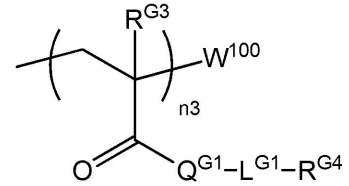
## 【化 19】



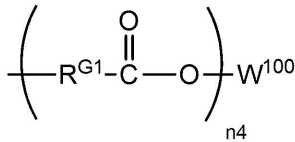
(G-1a)



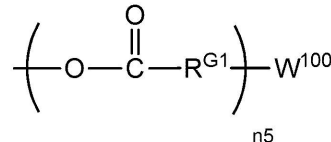
(G-2a)



(G-3a)



(G-4a)



(G-5a)

10

## 【0103】

上記式において、 $\text{R}^{\text{G}1}$ および $\text{R}^{\text{G}2}$ は、それぞれアルキレン基を表し、 $\text{R}^{\text{G}3}$ は、水素原子またはメチル基を表し、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表し、 $\text{L}^{\text{G}1}$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $\text{R}^{\text{G}4}$ は、水素原子または置換基を表し、 $\text{W}^{100}$ は水素原子または置換基を表す。 $n1 \sim n5$ は、それぞれ独立して2以上の整数を表す。 $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}4}$ 、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ 、 $\text{L}^{\text{G}1}$ については、式(G-1)~(G-5)で説明した $\text{R}^{\text{G}1} \sim \text{R}^{\text{G}4}$ 、 $\text{Q}^{\text{G}1}$ 、 $\text{L}^{\text{G}1}$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

20

## 【0104】

式(G-1a)~(G-5a)において、 $\text{W}^{100}$ は置換基であることが好ましい。置換基としては、アルキル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヘテロアリアルオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリアルチオエーテル基、ヘテロアリアルチオエーテル基等が挙げられる。なかでも、顔料などの分散性向上の観点から、立体反発効果を有する基が好ましく、炭素数5~24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましい。アルキル基およびアルコキシ基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。

30

## 【0105】

式(G-1a)~(G-5a)において、 $n1 \sim n5$ は、それぞれ2~100の整数が好ましく、2~80の整数がより好ましく、8~60の整数が更に好ましい。

## 【0106】

式(G-1a)において、 $n1$ が2以上の場合における各繰り返し単位中の $\text{R}^{\text{G}1}$ 同士は、同一であってもよく、異なってもよい。また、 $\text{R}^{\text{G}1}$ が異なる繰り返し単位を2種以上含む場合においては、各繰り返し単位の配列は特に限定は無く、ランダム、交互、及び、ブロックのいずれであってもよい。式(G-2a)~式(G-5a)においても同様である。

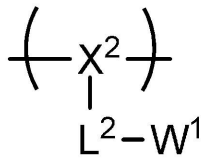
40

## 【0107】

グラフト鎖を有する繰り返し単位としては、下記式(A-1-2)で表される繰り返し単位が挙げられる。

50

【化 2 0】



(A-1-2)

10

【0108】

式(A-1-2)において、 $\text{X}^2$ は繰り返し単位の主鎖を表し、 $\text{L}^2$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^1$ はグラフト鎖を表す。

【0109】

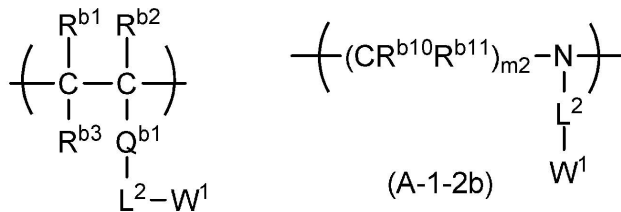
式(A-1-2)における $\text{X}^2$ が表す繰り返し単位の主鎖としては、式(A-1-1)の $\text{X}^1$ で説明した構造が挙げられ、好ましい範囲も同様である。式(A-1-2)における $\text{L}^2$ が表す2価の連結基としては、アルキレン基(好ましくは炭素数1~12のアルキレン基)、アリーレン基(好ましくは炭素数6~20のアリーレン基)、 $\text{---NH---}$ 、 $\text{---SO---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---O---}$ 、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{OCO---}$ 、 $\text{---S---}$ およびこれらの2以上を組み合わせてなる基が挙げられる。式(A-1-2)における $\text{W}^1$ が表すグラフト鎖としては、

20

【0110】

式(A-1-2)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記式(A-1-2a)で表される繰り返し単位、下記式(A-1-2b)で表される繰り返し単位などが挙げられる。

【化 2 1】



(A-1-2a)

(A-1-2b)

30

【0111】

式(A-1-2a)において、 $\text{R}^{b1} \sim \text{R}^{b3}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $\text{Q}^{b1}$ は、 $\text{---CO---}$ 、 $\text{---COO---}$ 、 $\text{---OCO---}$ 、 $\text{---CONH---}$ またはフェニレン基を表し、 $\text{L}^2$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^1$ はグラフト鎖を表す。 $\text{R}^{b1} \sim \text{R}^{b3}$ が表すアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~3がより好ましく、1が更に好ましい。 $\text{Q}^{b1}$ は、 $\text{---COO---}$ または $\text{---CONH---}$ であることが好ましく、 $\text{---COO---}$ であることがより好ましい。

40

【0112】

式(A-1-2b)において、 $\text{R}^{b10}$ および $\text{R}^{b11}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $m_2$ は1~5の整数を表し、 $\text{L}^2$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $\text{W}^1$ はグラフト鎖を表す。 $\text{R}^{b10}$ および $\text{R}^{b11}$ が表すアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~3がより好ましい。

【0113】

重合性樹脂がグラフト鎖を有する繰り返し単位を含む場合、グラフト鎖を有する繰り返し単位の重量平均分子量(Mw)は、1000以上であることが好ましく、1000~1

50

0000であることがより好ましく、1000～7500であることが更に好ましい。なお、本発明において、グラフト鎖を有する繰り返し単位の重量平均分子量は、同繰り返し単位の重合に用いた原料モノマーの重量平均分子量から算出した値である。例えば、グラフト鎖を有する繰り返し単位は、マクロモノマーを重合することで形成できる。ここで、マクロモノマーとは、ポリマー末端に重合性基が導入された高分子化合物を意味する。マクロモノマーを用いてグラフト鎖を有する繰り返し単位を形成した場合には、マクロモノマーの重量平均分子量がグラフト鎖を有する繰り返し単位に該当する。

【0114】

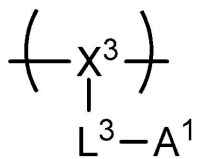
重合性樹脂は、更に酸基を有する繰り返し単位を含むことも好ましい。重合性樹脂が更に酸基を有する繰り返し単位を含むことで、化合物(1)や化合物(2)などの分散性をより向上できる。更には、現像性を向上させることもできる。酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基が挙げられる。

10

【0115】

酸基を有する繰り返し単位としては、下記式(A-1-3)で表される繰り返し単位が挙げられる。

【化22】



20

(A-1-3)

【0116】

式(A-1-3)において、 $\text{X}^3$ は繰り返し単位の主鎖を表し、 $\text{L}^3$ は単結合または2価の連結基を表し、 $\text{A}^1$ は酸基を表す。式(A-1-3)における $\text{X}^3$ が表す繰り返し単位の主鎖としては、式(A-1-1)の $\text{X}^1$ で説明した構造が挙げられ、好ましい範囲も同様である。式(A-1-3)における $\text{L}^3$ が表す2価の連結基としては、アルキレン基(好ましくは炭素数1～12のアルキレン基)、アルケニレン基(好ましくは炭素数2～12のアルケニレン基)、アルキレンオキシ基(好ましくは炭素数1～12のアルキレンオキシ基)、オキシアルキレンカルボニル基(好ましくは炭素数1～12のオキシアルキレンカルボニル基)、アリーレン基(好ましくは炭素数6～20のアリーレン基)、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}-$ およびこれらの2以上を組み合わせる基が挙げられる。アルキレン基、アルキレンオキシ基におけるアルキレン基、オキシアルキレンカルボニル基におけるアルキレン基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよく、直鎖状または分岐状が好ましい。また、アルキレン基、アルキレンオキシ基におけるアルキレン基、オキシアルキレンカルボニル基におけるアルキレン基は、置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、ヒドロキシ基などが挙げられる。式(A-1-3)における $\text{A}^1$ が表す酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基が挙げられる。

30

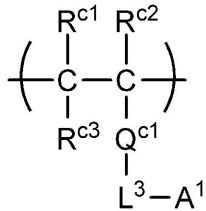
40

【0117】

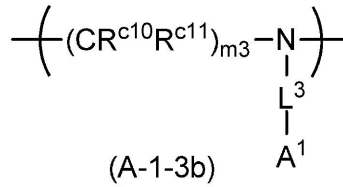
式(A-1-3)で表される繰り返し単位的具体例としては、下記式(A-1-3a)で表される繰り返し単位、下記式(A-1-3b)で表される繰り返し単位などが挙げられる。

50

## 【化 2 3】



(A-1-3a)



(A-1-3b)

## 【0118】

式(A-1-3a)において、 $R^{c1} \sim R^{c3}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $Q^{c1}$ は、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CONH-$ またはフェニレン基を表し、 $L^3$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $A^1$ は酸基を表す。 $R^{c1} \sim R^{c3}$ が表すアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~3がより好ましく、1が更に好ましい。 $Q^{c1}$ は、 $-COO-$ または $-CONH-$ であることが好ましく、 $-COO-$ であることがより好ましい。

## 【0119】

式(A-1-3b)において、 $R^{c10}$ および $R^{c11}$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表し、 $m3$ は1~5の整数を表し、 $L^3$ は、単結合または2価の連結基を表し、 $A^1$ は酸基を表す。 $R^{c10}$ および $R^{c11}$ が表すアルキル基の炭素数は、1~10が好ましく、1~3がより好ましい。

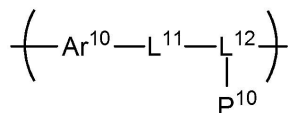
## 【0120】

重合性樹脂が、酸基を有する繰り返し単位を含む場合、酸基を有する繰り返し単位の含有量は、重合性樹脂の全繰り返し単位中80モル%以下であることが好ましく、10~80モル%がより好ましい。重合性樹脂が、酸基を有する繰り返し単位を含む場合、重合性樹脂の酸価としては、20~150mg KOH/gであることが好ましい。上限は、100mg KOH/g以下であることがより好ましい。下限は、30mg KOH/g以上であることが好ましく、35mg KOH/g以上であることがより好ましい。重合性樹脂の酸価が上記範囲であれば、特に優れた分散性が得られやすい。さらには、優れた現像性が得られやすい。

## 【0121】

重合性樹脂は、式(b-10)で表される繰り返し単位を含む樹脂であることも好ましい。

## 【化 2 4】



(b-10)

式(b-10)中、 $Ar^{10}$ は芳香族カルボキシル基を含む基を表し、 $L^{11}$ は、 $-COO-$ または $-CONH-$ を表し、 $L^{12}$ は3価の連結基を表し、 $P^{10}$ は(メタ)アクリロイル基を有するポリマー鎖を表す。

## 【0122】

式(b-10)において $Ar^{10}$ が表す芳香族カルボキシル基を含む基としては、芳香族トリカルボン酸無水物から由来する構造、芳香族テトラカルボン酸無水物から由来する構造などが挙げられる。芳香族トリカルボン酸無水物および芳香族テトラカルボン酸無水物としては、下記構造の化合物が挙げられる。

10

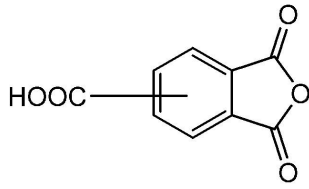
20

30

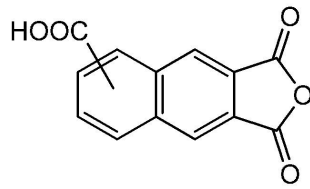
40

50

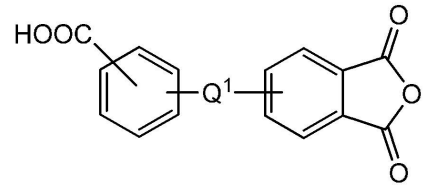
## 【化 2 5】



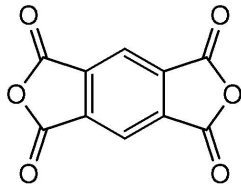
(Ac-1)



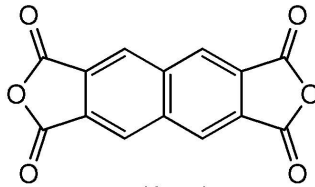
(Ac-2)



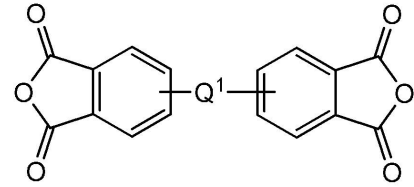
(Ac-3)



(Ac-4)



(Ac-5)

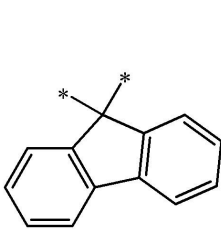


(Ac-6)

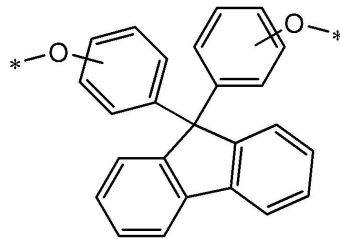
## 【 0 1 2 3】

上記式中、 $Q^1$ は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COOCH_2CH_2OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、下記式(Q-1)で表される基または下記式(Q-2)で表される基を表す。

## 【化 2 6】



(Q-1)



(Q-2)

## 【 0 1 2 4】

芳香族トリカルボン酸無水物の具体例としては、ベンゼントリカルボン酸無水物(1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物[1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物]等)、ナフタレントリカルボン酸無水物(1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸無水物、1, 4, 5-ナフタレントリカルボン酸無水物、2, 3, 6-ナフタレントリカルボン酸無水物、1, 2, 8-ナフタレントリカルボン酸無水物等)、3, 4, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、3, 4, 4'-ビフェニルエーテルトリカルボン酸無水物、3, 4, 4'-ビフェニルトリカルボン酸無水物、2, 3, 2'-ビフェニルトリカルボン酸無水物、3, 4, 4'-ビフェニルメタントリカルボン酸無水物、又は3, 4, 4'-ビフェニルスルホントリカルボン酸無水物が挙げられる。芳香族テトラカルボン酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、プロピレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、ブチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレントトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、

10

20

30

40

50

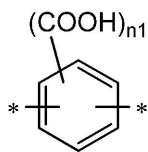
3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4' - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4' - パーフオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m - フェニレン - ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物、9, 9 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9 - ビス[4 - (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物、又は3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 6 - メチル - 1 - ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

10

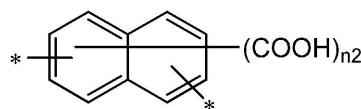
## 【0125】

Ar<sup>10</sup>が表す芳香族カルボキシル基を含む基の具体例としては、式(Ar-1)で表される基、式(Ar-2)で表される基、式(Ar-3)で表される基などが挙げられる。

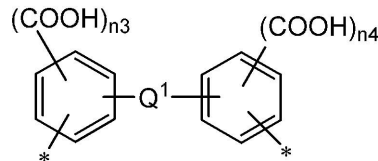
## 【化27】



(Ar-1)



(Ar-2)



(Ar-3)

20

## 【0126】

式(Ar-1)中、n1は1~4の整数を表し、1~2の整数であることが好ましく、2であることがより好ましい。

式(Ar-2)中、n2は1~8の整数を表し、1~4の整数であることが好ましく、1~2であることがより好ましく、2であることが更に好ましい。

30

式(Ar-3)中、n3およびn4はそれぞれ独立して0~4の整数を表し、0~2の整数であることが好ましく、1~2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。ただし、n3およびn4の少なくとも一方は1以上の整数である。

式(Ar-3)中、Q<sup>1</sup>は、単結合、-O-、-CO-、-COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-、-SO<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、上記式(Q-1)で表される基または上記式(Q-2)で表される基を表す。

## 【0127】

式(b-10)においてL<sup>11</sup>は、-COO-または-CONH-を表し、-COO-を表すことが好ましい。

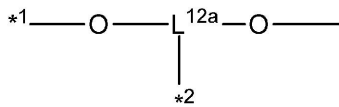
40

## 【0128】

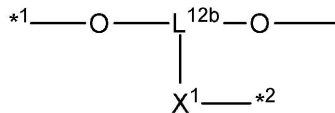
式(b-10)においてL<sup>12</sup>が表す3価の連結基としては、炭化水素基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-、-S-およびこれらの2種以上を組み合わせた基が挙げられる。炭化水素基は、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。脂肪族炭化水素基の炭素数は、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~15が更に好ましい。脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよい。芳香族炭化水素基の炭素数は、6~30が好ましく、6~20がより好ましく、6~10が更に好ましい。炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ヒドロキシ基などが挙げられる。L<sup>12</sup>が表す3価の連結基は、下記式(L12-1)で表される基であることが好ましく、式(L12-2)で表される基であることがより好ましい。

50

## 【化 2 8】



(L12-1)



(L12-2)

## 【 0 1 2 9】

L<sup>12a</sup>およびL<sup>12b</sup>はそれぞれ3価の連結基を表し、X<sup>1</sup>はSを表し、\*1は式(b-10)のL<sup>11</sup>との結合位置を表し、\*2は式(b-10)のP<sup>10</sup>との結合位置を表す。

10

## 【 0 1 3 0】

L<sup>12a</sup>およびL<sup>12b</sup>が表す3価の連結基としては、炭化水素基；炭化水素基と、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-および-S-から選ばれる少なくとも1種とを組み合わせた基などが挙げられる。

## 【 0 1 3 1】

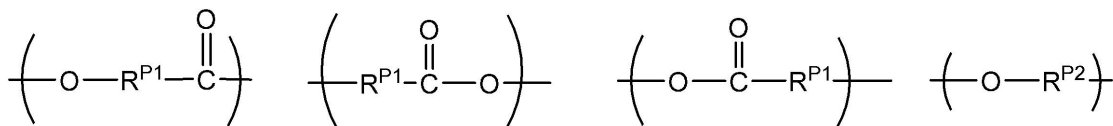
式(b-10)においてP<sup>10</sup>は(メタ)アクリロイル基を有するポリマー鎖を表す。P<sup>10</sup>が表すポリマー鎖は、ポリ(メタ)アクリル繰り返し単位、ポリエーテル繰り返し単位、ポリエステル繰り返し単位およびポリオール繰り返し単位から選ばれる少なくとも1種の繰り返し単位を有することが好ましい。ポリマー鎖P<sup>10</sup>の重量平均分子量は500~20000が好ましい。下限は600以上が好ましく、1000以上がより好ましい。上限は10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、3000以下が更に好ましいである。P<sup>10</sup>の重量平均分子量が上記範囲であれば組成物中における顔料の分散性が良好である。この樹脂は分散剤として好ましく用いられる。

20

## 【 0 1 3 2】

式(b-10)において、P<sup>10</sup>が表すポリマー鎖は、下記式(P-1)~(P-5)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖であることが好ましく、(P-5)で表される繰り返し単位を含むポリマー鎖であることがより好ましい。

## 【化 2 9】



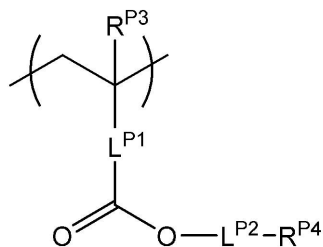
(P-1)

(P-2)

(P-3)

(P-4)

30



(P-5)

40

上記式において、R<sup>P1</sup>およびR<sup>P2</sup>は、それぞれアルキレン基を表す。R<sup>P1</sup>およびR<sup>P2</sup>で表されるアルキレン基としては、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素数2~16の直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、炭素数3~12の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が更に好ましい。

50

上記式において、 $R^{P3}$ は、水素原子またはメチル基を表す。

上記式において、 $L^{P1}$ は、単結合またはアリーレン基を表し、 $L^{P2}$ は、単結合または2価の連結基を表す。 $L^{P1}$ は、単結合であることが好ましい。 $L^{P2}$ が表す2価の連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1～12のアルキレン基）、アリーレン基（好ましくは炭素数6～20のアリーレン基）、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、およびこれらの2以上を組み合わせてなる基が挙げられる。

$R^{P4}$ は、水素原子または置換基を表す。置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、(メタ)アクリロイル基等が挙げられる。

10

#### 【0133】

また、 $P^{10}$ が表すポリマー鎖は、側鎖に(メタ)アクリロイル基を含む繰り返し単位を有するポリマー鎖であることがより好ましい。また、 $P^{10}$ を構成する全繰り返し単位中における、(メタ)アクリロイル基を側鎖に含む繰り返し単位の割合は、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましい。上限は、100質量%とすることができ、90質量%以下であることが好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。

#### 【0134】

また、 $P^{10}$ が表すポリマー鎖は、酸基を含む繰り返し単位を有することも好ましい。酸基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられる。この態様によれば、組成物中における顔料の分散性をより向上できる。更には、現像性をより向上させることもできる。酸基を含む繰り返し単位の割合は、1～30質量%であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましく、3～10質量%であることが更に好ましい。

20

#### 【0135】

式(b-10)で表される繰り返し単位を含む樹脂は、芳香族テトラカルボン酸無水物及び芳香族トリカルボン酸無水物から選ばれる少なくとも1種の酸無水物と、ヒドロキシ基含有化合物とを反応させることで製造することができる。芳香族テトラカルボン酸無水物及び芳香族トリカルボン酸無水物としては、上述したものが挙げられる。ヒドロキシ基含有化合物としては、分子内にヒドロキシ基を有してさえいれば、特に制限されないが、分子内に2つ以上のヒドロキシ基を有するポリオールであることが好ましい。また、ヒドロキシ基含有化合物として、分子内に2つのヒドロキシ基と1つのチオール基を有する化合物を用いることも好ましい。分子内に2つのヒドロキシ基と1つのチオール基を有する化合物としては、例えば、1-メルカプト-1, 1-メタンジオール、1-メルカプト-1, 1-エタンジオール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール(チオグリセリン)、2-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、2-メルカプト-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メルカプト-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1-メルカプト-2, 2-プロパンジオール、2-メルカプトエチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、又は2-メルカプトエチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール等が挙げられる。その他のヒドロキシ基含有化合物については、特開2018-101039号公報の段落番号0084～0095に記載された化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

30

40

#### 【0136】

上記酸無水物中の酸無水物基と、ヒドロキシ基含有化合物中のヒドロキシ基のモル比(酸無水物基/ヒドロキシ基)は0.5～1.5であることが好ましい。

#### 【0137】

式(b-10)で表される繰り返し単位を含む樹脂の重量平均分子量は、2000～35000であることが好ましい。上限は25000以下であることが好ましく、20000以下であることがより好ましく、15000以下であることが更に好ましい。下限は、

50

4000以上であることが好ましく、6000以上であることがより好ましく、7000以上であることが更に好ましい。

【0138】

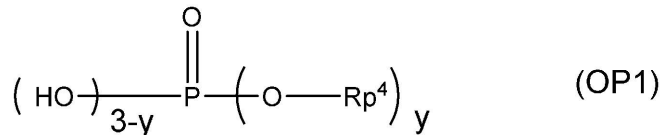
式(b-10)で表される繰り返し単位を含む樹脂の酸価は5~200mg KOH/gが好ましい。上限は150mg KOH/g以下であることが好ましく、100mg KOH/g以下であることがより好ましく、80mg KOH/g以下であることが更に好ましい。下限は10mg KOH/g以上であることが好ましく、15mg KOH/g以上であることがより好ましく、20mg KOH/g以上であることが更に好ましい。

【0139】

重合性樹脂は、下記式(OP1)で表される化合物を用いることも好ましい。

10

【化30】



式中、Rp<sup>4</sup>は数平均分子量400~30000であり、エチレン性不飽和結合基を有するポリエーテル残基および/またはポリエステル残基を表し、yは1~2の数を表す。

【0140】

20

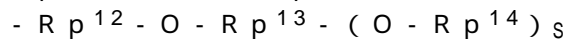
Rp<sup>4</sup>の数平均分子量は、より好ましくは400~10000であり、更に好ましくは400~3000である。Rp<sup>4</sup>の数平均分子量が上記範囲であれば顔料の分散性が良好であり、このような樹脂は分散剤として好ましく用いられる。

【0141】

Rp<sup>4</sup>が表すエチレン性不飽和結合基を有するポリエーテル残基および/またはポリエステル残基としては、スチレン基、(メタ)アクリロイル基、シアノアクリロイル基、ビニルエーテル基等を有するポリエーテル残基および/またはポリエステル残基が挙げられる。

【0142】

Rp<sup>4</sup>は、下記式(Rp-1)で表される基であることが好ましい。



30

式中、Rp<sup>12</sup>はアルキレン基を表し、Rp<sup>13</sup>は3価以上の多価アルコール残基を表し、Rp<sup>14</sup>は(メタ)アクリロイル基またはシアノアクリロイル基を表し、sは2以上を表す。

【0143】

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

【0144】

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

40

【0145】

式(OP1)で表される化合物は、Rp<sup>4</sup>が単一種のリン酸エステルでも良いし、異なるRp<sup>4</sup>からなるリン酸エステルを複数種用いても良い。また、y=1の化合物を単独でも良いし、y=1の化合物とy=2の化合物との混合物でもよい。式(OP1)で表される化合物において、y=1の化合物とy=2の化合物の存在比が100:0~100:30であると、顔料分散性が良好になり好ましい。また、式(OP1)で表される化合物のRp<sup>4</sup>が、数平均分子量400~10000(より好ましくは400~3000)のポリカプロラクトン残基であると、顔料分散性が良好になり好ましい。

【0146】

50

着色組成物の全固形分中における樹脂の含有量は、25～60質量%であることが好ましい。上限は55質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましい。下限は30質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましい。

【0147】

また、本発明では、本発明の着色組成物に含まれる樹脂の全量中におけるエチレン性不飽和結合基を有する樹脂の含有量は、50～100質量%であることが好ましく、60～100質量%であることがより好ましく、70～100質量%であることが更に好ましい。

【0148】

また、本発明では、エチレン性不飽和結合基を有する樹脂と、エチレン性不飽和結合基を有さない樹脂とを併用することも好ましい。この態様によれば、色ムラをより効果に抑制することができる。この場合、エチレン性不飽和結合基を有する樹脂と、エチレン性不飽和結合基を有さない樹脂との質量比は、エチレン性不飽和結合基を有する樹脂：エチレン性不飽和結合基を有さない樹脂 = 1：0.001～0.800が好ましく、1：0.002～0.700がより好ましく、1：0.003～0.600が更に好ましい。

10

【0149】

<<重合性モノマー>>

本発明の着色組成物は、エチレン性不飽和結合基を有する重合性モノマー（以下、重合性モノマーという）を含有する。エチレン性不飽和結合基としては、ビニル基、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基などが挙げられる。重合性モノマーはラジカルにより重合可能な化合物（ラジカル重合性モノマー）であることが好ましい。

20

【0150】

重合性モノマーは、エチレン性不飽和結合基を3個以上含む化合物であることが好ましい。エチレン性不飽和結合基の上限は、15個以下であることが好ましく、10個以下であることがより好ましく、6個以下であることが更に好ましい。また、重合性モノマーは、3官能以上の（メタ）アクリレート化合物であることが好ましく、3～15官能の（メタ）アクリレート化合物であることがより好ましく、3～10官能の（メタ）アクリレート化合物であることが更に好ましく、3～6官能の（メタ）アクリレート化合物であることが特に好ましい。

【0151】

重合性モノマーの分子量は、100～2000が好ましい。上限は、1500以下が好ましく、1000以下がより好ましく、450以下が更に好ましく、400以下が特に好ましい。下限は、150以上が好ましい。

30

【0152】

重合性モノマーのエチレン性不飽和結合基価（以下、C=C価という）は、組成物の経時安定性、および得られる膜の耐色抜け性などの観点から2～14mmol/gであることが好ましい。下限は、3mmol/g以上であることが好ましく、4mmol/g以上であることがより好ましく、5mmol/g以上であることが更に好ましい。上限は12mmol/g以下であることが好ましく、10mmol/g以下であることがより好ましく、8mmol/g以下であることが更に好ましい。重合性モノマーのC=C価は、重合性モノマーの1分子中に含まれるエチレン性不飽和結合基の数を重合性モノマーの分子量で割ることで算出した。

40

【0153】

本発明で用いられる重合性モノマーは、エチレン性不飽和結合基を3個以上含む分子量450以下の化合物であることも好ましく、エチレン性不飽和結合基を3個含む分子量450以下の化合物であることがより好ましく、分子量450以下の3官能の（メタ）アクリレート化合物であることが更に好ましい。この態様によれば、得られる膜の耐溶剤性をより向上させることができる。このような効果が得られる詳細な理由は明らかではないが、露光により非常に密度の高い網目構造を形成することができたためであると推測される。エチレン性不飽和結合基を3個含む分子量450以下の重合性モノマーとしては、トリ

50

メチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0154】

本発明で用いられる重合性モノマーは、イソシアヌレート骨格を有する化合物であることも好ましい。イソシアヌレート骨格を有する重合性モノマーの具体例としては、イソシアヌル酸トリス(2-アクリロイルオキシエチル)、カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられる。市販品としては、ファンクリルFA-731A(日立化成(株)製)、NKエステルA9300、A9300-1CL、A9300-3CL(新中村化学工業(株)製、アロニックスM-315(東亜合成(株)製)等が挙げられる。

【0155】

本発明では、重合性モノマーとして、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-330;日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-320;日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としてはKAYARAD D-310;日本化薬(株)製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としてはKAYARAD DPHA;日本化薬(株)製、NKエステルA-DPH-12E;新中村化学工業(株)製)、およびこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコールおよび/またはプロピレングリコール残基を介して結合している構造の化合物(例えば、サートマー社から市販されている、SR454、SR499)などを用いることもできる。また、重合性モノマーとして、アロニックス M-402(東亜合成(株)製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物)を用いることも好ましい。

【0156】

本発明では重合性モノマーとして、酸基を有する重合性モノマーを用いることも好ましい。酸基を有する重合性モノマーを用いることで、現像時に未露光部の着色組成物層が除去されやすく、現像残渣の発生を抑制できる。酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基等が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。酸基を有する重合性モノマーとしては、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。酸基を有する重合性モノマーの市販品としては、アロニックスM-510、M-520、アロニックスTO-2349(東亜合成(株)製)等が挙げられる。酸基を有する重合性モノマーの好ましい酸価としては、0.1~40mg KOH/gであり、より好ましくは5~30mg KOH/gである。重合性モノマーの酸価が0.1mg KOH/g以上であれば、現像液に対する溶解性が良好であり、40mg KOH/g以下であれば、製造や取扱い上、有利である。

【0157】

本発明では重合性モノマーとして、カプロラクトン構造を有する化合物を用いることも好ましい。カプロラクトン構造を有する重合性モノマーは、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCHAシリーズとして市販されており、DPCHA-20、DPCHA-30、DPCHA-60、DPCHA-120等が挙げられる。

【0158】

重合性モノマーは、特開2017-048367号公報、特許第6057891号公報、特許第6031807号公報に記載されている化合物、特開2017-194662号公報に記載されている化合物、8UH-1006、8UH-1012(以上、大成ファインケミカル(株)製)、ライトアクリレートPOB-A0(共栄社化学(株)製)などを用いることも好ましい。

【0159】

本発明で用いられる重合性モノマーは、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートから選ばれる少なくとも1種を含むものであることが好ましい。この態様によれば、より優れたフォトリソグラフィ性が得られやす

10

20

30

40

50

い。

【0160】

着色組成物の全固形分中における重合性モノマーの含有量は0.1～6.0質量%である。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1.0質量%以上がより好ましく、1.5質量%以上が更に好ましい。上限は、5.5質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましく、4.5質量%以下が更に好ましい。

【0161】

また、着色組成物の全固形分中における樹脂と重合性モノマーとの合計の含有量は、25.5～65.5質量%であることが好ましい。上限は60.0質量%以下であることが好ましく、54.5質量%以下であることがより好ましい。下限は31.0質量%以上であることが好ましく、36.5質量%以上であることがより好ましい。

10

【0162】

また、着色組成物の全固形分中における光重合開始剤と重合性モノマーとの合計の含有量は、1.4～12.5質量%であることが好ましい。上限は11.0質量%以下であることが好ましく、9.5質量%以下であることがより好ましい。下限は2.2質量%以上であることが好ましく、3.0質量%以上であることがより好ましい。

【0163】

また、着色組成物に含まれる重合性モノマーの質量 $M^1$ と、着色組成物に含まれる樹脂の質量 $B^1$ との比( $M^1/B^1$ )は、0.03～0.15であることが好ましい。前述の比の値の下限は、0.035以上が好ましく、0.040以上がより好ましく、0.045以上が更に好ましい。上限は0.13以下が好ましく、0.11以下がより好ましく、0.9以下が更に好ましい。前述の比が0.03以上であればフォトリソグラフィ法でのパターン形成性が良好であり、0.15以下であればフォトリソグラフィ法でのパターン形成時における残渣の発生をより効果的に抑制できる。

20

【0164】

また、着色組成物に含まれる重合性モノマーの質量 $M^1$ と、着色組成物に含まれる光重合開始剤の質量 $I^1$ との比( $M^1/I^1$ )は、0.013～12.000であることが好ましい。前述の比の値の下限は、0.071以上が好ましく、0.167以上がより好ましく、0.300以上が更に好ましい。上限は6.111以下が好ましく、4.167以下がより好ましく、3.000以下が更に好ましい。前述の比が0.013以上であれば線幅感度が良好であり、12.000以下であればフォトリソグラフィ法でのパターン形成性が良好である。

30

【0165】

本発明の着色組成物において、重合性モノマーは1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。また、重合性モノマーを2種以上用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0166】

<<光重合開始剤>>

本発明の着色組成物は光重合開始剤を含む。光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

40

【0167】

光重合開始剤としては、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など)、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、オキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\beta$ -アミノケトン化合物、フェニルグリオキシレート化合物などが挙げられる。光重合開始剤は、露光感度の観点から、オキシム化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\beta$ -アミノケトン化合物、および、アシルホスフィン化合物から選ばれる化合物であることがより好ましく、オキシム化合物であ

50

ることが更に好ましい。光重合開始剤については、特開2014-130173号公報の段落0065~0111、特許第6301489号公報の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0168】

- ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127(以上、BASF社製)などが挙げられる。- アミノケトン化合物の市販品としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379、及び、IRGACURE-379EG(以上、BASF社製)などが挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、IRGACURE-819、DAROCUR-TPO(以上、BASF社製)などが挙げられる。

10

【0169】

オキシム化合物としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、J.C.S. Perkin II(1979年、pp.1653-1660)に記載の化合物、J.C.S. Perkin II(1979年、pp.156-162)に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年、pp.202-232)に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落番号0025~0038に記載の化合物などが挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。市販品としては、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04(以上、BASF社製)、TR-PBG-304(常州強力電子新材料有限公司製)、アデカオプトマーN-1919((株)ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光重合開始剤2)が挙げられる。また、オキシム化合物としては、着色性が無い化合物や、透明性が高く変色し難い化合物を用いることも好ましい。市販品としては、アデカアークルズNCI-730、NCI-831、NCI-930(以上、(株)ADEKA製)などが挙げられる。

20

30

【0170】

本発明において、光重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

40

【0171】

本発明において、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36~40、特開2013-164471号公報に記載の化合物(C-3)などが挙げられる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0172】

本発明において、光重合開始剤として、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基

50

を有するオキシム化合物の具体例としては、特開 2013 - 114249 号公報の段落番号 0031 ~ 0047、特開 2014 - 137466 号公報の段落番号 0008 ~ 0012、0070 ~ 0079 に記載されている化合物、特許 4223071 号公報の段落番号 0007 ~ 0025 に記載されている化合物、アデカアークルズ N C I - 831 ( (株) A D E K A 製 ) が挙げられる。

【 0 1 7 3 】

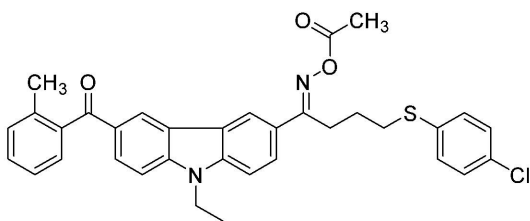
本発明において、光重合開始剤として、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第 2015 / 036910 号に記載される O E - 01 ~ O E - 75 が挙げられる。

【 0 1 7 4 】

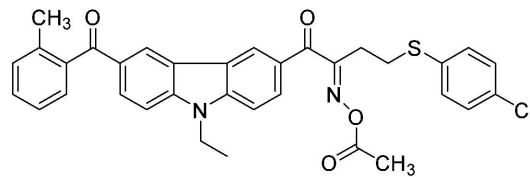
本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 1 7 5 】

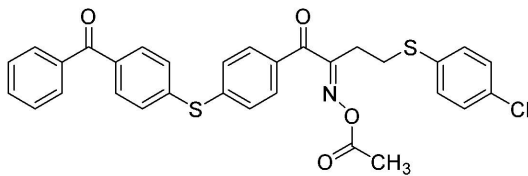
【 化 3 1 】



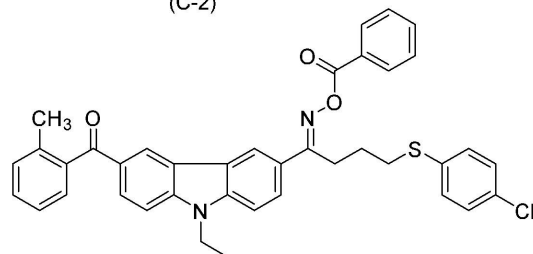
(C-1)



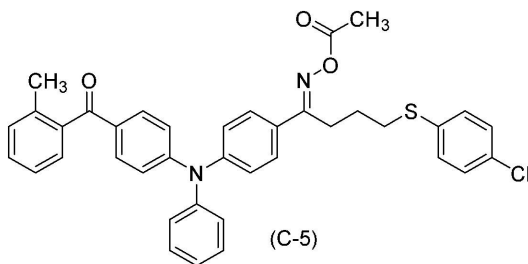
(C-2)



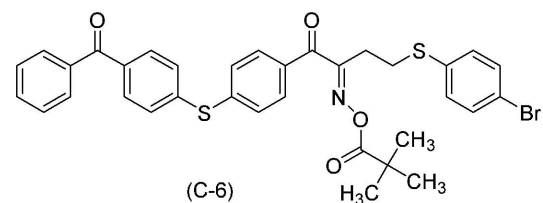
(C-3)



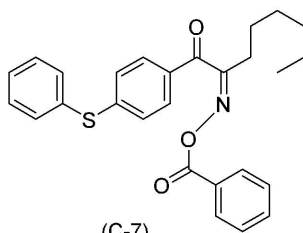
(C-4)



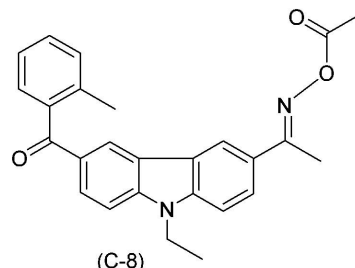
(C-5)



(C-6)



(C-7)



(C-8)

10

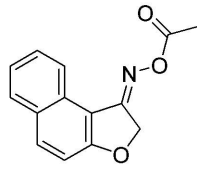
20

30

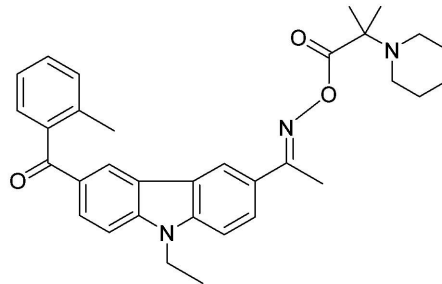
40

50

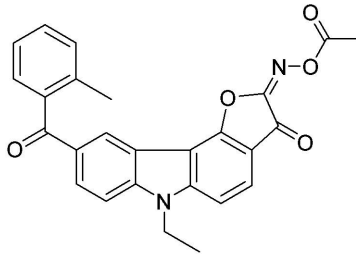
## 【化 3 2】



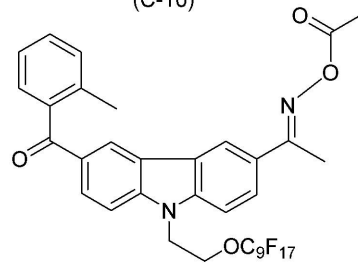
(C-9)



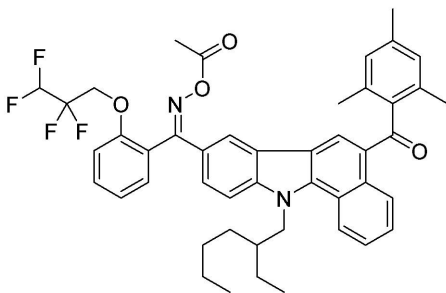
(C-10)



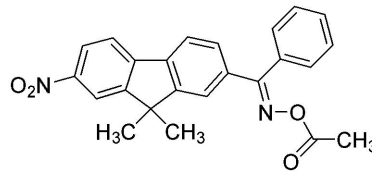
(C-11)



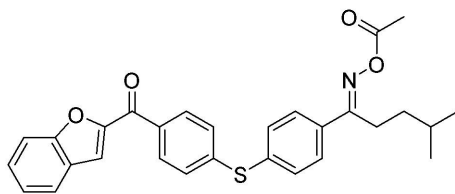
(C-12)



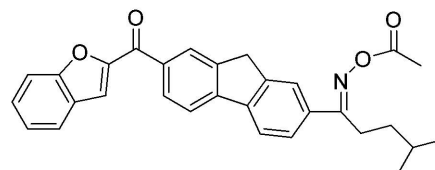
(C-13)



(C-14)



(C-15)



(C-16)

## 【0176】

本発明は、光重合開始剤として、2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の1分子から2つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、着色組成物の経時安定性を向上させることができる。2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表2010-527339号公報、特表2011-524436号公報、国際公開第2015/004565号、特表2016-532675号公報の段落番号0412~0417、国際公開第2017/033680号の段落番号0039~0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物(E)および化合物(G)、国際公開第2016/034963号に記載されているCmpd1~7、特表2017-523465号公報の段落番号0007に記載されているオキシムエステル類

10

20

30

40

50

光開始剤、特開 2017-167399 号公報の段落番号 0020~0033 に記載されている光開始剤、特開 2017-151342 号公報の段落番号 0017~0026 に記載されている光重合開始剤 (A) などが挙げられる。

【0177】

本発明では、光重合開始剤として、メタノール中での波長 365 nm の吸光係数が  $1.0 \times 10^4 \text{ mL / g cm}$  以上の光重合開始剤 1 と、メタノール中での波長 365 nm の吸光係数が  $1.0 \times 10^2 \text{ mL / g cm}$  以下で、かつ、波長 254 nm の吸光係数が  $1.0 \times 10^3 \text{ mL / g cm}$  以上の光重合開始剤 2 と、を併用することも好ましい。この態様によれば、露光によって着色組成物を十分に硬化させやすく、より優れたフォトリソグラフィ性が得られやすい。光重合開始剤 1 および光重合開始剤 2 としては、上述した化合物のなかから上記の吸光係数を有する化合物を選択して用いることが好ましい。

10

【0178】

なお、本発明において、光重合開始剤の上記波長における吸光係数は、以下のようにして測定した値である。すなわち、光重合開始剤をメタノールに溶解させて測定溶液を調製し、前述の測定溶液の吸光度を測定することで算出した。具体的には、前述の測定溶液を幅 1 cm のガラスセルに入れ、Agilent Technologies 社製 UV-Vis-NIR スペクトルメーター (Cary 5000) を用いて吸光度を測定し、下記式に当てはめて、波長 365 nm および波長 254 nm における吸光係数 (mL / g cm) を算出した。

【数 1】

20

$$\varepsilon = \frac{A}{cl}$$

上記式において  $\varepsilon$  は吸光係数 (mL / g cm)、A は吸光度、c は光重合開始剤の濃度 (g / mL)、l は光路長 (cm) を表す。

【0179】

光重合開始剤 1 のメタノール中での波長 365 nm における吸光係数は、 $1.1 \times 10^4 \text{ mL / g cm}$  以上であることが好ましく、 $1.2 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ mL / g cm}$  であることがより好ましく、 $1.3 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^4 \text{ mL / g cm}$  であることがより更に好ましく、 $1.5 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4 \text{ mL / g cm}$  であることが特に好ましい。

30

また、光重合開始剤 1 のメタノール中での波長 254 nm の光の吸光係数は、 $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ mL / g cm}$  であることが好ましく、 $1.5 \times 10^4 \sim 9.5 \times 10^4 \text{ mL / g cm}$  であることがより好ましく、 $3.0 \times 10^4 \sim 8.0 \times 10^4 \text{ mL / g cm}$  であることが更に好ましい。

【0180】

光重合開始剤 1 としては、オキシム化合物、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物が好ましく、オキシム化合物およびアシルホスフィン化合物がより好ましく、オキシム化合物が更に好ましく、フッ素原子を含むオキシム化合物およびベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物が特に好ましい。

40

光重合開始剤 1 の具体例としては、上記のオキシム化合物の具体例で示した (C-13)、(C-15) などが挙げられる。

【0181】

光重合開始剤 2 のメタノール中での波長 365 nm の光の吸光係数は、 $10 \sim 1.0 \times 10^2 \text{ mL / g cm}$  であることが好ましく、 $20 \sim 1.0 \times 10^2 \text{ mL / g cm}$  であることがより好ましい。また、光重合開始剤 2 のメタノール中での波長 254 nm の光の吸光係数は、 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ mL / g cm}$  であることが好ましく、 $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ mL / g cm}$  であることがより好ましい。光重合開始剤 2 としては、 $\beta$ -ヒドロキシケトン化合物、 $\alpha$ -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フェニル

50

グリオキシレート化合物が好ましく、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン化合物およびフェニルグリオキシレート化合物がより好ましく、ヒドロキシアルキルフェノン化合物が更に好ましい。光重合開始剤2の具体例としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(市販品としては、例えば、IRGACURE-184、BASF社製)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(市販品としては、例えば、IRGACURE-2959、BASF社製)などが挙げられる。

#### 【0182】

着色組成物の全固形分中における光重合開始剤の含有量は0.5~8.0質量%が好ましい。下限は、0.9質量%以上が好ましく、1.2質量%以上がより好ましく、1.5質量%以上が更に好ましい。上限は、7.0質量%以下が好ましく、6.0質量%以下がより好ましく、5.0質量%以下が更に好ましい。本発明の着色組成物において、光重合開始剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

10

#### 【0183】

<<エポキシ基を有する化合物>>

本発明の着色組成物は、エポキシ基を有する化合物を含有することができる(以下、更にエポキシ化合物ともいう)。エポキシ化合物としては、1分子内にエポキシ基を1つ以上有する化合物が挙げられ、エポキシ基を2つ以上有する化合物が好ましい。エポキシ化合物は、エポキシ基を1分子内に1~100個有することが好ましい。エポキシ基の数の上限は、例えば、10個以下とすることもでき、5個以下とすることもできる。エポキシ基の数の下限は、2個以上が好ましい。エポキシ化合物としては、特開2013-011869号公報の段落番号0034~0036、特開2014-043556号公報の段落番号0147~0156、特開2014-089408号公報の段落番号0085~0092に記載された化合物、特開2017-179172号公報に記載された化合物を用いることもできる。これらの内容は、本明細書に組み込まれる。

20

#### 【0184】

エポキシ化合物は、低分子化合物(例えば、分子量2000未満、さらには、分子量1000未満)でもよいし、高分子化合物(macromolecule)(例えば、分子量1000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1000以上)のいずれでもよい。エポキシ化合物の重量平均分子量は、200~100000が好ましく、500~50000がより好ましい。重量平均分子量の上限は、10000以下が好ましく、5000以下がより好ましく、3000以下が更に好ましい。

30

#### 【0185】

エポキシ化合物の市販品としては、例えば、EHPE3150((株)ダイセル製)、EPICLON N-695(DIC(株)製)等が挙げられる。

#### 【0186】

着色組成物の全固形分中におけるエポキシ化合物の含有量は、0.1~20質量%が好ましい。下限は、例えば0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。上限は、例えば、15質量%以下が好ましく、10質量%以下が更に好ましい。着色組成物に含まれるエポキシ化合物は1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

40

#### 【0187】

<<シランカップリング剤>>

本発明の着色組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。この態様によれば、得られる膜の支持体との密着性をより向上させることができる。本発明において、シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ

50

基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタニル基、アミノ基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基、フェニル基などが挙げられ、アミノ基、(メタ)アクリロイル基およびエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、特開2009-288703号公報の段落番号0018~0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落番号0056~0066に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

#### 【0188】

着色組成物の全固形分中におけるシランカップリング剤の含有量は、0.1~5質量%が好ましい。上限は、3質量%以下が好ましく、2質量%以下がより好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。シランカップリング剤は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

#### 【0189】

##### <<有機溶剤>>

本発明の着色組成物は、有機溶剤を含有する。有機溶剤としては、各成分の溶解性や着色組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はない。有機溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの詳細については、国際公開第2015/166779号の段落番号0223を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤を好ましく用いることもできる。有機溶剤の具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジクロロメタン、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、酢酸シクロヘキシル、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドなどが挙げられる。ただし有機溶剤としての芳香族炭化水素類(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等)は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある(例えば、有機溶剤全量に対して、50質量ppm(parts per million)以下とすることもでき、10質量ppm以下とすることもでき、1質量ppm以下とすることもできる)。

#### 【0190】

本発明においては、金属含有量の少ない有機溶剤を用いることが好ましく、有機溶剤の金属含有量は、例えば10質量ppb(parts per billion)以下であることが好ましい。必要に応じて質量ppt(parts per trillion)レベルの有機溶剤を用いてもよく、そのような有機溶剤は例えば東洋合成社が提供している(化学工業日報、2015年11月13日)。有機溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留(分子蒸留や薄膜蒸留等)やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、10 $\mu$ m以下が好ましく、5 $\mu$ m以下がより好ましく、3 $\mu$ m以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフロロエチレン、ポリエチレンまたはナイロンが好ましい。

#### 【0191】

着色組成物中における有機溶剤の含有量は、10~95質量%であることが好ましく、20~90質量%であることがより好ましく、30~90質量%であることが更に好ましい。

#### 【0192】

##### <<硬化促進剤>>

本発明の着色組成物は、重合性化合物の反応を促進させたり、硬化温度を下げる目的で、硬化促進剤を添加してもよい。硬化促進剤は、メチロール系化合物（例えば特開2015-034963号公報の段落番号0246において、架橋剤として例示されている化合物）、アミン類、ホスホニウム塩、アミジン塩、アミド化合物（以上、例えば特開2013-041165号公報の段落番号0186に記載の硬化剤）、塩基発生剤（例えば、特開2014-055114号公報に記載のイオン性化合物）、シアネート化合物（例えば、特開2012-150180号公報の段落番号0071に記載の化合物）、アルコキシシラン化合物（例えば、特開2011-253054号公報に記載のエポキシ基を有するアルコキシシラン化合物）、オニウム塩化合物（例えば、特開2015-034963号公報の段落番号0216に酸発生剤として例示されている化合物、特開2009-180949号公報に記載の化合物）などを用いることもできる。

10

## 【0193】

本発明の着色組成物が硬化促進剤を含有する場合、硬化促進剤の含有量は、着色組成物の全固形分中0.3~8.9質量%が好ましく、0.8~6.4質量%がより好ましい。

## 【0194】

<<重合禁止剤>>

本発明の着色組成物は、重合禁止剤を含有することができる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩（アンモニウム塩、第一セリウム塩等）が挙げられる。中でも、p-メトキシフェノールが好ましい。着色組成物の全固形分中における重合禁止剤の含有量は、0.0001~5質量%が好ましい。

20

## 【0195】

<<界面活性剤>>

本発明の着色組成物は、界面活性剤を含有することができる。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用することができる。界面活性剤については、国際公開第2015/166779号の段落番号0238~0245を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

30

## 【0196】

本発明において、界面活性剤はフッ素系界面活性剤であることが好ましい。着色組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで液特性（特に、流動性）がより向上し、省液性をより改善することができる。また、厚みムラの小さい膜を形成することもできる。

## 【0197】

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

## 【0198】

フッ素系界面活性剤としては、特開2014-041318号公報の段落番号0060~0064（対応する国際公開第2014/017669号の段落番号0060~0064）等に記載の界面活性剤、特開2011-132503号公報の段落番号0117~0132に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファックF171、F172、F173、F176、F177、F141、F142、F143、F144、R30、F437、F475、F479、F482、F554、F780、EXP、MFS-330（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431、FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40（

40

50

以上、旭硝子（株）製）、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（以上、OMNOVA社製）等が挙げられる。

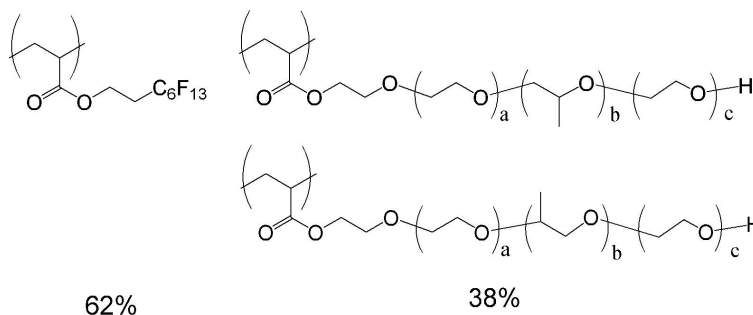
【0199】

また、フッ素系界面活性剤は、フッ素化アルキル基またはフッ素化アルキレンエーテル基を有するフッ素原子含有ビニルエーテル化合物と、親水性のビニルエーテル化合物との重合体を用いることも好ましい。このようなフッ素系界面活性剤は、特開2016-216602号公報の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

【0200】

フッ素系界面活性剤は、ブロックポリマーを用いることもできる。例えば特開2011-089090号公報に記載された化合物が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができる。下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

【化33】



$$\begin{aligned} a+c &= 14 \\ b &= 17 \end{aligned}$$

上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3000～50000であり、例えば、14000である。上記の化合物中、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。

【0201】

また、フッ素系界面活性剤は、エチレン性不飽和結合基を側鎖に有する含フッ素重合体を用いることもできる。具体例としては、特開2010-164965号公報の段落番号0050～0090および段落番号0289～0295に記載された化合物、例えばDIC（株）製のメガファックRS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等が挙げられる。フッ素系界面活性剤は、特開2015-117327号公報の段落番号0015～0158に記載の化合物を用いることもできる。

【0202】

着色組成物の全固形分中における界面活性剤の含有量は、0.001質量%～5.0質量%が好ましく、0.005～3.0質量%がより好ましい。界面活性剤は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0203】

<<紫外線吸収剤>>

本発明の着色組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。紫外線吸収剤は、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、インドール化合物、トリアジン化合物などを用いることができる。これらの詳細については、特開2012-208374号公報の段落番号0052～0072、特開2013-068814号公報の段落番号0317～0334、特開2016-162946号公報の段落番号0061～0080の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）などが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール化合物としては、ミヨシ油脂製のMYUAシリ

10

20

30

40

50

ーズ（化学工業日報、2016年2月1日）が挙げられる。また、紫外線吸収剤は、特許第6268967号公報の段落番号0049～0059に記載された化合物を用いることもできる。着色組成物の全固形分中における紫外線吸収剤の含有量は、0.01～10質量%が好ましく、0.01～5質量%がより好ましい。本発明において、紫外線吸収剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

#### 【0204】

##### <<酸化防止剤>>

本発明の着色組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられる。フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。フェノール性ヒドロキシ基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数1～22の置換又は無置換のアルキル基が好ましい。また、酸化防止剤は、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物も好ましい。また、酸化防止剤は、リン系酸化防止剤も好適に使用することができる。

10

#### 【0205】

着色組成物の全固形分中における酸化防止剤の含有量は、0.01～20質量%であることが好ましく、0.3～15質量%であることがより好ましい。酸化防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

20

#### 【0206】

##### <<その他成分>>

本発明の着色組成物は、必要に応じて、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、可塑剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を含有してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落番号0183以降（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の段落番号0237）の記載、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、本発明の着色組成物は、必要に応じて、潜在酸化防止剤を含有してもよい。潜在酸化防止剤としては、酸化防止剤として機能する部位が保護基で保護された化合物であって、100～250で加熱するか、又は酸/塩基触媒存在下で80～200で加熱することにより保護基が脱離して酸化防止剤として機能する化合物が挙げられる。潜在酸化防止剤としては、国際公開第2014/021023号、国際公開第2017/030005号、特開2017-008219号公報に記載された化合物が挙げられる。市販品としては、アデカアークルズGPA-5001（（株）ADEKA製）等が挙げられる。また、本発明の着色組成物は、耐光性改良剤を含んでもよい。

30

40

#### 【0207】

本発明の着色組成物の含水率は、通常3質量%以下であり、0.01～1.5質量%が好ましく、0.1～1.0質量%の範囲であることがより好ましい。含水率は、カールフイッシャー法にて測定することができる。

#### 【0208】

本発明の着色組成物は、膜面状（平坦性など）の調整、膜厚の調整などを目的として粘度を調整して用いることができる。粘度の値は必要に応じて適宜選択することができるが、例えば、25において0.3mPa・s～50mPa・sが好ましく、0.5mPa・s～20mPa・sがより好ましい。粘度の測定方法としては、例えば、東機産業製粘度計RE85L（ローター：1°34'×R24、測定範囲0.6～1200mPa・

50

s) を使用し、25 に温度調整を施した状態で測定することができる。

【0209】

本発明の着色組成物は、カラーフィルタにおける着色画素の形成用の着色組成物として好ましく用いることができる。着色画素としては、例えば、緑色画素、青色画素などが挙げられ、緑色画素または青色画素形成用の着色組成物としてより好ましく用いることができ、緑色画素形成用の着色組成物として更に好ましく用いることができる。

【0210】

本発明の着色組成物を液晶表示装置用途のカラーフィルタとして用いる場合、カラーフィルタを備えた液晶表示素子の電圧保持率は、70%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。高い電圧保持率を得るための公知の手段を適宜組み込むことができ、典型的な手段としては純度の高い素材の使用（例えばイオン性不純物の低減）や、組成物中の酸性官能基量の制御が挙げられる。電圧保持率は、例えば特開2011-008004号公報の段落0243、特開2012-224847号公報の段落0123～0129に記載の方法等で測定することができる。

10

【0211】

本発明の着色組成物の収容容器としては、特に限定はなく、公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器として、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成する多層ボトルや6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。また、本発明の着色組成物や、イメージセンサを製造するために用いられる組成物は、容器内壁からの金属溶出を防ぎ、組成物の保存安定性を高め、成分変質を抑制する目的で、収容容器の内壁をガラス製やステンレス製などにすることも好ましい。

20

【0212】

<着色組成物の調製方法>

本発明の着色組成物は、前述の成分を混合して調製できる。着色組成物の調製に際しては、全成分を同時に有機溶剤に溶解および/または分散して着色組成物を調製してもよいし、必要に応じて、各成分を適宜2つ以上の溶液または分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して着色組成物を調製してもよい。

【0213】

また、着色組成物の調製に際して、顔料を分散させるプロセスを含むことが好ましい。顔料を分散させるプロセスにおいて、顔料の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャピテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグラインダー、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。またサンドミル（ビーズミル）における顔料の粉碎においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉碎効率を高めた条件で処理することが好ましい。また、粉碎処理後にろ過、遠心分離などで粗粒子を除去することが好ましい。また、顔料を分散させるプロセスおよび分散機は、「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2005年7月15日」や「サスペンション（固/液分散系）を中心とした分散技術と工業的応用の実際 総合資料集、経営開発センター出版部発行、1978年10月10日」、特開2015-157893号公報の段落番号0022に記載のプロセス及び分散機を好適に使用出来る。また顔料を分散させるプロセスにおいては、ソルトミリング工程にて粒子の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は、例えば特開2015-194521号公報、特開2012-046629号公報の記載を参酌できる。

30

40

【0214】

着色組成物の調製にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、着色組成物をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフ

50

ルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロン - 6、ナイロン - 6, 6）等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）およびナイロンが好ましい。

【0215】

フィルタの孔径は、0.01～7.0 μmが好ましく、0.01～3.0 μmがより好ましく、0.05～0.5 μmが更に好ましい。フィルタの孔径が上記範囲であれば、微細な異物をより確実に除去できる。フィルタの孔径値については、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。フィルタは、日本ボール株式会社（DFA4201NEYなど）、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）および株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタを用いることができる。

10

【0216】

また、フィルタとしてファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状のろ材としては、例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。市販品としては、ロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ（SBP008など）、TPRタイプシリーズ（TPR002、TPR005など）、SHPXタイプシリーズ（SHPX003など）が挙げられる。

20

【0217】

フィルタを使用する際、異なるフィルタ（例えば、第1のフィルタと第2のフィルタなど）を組み合わせてもよい。その際、各フィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせてもよい。また、第1のフィルタでのろ過は、分散液のみに対して行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタでろ過を行ってもよい。

【0218】

<膜>

本発明の膜は、上述した本発明の着色組成物から得られる膜である。本発明の膜は、カラーフィルタの着色画素として好ましく用いることができる。着色画素としては、緑色画素、青色画素などが挙げられ、緑色画素がより好ましい。本発明の膜の膜厚は、目的に応じて適宜調整できる。例えば、膜厚は、20 μm以下が好ましく、10 μm以下がより好ましく、5 μm以下がさらに好ましい。膜厚の下限は、0.1 μm以上が好ましく、0.2 μm以上がより好ましく、0.3 μm以上がさらに好ましい。

30

【0219】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。本発明のカラーフィルタは、上述した本発明の膜を有する。より好ましくは、カラーフィルタの画素として、本発明の膜を有する。本発明のカラーフィルタは、CCD（電荷結合素子）やCMOS（相補型金属酸化膜半導体）などの固体撮像素子や画像表示装置などに用いることができる。

【0220】

本発明のカラーフィルタにおいて本発明の膜の膜厚は、目的に応じて適宜調整できる。膜厚は、20 μm以下が好ましく、10 μm以下がより好ましく、5 μm以下がさらに好ましい。膜厚の下限は、0.1 μm以上が好ましく、0.2 μm以上がより好ましく、0.3 μm以上が更に好ましい。

40

【0221】

本発明のカラーフィルタは、画素の幅が0.5～20.0 μmであることが好ましい。下限は、1.0 μm以上であることが好ましく、2.0 μm以上であることがより好ましい。上限は、15.0 μm以下であることが好ましく、10.0 μm以下であることがより好ましい。また、画素のヤング率が0.5～20 GPaであることが好ましく、2.5～15 GPaがより好ましい。

50

## 【0222】

本発明のカラーフィルタに含まれる各画素は高い平坦性を有することが好ましい。具体的には、画素の表面粗さRaは、100nm以下であることが好ましく、40nm以下であることがより好ましく、15nm以下であることが更に好ましい。下限は規定されないが、例えば0.1nm以上であることが好ましい。画素の表面粗さは、例えばVeeco社製のAFM（原子間力顕微鏡）Dimension 3100を用いて測定することができる。また、画素上の水の接触角は適宜好ましい値に設定することができるが、典型的には、50～110°の範囲である。接触角は、例えば接触角計CV-DT・A型（協和界面科学（株）製）を用いて測定できる。また、画素の体積抵抗値は高いことが好ましい。具体的には、画素の体積抵抗値は $10^9 \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $10^{11} \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。上限は規定されないが、例えば $10^{14} \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。画素の体積抵抗値は、例えば超高抵抗計5410（アドバンテスト社製）を用いて測定することができる。

10

## 【0223】

また、本発明のカラーフィルタは、本発明の膜の表面に保護層を設けてもよい。保護層を設けることで、酸素遮断化、低反射化、親疎水化、特定波長の光（紫外線、近赤外線等）の遮蔽等の種々の機能を付与することができる。保護層の厚さとしては、0.01～10 $\mu\text{m}$ が好ましく、0.1～5 $\mu\text{m}$ がさらに好ましい。保護層の形成方法としては、有機溶剤に溶解した樹脂組成物を塗布して形成する方法、化学気相蒸着法、成型した樹脂を接着材で貼りつける方法等が挙げられる。保護層を構成する成分としては、（メタ）アクリル樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリオール樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アラミド樹脂、ポリアミド樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、セルロース樹脂、Si、C、W、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Mo、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>などが挙げられ、これらの成分を二種以上含有しても良い。例えば、酸素遮断化を目的とした保護層の場合、保護層はポリオール樹脂、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>を含むことが好ましい。また、低反射化を目的とした保護層の場合、保護層は（メタ）アクリル樹脂、フッ素樹脂を含むことが好ましい。

20

30

## 【0224】

樹脂組成物を塗布して保護層を形成する場合、樹脂組成物の塗布方法としては、スピンコート法、キャスト法、スクリーン印刷法、インクジェット法等の公知の方法を用いることができる。樹脂組成物に含まれる有機溶剤は、公知の有機溶剤（例えば、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセテート、シクロペンタノン、乳酸エチル等）を用いることができる。保護層を化学気相蒸着法にて形成する場合、化学気相蒸着法としては、公知の化学気相蒸着法（熱化学気相蒸着法、プラズマ化学気相蒸着法、光化学気相蒸着法）を用いることができる。

## 【0225】

保護層は、必要に応じて、有機・無機微粒子、特定波長の光（例えば、紫外線、近赤外線等）の吸収剤、屈折率調整剤、酸化防止剤、密着剤、界面活性剤等の添加剤を含有しても良い。有機・無機微粒子の例としては、例えば、高分子微粒子（例えば、シリコーン樹脂微粒子、ポリスチレン微粒子、メラミン樹脂微粒子）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化アルミニウム、窒化チタン、酸窒化チタン、フッ化マグネシウム、中空シリカ、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。特定波長の吸収剤は公知の吸収剤を用いることができる。紫外線吸収剤および近赤外線吸収剤としては、上述した素材が挙げられる。これらの添加剤の含有量は適宜調整できるが、保護層の全重量に対して0.1～70質量%が好ましく、1～60質量%がさらに好ましい。

40

## 【0226】

50

また、保護層としては、特開 2017-151176 号公報の段落番号 0073~0092 に記載の保護層を用いることもできる。

【0227】

カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各着色画素が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各着色画素よりも低屈折率であることが好ましい。また、US 2018/0040656 号公報に記載の構成で隔壁を形成してもよい。

【0228】

<カラーフィルタの製造方法>

次に、本発明のカラーフィルタの製造方法について説明する。本発明のカラーフィルタは、上述した本発明の着色組成物を用いて支持体上に着色組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法により着色組成物層に対してパターンを形成する工程と、を経て製造できる。

10

【0229】

フォトリソグラフィ法によるパターン形成は、本発明の着色組成物を用いて支持体上に着色組成物層を形成する工程と、着色組成物層をパターン状に露光する工程と、着色組成物層の未露光部を現像除去してパターン（画素）を形成する工程と、を含むことが好ましい。必要に応じて、着色組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、および、現像されたパターン（画素）をベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。

【0230】

着色組成物層を形成する工程では、本発明の着色組成物を用いて、支持体上に着色組成物層を形成する。支持体としては、特に限定は無く、用途に応じて適宜選択できる。例えば、ガラス基板、シリコン基板などが挙げられ、シリコン基板であることが好ましい。また、シリコン基板には、電荷結合素子（CCD）、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）、透明導電膜などが形成されていてもよい。また、シリコン基板には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されている場合もある。また、シリコン基板には、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層が設けられていてもよい。

20

【0231】

着色組成物の塗布方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピニング）；流延塗布法；スリットアンドスピニング法；プリウェット法（たとえば、特開 2009-145395 号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェット - 特許に見る無限の可能性 -、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された方法（特に115ページ~133ページ）や、特開 2003-262716 号公報、特開 2003-185831 号公報、特開 2003-261827 号公報、特開 2012-126830 号公報、特開 2006-169325 号公報などに記載の方法が挙げられる。また、着色組成物の塗布方法については、国際公開第 2017/030174 号、国際公開第 2017/018419 号の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

30

40

【0232】

支持体上に形成した着色組成物層は、乾燥（プリベーク）してもよい。低温プロセスにより膜を製造する場合は、プリベークを行わなくてもよい。プリベークを行う場合、プリベーク温度は、150 以下が好ましく、120 以下がより好ましく、110 以下が更に好ましい。下限は、例えば、50 以上とすることができ、80 以上とすることもできる。プリベーク時間は、10~3000 秒が好ましく、40~2500 秒がより好ま

50

しく、80～2200秒がさらに好ましい。プリベークは、ホットプレート、オープン等で行うことができる。

#### 【0233】

次に、着色組成物層をパターン状に露光する（露光工程）。例えば、着色組成物層に対し、ステッパー露光機やスキャナ露光機などを用いて、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光することで、パターン状に露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。

#### 【0234】

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、g線、i線等が挙げられる。また、波長300nm以下の光（好ましくは波長180～300nmの光）を用いることもできる。波長300nm以下の光としては、KrF線（波長248nm）、ArF線（波長193nm）などが挙げられ、KrF線（波長248nm）が好ましい。また、300nm以上の長波な光源も利用できる。

10

#### 【0235】

照射量（露光量）は、例えば、0.03～2.5J/cm<sup>2</sup>が好ましく、0.05～1.0J/cm<sup>2</sup>がより好ましい。露光時における酸素濃度については適宜選択することができる。大気下で行う他に、例えば酸素濃度が19体積%以下の低酸素雰囲気下（例えば、15体積%、5体積%、または、実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、または、50体積%）で露光してもよい。また、露光照度は適宜設定することが可能であり、通常1000W/m<sup>2</sup>～10000W/m<sup>2</sup>（例えば、5000W/m<sup>2</sup>、15000W/m<sup>2</sup>、または、35000W/m<sup>2</sup>）の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度10000W/m<sup>2</sup>、酸素濃度35体積%で照度20000W/m<sup>2</sup>などとするすることができる。

20

#### 【0236】

次に、着色組成物層の未露光部を現像除去してパターン（画素）を形成する。着色組成物層の未露光部の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、露光工程における未露光部の着色組成物層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、下地の素子や回路などにダメージを起さない有機アルカリ現像液が望ましい。現像液の温度は、例えば、20～30℃が好ましい。現像時間は、20～180秒が好ましい。また、残渣除去性を向上するため、現像液を60秒ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

30

#### 【0237】

現像液は、アルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液（アルカリ現像液）であることが好ましい。アルカリ剤としては、例えば、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。アルカリ剤は、分子量が大きい化合物の方が環境面および安全面で好ましい。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0.001～10質量%が好ましく、0.01～1質量%がより好ましい。また、現像液は、さらに界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、上述した界面活性剤が挙げられ、ノニオン系界面活性剤が好ましい。現像液は、移送や保管の便宜などの観点より、一旦濃縮液として製造し、使用時に必要な濃度に希釈してもよい。希釈倍率は特に限定されないが、例えば1.5～100倍の範囲に設定することができる。また、現像後純水で洗浄（リンス）する

40

50

ことも好ましい。また、リンスは、現像後の着色組成物層が形成された支持体を回転させつつ、現像後の着色組成物層へリンス液を供給して行うことが好ましい。また、リンス液を吐出させるノズルを支持体の中心部から支持体の周縁部に移動させて行うことも好ましい。この際、ノズルの支持体中心部から周縁部へ移動させるにあたり、ノズルの移動速度を徐々に低下させながら移動させてもよい。このようにしてリンスを行うことで、リンスの面内ばらつきを抑制できる。また、ノズルを支持体中心部から周縁部へ移動させつつ、支持体の回転速度を徐々に低下させても同様の効果が得られる。

#### 【0238】

現像後、乾燥を施した後に追加露光処理や加熱処理（ポストバーク）を行うことが好ましい。追加露光処理やポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の硬化処理である。ポストバークにおける加熱温度は、例えば100～240が好ましく、200～240がより好ましい。ポストバークは、現像後の膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。追加露光処理を行う場合、露光に用いられる光は、波長400nm以下の光であることが好ましい。また、追加露光処理は、KR1020170122130Aに記載の方法で行ってもよい。

10

#### 【0239】

##### <固体撮像素子>

本発明の固体撮像素子は、上述した本発明の膜を有する。本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明の膜を備え、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

20

#### 【0240】

基板上に、固体撮像素子（CCD（電荷結合素子）イメージセンサ、CMOS（相補型金属酸化膜半導体）イメージセンサ等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口した遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、カラーフィルタを有する構成である。更に、デバイス保護膜上であってカラーフィルタの下（基板に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。また、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各着色画素が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各着色画素に対して低屈折率であることが好ましい。このような構造を有する撮像装置の例としては、特開2012-227478号公報、特開2014-179577号公報、国際公開第2018/043654号に記載の装置が挙げられる。本発明の固体撮像素子を備えた撮像装置は、デジタルカメラや、撮像機能を有する電子機器（携帯電話等）の他、車載カメラや監視カメラ用としても用いることができる。

30

#### 【0241】

##### <画像表示装置>

本発明の画像表示装置は、上述した本発明の膜を有する。画像表示装置としては、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス表示装置などが挙げられる。画像表示装置の定義や各画像表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木昭夫著、（株）工業調査会、1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田龍男編集、（株）工業調査会、1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

40

#### 【実施例】

#### 【0242】

50

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

【0243】

<重量平均分子量(Mw)の測定>

測定サンプルの重量平均分子量(Mw)は、以下の条件に従って、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によって測定した。

カラムの種類：TOSOH TSKgel Super HZM-Hと、TOSOH TSKgel Super HZ4000と、TOSOH TSKgel Super HZ2000とを連結したカラム

展開溶媒：テトラヒドロフラン

カラム温度：40

流量(サンプル注入量)：1.0μL(サンプル濃度0.1質量%)

装置名：東ソー(株)製 HLC-8220GPC

検出器：RI(屈折率)検出器

検量線ベース樹脂：ポリスチレン樹脂

【0244】

<酸価の測定方法>

測定サンプルをテトラヒドロフラン/水=9/1(質量比)混合溶媒に溶解し、電位差滴定装置(商品名：AT-510、京都電子工業製)を用いて、得られた溶液を、25にて、0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点として、次式により酸価を算出した。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.5 \times f / w$$

A：酸価(mg KOH/g)

V<sub>s</sub>：滴定に要した0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の使用量(mL)

f：0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の力価

w：測定サンプル質量(g)(固形分換算)

【0245】

<分散液の調製>

下記の表に記載の原料を混合したのち、ビーズミル(ジルコニアビーズ0.1mm径)を用いて3時間混合および分散した後、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10(日本ビーイー(株)製)を用いて、2000kg/cm<sup>3</sup>の圧力下で流量500g/minの条件で分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返して、分散液を得た。なお、下記表中、分散剤の質量部の欄に記載の数値は固形分換算の値である。また、溶剤の質量部の欄に記載の数値は、分散剤に含まれる溶剤の量を含めた値である。

【0246】

10

20

30

40

50

【表 1】

	着色剤,顔料誘導体		分散剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
分散液K1	着色剤A1	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液K2	着色剤A2	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液K3	着色剤A3	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液K4	着色剤A4	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液K5	着色剤A5	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液K6	着色剤A1	11.10	分散剤D3	6.70	溶剤J1	41.10
					溶剤J2	41.10
分散液K7	着色剤A1	11.10	分散剤D3	6.70	溶剤J1	41.10
					溶剤J3	41.10
分散液K8	着色剤A1	11.10	分散剤D4	6.70	溶剤J1	41.10
					溶剤J3	41.10
分散液K9	着色剤A1	10.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
	誘導体N1	1.00	分散剤D2	3.35		

10

20

30

40

50

【表 2】

	着色剤,顔料誘導体		分散剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
分散液L1	着色剤B1	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液L2	着色剤B2	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液L3	着色剤B3	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液L4	着色剤B4	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液L5	着色剤B5	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液L6	着色剤B6	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液L7	着色剤B7	11.10	分散剤D1	3.35	溶剤J1	82.20
			分散剤D2	3.35		
分散液L8	着色剤B1	11.10	分散剤D4	6.70	溶剤J1	82.20
分散液M1	着色剤C1	11.10	分散剤D3	6.70	溶剤J1	27.40
					溶剤J2	27.40
					溶剤J3	27.40

10

20

30

## 【0247】

上記表に記載の原料は以下の通りである。

(着色剤)

着色剤 A 1 : C . I . ピグメントグリーン 6 2 (アルミニウムフタロシアニン化合物、式(1)で表される化合物である)

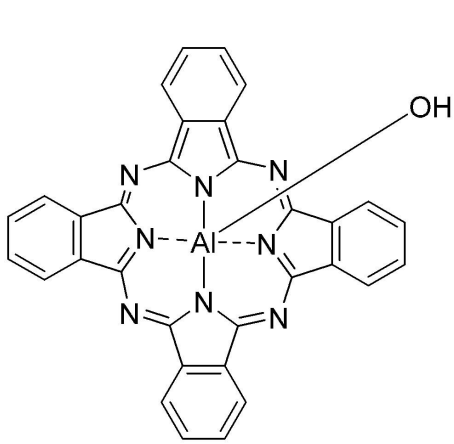
着色剤 A 2 ~ A 4 : 下記構造の化合物

着色剤 A 5 : C . I . ピグメントグリーン 6 3 (アルミニウムフタロシアニン化合物、式(1)で表される化合物である)

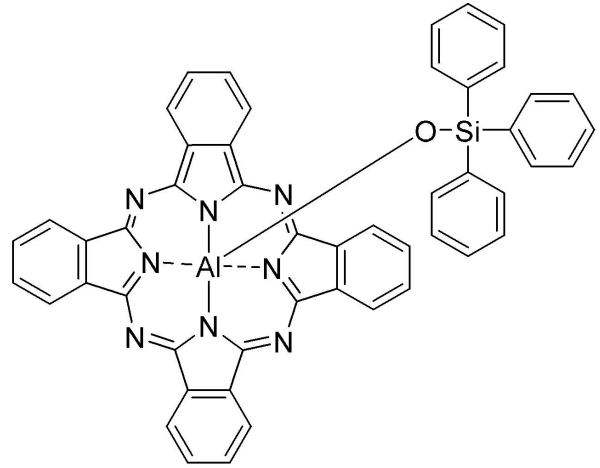
40

50

## 【化 3 4】

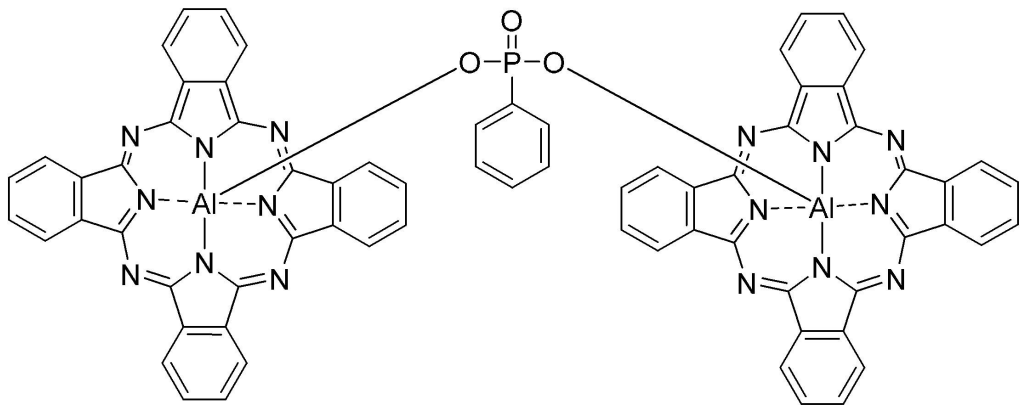


(A2)



(A3)

10



(A4)

20

30

着色剤 B 1 : C . I . ピグメントイエロー 1 3 8

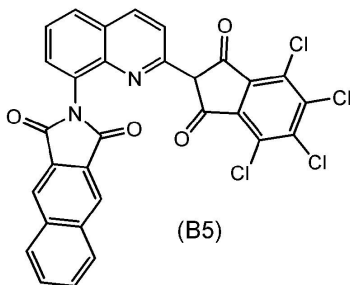
着色剤 B 2 : C . I . ピグメントイエロー 1 3 9

着色剤 B 3 : C . I . ピグメントイエロー 1 5 0

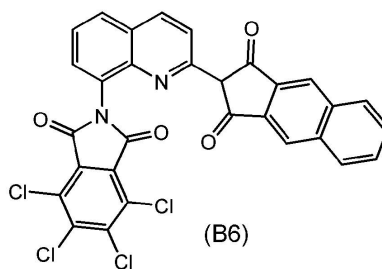
着色剤 B 4 : C . I . ピグメントイエロー 2 3 1

着色剤 B 5 ~ B 7 : 下記構造の化合物

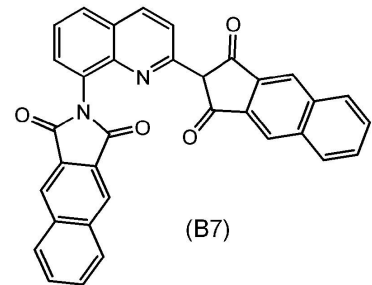
## 【化 3 5】



(B5)



(B6)



(B7)

40

着色剤 C 1 : C . I . ピグメントレッド 2 5 4

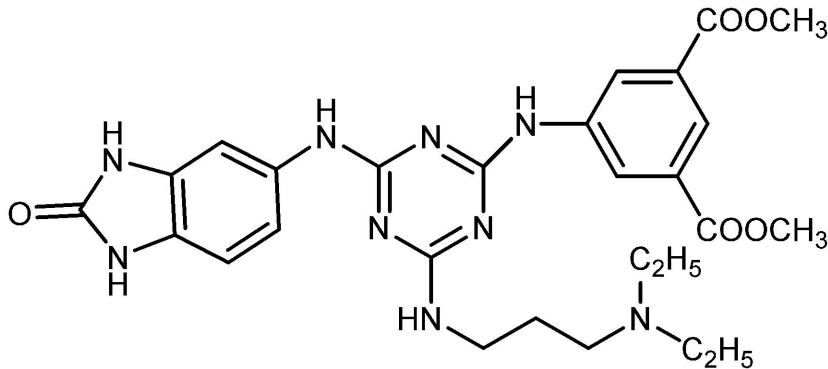
50

【 0 2 4 8 】

( 顔料誘導体 )

誘導体 N 1 : 下記構造の化合物

【 化 3 6 】



10

【 0 2 4 9 】

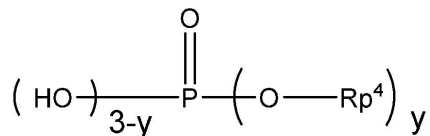
( 分散剤 )

分散剤 D 1 : 以下の方法で製造した分散剤 (リン酸エステル)

空気導入管、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 300 g、ε - カプロラクトンモノマー 1315 g、メチルヒドロキノン 0.33 g、モノブチルスズオキシド 0.01 g を仕込み、乾燥空気を流しながら 120 に昇温し、2 時間保持した。カプロラクトンモノマーの消失を確認した後、40 以下に冷却し、オルトリン酸換算含有量 118% のポリリン酸 111 g を混合し、徐々に昇温し、80 で 6 時間、攪拌しながら加熱して、下記式の  $Rp^4$  の数平均分子量が 700 で、 $y = 1$  と  $y = 2$  の存在比が 100 : 12 のリン酸エステル (分散剤 D 1) を得た。得られたリン酸エステルの酸価は 100 mg KOH / g であった。

20

【 化 3 7 】



30

分散剤 D 2 : 以下の方法で製造した分散剤

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、1 - チオグリセロール 108 質量部、ピロメリット酸二無水物 174 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 650 質量部、触媒としてモノブチルスズオキシド 0.2 質量部を仕込み、窒素ガスで置換した後、120 で 5 時間反応させた (第一工程)。酸価の測定で 95% 以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した。次に、第一工程で得られた化合物を固形分換算で 160 質量部、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート 200 質量部、エチルアクリレート 200 質量部、t - ブチルアクリレート 150 質量部、2 - メトキシエチルアクリレート 200 質量部、メチルアクリレート 200 質量部、メタクリル酸 50 質量部、PGMEA 663 質量部を仕込み、反応容器内を 80 に加熱して、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 1.2 質量部を添加し、12 時間反応した (第二工程)。固形分測定により 95% が反応したことを確認した。最後に、第二工程で得られた化合物の 50% PGMEA 溶液を 500 質量部、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (MOI) 27.0 質量部、ヒドロキノン 0.1 質量部を仕込み、イソシアネート基に基づく  $2270\text{ cm}^{-1}$  のピークの消失を確認するまで反応を行った (第三工程)。ピーク消失の確認後、反応溶液を冷却し、PGMEA を加えて固形分濃度を 50 質量% に調整して、酸価 68 mg KOH / g、 $C = C$  価 0.6

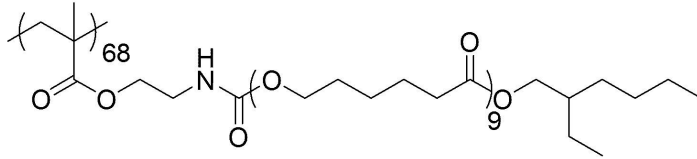
40

50

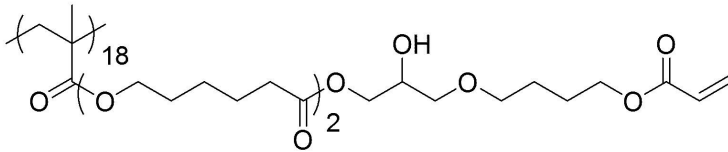
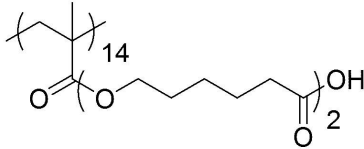
2 mmol / g、重量平均分子量 (Mw) 13000 の樹脂の樹脂溶液 (分散剤 D2) を得た。

分散剤 D3 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値は繰り返し単位のモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。Mw : 20000、酸価 : 70 mg KOH / g、C = C 価 : 0.4 mmol / g)

【化38】



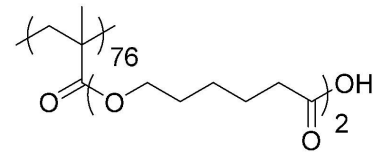
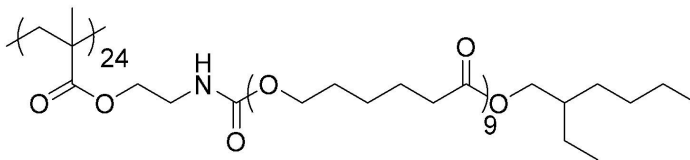
10



20

分散剤 D4 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値は繰り返し単位のモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。Mw : 20000、酸価 : 75 mg KOH / g)

【化39】



30

【0250】

(溶剤)

溶剤 J1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

溶剤 J2 : シクロヘキサノン

溶剤 J3 : シクロヘキシルアセテート

【0251】

< 着色組成物の調製 >

下記表に示す原料を混合し、攪拌した後、孔径 0.45 μm のナイロン製フィルタ (日本ポール (株) 製) でろ過して G 組成物 1 ~ 25、P 組成物 1、2、R 組成物 1 の着色組成物を調製した。なお、R 組成物 1 は信頼性の評価用の着色組成物である。

40

【0252】

【表 3】

G組成物	分散液		樹脂		重合性モノマー		光重合開始剤			界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類
G組成物1	分散液K1	46.27	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.43	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	33.84	
	分散液L1	15.73	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.43	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.43	開始剤G3	0.17							
G組成物2	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L1	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.38	開始剤G3	0.17							
G組成物3	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L2	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.38	開始剤G3	0.17							
G組成物4	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L3	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.38	開始剤G3	0.17							
G組成物5	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L4	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.38	開始剤G3	0.17							
G組成物6	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L5	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.38	開始剤G3	0.17							
G組成物7	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L6	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.38	開始剤G3	0.17							
G組成物8	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L7	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
					重合性モノマーF2	0.38	開始剤G3	0.17							

【 0 2 5 3 】

10

20

30

40

50

【表 4】

G組成物	分散液		樹脂		重合性モノマー		光重合開始剤			界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	
G組成物9	分散液K1	47.76	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.38	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	31.93	
	分散液L8	16.24	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.38	開始剤G2	0.17							
	分散液K1	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G3	0.17							
G組成物10	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液K2	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物11	分散液K3	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液K4	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物12	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液K5	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物13	分散液K5	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液K6	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物14	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液K7	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物15	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液K7	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物16	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液K7	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.13							

【 0 2 5 4 】

10

20

30

40

50

【表 5】

G組成物	分散液		樹脂		重合性モノマー		光重合開始剤			界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類
G組成物17	分散液K9	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液K1	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物18	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF3	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液K1	56.72	樹脂E3	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液L5	19.28	樹脂E4	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物19	分散液K1	56.72	樹脂E4	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G1	0.13	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液L5	19.28	樹脂E5	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G2	0.13							
	分散液K1	56.72	樹脂E4	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G3	0.13							
G組成物20	分散液K1	67.16	樹脂E1	0.02	重合性モノマーF1	0.16	開始剤G1	0.09	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液L5	22.84	樹脂E2	0.02	重合性モノマーF2	0.16	開始剤G2	0.09							
	分散液K1	67.16	樹脂E1	0.02	重合性モノマーF1	0.16	開始剤G3	0.09							
G組成物21	分散液K8	46.27	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.43	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	4.69	
	分散液L8	15.73	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.43	開始剤G2	0.17							
	分散液K1	67.16	樹脂E1	0.13	重合性モノマーF1	0.05	開始剤G3	0.17							
G組成物22	分散液L5	22.84	樹脂E2	0.13	重合性モノマーF2	0.05	開始剤G1	0.09	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	4.69	
	分散液K1	67.16	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.43	開始剤G2	0.09							
	分散液L5	22.84	樹脂E2	0.13	重合性モノマーF2	0.05	開始剤G3	0.09							
G組成物23	分散液K1	67.16	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.43	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	33.84	
	分散液L5	22.84	樹脂E2	1.40	重合性モノマーF2	0.43	開始剤G2	0.17							
	分散液K1	67.16	樹脂E1	1.40	重合性モノマーF1	0.43	開始剤G3	0.17							
G組成物24	分散液L1	15.73	樹脂E3	1.40	重合性モノマーF2	0.43	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	33.84	
	分散液K1	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.17							
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.17							
G組成物25	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G1	0.40	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	22.29	
	分散液K1	56.72	樹脂E1	0.45	重合性モノマーF1	0.20	開始剤G2	0.17							
	分散液L5	19.28	樹脂E2	0.45	重合性モノマーF2	0.20	開始剤G3	0.17							

【 0 2 5 5 】

10

20

30

40

50

【表 6】

	分散液		樹脂		重合性モノマー		光重合開始剤			界面活性剤		重合禁止剤		溶剤			
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	
R組成物1	分散液M1	46.27	樹脂E4	1.40	重合性モノマー-F1	0.43	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤D1	16.92	溶剤D3	16.92	
	分散液L2	15.73	樹脂E5	1.40	重合性モノマー-F2	0.43	開始剤G2	0.17									
							開始剤G3	0.17									

【 0 2 5 6 】

10

20

30

40

50

【表 7】

	着色剤分散液		樹脂		重合性モノマー		光重合開始剤			界面活性剤		重合禁止剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	
P組成物1	分散液K1	46.27	樹脂E1	1.30	重合性モノマーF1	0.60	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	33.68	
	分散液L5	15.73	樹脂E2	1.30	重合性モノマーF2	0.60	開始剤G2	0.17							
					開始剤G3	0.17									
	P組成物2	分散液K1	46.27	樹脂E1	1.90	—	—	開始剤G1	0.17	界面活性剤H1	0.0084	重合禁止剤I1	0.0006	溶剤J1	33.68
分散液L5		15.73	樹脂E2	1.90	—	—	開始剤G2	0.17	開始剤G3						

10

20

30

40

【0257】

上記表に記載の原料は以下の通りである。

【0258】

(分散液)

分散液 K 1 ~ K 9、L 1 ~ L 8、M 1 : 上述した分散液 K 1 ~ K 9、L 1 ~ L 8、M 1

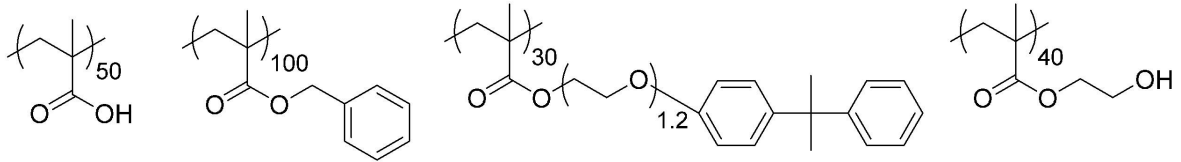
【0259】

(樹脂)

樹脂 E 1 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値は繰り返し単位のモル比であり、側鎖に付記した数値は繰り返し単位の数である。Mw : 10000)

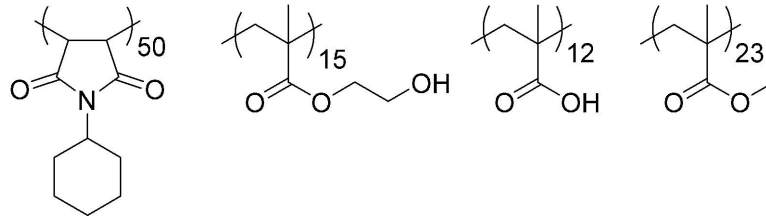
50

## 【化 4 0】



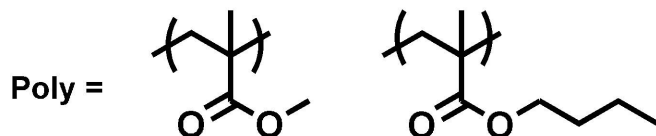
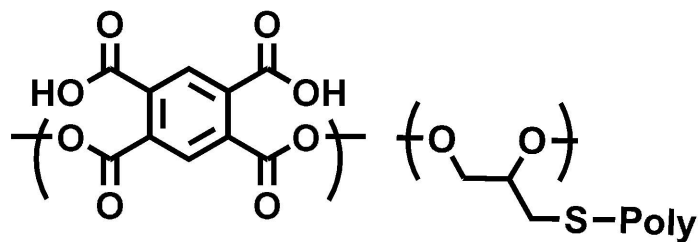
樹脂 E 2 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値は繰り返し単位のモル比である。Mw : 14000、酸価 : 78 mg KOH / g)

## 【化 4 1】



樹脂 E 3 : メチルメタクリレート 50 質量部、n - ブチルメタクリレート 50 質量部、PGMEA (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 45.4 質量部を反応容器に仕込み、雰囲気ガスを窒素ガスで置換した。反応容器内を 70 に加熱して、3 -メルカプト - 1, 2 - プロパンジオール 6 質量部を添加して、さらに AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) 0.12 質量部を加え、12 時間反応させた。固形分測定により 95% が反応したことを確認した。次に、ピロメリット酸二無水物 9.7 質量部、PGMEA 70.3 質量部、触媒として DBU (1, 8 - ジアザビシクロ - [5.4.0] - 7 - ウンデセン) 0.20 質量部を追加し、120 で 7 時間反応させた。酸価の測定で 98% 以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し反応を終了させて下記構造の樹脂を得た。得られた樹脂は、酸価 43 mg KOH / g、重量平均分子量 (Mw) 9000 であった。

## 【化 4 2】



樹脂 E 4 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値は繰り返し単位のモル比である。Mw : 30000、酸価 : 110 mg KOH / g)

10

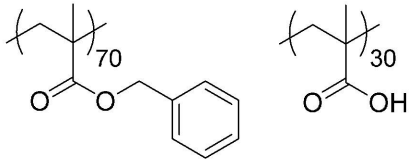
20

30

40

50

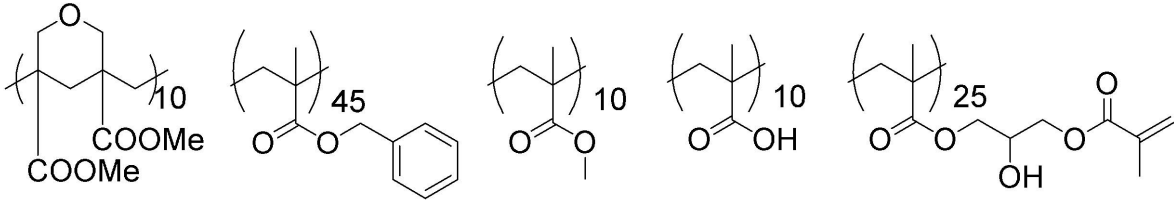
## 【化 4 3】



樹脂 E 5 : 下記構造の樹脂 (主鎖に付記した数値は繰り返し単位のモル比である。Mw : 11000、酸価 : 30 mg KOH / g)

## 【化 4 4】

10



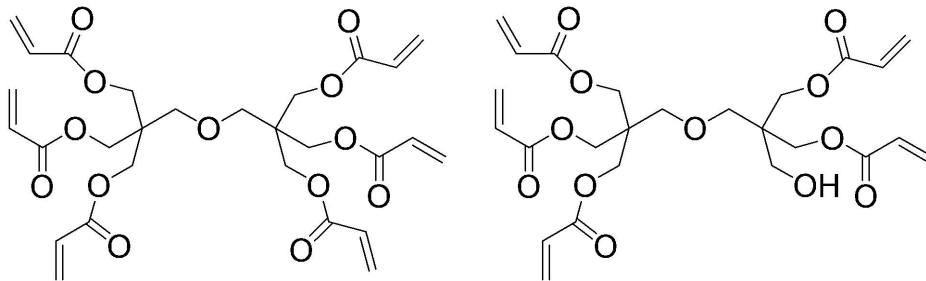
## 【0260】

(重合性モノマー)

重合性モノマー F 1 : 下記構造の化合物の混合物 (右側化合物を 30 ~ 40 モル%含有)

20

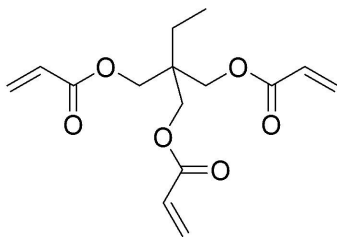
## 【化 4 5】



30

重合性モノマー F 2 : 下記構造の化合物

## 【化 4 6】



40

重合性モノマー F 3 : コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

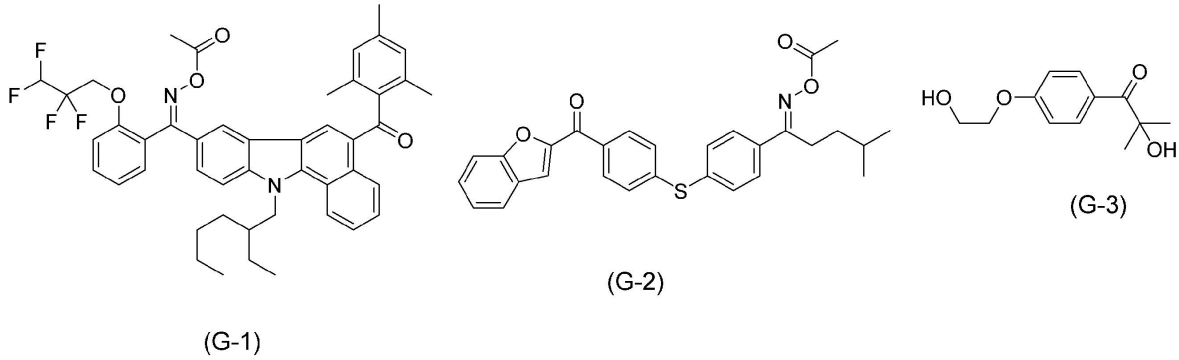
## 【0261】

(光重合開始剤)

開始剤 G 1 ~ G 3 : 下記構造の化合物

50

## 【化47】



10

開始剤 G 4 : IRGACURE OXE01 (BASF社製)

## 【0262】

(界面活性剤)

界面活性剤 H 1 : BYK - 379 (ビッケミー社製)

## 【0263】

(重合禁止剤)

重合禁止剤 I 1 : p - メトキシフェノール

## 【0264】

(溶剤)

溶剤 J 1 : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

溶剤 J 2 : シクロヘキサノン

溶剤 J 3 : シクロヘキシルアセテート

## 【0265】

<色ムラの評価>

ガラス基板上にCT - 4000 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)を膜厚が0.1 μmとなるようにスピンコート法で塗布し、ホットプレートを用いて220 で1時間加熱して下地層を形成した。この下地層付きのガラス基板に各着色組成物(G組成物またはP組成物)をスピンコート法で塗布し、その後、ホットプレートを用いて100 で2分間加熱して、厚さ0.5 μmの組成物層を得た。

30

この組成物層に対して、365 nmの波長の光を照射し、露光量500 mJ/cm<sup>2</sup>にて露光を行った。次いで、ホットプレートを用いて220 で300秒間ポストバークを行い、膜を形成した。この膜が形成されたガラス基板(評価用基板)を用いて輝度分布を下記方法で解析し、平均からのずれが±10%以上である画素数をもとに色ムラの評価を行った。

輝度分布の測定方法について説明する。評価用基板を光学顕微鏡の観測レンズと光源との間に設置して光を観測レンズに向けて照射し、その透過光状態をデジタルカメラが設置された光学顕微鏡MX - 50 (オリンパス社製)を用いて観察した。膜表面の撮影は、任意に選択した5つの領域に対して行った。撮影画像の輝度を0~255までの256階調の濃度分布として数値化して保存した。この画像から輝度分布を解析し、平均からのズレが±10%を超える画素数にて色ムラを評価した。評価基準は以下の通りである。

40

5 : 平均からのズレが±10%を超える画素数が1000以下である。

4 : 平均からのズレが±10%を超える画素数が1000を超え3000以下である。

3 : 平均からのズレが±10%を超える画素数が3000を超え5000以下である。

2 : 平均からのズレが±10%を超える画素数が5000を超え15000以下である。

1 : 平均からのズレが±10%を超える画素数が15000を超える。

## 【0266】

<フォトリソグラフィ性(密着性)の評価>

シリコンウエハ上にCT - 4000 (富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)

50

製)を膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ となるようにスピコート法で塗布し、ホットプレートを用いて $220^\circ\text{C}$ で1時間加熱して下地層を形成した。この下地層付きのシリコンウエハ上に各着色組成物(G組成物またはP組成物)をスピコート法で塗布し、その後、ホットプレートを用いて $100^\circ\text{C}$ で2分間加熱して、厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の組成物層を得た。

この組成物層に対して、i線ステッパー露光装置(FPA-3000i5+、Canon(株)製)を使用し、一辺 $1.1\ \mu\text{m}$ の正方ピクセルがそれぞれ基板上的 $4\ \text{mm}\times 3\ \text{mm}$ の領域に配列されたマスクパターンを介し、 $365\ \text{nm}$ の波長の光を照射し、 $500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。

露光後の組成物層に対し、水酸化テトラメチルアンモニウムの $0.3\ \text{質量}\%$ 水溶液を用い、 $23^\circ\text{C}$ で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにて水を用いてリンスを行い、更に純水にて水洗いを行った。その後、水滴を高圧のエアーで飛ばし、シリコンウエハを自然乾燥させたのち、ホットプレートを用いて $220^\circ\text{C}$ で300秒間ポストベークを行い、パターンを形成した。得られたパターンについて、光学顕微鏡を用いて観察し、全パターン中密着しているパターンをカウントしてフォトリソグラフィ性を評価した。

5：すべてのパターンが密着している。

4：密着しているパターンが、全パターンの $90\%$ 以上 $100\%$ 未満である。

3：密着しているパターンが、全パターンの $80\%$ 以上 $90\%$ 未満である。

2：密着しているパターンが、全パターンの $70\%$ 以上 $80\%$ 未満である。

1：密着しているパターンが、全パターンの $70\%$ 未満である。

#### 【0267】

<信頼性の評価>

シリコンウエハ上にCT-4000(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)を膜厚が $0.1\ \mu\text{m}$ となるようにスピコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて $100^\circ\text{C}$ で2分間加熱した。さらにホットプレートを用いて $230^\circ\text{C}$ で2分間加熱して下地層を形成した。この下地層付きのシリコンウエハ上に各着色組成物(G組成物またはP組成物)をスピコート法で塗布し、その後、ホットプレートを用いて $100^\circ\text{C}$ で2分間加熱して、厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ の組成物層を得た。

この組成物層に対して、i線ステッパー露光機(FPA-3000i5+、Canon(株)製)を使用し、一辺 $1.0\ \mu\text{m}$ のベイヤーパターンを有するマスクを介して、 $365\ \text{nm}$ の波長の光を照射し、 $150\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。

露光後の組成物層に対し、水酸化テトラメチルアンモニウムの $0.3\ \text{質量}\%$ 水溶液を用い、 $23^\circ\text{C}$ で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにて水を用いてリンスを行い、更に純水にて水洗いを行った。その後、水滴を高圧のエアーで飛ばし、シリコンウエハを自然乾燥させたのち、ホットプレートを用いて $220^\circ\text{C}$ で300秒間ポストベークを行い、緑色画素を形成した。

続いて、R組成物1についても同様の処理を実施し、緑色画素の抜け部に、赤色画素を形成して緑色画素と赤色画素とが隣接した構造体を形成した。

作製した構造体を固体撮像素子に組み込み、温度 $85^\circ\text{C}$ 、湿度 $85\%$ の恒温恒湿槽にて、 $2000$ 時間の恒温恒湿試験を行った。恒温恒湿試験後の固体撮像素子から上記構造体を取り出して構造体の断面(20箇所)を透過型電子顕微鏡を用いて観察(倍率 $40000$ 倍)し、画素間のボイド(空隙)の有無を観察して、画素間のボイド(空隙)の発生率を調べ以下の基準で信頼性を判定した。

ボイド(空隙)の発生率は、互いに接する画素の組み合わせごとに、次の式で算出した。

ボイド(空隙)の発生率 = [観察した境界のうちボイド(空隙)が発生した境界の数] / [観察した境界の数]

また、本実施例においては、構造体の中からランダムに20箇所の断面を選択し、1断面ごとに、連続して並ぶ10境界群において、ボイド(空隙)の有無を観察することで、計200箇所の境界を観察した。

5：ボイド(空隙)の発生率 = 0

4： $0 <$ ボイド(空隙)の発生率  $0.1$

10

20

30

40

50

3 : 0 . 1 < ボイド ( 空隙 ) の発生率 0 . 2

2 : 0 . 2 < ボイド ( 空隙 ) の発生率 0 . 5

1 : 0 . 5 < ボイド ( 空隙 ) の発生率 1 . 0

【 0 2 6 8 】

【 表 8 】

	使用した着色組成物			評価		
	種類	重合性モノマーの含有量 (質量%)	M/B比	色ムラ	フォトリソグラフィ性	信頼性
実施例1	G組成物1	5.59	0.12	3	5	5
実施例2	G組成物2	4.92	0.11	4	5	5
実施例3	G組成物3	4.92	0.11	4	5	5
実施例4	G組成物4	4.92	0.11	4	5	5
実施例5	G組成物5	4.92	0.11	4	5	5
実施例6	G組成物6	4.92	0.11	4	5	5
実施例7	G組成物7	4.92	0.11	4	5	5
実施例8	G組成物8	4.92	0.11	4	5	5
実施例9	G組成物9	4.92	0.11	4	5	5
実施例10	G組成物10	2.63	0.07	5	5	5
実施例11	G組成物11	2.63	0.07	5	5	5
実施例12	G組成物12	2.63	0.07	5	5	5
実施例13	G組成物13	2.63	0.07	5	5	5
実施例14	G組成物14	2.63	0.07	5	5	5
実施例15	G組成物15	2.63	0.07	5	5	5
実施例16	G組成物16	2.63	0.07	5	5	5
実施例17	G組成物17	2.63	0.07	5	5	5
実施例18	G組成物18	2.63	0.07	5	5	5
実施例19	G組成物19	2.63	0.07	5	5	5
実施例20	G組成物20	2.63	0.07	5	5	5
実施例21	G組成物21	1.92	0.05	5	5	5
実施例22	G組成物22	5.59	0.12	3	4	3
実施例23	G組成物23	0.60	0.02	5	4	5
実施例24	G組成物24	5.59	0.12	4	5	5
実施例25	G組成物25	2.63	0.07	5	4	5
比較例1	P組成物1	7.82	0.18	1	5	2
比較例2	P組成物2	0	-	5	1	1

【 0 2 6 9 】

上記表に示すように、実施例は、色ムラおよびフォトリソグラフィ性（密着性）の評価が良好であった。更には信頼性の評価も良好であった。これに対し、比較例は、色ムラおよびフォトリソグラフィ性のいずれか一方の評価が不十分であった。なお、上記表中の重合性モノマーの含有量の数値は、着色組成物の全固形分中における重合性モノマーの含有量の値である。また、M / B比は、着色組成物に含まれる重合性モノマーの質量Mと、着色組成物に含まれる樹脂の質量Bとの比である。重合性モノマーの質量Mは、着色組成物に含まれる重合性モノマーF 1 ~ F 3の合計の質量である。樹脂の質量Bは、着色組成物に含まれる分散剤D 1 ~ D 4と、樹脂E 1 ~ 樹脂E 5の合計の質量である。

【 0 2 7 0 】

( 実施例 1 0 0 )

シリコンウエハ上に、Green組成物を製膜後の膜厚が1.0 μmになるようにスピコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、100 で2分間加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA - 3000i5+ (キヤノン(株)製)を用い、1000 mJ / cm<sup>2</sup>の露光量で2 μm四方のドットパターンのマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 0.3質量%水溶液を用い、23 で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、更に純水

にて水洗した。次いで、ホットプレートを用いて、200 で5分間加熱することで、Green組成物をパターンニングした。同様にRed組成物、Blue組成物を順次パターンニングし、緑、赤及び青の着色パターン（バイヤーパターン）を形成した。

Green組成物としては、G組成物1の着色組成物を使用した。

Red組成物及びBlue組成物については後述する。

なお、バイヤーパターンとは、米国特許第3,971,065号明細書に開示されているような、一個の赤色（Red）素子と、二個の緑色（Green）素子と、一個の青色（Blue）素子とを有する色フィルタ素子の2×2アレイを繰り返したパターンである。得られたカラーフィルタを公知の方法に従い固体撮像素子に組み込んだ。この固体撮像素子は好適な画像認識能を有していた。

10

#### 【0271】

- Red組成物 -

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45µmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、Red組成物を調製した。

Red顔料分散液：51.7質量部

樹脂101：0.6質量部

重合性化合物102：0.6質量部

光重合開始剤101：0.3質量部

界面活性剤101：4.2質量部

PGMEA：42.6質量部

20

#### 【0272】

- Blue組成物 -

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45µmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、Blue組成物を調製した。

Blue顔料分散液：44.9質量部

樹脂101の40質量%PGMEA溶液：2.1質量部

重合性化合物101：1.5質量部

重合性化合物102：0.7質量部

光重合開始剤101：0.8質量部

界面活性剤101：4.2質量部

PGMEA：45.8質量部

30

#### 【0273】

Red組成物及びBlue組成物に使用した原料は、以下の通りである。

#### 【0274】

Red顔料分散液

C.I.ピグメントレッド254を9.6質量部、C.I.ピグメントイエロー139を4.3質量部、分散剤（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を6.8質量部、PGMEAを79.3質量部とからなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合及び分散した。その後更に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2000kg/cm<sup>3</sup>の圧力下で流量500g/minとして分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返して、Red顔料分散液を得た。

40

#### 【0275】

Blue顔料分散液

C.I.ピグメントブルー15：6を9.7質量部、C.I.ピグメントバイオレット23を2.4質量部、分散剤（Disperbyk-161、BYK Chemie社製）を5.5質量部、PGMEAを82.4質量部からなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合及び分散した。その後更に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2000kg/cm<sup>3</sup>の圧力下で流量500g/minとして分散処理を行った。この分散処理を10回

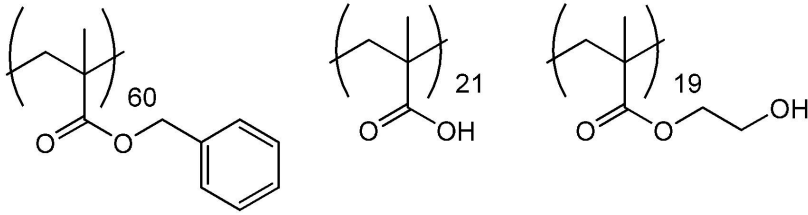
50

繰り返し、Blue 顔料分散液を得た。

【0276】

樹脂101：下記構造の樹脂（主鎖に付記した数値はモル比である。Mw = 14000）の40質量%PGMEA溶液

【化48】

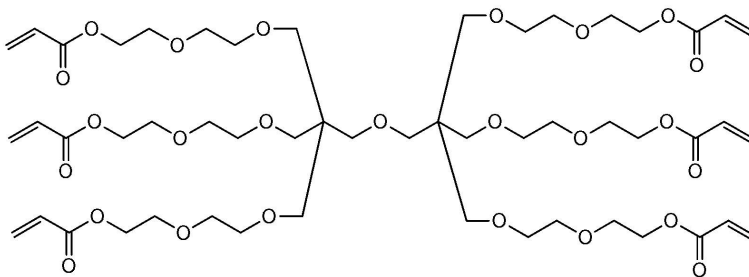


10

重合性化合物101：KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）

重合性化合物102：下記構造の化合物

【化49】

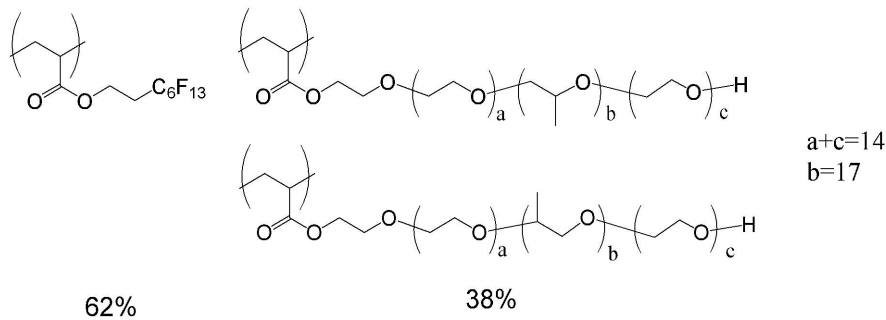


20

光重合開始剤101：IRGACURE OXE02（BASF製）

界面活性剤101：下記混合物（Mw = 14000）の1質量%PGMEA溶液。下記の式中、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。

【化50】



30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-155231(JP,A)  
特開2015-072440(JP,A)  
特開2015-151530(JP,A)  
特開2012-173356(JP,A)  
特開2018-002975(JP,A)  
特開2016-200627(JP,A)  
特開2015-232641(JP,A)  
特開2018-141893(JP,A)  
韓国公開特許第10-2013-0001956(KR,A)  
Pigment Green 62, Colour Index, 2023年05月15日
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- |      |        |
|------|--------|
| G03F | 7/004  |
| G03F | 7/027  |
| G03F | 7/038  |
| G03F | 7/033  |
| G03F | 7/031  |
| G02B | 5/20   |
| H01L | 27/146 |
| C09B | 67/20  |
| C09B | 67/22  |
| C08F | 2/44   |
| C09B | 47/04  |
| C09B | 25/00  |