

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



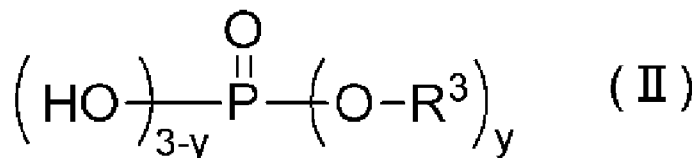
(10) 国際公開番号

WO 2015/019936 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070204
- (22) 国際出願日: 2014年7月31日(31.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-162161 2013年8月5日(05.08.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 稲部 陽樹(INABE Haruki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 FFTP MO棟6F Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

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



(57) Abstract: This colored photosensitive resin composition contains: (A) a pigment; (B) a basic dye derivative; (C-1) a phosphoric acid-based dispersing agent represented by general formula (II) or (C-2) a carboxylic acid-based dispersing agent resulting from reacting a polymer (POH) having a hydroxyl group at least at one terminus or a polymer (PNH₂) having a primary amino group at least at one terminus, and a tricarboxylic acid anhydride or tetracarboxylic acid dianhydride; (D) a resin binder; (E) a photoinitiator; and (F) a polymerizable compound.

(57) 要約: 着色感光性樹脂組成物は、(A) 顔料、(B) 塩基性色素誘導体、(C-1) 下記一般式 (I) で表されるリン酸系分散剤、または、(C-2) 少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体 (POH) もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体 (PNH₂) と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させてなるカルボン酸系分散剤、(D) 樹脂バインダー、(E) 光重合開始剤、および (F) 重合性化合物を含有する。

WO 2015/019936 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

[0001] 本発明は、液晶表示素子（LCD）や固体撮像素子（CCD、CMOSなど）等に用いられるカラーフィルタを作製するのに好適な着色感光性樹脂組成物、上記組成物により作製された着色領域を有するカラーフィルタ、および、上記カラーフィルタを備える固体撮像素子、有機LED用液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、パーソナルコンピュータ、特に大画面液晶テレビの発達に伴い、液晶ディスプレイ（LCD）、とりわけカラー液晶ディスプレイの需要が増加する傾向にある。更なる高画質化の要求から有機ELディスプレイの普及も待ち望まれている。一方、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話の普及から、CCDイメージセンサーなどの固体撮像素子も需要が大きく伸びている。

これらのディスプレイや光学素子のキーデバイスとしてカラーフィルタが使用されており、更なる高画質化の要求とともにコストダウンへの要求が高まっている。このようなカラーフィルタは、通常、赤（R）、緑（G）、および青（B）の3原色の着色パターンを備えており、表示デバイスや撮像素子において、通過する光を3原色へ分画する役割を果たしている。

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

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

あること、モル吸光係数が大きく薄膜化が可能なこと、等が必要とされている。

このため、着色剤としては顔料を用いることが一般的である。

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

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

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

[0006] 例えば、特許文献1および特許文献2には、特定構造のトリアジン環含有塩基性化合物と特定のアクリル樹脂を含有する顔料組成物が開示されている。

また、特許文献3には、特定構造のトリアジン環含有塩基性化合物と特定構造のカルボン酸系分散剤を含有する顔料組成物およびそれを含むカラーフィルタが開示されている。特許文献4および特許文献5には、特定構造のトリアジン環含有塩基性化合物と特定構造のリン酸系分散剤を含有する顔料組

成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-291194号公報

特許文献2：特開2007-156395号公報

特許文献3：特開2007-131832号公報

特許文献4：特開2007-231106号公報

特許文献5：特開2007-231107号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

[0009] 特許文献3には、特定構造の塩基性色素誘導体と特定構造のカルボン酸系分散剤を用いることで、粘度安定性に優れた顔料組成物が得られることが記載されている。しかしながら、特許文献3に記載されている顔料組成物をそのまま着色感光性樹脂組成物に用いた場合、やはりカラーフィルタとした際の色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性の点で更なる改良の余地があった。これは、特許文献3に記載されている顔料組成物を着色感光性樹脂組成物として用いると、上記着色感光性樹脂組成物

を構成する各成分の相溶性が悪く、塗布後の引き置き（PCD）過程で塗膜を形成する一部成分が相分離をひき起こし、その後の露光・現像で得られる着色パターンが大きく崩れていたためと考えられる。

[0010] また、特許文献4および特許文献5では、特定構造のトリアジン環含有塩基性化合物と特定構造のリン酸系分散剤を用いることで、分散安定性等に優れた顔料組成物が得られる事が開示されている。しかしながら、特許文献4および特許文献5に記載されている顔料組成物をそのまま着色感光性樹脂組成物に用いた場合においても、やはりカラーフィルタとした際の色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性の点で更なる改良の余地があった。これは、特許文献4および特許文献5に記載されている顔料組成物を着色感光性樹脂組成物として用いると、上記着色感光性樹脂組成物を構成する各成分の相溶性が悪く、塗布後の引き置き（PCD）過程で塗膜を形成する一部成分が相分離をひき起こし、その後の露光・現像で得られる着色パターンが大きく崩れていたためと考えられる。

[0011] 本発明はかかる課題を解決するものであって、色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性に優れる着色感光性樹脂組成物、上記着色感光性樹脂組成物を利用した、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置に関する。

課題を解決するための手段

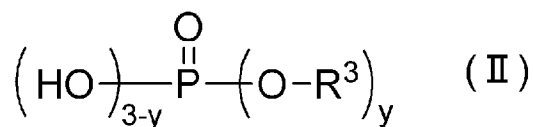
[0012] 本発明者らは詳細に検討した結果、塩基性色素誘導体および所定の分散剤を用いることにより、上記課題を解決しうることを見出した。

具体的には、下記手段<1>により、好ましくは、<2>～<15>により、上記課題は解決された。

<1> (A) 顔料、(B) 塩基性色素誘導体、(C-1) 下記一般式(1)で表されるリン酸系分散剤、または、(C-2) 少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体(POH)もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体(PNH₂)と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させてなるカルボン酸系分散剤、(D) 樹脂バ

インダー、(E) 光重合開始剤、および (F) 重合性化合物を含有する着色感光性樹脂組成物；

[化1]



一般式 (I I) 中、 R^3 は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、 y は 1 または 2 の整数を表す； y が 2 のとき、複数の R^3 は、同一であってもよく、異なってもよい。

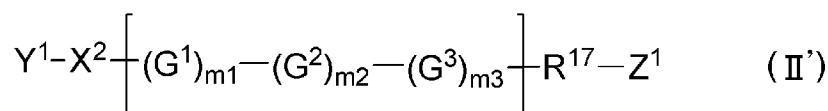
<2> (A) 顔料が、赤色顔料、緑色顔料、および黄色顔料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、<1>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<3> 一般式 (I I) 中、 R^3 で表されるポリエステル構造の数平均分子量が 1900～10000 である、<1>または<2>に記載の着色感光性樹脂組成物。

<4> 一般式 (I I) 中、 R^3 で表されるポリエステル構造が 2 種以上の異なるラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル構造である、<1>～<3>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<5> (C-2) カルボン酸系分散剤における、少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体 (POH) もしくは少なくとも一つの末端に第 1 級アミノ基を有する重合体 (PNH₂) が、下記一般式 (I I') で表される、<1>～<4>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物；

[化2]

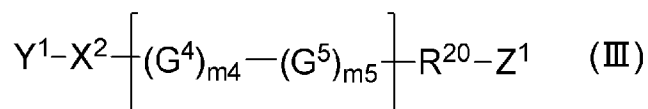


一般式 (I I') 中、 Y^1 は、炭素数 1～20、酸素数 0～12、および窒素数 0～3 を有する 1 価の末端基を表し、 X^2 は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、又は $-\text{N}(\text{R}^b)-$ を表し、 R^b は水素原子又は炭素原子数 1～18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す； G^1 は、 $-\text{R}^{11}\text{O}-$ で示される繰り返し単位を表

し、 G^2 は、 $-C(=O)R^{12}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 G^3 は、 $-C(=O)R^{13}C(=O)-OR^{14}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{11} は炭素数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3～8のシクロアルキレン基を表し、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数4～8のシクロアルキレン基を表し、 R^{13} は炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、又は炭素数6～20アリーレン基を表し、 R^{14} は、 $-CH(R^{15})-CH(R^{16})-$ を表し、 R^{15} および R^{16} は、どちらか一方が水素原子であり、もう一方が炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、アルキル部分の炭素数が1～20のアルキルオキシメチレン基、アルケニル部分の炭素数が2～20のアルケニルオキシメチレン基、アリール部分の炭素数が6～20でアリール部分がハロゲン原子で置換されていてもよいアリールオキシメチレン基、またはN-メチレン-フタルイミド基を表す； Z^1 は、 $-OH$ 、または $-NH_2$ を表し、 R^{17} は、炭素数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数3～8のシクロアルキレン基、 $-C(=O)R^{12}-$ 、又は $-C(=O)R^{13}C(=O)-OR^{14}-$ を表す； m_1 は0～100の整数を表し、 m_2 は0～60の整数を表し、 m_3 は0～30の整数を表す；但し、 $m_1+m_2+m_3$ は1以上100以下である；一般式(ⅠⅠ')における前記繰り返し単位 $G^1\sim G^3$ の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式(ⅠⅠ')で表される重合体において、基 X^2 と基 R^{17} との間に繰り返し単位 $G^1\sim G^3$ が任意の順序で含まれていることを示し、更に、それらの繰り返し単位 $G^1\sim G^3$ は、それぞれランダム型又はブロック型のどちらでもよい。

<6> (C-2) カルボン酸系分散剤において、少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体である POH もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体である PNH_2 が、下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される<1>～<4>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物；

[化3]



一般式 (I I I) 中、 Y^1 は、炭素数1～20、酸素数0～12、および窒素数0～3の1価の末端基を表し、 X^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^b)-$ を表し、 R^b は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す； Z^1 は、 $-OH$ 、または $-NH_2$ を表す；

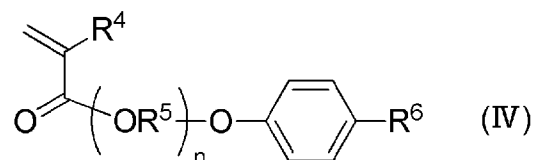
G^4 および G^5 は、それぞれ $-C(=O)R^{12}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数4～8のシクロアルキレン基を表す；ただし、 G^4 中の R^{12} および G^5 中の R^{12} は互いに異なる基である； R^{20} は $-C(=O)R^{12}-$ を表す；

$m4$ は5～60の整数を表し、 $m5$ は5～60の整数を表す；

一般式 (I I I) における前記繰り返し単位 G^4 、 G^5 の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式 (I I I) で表される重合体において、基 X^2 と基 Z^1 との間に繰り返し単位 G^4 、 G^5 が任意の順序で含まれていることを示し、更に、それらの繰り返し単位 G^4 、 G^5 は、それぞれランダム型又はブロック型のどちらでもよい。

<7> (D) 樹脂バインダーが、下記一般式 (I V) で表される化合物 (x) と、他のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物 (y) を共重合してなる樹脂である、<1>～<6>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物；

[化4]



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

<8>さらに、(G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂を含む、<1>～<7>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物。

<9>(G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂が、2個以上6個以下の水酸基を有する重合性モノマー(p)と他の重合性モノマー(q)との共重合体(a)に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(b)を反応させてなる樹脂である、<8>に記載の着色感光性樹脂組成物。

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

<11><1>～<9>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

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

<13><1>～<10>のいずれかに記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程、

着色層上にフォトレジスト層を形成する工程、

露光および現像することによりフォトレジスト層をパターニングしてレジストパターンを得る工程、およびレジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングする工程を含む、カラーフィルタの製造方法。

<14><11>に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ。

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

<16><14>または<15>に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

<17><14>または<15>に記載のカラーフィルタを有する画像表示

装置。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、色ムラ（ザラ）やザラの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性に優れる着色感光性樹脂組成物、上記着色感光性樹脂組成物を利用した、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置の提供が可能となった。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]基板上に着色感光性樹脂組成物を塗布した後、直ちに露光・現像を行った場合に形成される着色パターンを基板上方から観察した模式図である。

[図2]基板上に着色感光性樹脂組成物を塗布しPCD後に露光・現像を行った場合に形成される着色パターンを基板上方から観察した模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。

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

[0016] 本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

また、本明細書中における「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる

露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

[0017] また、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、いずれかを表す。

また、本明細書において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本明細書における単量体は、オリゴマーおよびポリマーと区別され、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書において、重合性化合物とは、重合性官能基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性官能基とは、重合反応に関与する基を言う。

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

[0018] 本明細書において、化学式中のMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基をそれぞれ示す。

[0019] 本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

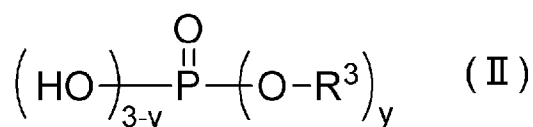
本発明は、上記の状況に鑑みてなされたものであり、色特性に優れたな着色組成物を提供することを目的とする。

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

[0020] <着色感光性樹脂組成物>

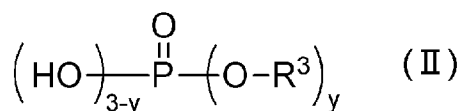
本発明の着色感光性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」、「着色組成物」ということがある）は、（A）顔料、（B）塩基性色素誘導体、（C-1）下記一般式（I）で表されるリン酸系分散剤、または、（C-2）少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（POH）もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体（PNH₂）と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させてなるカルボン酸系分散剤（以下、単に、「（C-2）カルボン酸系分散剤」ということがある）、（D）樹脂バインダー、（E）光重合開始剤、および（F）重合性化合物を含有することを特徴とする。

[化5]



一般式（I）中、R³は数平均分子量400～30000のポリエステル構造を表し、yは1または2の整数を表す；yが2のとき、複数のR³は、同一であってもよく、異なってもよい。

[化6]



一般式（I）中、R³は数平均分子量400～30000のポリエステル構造を表し、yは1または2の整数を表す。yが2のとき、複数のR³は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0021] 本発明の組成物を用いることにより、色ムラ（ザラ）やザラツキの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性に優れるようになる。このような本発明の効果が得られる理由は定かではないが、以下のような理由が推定される。

（B）塩基性色素誘導体（特に、後述する一般式（I）で表される色素誘

導体)と、(C-1)または(C-2)の分散剤を併用すると、(C-1)または(C-2)の分散剤は、顔料粒子に対して分散剤が強力に吸着し、組成物の経時に伴うザラの悪化を抑制する効果が得られたものと推定される。また、(B)塩基性色素誘導体が一種の相溶化剤として機能し、本発明の組成物を構成する各成分が塗布後の引き置き(PCD)過程で相分離を起こすのが抑制されたためと推定される。これにより、本発明は、色ムラ(ザラ)やザラツキの経時安定性、さらにPCD後のパターン形成性に優れるようになると思われる。

以下、本発明の組成物について詳細に説明する。

[0022] <<(A) 顔料>>

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

[0023] 無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができ、具体的には、カーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および上記金属の複合酸化物を挙げることができる。

[0024] 有機顔料としては、例えば、

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

C. I. ピグメントオレンジ 36, 38, 43, 71 ;

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

C. I. ピグメントバイオレット 19, 23, 32, 39 ;

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

C. I. ピグメントグリーン 7, 36, 37, 58 ;

C. I. ピグメントブラウン 25, 28 ;

C. I. ピグメントブラック 1 ; 等を挙げることができる。

[0025] 本発明において好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されるものではない。

[0026] C. I. ピグメントイエロー 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180, 185,

C. I. ピグメントオレンジ 36, 71,

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

C. I. ピグメントバイオレット 19, 23, 32,

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

C. I. ピグメントグリーン 7, 36, 37, 58 ;

C. I. ピグメントブラック 1

[0027] これら有機顔料は、単独もしくは、分光の調整や色純度を上げるために種々組合せて用いることができる。上記組合せの具体例を以下に示す。例えば、赤の顔料として、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独またはそれらの少なくとも一種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料またはペリレン系赤色顔料と、の混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド 177 が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C. I. ピグメントレッド 155、C. I. ピグメントレッド 224 が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C. I. ピグメントレッド 254 が挙げられ、色分解性の点で C. I. ピグメントイエロー 139 との混合が好ましい。また、赤色顔料と黄色顔料との質量比は、100

: 5 ~ 100 : 50 が好ましい。100 : 4 以下では 400 nm から 500 nm の光透過率を抑えることが困難であり、また 100 : 51 以上では主波長が短波長寄りになり、色分解能を上げることができない場合がある。特に、上記質量比としては、100 : 10 ~ 100 : 30 の範囲が最適である。尚、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、求める分光に併せて調整することができる。

[0028] また、緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、または、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料若しくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C. I. ピグメントグリーン 7、36、37、58 と C. I. ピグメントイエロー 83、C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ピグメントイエロー 139、C. I. ピグメントイエロー 150、C. I. ピグメントイエロー 180 または C. I. ピグメントイエロー 185 との混合が好ましい。緑顔料と黄色顔料との質量比は、100 : 5 ~ 100 : 150 が好ましい。上記質量比としては 100 : 30 ~ 100 : 120 の範囲が特に好ましい。

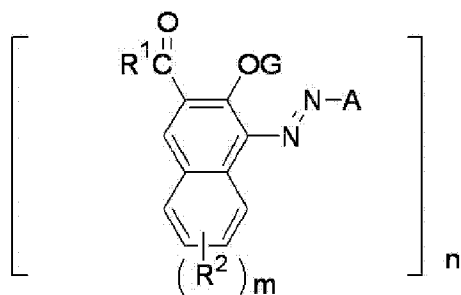
[0029] 青の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、若しくはこれとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。例えば C. I. ピグメントブルー 15 : 6 と C. I. ピグメントバイオレット 23 との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料との質量比は、100 : 0 ~ 100 : 100 が好ましく、より好ましくは 100 : 10 以下である。

[0030] また黒色の顔料としては、カーボン、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン単独または混合が用いられる。これらを混合して使用する場合、カーボンとチタンブラックの組合せが好ましく、その場合のカーボンとチタンブラックとの質量比は、100 : 0 ~ 100 : 60 の範囲が好ましい。

[0031] また、本発明における顔料としては、下記一般式 (A2) で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物を用いることも可能である。

一般式 (A2)

[化7]



[0032] 一般式 (A 2) 中、Gは、水素原子、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R¹は、置換基を有していてもよいアミノ基、脂肪族オキシ基、脂肪族基、アリール基、又はヘテロ環基を表し、R²は置換基を表す。

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

mは0～5の整数を表し、nは1～4の整数を表す。

n = 2の場合は、R¹、R²、AまたはGを介した2量体を表す。

n = 3の場合はR¹、R²、AまたはGを介した3量体を表す。

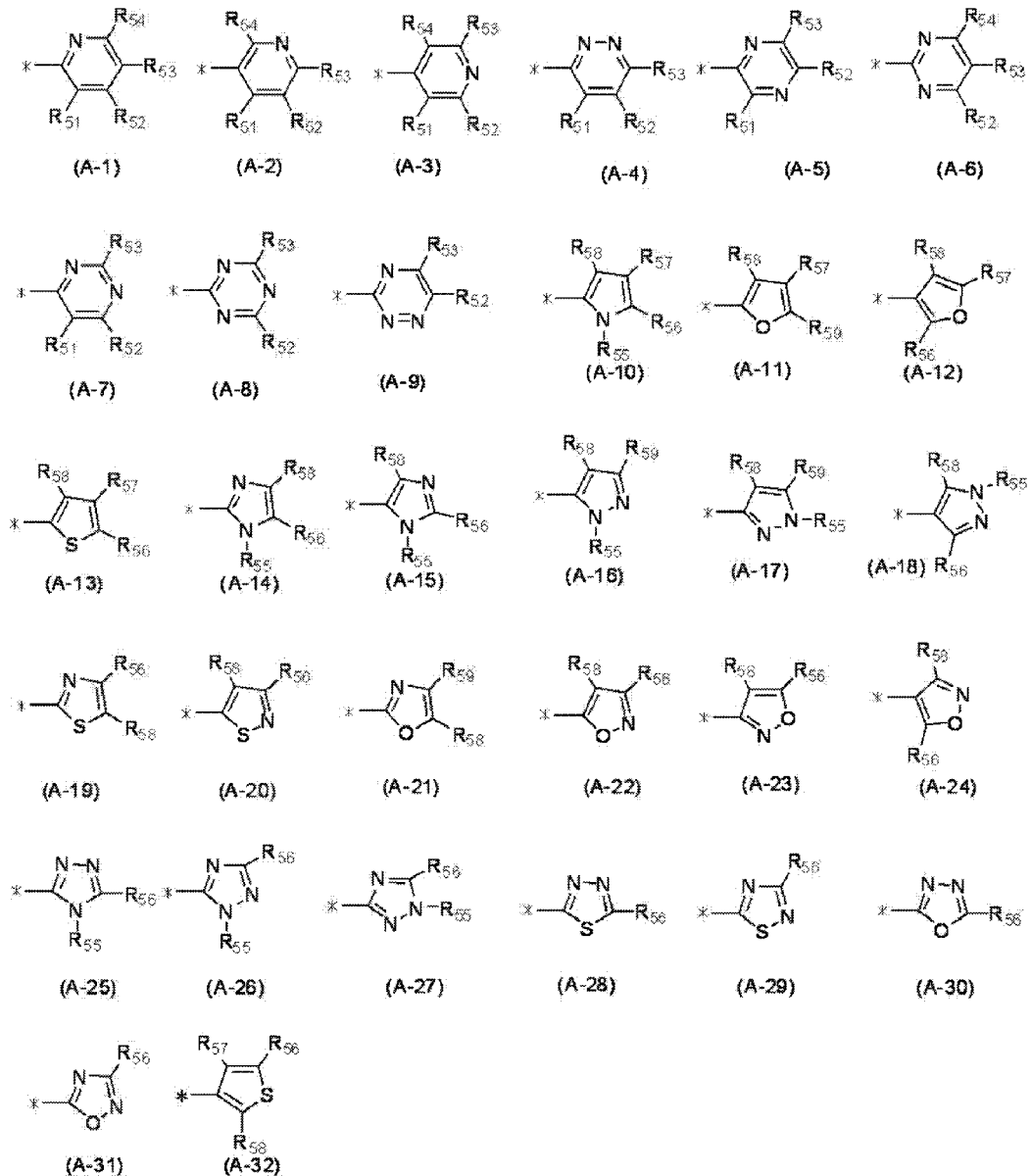
n = 4の場合はR¹、R²、AまたはGを介した4量体を表す。

一般式 (A 2) がイオン性親水性基を有することはない。

[0033] 一般式 (A 2) 中、Aは、下記一般式 (A-1) ～ (A-32) のいずれかを表すことが好ましい。一般式 (A-1) ～ (A-32) 中、R⁵¹～R⁵⁹はそれぞれ水素原子、置換基を表し、隣接する置換基は互いに結合し、5～6員環を形成していてもよい。＊は一般式 (A 2) のアゾ基との結合位置を表す。

[0034]

[化8]



[0035] アゾ顔料が一般式（A 2）で表される特定の構造を有することにより、着色力、色相等の色彩的特性において優れた特性を示し、かつ耐光性、耐オゾン性等の耐久性にも優れた特性を示すことができる。例えば、一般式（A 2）で表されるアゾ顔料を含有する本発明の着色組成物を用いて形成されたカラーフィルタの赤色パターンは、赤色としてより良好な分光特性を示す。ここで、「赤色として良好な分光特性」とは、例えば以下の性質の少なくとも1つを指す。下記3つの性質を全て満たす分光特性が特に優れている。

- ・ 650 nm～750 nmの波長領域における透過率が高い。
- ・ 540 nm以上の波長領域において、透過率曲線がシャープに立ち上がる。
- ・ 540 nm未満の波長領域（特に、350 nm～400 nm）における透過率が低い。

[0036] 本発明における置換基とは、置換可能な基であればよく、例えば、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、脂肪族オキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、脂肪族オキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族スルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、脂肪族スルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、ヘテロ環スルホニルオキシ基、スルファモイル基、脂肪族スルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、ヘテロ環スルホンアミド基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、脂肪族オキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ヘテロ環オキシカルボニルアミノ基、脂肪族スルフィニル基、アリールスルフィニル基、脂肪族チオ基、アリールチオ基、ヒドロキシ基、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、脂肪族オキシアミノ基、アリールオキシアミノ基、カルバモイルアミノ基、スルファモイルアミノ基、ハロゲン原子、スルファモイルカルバモイル基、カルバモイルスルファモイル基、ジ脂肪族オキシホスフィニル基、ジアリールオキシホスフィニル基等を挙げることができる。以下、「置換基の項で述べた基」とは、上記置換基のことをいう。

[0037] Gで表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよい。

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

Gで表される脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～8の脂肪族基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

[0038] 一般式(A2)中、Gで表されるアリール基としては、縮環していてもよく、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ニトロ基、ハロゲン原子、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表されるアリール基として、好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えばフェニル、4-ニトロフェニル、4-アセチルアミノフェニル、4-メタンスルホニルフェニル等が挙げられる。

[0039] 一般式(A2)中、Gで表されるヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、縮環していてもよい。置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としてはハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。Gで表されるヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数2～12の炭素原子で結合したヘテロ環基であり、より好ましくは炭素原子で結合した総炭素原子数2～10の5～6員のヘテロ環であり、例えば2-テトラヒドロフリル、2-ピリミジル等が挙げられる。

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

[0040] R¹で表されるアミノ基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、置換基として好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等が挙げられる。

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

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

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

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

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

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

R¹がヘテロ環アミノ基の場合、その置換基としては、前述の置換基の項で

述べた基で置換可能な基であればなんでも良く、好ましくは、上記アリールアミノ基の場合と同じ置換基が好ましいが、ヘテロ環基上の置換基が更に置換基を有する場合は、脂肪族基、ヒドロキシ基、アミド結合、エーテル結合、オキシカルボニル結合、チオエーテル結合等を有する置換基が好ましく、ヘテロ原子と水素原子の結合を有する置換基が、分子間水素結合等の分子間相互作用をし易くする観点でより好ましい。

[0041] R^1 がアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基の場合のより好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アリール基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。置換基として更に好ましくは総炭素原子数1～4の脂肪族基、総炭素原子数1～4の脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、総炭素原子数1～4のカルバモイル基、総炭素原子数2～4の脂肪族オキシカルボニル基である。

[0042] R^1 で表される脂肪族オキシ基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。 R_1 の脂肪族オキシ基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルコキシ基であって、より好ましくは総炭素原子数1～4のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、(t)ーブトキシ、メトキシエトキシ、カルバモイルメトキシ等が挙げられる。

[0043] R^1 で表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。 R^1 の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルキル基であって、より好ましくは総炭素数数1～4のアルキル基である。

[0044] R^1 で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子、カルバモイル基、アリール基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。 R^1 のアリール基として、好ましくは総炭素原子数6～12のアリール基であって、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えば、フェニル、4-メチルフェニル、3-クロルフェニル等が挙げられる。

[0045] R^1 で表されるヘテロ環基としては、飽和ヘテロ環であっても、不飽和ヘテロ環基であってもよく、置換基を有していてもよく、置換基としては、前述の置換基の項で述べた基であって、置換可能な基であればなんでもよく、好ましい置換基としては、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、ヘテロ基と縮環したヘテロ環、脂肪族オキシカルボニル基である。 R^1 のヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数2～10のヘテロ環基であって、より好ましくは総炭素原子数2～8の窒素原子で結合した5～6員環の非芳香族ヘテロ環基であり、例えば、1-ピペリジル、4-モルホリニル、1-キノイル、2-ピリミジル、4-ピリジル等が挙げられる。

[0046] R^1 として好ましくは、アミノ基、脂肪族オキシ基、窒素原子で結合した5～6員環の非芳香族ヘテロ環基の場合であり、より好ましくは、アミノ基、脂肪族オキシ基、更に好ましくはアミノ基である。

R^1 として好ましくは、アミノ基の場合である。

[0047] R^2 で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であればなんでもよく、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルボキシ基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイルアミノ基、スルファモイル基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基、脂肪族オキシ基、ハロゲン原子であり、特に好ましくは

、脂肪族オキシ基である。

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

[0048] m は、0～3である場合が好ましく、0～1である場合はより好ましく、0である場合は更に好ましい。

n は1又は2である場合が好ましい。

[0049] R^2 で表される脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～8のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数1～6のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*i*-プロピル、シクロヘキシル、*t*-ブチル等が挙げられる。

[0050] R^2 で表されるアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 のアリール基として、好ましくは総炭素原子数6～12のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えばフェニル、3-メトキシフェニル、4-カルバモイルフェニル等が挙げられる。

[0051] R^2 で表されるヘテロ環基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、縮環していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 のヘテロ環基として、好ましくは総炭素原子数2～16のヘテロ環基であり、より好ましくは総炭素原子数2～12の5～6員環のヘテロ環基であり、例えば1-ピロリジニル、4-モルホリニル、2-ピリジル、1-ピロリル、1-イミダゾリル、1-ベンゾイミダゾリル等が挙げられる。

[0052] R^2 で表される脂肪族オキシカルボニル基としては、置換基を有していても

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

[0053] R^2 で表されるカルバモイル基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。 R^2 のカルバモイル基として、好ましくはカルバモイル基、総炭素原子数2～9のアルキルカルバモイル基、総炭素原子数3～10のジアルキルカルバモイル基、総炭素原子数7～13のアリールカルバモイル基、総炭素原子数3～12のヘテロ環カルバモイル基であり、より好ましくはカルバモイル基、総炭素原子数2～7のアルキルカルバモイル基、総炭素原子数3～6のジアルキルカルバモイル基、総炭素原子数7～11のアリールカルバモイル基、総炭素原子数3～10のヘテロ環カルバモイル基であり、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、ジメチルカルバモイル、フェニルカルバモイル、4-ピリジンカルバモイル等が挙げられる。

[0054] R^2 で表されるアシルアミノ基としては、置換基を有していてもよく、脂肪族であっても、芳香族であっても、ヘテロ環であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 のアシルアミノ基として、好ましくは総炭素原子数2～12のアシルアミノ基であり、より好ましくは総炭素原子数1～8のアシルアミノ基であり、更に好ましくは総炭素原子数1～8のアルキルカルボニルアミノ基であって、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノ、2-ピリジンカルボニルアミノ、プロパノイルアミノ等が挙げられる。

[0055] R^2 で表されるスルホンアミド基としては、置換基を有していてもよく、脂肪族であっても、芳香族であっても、ヘテロ環であってもよい。置換しても

よい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 のスルホンアミド基として、好ましくは総炭素原子数1～12のスルホンアミド基であり、より好ましくは総炭素原子数1～8のスルホンアミド基であり、更に好ましくは総炭素原子数1～8のアルキルスルホンアミド基であって、例えばメタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、2-ピリジンスルホンアミド等が挙げられる。

[0056] R^2 で表されるカルバモイルアミノ基としては置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。 R^2 のカルバモイルアミノ基として、好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～9のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～13のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～12のヘテロ環カルバモイルアミノ基であり、より好ましくはカルバモイルアミノ基、総炭素原子数2～7のアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～6のジアルキルカルバモイルアミノ基、総炭素原子数7～11のアリールカルバモイルアミノ基、総炭素原子数3～10のヘテロ環カルバモイルアミノ基であり、例えば、カルバモイルアミノ、メチルカルバモイルアミノ、N, N-ジメチルカルバモイルアミノ、フェニルカルバモイルアミノ、4-ピリジンカルバモイルアミノ等が挙げられる。

[0057] R^2 で表されるスルファモイル基としては置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましくは、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等である。 R^2 のスルファモイル基として、好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～9のアルキルスルファモイル基、総炭素原子数2～10のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数7～13のアリールスルファモイル基、総炭素原子数2～12のヘテロ環スルファモイル基であり、より好ましくはスルファモイル基、総炭素原子数1～7のアルキルスルファモイル基、総炭素

原子数 3～6 のジアルキルスルファモイル基、総炭素原子数 6～11 のアリアルスルファモイル基、総炭素原子数 2～10 のヘテロ環スルファモイル基であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル、4-ピリジンスルファモイル等が挙げられる。

[0058] R^2 で表される脂肪族オキシ基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 の脂肪族オキシ基として、好ましくは総炭素原子数 1～8 のアルコキシ基であり、より好ましくは総炭素原子数 1～6 のアルコキシ基であり、例えばメトキシ、エトキシ、i-プロピルオキシ、シクロヘキシルオキシ、メトキシエトキシ等が挙げられる。

[0059] R^2 で表される脂肪族チオ基としては、置換基を有していてもよく、飽和であっても不飽和であってもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^2 の脂肪族チオ基として、好ましくは総炭素原子数 1～8 のアルキルチオ基であり、より好ましくは総炭素原子数 1～6 のアルキルチオ基であり、例えばメチルチオ、エチルチオ、カルバモイルメチルチオ、t-ブチルチオ等が挙げられる。

[0060] R^2 で表されるハロゲン原子としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子であり、より好ましくは塩素原子が挙げられる。本発明の効果の点で、 R^2 は、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基である場合が好ましい。本発明の効果の点で、m は 0 又は 1 である場合が好ましく、0 である場合は更に好ましい。

[0061] A で表される一般式 (A-1)～(A-32) について説明する。一般式 (A-1)～(A-32) で表される部位は、好ましくは、総炭素原子数 2～15 であって、より好ましくは総炭素原子数 2～12 である。

[0062] $R^{51} \sim R^{54}$ で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 $R^{51} \sim R^{54}$ の置換基として、好ましくは

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

[0063] 本発明の効果の点で $R^{51} \sim R^{54}$ は水素原子、脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である場合が好ましく、水素原子、脂肪族基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、脂肪族オキシ基、シアノ基である場合はより好ましい。

[0064] R^{55} で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。 R^{55} の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基等であり、より好ましくは脂肪族基、アリール基、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基である。

[0065] 本発明の効果の点で、 R^{55} は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基である場合が好ましく、脂肪族基、アリール基、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基である場合はより好ましく、窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基である場合は更に好ましい。 R^{55} が窒素原子との結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5～6 員ヘテロ環基あることにより、色素分子の分子間相互作用だけでなく、分子内相互作用を強固に形成しやすくなる。それにより安定な分子配列の顔料を構成しやすくなり、良好な色相、高い堅牢性（耐光・ガス・熱・水等）を示す点で好ましい。

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

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

[0066] 本発明の効果の点で、 R_{55} として好ましいアリール基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、脂肪族基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。 R_{55} のアリール基として、好ましくは総炭素原子数6～12のアリール基であり、より好ましくは総炭素原子数6～10のアリール基であり、例えばフェニル、3-メトキシフェニル、4-カルバモイルフェニル等が挙げられ、フェニル基が好ましい。

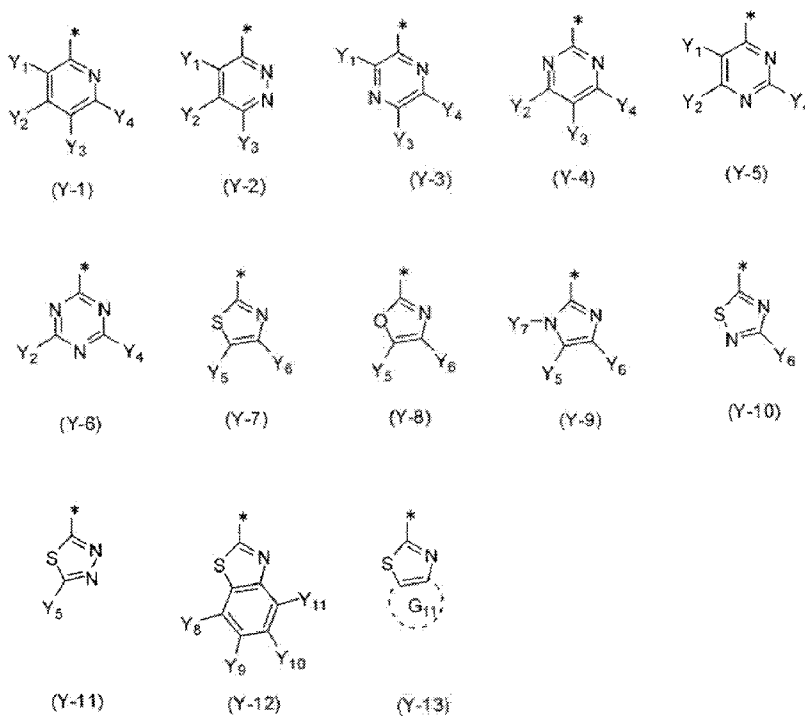
本発明の効果の点で、 R_{55} として好ましい脂肪族基としては、置換基を有していてもよく、置換してもよい基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよく、好ましい置換基としては、ヒドロキシ基、ニトロ基、脂肪族オキシ基、カルバモイル基、脂肪族オキシカルボニル基、脂肪族チオ基、アミノ基、脂肪族アミノ基、アシルアミノ基、カルバモイルアミノ基である。 R_{55} の脂肪族基として、好ましくは総炭素原子数1～6のアルキル基であり、より好ましくは総炭素原子数1～4の脂肪族基であり、例えばメチル、エチル、メトキシエチル、カルバモイルメチル等が挙

げられ、メチル基が好ましい。

[0067] 一般式 (A2) 中、 R^{55} としては、下記 (Y-1) ~ (Y-13) のいずれかである場合が好ましく、分子内水素結合構造をとり易い構造にするために6員環の下記 (Y-1) ~ (Y-6) のいずれかである場合がより好ましく、下記 (Y-1)、(Y-3)、(Y-4)、(Y-6) のいずれかである場合が更に好ましく、下記 (Y-1)、又は (Y-4) である場合が特に好ましい。一般式 (Y-1) ~ (Y-13) 中の*は、ピラゾール環のN原子との結合部位を表す。Y¹~Y¹¹は水素原子又は置換基を表す。(Y-13)

におけるG₁₁は5~6員ヘテロ環を構成する事ができる非金属原子群を表し、G¹¹で表されるヘテロ環は無置換であっても、置換基を有していてもよく、ヘテロ環は単環であっても縮環していてもよい。式 (Y-1) ~ (Y-13) は置換基と共に互変異性体構造であってもよい。

[0068] [化9]



[0069] Y¹~Y¹¹で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。Y¹~Y¹¹の置換基として、好ましくは脂肪

族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等であり、より好ましくは脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である。Y¹～Y¹¹中、隣接する2つの置換基は5～6員環を形成していても良い。

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

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

[0070] R⁵⁶～R⁵⁷、R⁵⁹で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。R⁵⁶～R⁵⁷、R⁵⁹の置換基として、好ましくは脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等であり、より好ましくは脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である。

[0071] 本発明の効果の点で、R⁵⁶～R⁵⁷、R⁵⁹は脂肪族基、アリール基、ヘテロ環基、脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基等である場合が好ましく、脂肪族基、脂肪族オキシ基、脂肪族チオ基、シアノ基である場合はより好ましい。

[0072] R⁵⁸で表される置換基としては、前述の置換基の項で述べた基で、置換可能な基であれば何でもよい。本発明の効果の点で、R⁵⁸として、好ましくは、ヘテロ環基、ハメットの置換基定数σ_p値が0.2以上の電子求引性基で

あり、 σp 値が 0.3 以上の電子求引性基であることが好ましい。上限としては 1.0 以下の電子求引性基である。

[0073] σp 値が 0.2 以上の電子求引性基である R^{58} の具体例としては、アシル基、アシルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 σp 値が 0.20 以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。

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

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

[0074] 本発明の効果の点で、一般式 (A2) で表されるアゾ顔料は、G が水素原子であって、 R^1 がアミノ基、又は窒素原子で結合した飽和ヘテロ環基であって、m が 0 又は 1 であって、m が 1 の場合は、 R^2 が脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、又は脂肪族オキシ基であって、A が、(A-1)、(

A-10) ~ (A-17)、(A-20) ~ (A-23)、(A-27)、
(A-28)、(A-30) ~ (A-32) のいずれかであって、nが1又は2である場合が好ましい。

より好ましくは、Gが水素原子であって、R¹がアミノ基、又は窒素原子で結合した飽和ヘテロ環基であって、mが0又は1であって、mが1の場合は、R₂が脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、又は脂肪族オキシ基であって、Aが、(A-1)、(A-10)、(A-11)、(A-13) ~ (A-17)、(A-20)、(A-22) ~ (A-23)、(A-27)、(A-28)、(A-30) ~ (A-32) のいずれかであって、nが1又は2である場合である。

さらに好ましくは、Gが水素原子であって、R¹がアミノ基、又は窒素原子で結合した飽和ヘテロ環基であって、mが0であって、Aが、(A-10)、(A-11)、(A-13) ~ (A-17)、(A-20)、(A-22) ~ (A-23)、(A-27)、(A-28)、(A-30) ~ (A-32) のいずれかであって、nが1又は2である場合である。

特に好ましくは、Gが水素原子であって、R¹がアミノ基であって、mが0であって、Aが、(A-16) ~ (A-17)、(A-20)、(A-28)、(A-32) のいずれかであって、nが1又は2である場合が特に好ましく、Gが水素原子であって、R₁がアミノ基であって、mが0であって、Aが(A-16)であってnが1又は2である場合である。

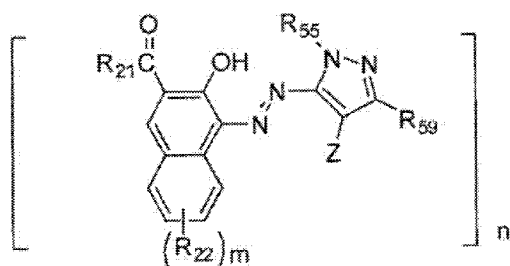
[0075] 本発明の効果の点で、一般式(A2)で表されるアゾ顔料は、下記一般式(A3)で表されるアゾ顔料であることがより好ましい。

一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、ZあるいはR^{5,5}とナフタレン環のヒドロキシ基と、アゾ基で交叉水素結合を形成し、顔料構造の平面性を上げ、分子内、分子間相互作用が強くなり、その結果、光堅牢性、熱堅牢性、耐溶剤性等が大幅に向上するため好ましい。

[0076] 以下、一般式(A3)で表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物について詳細に説明する。

[0077] 一般式 (A 3)

[化10]



[0078] 一般式 (A 3) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、及び n は、それぞれ、一般式 (A 2) で定義した R^1 、 R^2 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、及び n と同義である。 Z はハメットの σ_p 値が 0.2 以上の電子求引性基を表す。 $n = 2$ の場合は、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 又は Z を介した 2 量体を表す。 $n = 3$ の場合は R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 又は Z を介した 3 量体を表す。 $n = 4$ の場合は R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 又は Z を介した 4 量体を表す。一般式 (A 3) がイオン性親水性基を有することはない。

[0079] Z で表されるハメットの σ_p 値が 0.2 以上の置換基としては前述の一般式 (A 2) の R^{58} の説明で述べた基が挙げられる。

[0080] 一般式 (A 3) で表されるアゾ顔料の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、 n の好ましい置換基、範囲は、一般式 (A 2) の R^1 、 R^2 、 R^{55} 、 R^{59} 、 m 、及び n と同じである。

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

[0081] 本発明の効果の点で、一般式 (A 3) で表されるアゾ顔料は、 R^{21} が置換基を有していてもよいアミノ基であって、 m が 0 又は 1 であって、 m が 1 の場合は、 R^{22} が脂肪族オキシカルボニル基、カルバモイル基、又は脂肪族オキシ基であって、 R^{55} が、結合部位の隣接位に窒素原子を含有する芳香族 5 ～ 6 員ヘテロ環基であって、 R^{59} が水素原子又は脂肪族基であって、 Z がア

シル基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 n が1又は2である場合が好ましい。

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

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

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

[0082] 本発明の効果の点で、一般式(A2)又は一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、「総炭素数／アゾ基の数」が40以下であることが好ましく、30以下であることがより好ましい。本発明の効果の点で、一般式(A2)又は一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、「分子量／アゾ基の数」が700以下であることが好ましい。本発明の効果の点で、一般式(A2)又は一般式(A3)で表されるアゾ顔料は、スルホ基、カルボキシル基等イオン性置換基が置換していない場合が好ましい。

[0083] 上記一般式(A2)で表されるアゾ化合物は、他の態様においては、 A が $(A-1) \sim (A-9)$ 、 $(A-11) \sim (A-13)$ 、 $(A-17)$ 、 $(A-20) \sim (A-23)$ 、 $(A-27)$ 、 $(A-28)$ 、 $(A-30) \sim (A-32)$ であることが好ましく、 $(A-11) \sim (A-13)$ 、 $(A-17)$ 、 $(A-20) \sim (A-23)$ 、 $(A-27)$ 、 $(A-28)$ 、 $(A-30) \sim (A-32)$ であることがより好ましく、 $(A-17)$ 、 $(A-$

20)、(A-22)～(A-23)、(A-27)、(A-28)、(A-31)、(A-32)であることがより好ましく、(A-20)、(A-28)、(A-32)であることが更に好ましく、(A-20)であることが特に好ましい。また、(A-20)の R^{56} が R^{59} であることがさらに好ましい。

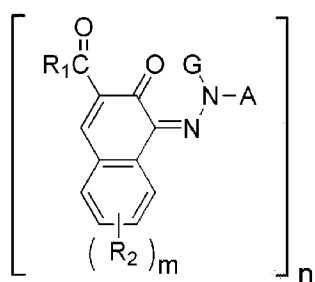
[0084] 本発明は、一般式(A2)又は一般式(A3)で表されるアゾ顔料の互変異性体もその範囲に含むものである。一般式(A2)又は一般式(A3)は、化学構造上取りうる数種の互変異性体の中から極限構造式の形で示しているが、記載された構造以外の互変異性体であってもよく、複数の互変異性体を含む混合物として用いてもよい。

例えば、一般式(A2)で表されるアゾ顔料には、下記一般式(A1')で表されるアゾーヒドラゾンの互変異性体が考えられる。

本発明は、一般式(A2)で表されるアゾ顔料の互変異性体である以下の一般式(A1')で表される顔料もその範囲に含むものである。

[0085] 一般式(A1')

[化11]

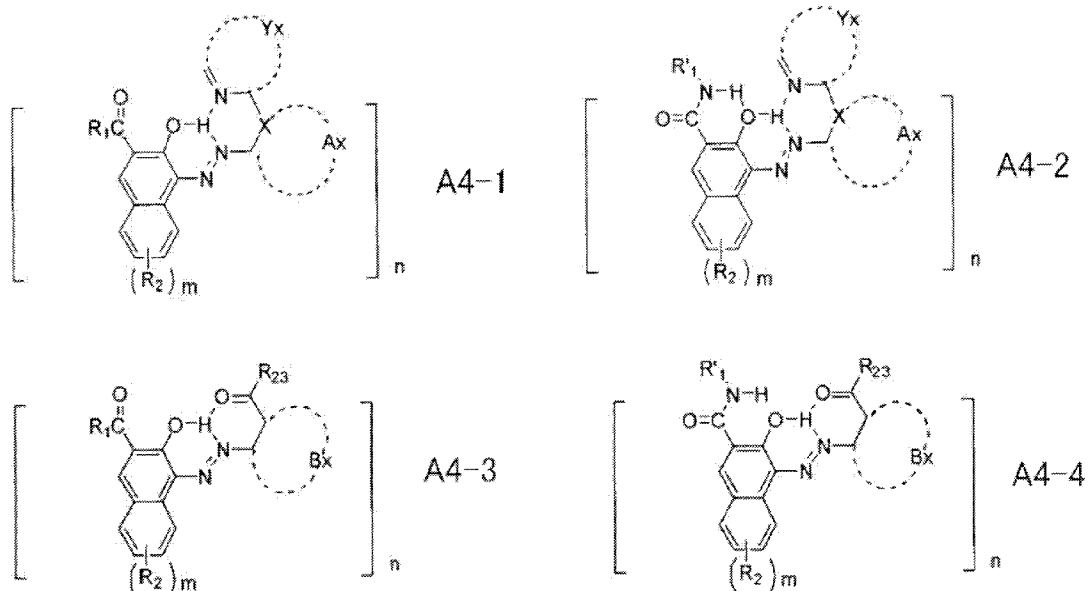


[0086] 一般式(A1')中、G、 R^1 、 R^2 、m、n、及びAは、それぞれ、一般式(A2)中のG、 R^1 、 R^2 、m、nと同義である。

[0087] 一般式(A2)で表されるアゾ顔料のうち、前述したように特に好ましいアゾ顔料の一般式の例としては、下記一般式(A4-1)～(A4-4)で表されるアゾ顔料を挙げることができる。上記一般式(A2)で表されるアゾ顔料は、下記一般式(A4-1)～(A4-4)で表されるアゾ顔料であることが好ましい。

[0088] 以下、一般式（A4-1）～（A4-4）により表されるアゾ顔料、その互変異性体、それらの塩又は水和物について詳細に説明する。

[0089] [化12]



[0090] 一般式（A4-1）～（A4-4）中、 R^1 、 R^2 、 m 、及び n は、それぞれ、一般式（A2）中の R^1 、 R^2 、 m 、及び n と同義である。 X は炭素原子又は窒素原子を表し、 A_x は、 X 及び隣接する炭素原子と共に芳香族5～6員ヘテロ環基を形成し、 B_x は、隣接する炭素原子と共に芳香族5～6員ヘテロ環基を形成し、詳しくは一般式（A2）のAで定義した（A-1）～（A-32）の中で該当するものを表す。 Y_x は窒素原子及び隣接する炭素原子と共にヘテロ環基を形成し、一般式（A2）の R^{55} で定義したヘテロ環基のうち該当するものを表す。 R^{23} は一般式（A2）で規定した R^{51} 、 R^{54} 、 R^{57} 、 R^{58} 等の置換基の内、該当する置換基からカルボニル基を除いた基に相当する置換基を表す。 R'^1 は一般式（A2）で規定した R^1 のアミノ基から-NH-を除いた相当する置換基を表す。

[0091] 上記一般式（A2）、（A3）、（A4-1）～（A4-4）で表されるアゾ顔料において多数の互変異性体が考えられる。

また、本発明において、一般式（A2）で表されるアゾ顔料は、分子内水

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

[0092] この構造が好ましい要因としては、一般式(A4-1)～(A4-4)で示すようにアゾ顔料構造に含有するヘテロ環基を構成する窒素原子、ナフタレン置換基のヒドロキシ基の水素原子及び酸素原子、及びアゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子、あるいはアゾ顔料構造に含有するアゾ成分に置換するカルボニル基、ナフタレン置換基のヒドロキシ基の水素原子及び酸素原子、及びアゾ基又はその互変異性体であるヒドラゾン基の窒素原子が分子内の交叉水素結合を容易に形成し易いことが挙げられる。

その結果、分子の平面性が高まり、更に分子内・分子間相互作用が向上し、一般式(A4-1)～一般式(A4-4)で表されるアゾ顔料の結晶性が高くなり(高次構造を形成し易くなり)、顔料としての要求性能である、光堅牢性、熱安定性、湿熱安定性、耐水性、耐ガス性及び又は耐溶剤性が大幅に向上するため、更に好ましい例となる。

この観点からも、一般式(A2)で表されるアゾ顔料は、一般式(A3)、(A4-1)～(A4-4)で表される顔料であることが好ましく、一般式(A3)、(A4-1)又は(A4-2)で表される顔料がより好ましく、一般式(A3)で表されるアゾ顔料が特に好ましい。

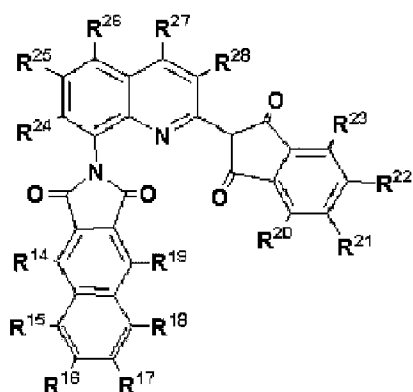
[0093] 本発明に用いられるアゾ顔料の具体例としては、例えば特開2011-162760号公報の段落0094～0116に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0094] また、本発明における顔料としては、下記一般式(1A)、一般式(1B)、および一般式(1C)で表されるキノフタロン化合物(以下、「特定キノフタロン化合物」と称することがある)から選ばれる1種以上の顔料を用いることも可能である。キノフタロン化合物を用いることで、高明度かつ高コントラスト比であって、着色力が優れ、カラーフィルタ用着色組成物の低粘

化に優れた効果を有するものとなる。

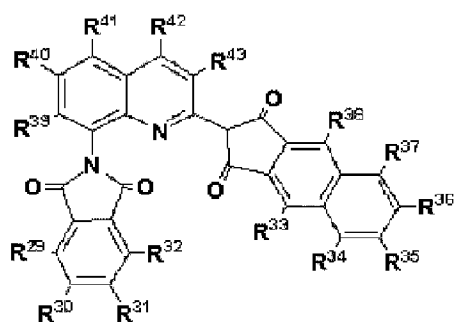
[0095] 一般式 (1A)

[化13]



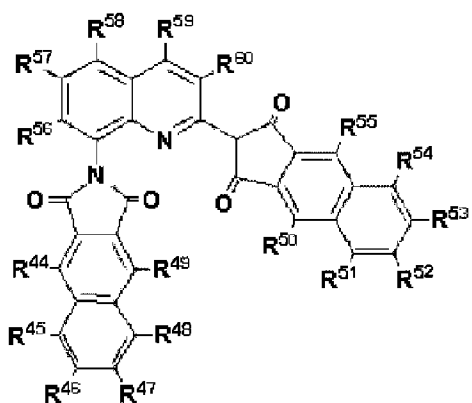
一般式 (1 B)

[化14]



一般式 (1 C)

[化15]



一般式 (1 A) ~ (1 C) 中、 $R^{14} \sim R^{28}$ 、 $R^{29} \sim R^{43}$ 、 $R^{44} \sim R^{60}$ は

、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ ； $-\text{COOH}$ ；およびこれら酸性基の1価～3価の金属塩；アルキルアンモニウム塩、置換基を有してもよいフタルイミドメチル基、または置換基を有してもよいスルファモイル基を示す。

[0096] ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

[0097] また、置換基を有してもよいアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、ステアリル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖又は分岐アルキル基の他、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2-ジブromoエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2-エトキシエチル基、2-ブトキシエチル基、2-ニトロプロピル基、ベンジル基、4-メチルベンジル基、4-*tert*-ブチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-ニトロベンジル基、2, 4-ジクロロベンジル基等の置換基を有するアルキル基が挙げられる。

[0098] また、置換基を有してもよいアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、2, 3-ジメチル-3-ペントキシ、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、ステアリルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基等の直鎖又は分岐アルコキシル基の他、トリクロロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルオキシ基、2, 2-ジトリフルオロメチルプロポキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-ブトキシエトキシ基、2-ニトロプロポキシ基、ベンジルオキシ基等の置換基を有するアルコキシル基が挙げられる。

[0099] また、置換基を有してもよいアリール基としては、フェニル基、ナフチル

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

[0100] また、酸性基としては、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ が挙げられ、これら酸性基の1価～3価の金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、鉄塩、アルミニウム塩等が挙げられる。また、酸性基のアルキルアンモニウム塩としては、オクチルアミン、ラウリルアミン、ステアリルアミン等の長鎖モノアルキルアミンのアンモニウム塩、パルミチルトリメチルアンモニウム、ジラウリルジメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム塩等の4級アルキルアンモニウム塩が挙げられる。

[0101] 置換基を有してもよいフタルイミドメチル基 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N}-\text{CH}_2-$)、および、置換基を有してもよいスルファモイル基 (H_2NSO_2-) における「置換基」としては、上記のハロゲン原子、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアルコキシル基、置換基を有してもよいアリール基等が挙げられる。

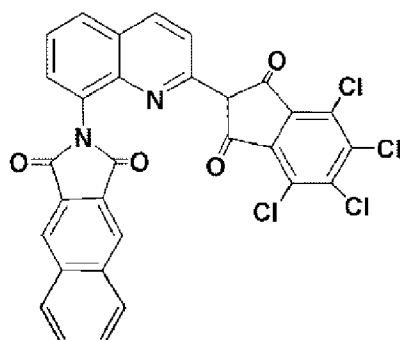
[0102] さらに、キノフタロン化合物は、一般式 (1A) ～ (1C) の $\text{R}^{14} \sim \text{R}^{28}$ 、 $\text{R}^{29} \sim \text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{44} \sim \text{R}^{60}$ が、水素原子またはハロゲン原子であることが、分散体の低粘度化の観点から、より好ましい。

[0103] キノフタロン化合物の具体例として、下記に示すキノフタロン化合物 (a) ～ (r) 等が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

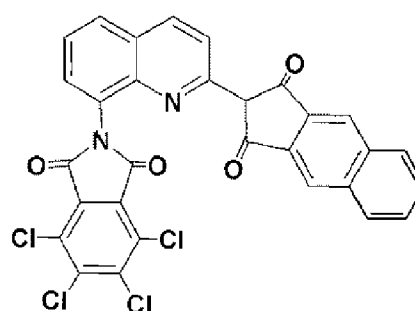
[0104]

[化16]

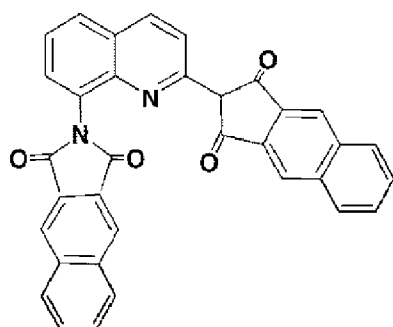
キノフタロン 化合物 (a)



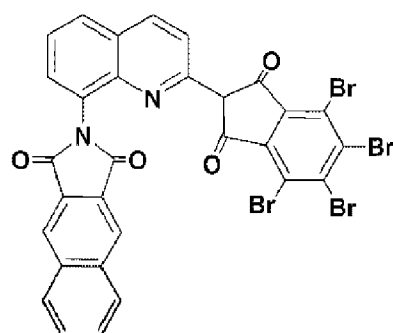
キノフタロン 化合物 (b)



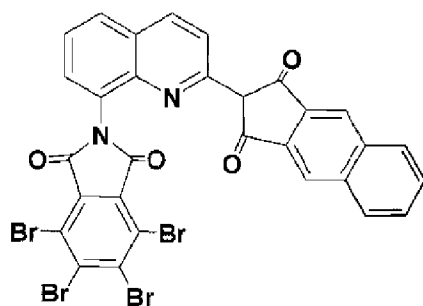
キノフタロン 化合物 (c)



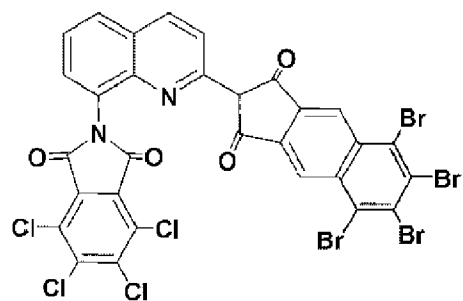
キノフタロン 化合物 (d)



キノフタロン 化合物 (e)



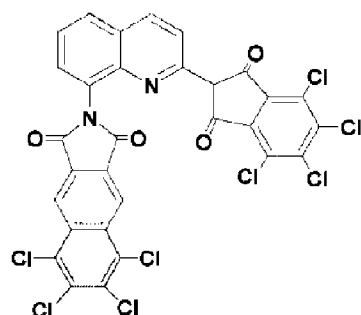
キノフタロン 化合物 (f)



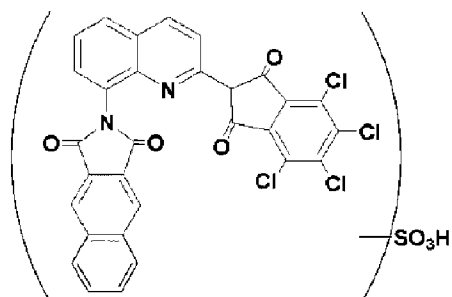
[0105]

[化17]

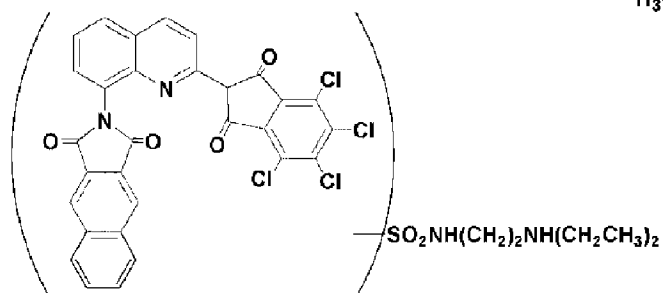
キノフタロン 化合物 (g)



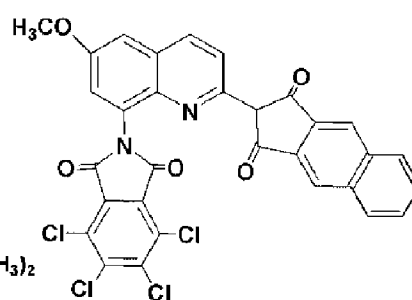
キノフタロン 化合物 (h)



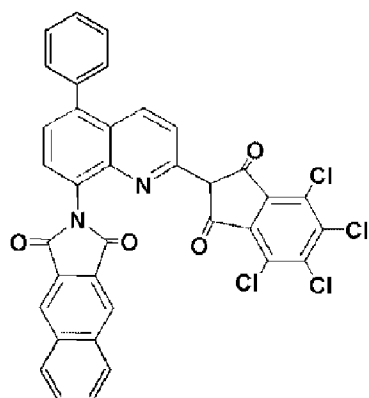
キノフタロン 化合物 (i)



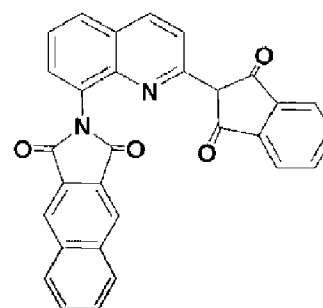
キノフタロン 化合物 (j)



キノフタロン 化合物 (k)



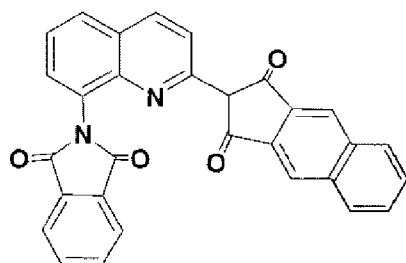
キノフタロン 化合物 (l)



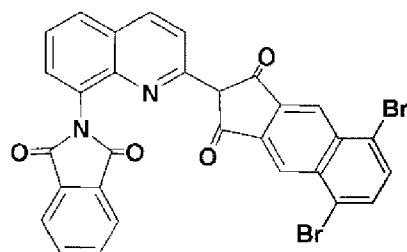
[0106]

[化18]

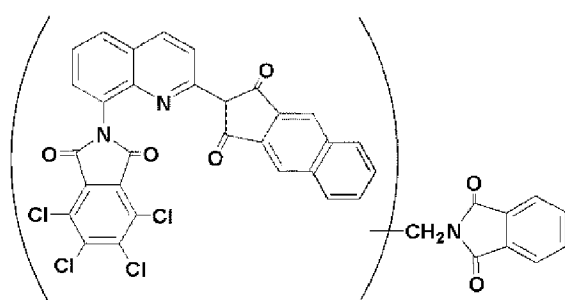
キノフタロン 化合物 (m)



キノフタロン 化合物 (n)



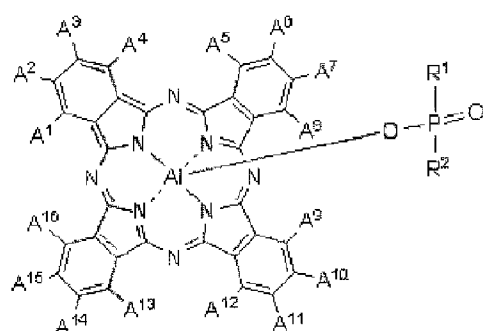
キノフタロン 化合物 (o)



[0107] また、本発明における顔料としては、下記一般式（１）で表されるフタロシアニン色素（以下、「特定フタロシアニン色素」と称することがある）を用いることも可能である。

一般式（１）

[化19]



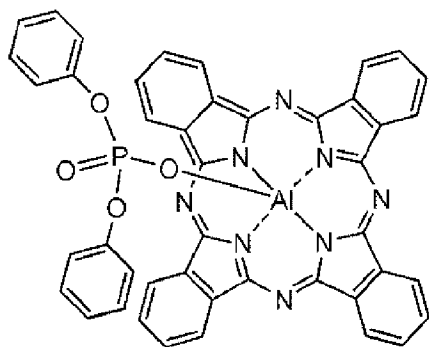
一般式（１）中、 $A^1 \sim A^{16}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原

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

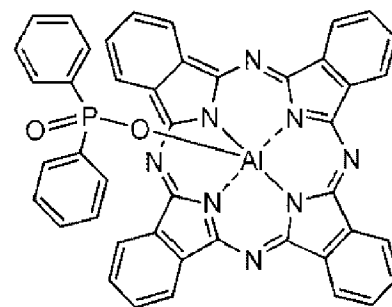
[0108] 本発明に使用できる特定フタロシアニン色素の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0109]

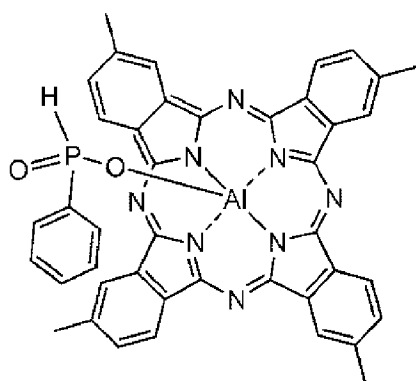
[化20]



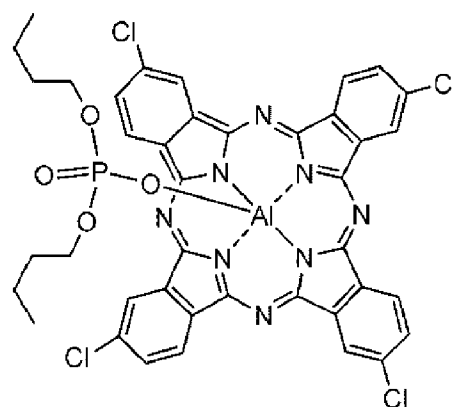
式(1-1)



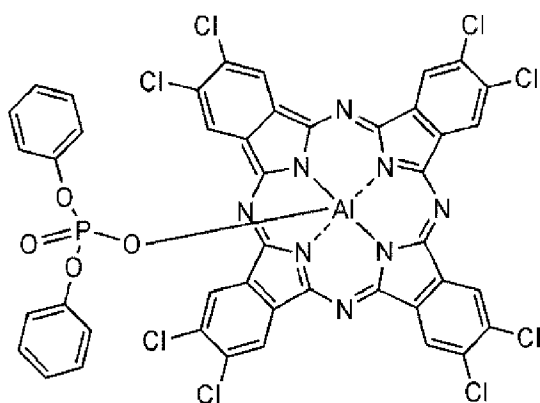
式(1-2)



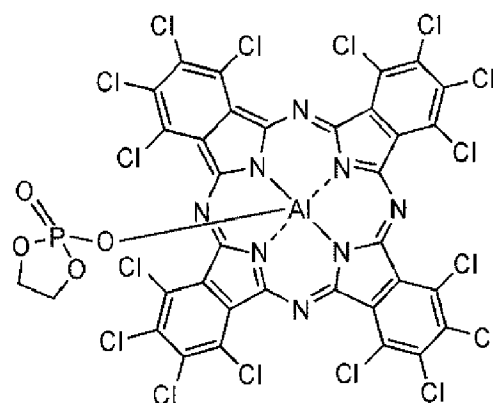
式(1-3)



式(1-4)



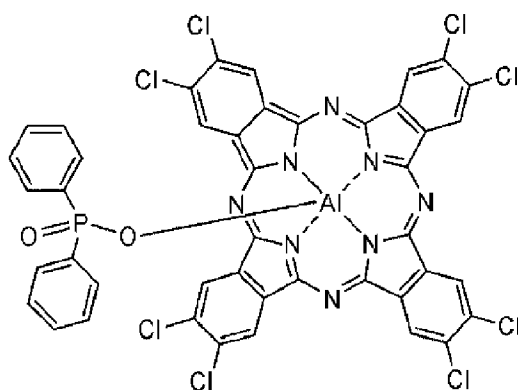
式(1-5)



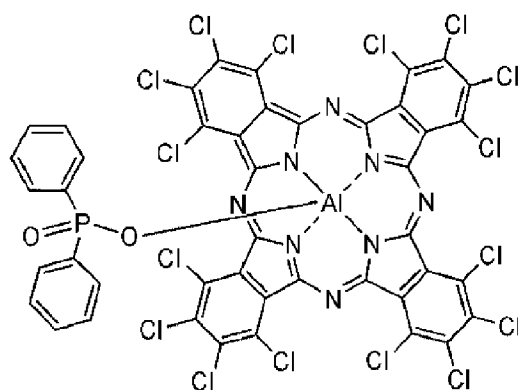
式(1-6)

[0110]

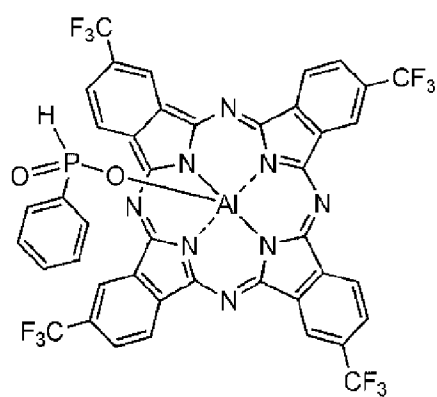
[化21]



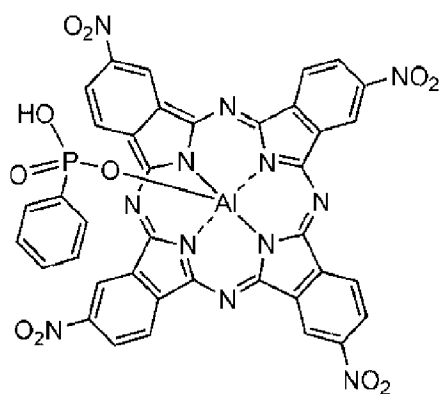
式 (1-7)



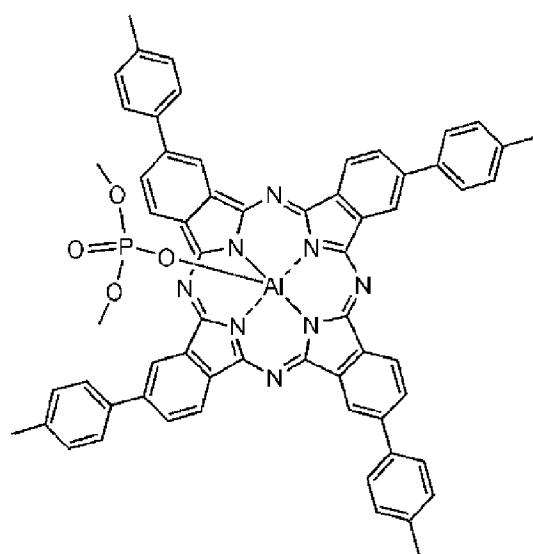
式 (1-8)



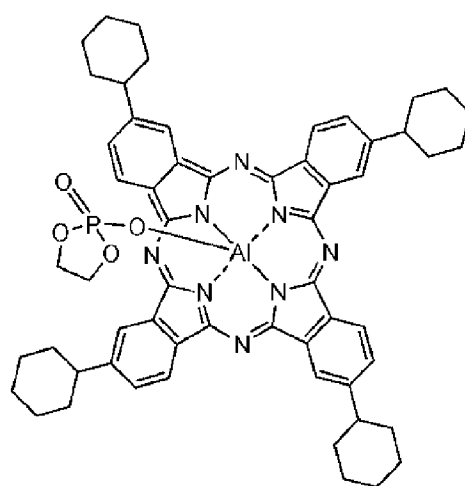
式 (1-9)



式 (1-10)



式 (1-11)

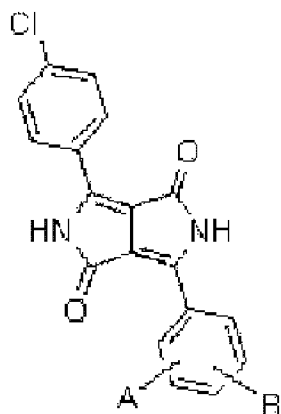


式 (1-12)

[0111] 本発明における顔料としては、下記式 (2) で表されるジケトピロロピロ

ール系顔料を用いることも可能である。

[化22]



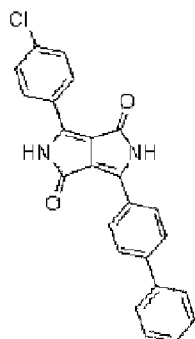
式(2)

(式(2)中、AおよびBは、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、ヨウ素原子、シアノ基、炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{OR}^1$ 、 $-\text{SR}^2$ 、 $-\text{N}(\text{R}^3)\text{R}^4$ 、 $-\text{COOR}^5$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONHR}^6$ 、 $-\text{CON}(\text{R}^7)\text{R}^8$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHR}^9$ 、または、 $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{10})\text{R}^{11}$ であり、 $\text{R}^1\sim\text{R}^{11}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～12のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、または、置換基を有してもよいアラルキル基である。ただし、AおよびBが同時に水素原子になることはない。)

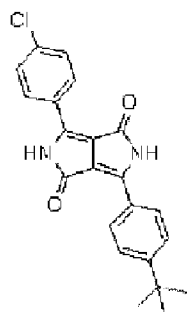
[0112] 本発明における顔料に用いられる式(2)で表される特定ヘテロジケトピロロピロール顔料の中でも、式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)、式(2-4)が明度、コントラスト、および結晶析出抑制効果の点から好ましい。また、式(2-3)、式(2-4)の $\text{R}^6\sim\text{R}^8$ は、炭素数4以上のアルキル基、または置換基を有しても良いフェニル基が、コントラストおよび結晶析出抑制効果の点から好ましい。これらが高コントラスト化、および結晶析出抑制に効果を発揮する理由は、炭素数4以上のアルキル基を有するカルボアミド基、フェニル基、*t*-ブチル基等のかさ高い置換基による立体障害効果によって、顔料の凝集が抑制されるためと考えられる。また、カルボ

アミド基、フェニル基、*t*-ブチル基を有する特定ヘテロジケトピロロピロール顔料は、色特性も優れているため、臭素化ジケトピロロピロール顔料の優れた明度を損なうことがない。

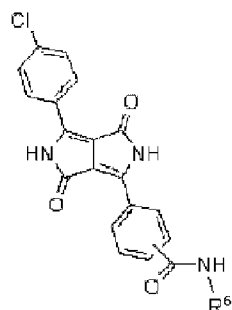
[0113] [化23]



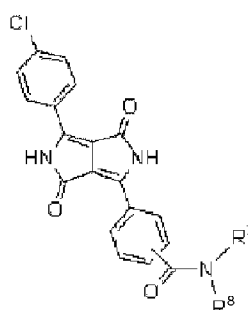
式(2-1)



式(2-2)



式(2-3)



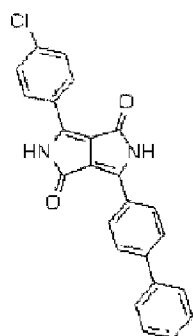
式(2-4)

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

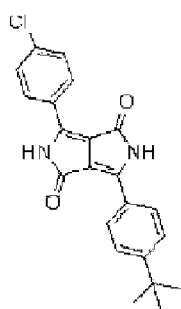
[0114] 本発明に用いることができる式(2)の特定ヘテロジケトピロロピロール顔料の具体例を以下に挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0115]

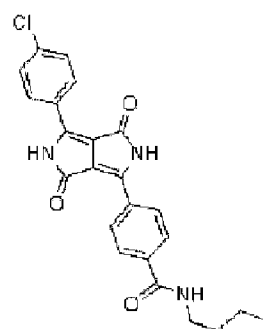
[化24]



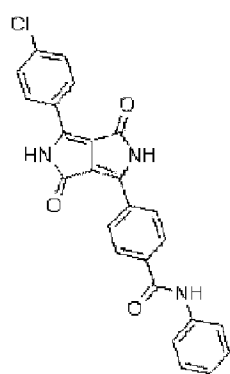
式(2-1)



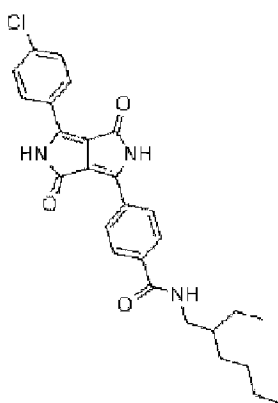
式(2-2)



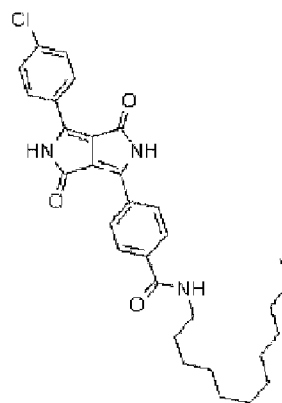
式(2-3a)



式(2-3b)



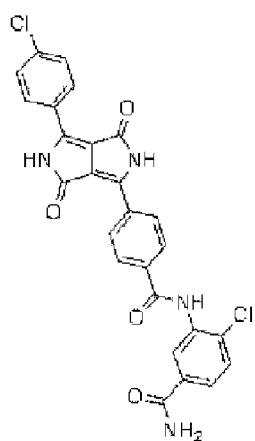
式(2-3c)



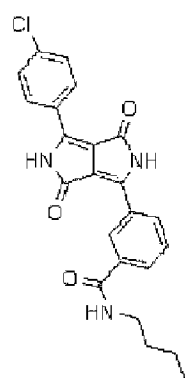
式(2-3d)

[0116]

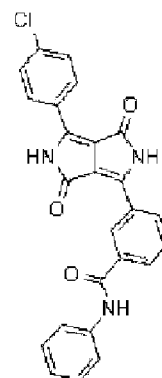
[化25]



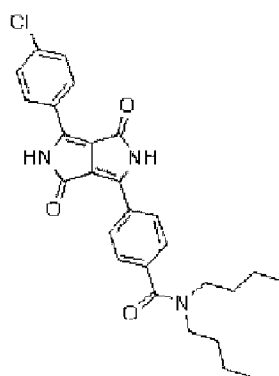
式 (2-3 e)



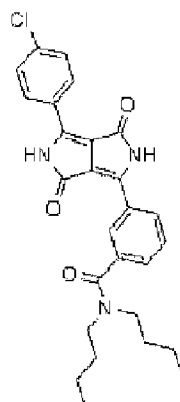
式 (2-3 f)



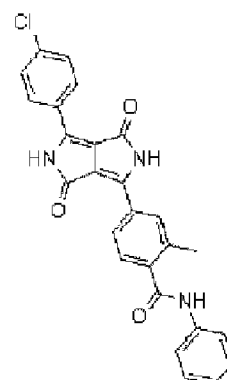
式 (2-3 g)



式 (2-4 a)



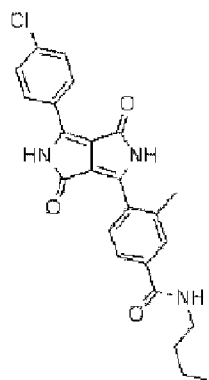
式 (2-4 b)



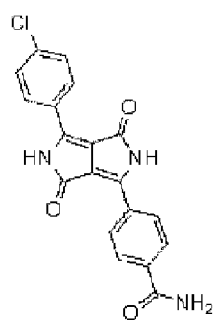
式 (2-5)

[0117]

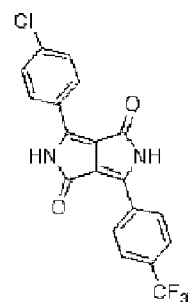
[化26]



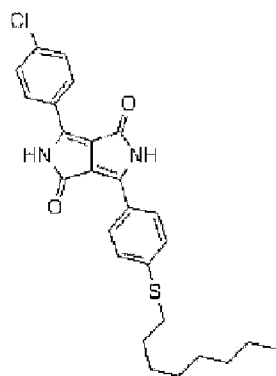
式(2-6)



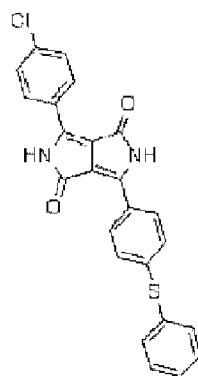
式(2-7)



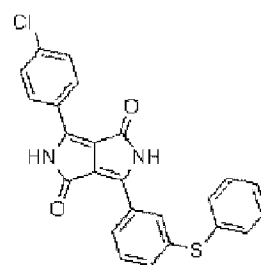
式(2-8)



式(2-9a)



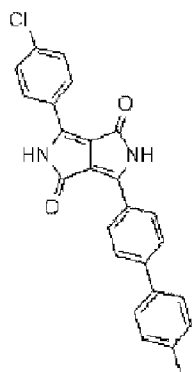
式(2-9b)



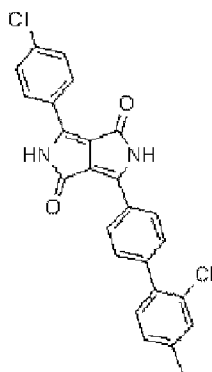
式(2-9c)

[0118]

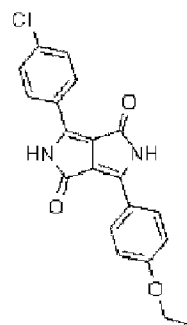
[化27]



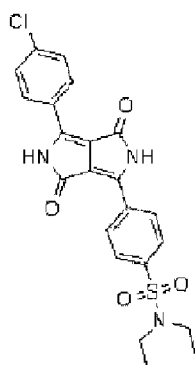
式(2-10)



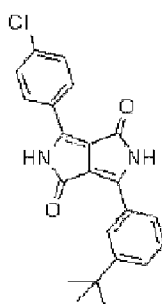
式(2-11)



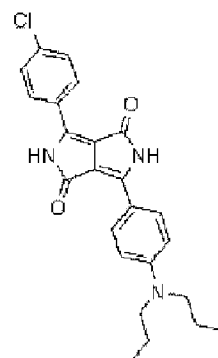
式(2-12)



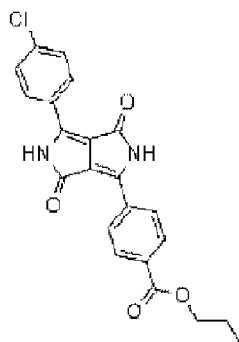
式(2-13)



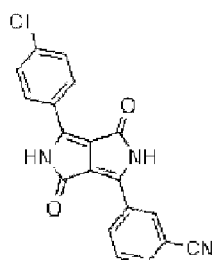
式(2-14)



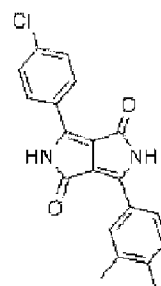
式(2-15)



式(2-16)



式(2-17)



式(2-18)

[0119] 顔料の一次粒子サイズは、カラーフィルタ用として用いる場合には、色ムラやコントラストの観点から、100 nm以下であることが好ましく、また、分散安定性の観点から5 nm以上であることが好ましい。顔料の一次粒子サイズとしてより好ましくは、5～75 nmであり、さらに好ましくは5～55 nmであり、特に好ましくは5～35 nmである。本発明に係る特定分

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

顔料の一次粒子サイズは、電子顕微鏡等の公知の方法で測定することができる。

[0120] 顔料としては、アントラキノン顔料、ジケトピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料、キノフタロン顔料、イソインドリン顔料、アゾメチン顔料、およびジオキサジン顔料から選ばれる顔料であることが好ましい。特に、C. I. ピグメントレッド122、C. I. ピグメントレッド177（アントラキノン顔料）、C. I. ピグメントレッド254（ジケトピロロピロール顔料）、C. I. ピグメントグリーン7、36、58、C. I. ピグメントブルー15：6（フタロシアニン顔料）、C. I. ピグメントイエロー138（キノフタロン顔料）、C. I. ピグメントイエロー139、185（イソインドリン顔料）、C. I. ピグメントイエロー150（アゾメチン顔料）、C. I. ピグメントバイオレット23（ジオキサジン顔料）が最も好ましい。

また、本発明の組成物は、（A）顔料以外の公知の染料を含んでいてもよい。例えば特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、米国特許5667920号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等が開示されている色素を使用できる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、ピロメテン系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系等の染料を使用できる。

また、染料としては色素多量体を用いてもよい。色素多量体としては、特

開 2 0 1 1 - 2 1 3 9 2 5 号公報、特開 2 0 1 3 - 0 4 1 0 9 7 号公報に記載されている化合物が挙げられる。

[0121] 本発明の組成物における顔料の含有量は、着色感光性樹脂組成物に含有される溶剤を除いた全成分（固形分）に対して、10質量%～70質量%が好ましく、より好ましくは20質量%～60質量%であり、さらに好ましくは30質量%～60質量%である。

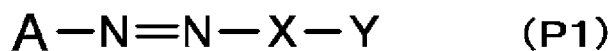
顔料は、本発明の組成物中に1種のみ含まれていても良いし、2種以上含まれていても良い。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0122] <<（B）塩基性色素誘導体>>

本発明の組成物は、塩基性色素誘導体を有する。また、塩基性色素誘導体はアミノ基を有する化合物であることが好ましい。

[0123] （B）塩基性色素誘導体の一態様として、一般式（P1）で表される色素誘導体が挙げられる。

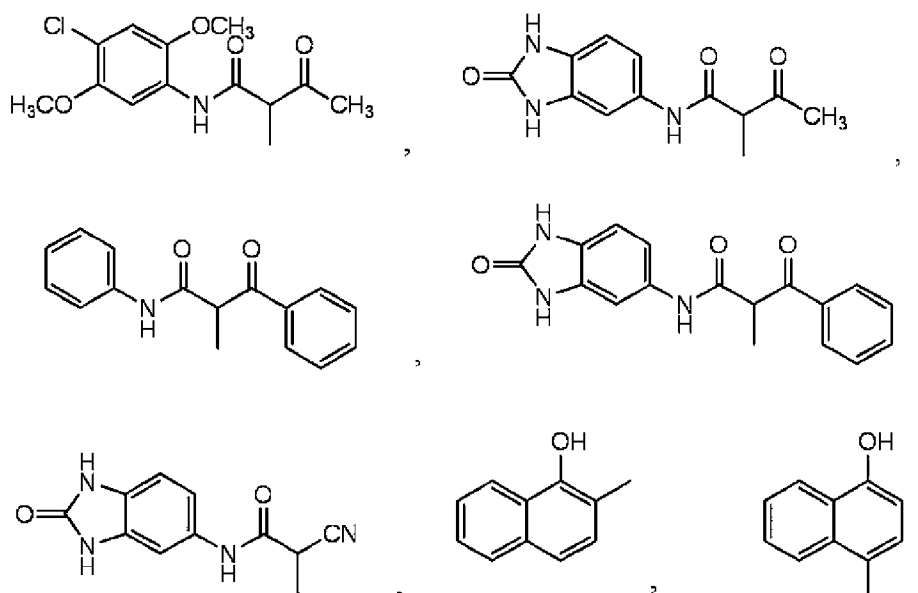
[0124] [化28]



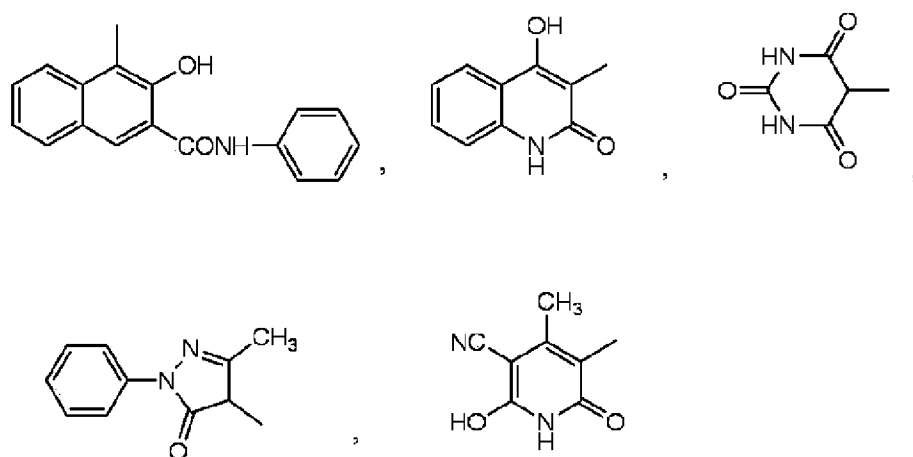
一般式（P1）中、Aは、X-Yとともにアゾ顔料を形成しうる成分を表す。上記Aは、ジアゾニウム化合物とカップリングしてアゾ顔料を形成しうる化合物であれば、任意に選択することができる。以下に、上記Aの具体例を示すが、本発明はこれらの具体例に何ら限定されるものではない。

[0125]

[化29]

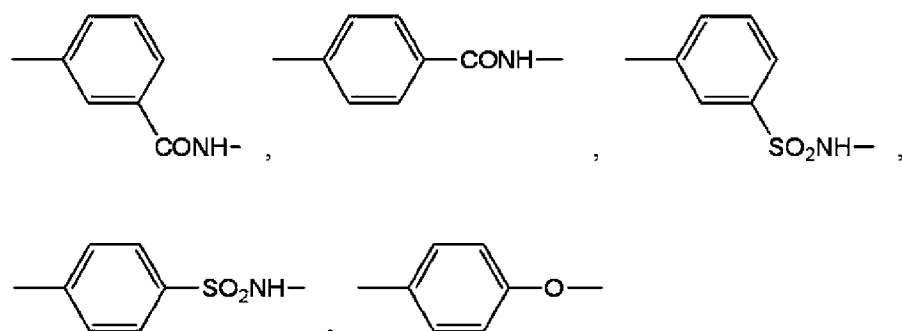


[0126] [化30]



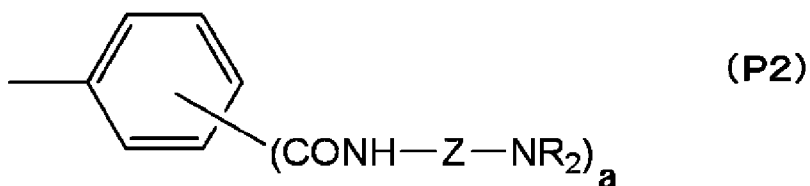
[0127] 上記一般式 (P 1) 中、Xは、単結合 (Yが-N=N-に直結していることを意味する。)、又は下記構造式で表される二価の連結基から選択される基を表す。

[0128] [化31]



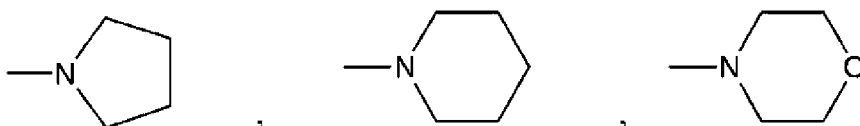
上記一般式（P 1）中、Yは、下記一般式（P 2）で表される基を表す。

[0129] [化32]



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

[0131] [化33]



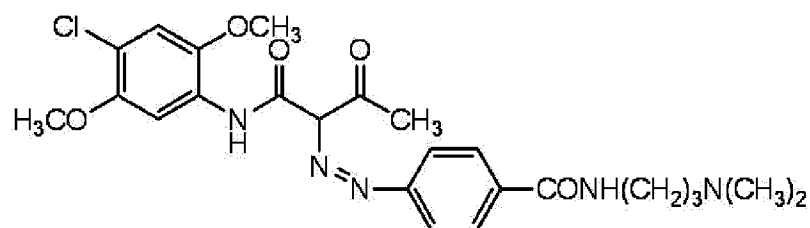
[0132] 上記一般式（P 2）における、Z及び $-NR_2$ は、それぞれ、低級アルキル基、アルコキシ基を置換基として有していてもよい。上記一般式（P 2）中、aは、1又は2を表し、好ましくは2を表す。

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

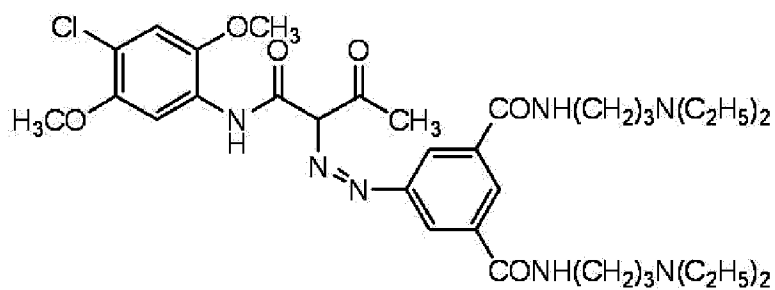
[0134]

[化34]

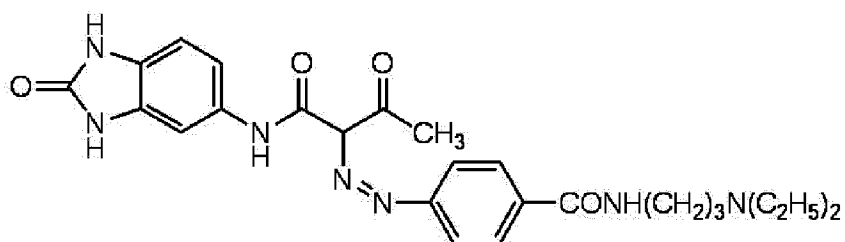
1.



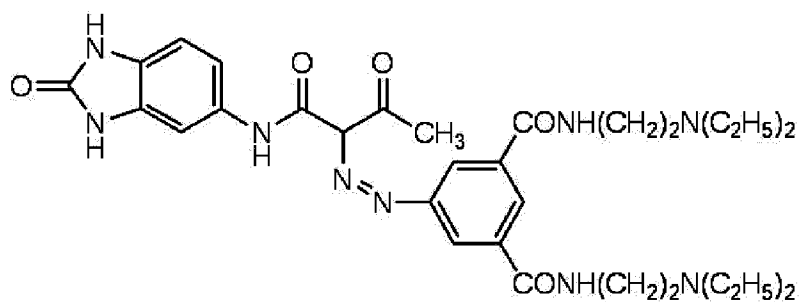
2.



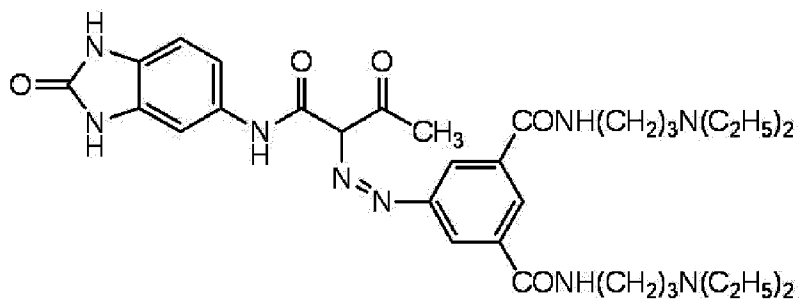
3.



4.



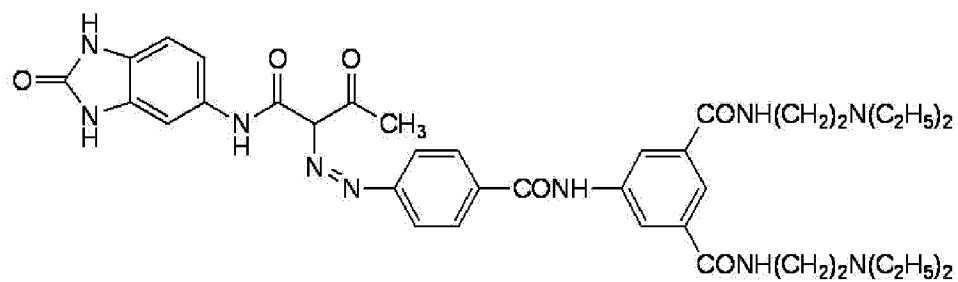
5.



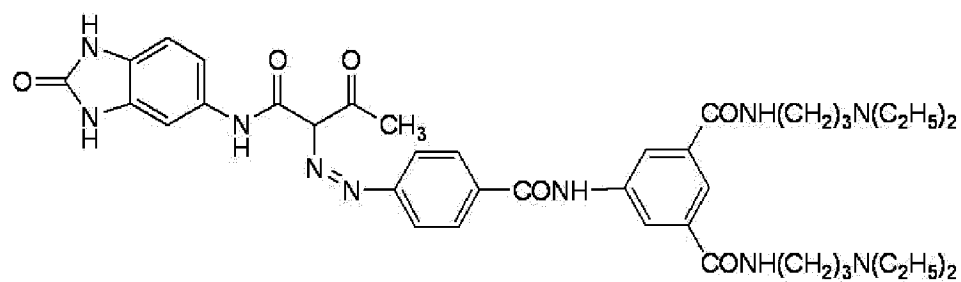
[0135]

[化35]

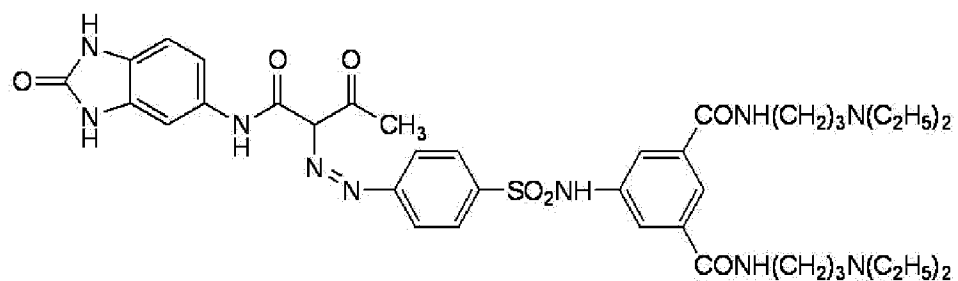
6.



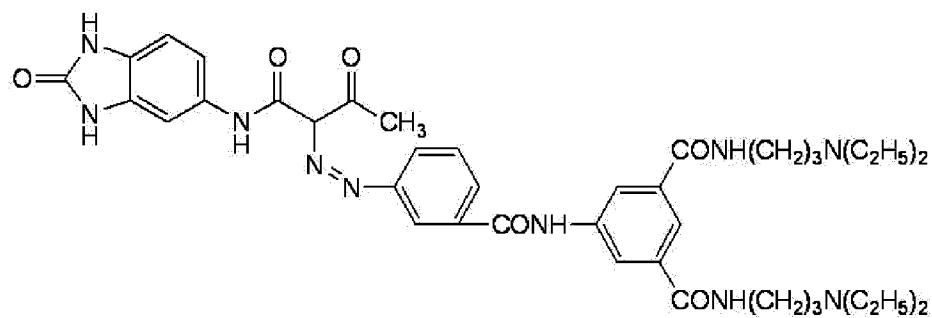
7.



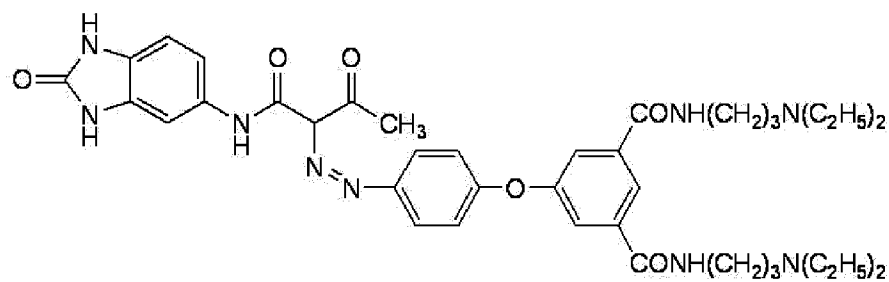
8.



9.



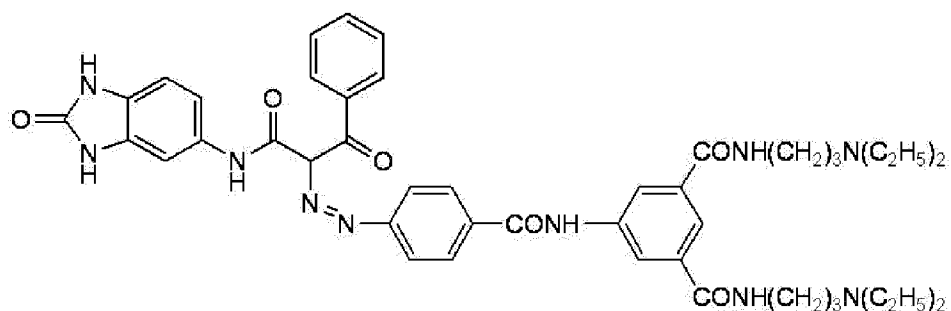
10.



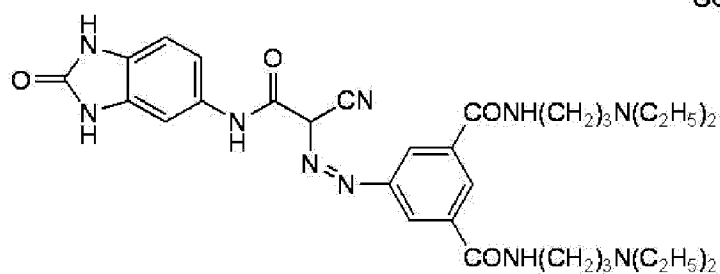
[0136]

[化36]

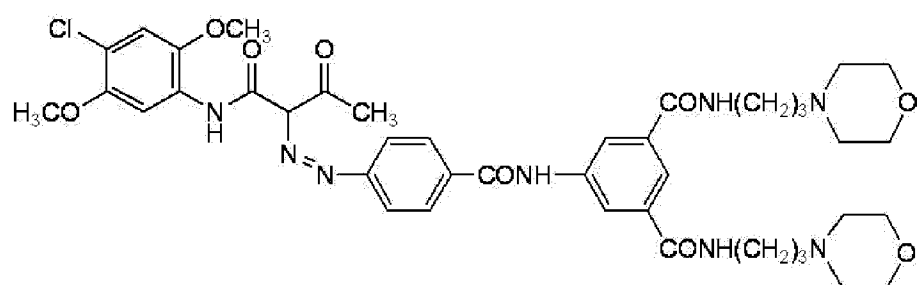
11.



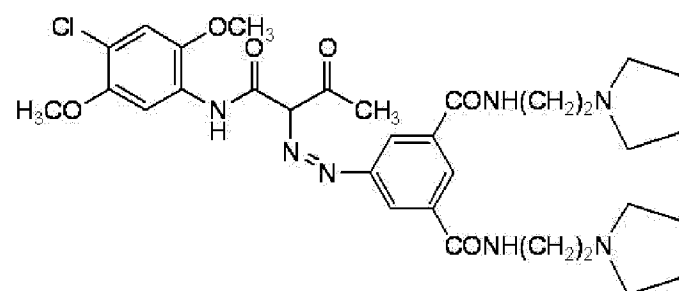
12.



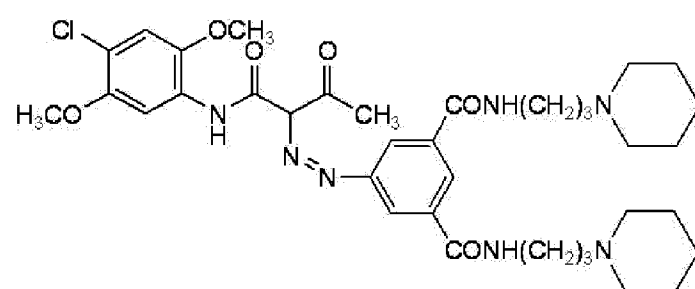
13.



14.



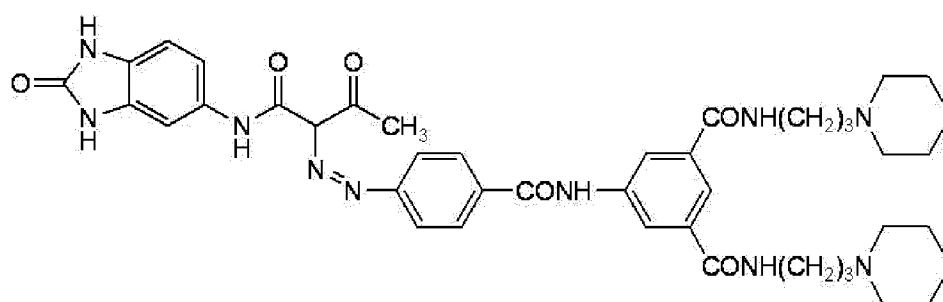
15.



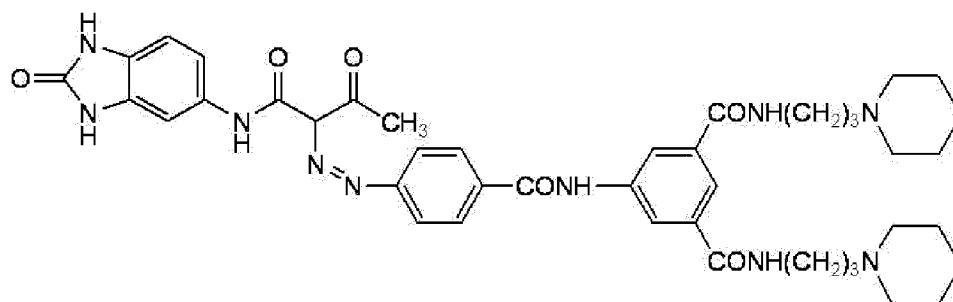
[0137]

[化37]

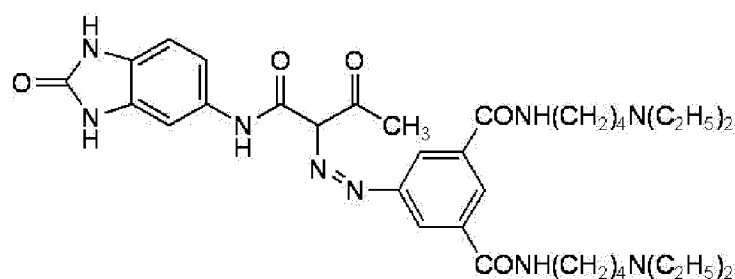
16.



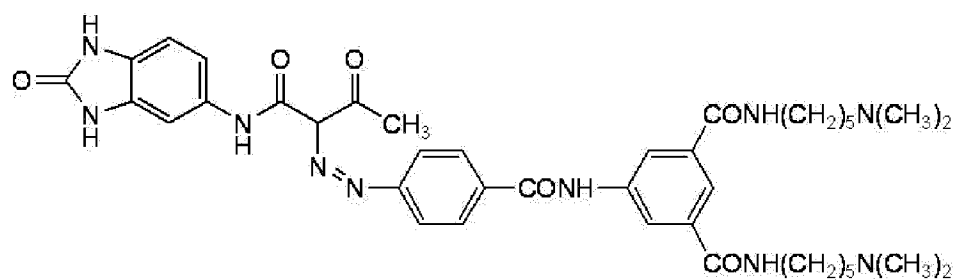
17.



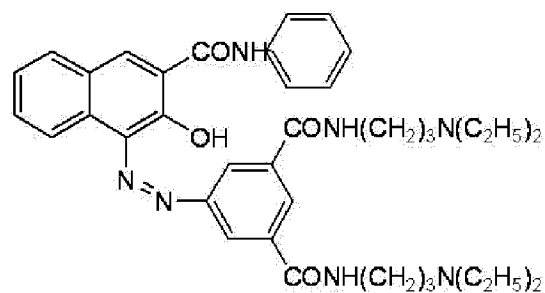
18.



19.



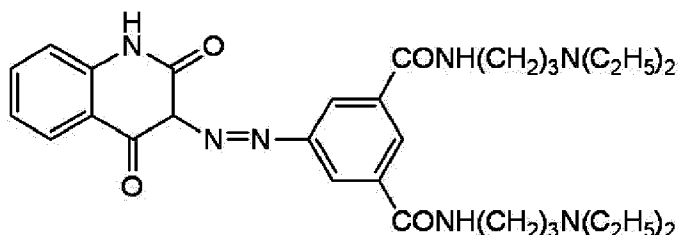
20.



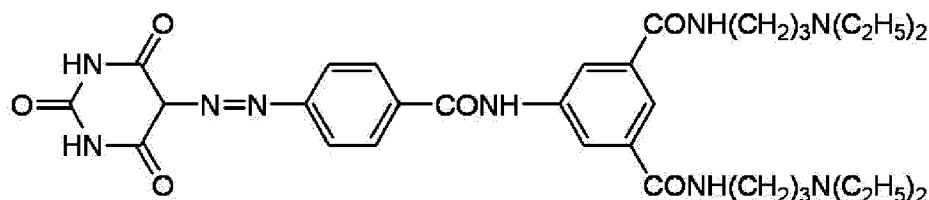
[0138]

[化38]

21.



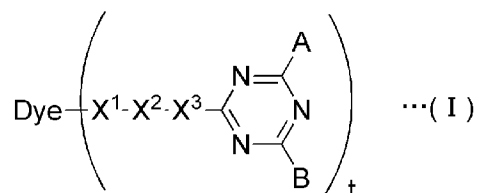
22.



[0139] また、(B) 塩基性色素誘導体は一般式 (I) で表される色素誘導体であることも好ましい。このような色素誘導体は、一種の相溶化剤として働く。その理由は明確でないが、以下のようなメカニズムが推定される。すなわち、本発明の (C-1) 成分や (C-2) 成分は、その立体反発基（ポリエステル構造など）同士が凝集・結晶化しやすく、組成物を構成する他の成分（例えば、(E) 重合開始剤や (F) 重合性化合物など）と相分離して (C-1) 成分や (C-2) 成分だけが凝集し結晶化してしまう傾向があった。ここに (B) 一般式 (I) で表される色素誘導体を添加すると、(B) 成分の立体的に嵩高い芳香環部位（一般式 (I) の Dye で表される置換基を有していても良いキノフタロン残基部分や X^2 で表される部分）が、(C-1) 成分や (C-2) 成分の立体反発基部分に入り込んで立体反発基同士の凝集・結晶化を防止し、結果として (C-1) 成分や (C-2) 成分が相分離するのを抑制する効果を発揮しているものと推察される。

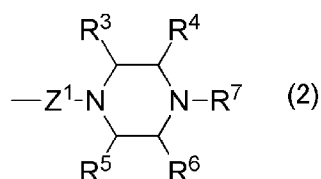
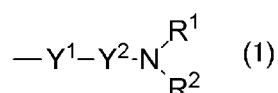
一般式 (I)

[化39]



一般式(1)中、Dyeは置換基を有していてもよいキノフタロン残基を表し、 X^1 は、 $-NR'SO_2-$ 、 $-SO_2NR'-$ 、 $-CONR'-$ 、 $-CH_2NR'COCH_2NR'-$ 、または $-NR'CO-$ を表し、 X^2 は、置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリーレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が1~20の複素芳香環基を表し、これらの基は、 $-NR'-$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。 X^3 は、 $-NR'-$ または $-O-$ を表す。 R' は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2~20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリール基を表す。AおよびBは、それぞれ、下記一般式(1)、もしくは下記一般式(2)で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ または $-X^3-X^2-X^1-Dye$ から選ばれる基を表し、 R^8 は置換されていてもよい含窒素複素環残基を表し、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2~20のアルケニル基または置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリール基を表し、 n は0~20の整数を表す。AおよびBのいずれか一方は、下記一般式(1)もしくは(2)で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ 、または $-NR^{10}R^{11}$ であり、 t は1~3の整数を表す。 t が2以上の場合、複数の X^1 、 X^2 、 X^3 、A、およびBは同一であってもよく、異なってもよい。

[化40]



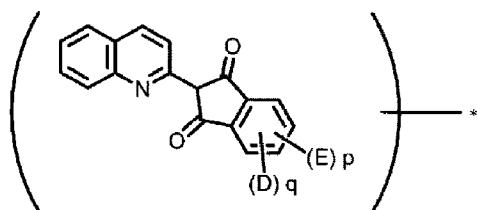
一般式(1)中、 Y^1 は $-NR'$ —または $-O-$ を表し、 Y^2 は置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表し、これらの基は、 $-NR'$ —、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。 R' は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。 R^1 、 R^2 はそれぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す(R^1 と R^2 が一体となって複素環構造を形成してもよく、上記複素環構造は、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでも、置換基を有していてもよい。)

一般式(2)中、 Z^1 はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-NR'$ —、 $-NR'-G-CO-$ 、 $NR'-G-CONR''$ —、 $-NR'-G-SO_2-$ 、 $-NR'-G-SO_2NR''$ —、 $-O-G-CO-$ 、 $-O-G-CONR'$ —、 $-O-G-SO_2-$ または $-O-G-SO_2NR'$ —を表し、 G は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表し、 R' および R'' は、それぞれ水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 はそれぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表し、 R^7 は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す。

[0140] 一般式 (I) 中、D y e は、置換基を有していてもよいキノフタロン残基を表す。キノフタロン残基としては、具体的には以下の一般式 (I I) で表される。

一般式 (I I)

[化41]



一般式 (I I) 中、D および E はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、D および E が結合したベンゼン環とともに形成し、置換基を有してもよい芳香環基または複素環基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシル基、カルボキシル基あるいはその塩あるいは炭素数 1 ～ 20 のエステルあるいは炭素数 1 ～ 20 のアミド、スルホン基あるいはその塩、スルファモイル基、 $-NR'R''$ 、ニトロ基から選ばれるいずれかの基を表す。式中、 R' および R'' は、それぞれ、水素原子、置換基を有していてもよく炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基または置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基を表す。p は 0 ～ 4 の整数を表し、q は $4 - p$ で算出される整数を表す。* は、一般式 (I) における X^1 との結合部位を表す。

[0141] D および E はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、D および E が結合したベンゼン環とともに形成し、置換基を有してもよい芳香環基または複素環基、ヒドロキシル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシル基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基）、カルボキシル基あるいはその塩あるいは炭素数 1 ～ 20 のエステルあるいは炭素数 1 ～ 20 のアミド、スルホン基あるいはその塩、スルファモイル基、 $-NR'R''$ 、ニトロ基から選ばれるいずれかの基を表す。 R' および R'' は、それぞれ、水素原子、置換基を有していてもよく炭素数 1 ～ 20 のアルキル基

、置換基を有していてもよい炭素数2～20のアルケニル基または置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基を表す。

炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。

芳香環基または複素環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、チオフェン環基、ピリジン環基、ピロール環基などが挙げられる。

DおよびEが表わす芳香環基または複素環基、R'およびR''が表わす炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、および炭素数6～20のアリール基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基の項で述べた基が挙げられる。

これらの中でも、DおよびEは、水素原子、ハロゲン原子であることが好ましい。

[0142] pは、0～4の整数を表し、1～4の整数がより好ましく、4がさらに好ましい。qは、4-pで算出される整数を表し、具体的には、0～3の整数が好ましく、2～3がより好ましく、4がさらに好ましい。

[0143] 一般式(1)におけるX¹との結合部位としては、特に制限はないが、キノフタロン残基中のキノリン骨格の5位または8位が結合部位であることが好ましく8位が結合部位であることがより好ましい。

[0144] 一般式(1)中、X¹は、-NR'SO₂-, -SO₂NR'-, -CONR'-, -CH₂NR'COCH₂NR'-, または-NR'CO-を表し、-NR'SO₂-が好ましい。なお、tが2以上の場合、複数のX¹は同一であってもよく、異なってもよい。

[0145] 上記X¹中のR'は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表し

、水素原子が好ましい。

上記炭素数が1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

上記炭素数2～20のアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

上記炭素数6～20のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

これらは、置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0146] 一般式(1)中、 X^2 は、置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が4～20の複素芳香環基を表し、これらの基は、 $-NR'$ 、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ または $-CO-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい(R' は上記 X^1 中の R' と同義であり、好ましい範囲も同様である。)。なお、 t が2以上の場合、複数の X^2 は同一であってもよく、異なってもよい。

炭素数6～20のアリーレン基は、炭素数6～10のアリーレン基が好ましく、具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。

炭素数4～20の複素芳香環基は、炭素数4～10の複素芳香環基が好ましく、具体的には、チオフェン環基、ピリジン環基、ピロール環基などが挙げられる。

これらは、置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基の項

で述べた基が挙げられる。

[0147] X^3 は、 $-NR'$ —または $-O-$ を表し、 $-NR'$ —が好ましい。なお、 t が2以上の場合、複数の X^3 は同一であってもよく、異なってもよい。 R' は上記 R' と同義であり、好ましい範囲も同様である。

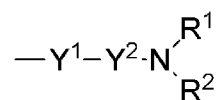
[0148] A および B は、それぞれ、下記一般式(1)、もしくは下記一般式(2)で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ 、 $-NR^{10}R^{11}$ 、 $-Cl$ 、 $-F$ または $-X^3-X^2-X^1-Dye$ から選ばれる基を表し、 A および B のいずれか一方は、下記一般式(1)もしくは(2)で表される基、 $-O-(CH_2)_n-R^8$ 、 $-OR^9$ 、または $-NR^{10}R^{11}$ である。中でも、 A および B は、ともに下記一般式(1)、もしくは下記一般式(2)で表される基が好ましい。

[0149] R^8 は置換されていてもよい含窒素複素環残基を表し、具体的には、ピロール環残基、ピリジン環残基などが挙げられる。

R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、それぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20アルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2~20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリール基を表す。 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、上記 R' と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0150] 一般式(1)

[化42]



一般式(1)中、 Y^1 は $-NR'$ —または $-O-$ を表し、 Y^2 は置換基を有していてもよい炭素数が2~20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2~20のアルケニレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が6~20のアリーレン基を表し、これらの基は、 $-NR'$ —、 $-O-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい。 R' は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1~20のアル

ルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。R¹、R²はそれぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す（R¹とR²が一体となって複素環構造を形成してもよく、上記複素環構造は、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでも、置換基を有していてもよい。）。

[0151] Y¹は—NR'—または—O—を表し、—NR'—が好ましい。R'は上記R'と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0152] Y²は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表し、これらの基は、—NR'—、—O—、—SO₂—、—CO—から選ばれる2価の連結基で相互に結合されていてもよい（R'は上記R'と同義であり、好ましい範囲も同様である。）。

上記炭素数が1～20のアルキレン基としては、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数1～6のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がさらに好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。アルキレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基の項で述べた基が挙げられる。

上記炭素数が2～20のアルケニレン基としては、炭素数2～10のアルケニレン基が好ましく、炭素数2～6のアルケニレン基がより好ましく、炭素数2～3のアルケニレン基がさらに好ましい。具体的には、ビニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチニレン基、ヘキシニレン基などが挙げられる。アルケニレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基の項で述べた基が挙げられる。

上記炭素数が6～20のアリーレン基としては、炭素数6～20のアリー

レン基が好ましく、炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基がより好ましい。具体的には、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。アリーレン基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基の項で述べた基が挙げられる。

[0153] R^1 、 R^2 はそれぞれ、置換基を有していてもよい炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が 2 ～ 20 のアルケニル基を表す（ R^1 と R^2 が一体となって複素環構造を形成してもよく、上記複素環構造は、更なる窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでも、置換基を有していてもよい。）。

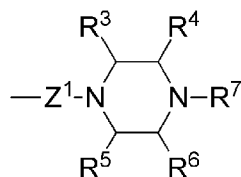
上記炭素数が 1 ～ 20 のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。

上記炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基としては、炭素数 2 ～ 10 のアルケニル基が好ましく、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基がより好ましい。具体的には、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

これらの基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基の項で述べた基が挙げられる。 R^1 、 R^2 は、同一の基を表すことが好ましい。

[0154] 一般式（2）

[化43]



一般式（2）中、 Z^1 はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-NR'$ 、 $-NR'-G-CO-$ 、 $NR'-G-CONR''$ 、 $-NR'-G-S$

O_2- 、 $-\text{NR}'$ 、 $-\text{G}-\text{SO}_2\text{NR}'$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{CONR}'$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{SO}_2-$ または $-\text{O}-\text{G}-\text{SO}_2\text{NR}'$ を表し、Gは置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表し、 R' および R' は、それぞれ水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。 R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 はそれぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表し、 R^7 は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す。

[0155] Z^1 はトリアジン環と窒素原子を結ぶ単結合、 $-\text{NR}'$ 、 $-\text{NR}'-\text{G}-\text{CO}-$ 、 $\text{NR}'-\text{G}-\text{CONR}'$ 、 $-\text{NR}'-\text{G}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NR}'-\text{G}-\text{SO}_2\text{NR}'$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{CONR}'$ 、 $-\text{O}-\text{G}-\text{SO}_2-$ または $-\text{O}-\text{G}-\text{SO}_2\text{NR}'$ を表し、単結合が好ましい。

R' および R' は、それぞれ水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。 R' および R' は、一般式(1)中の R' と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Gは置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニレン基または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリーレン基を表す。Gは、一般式(1)における Y^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0156] R^3 、 R^4 、 R^5 、および R^6 はそれぞれ、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数が2

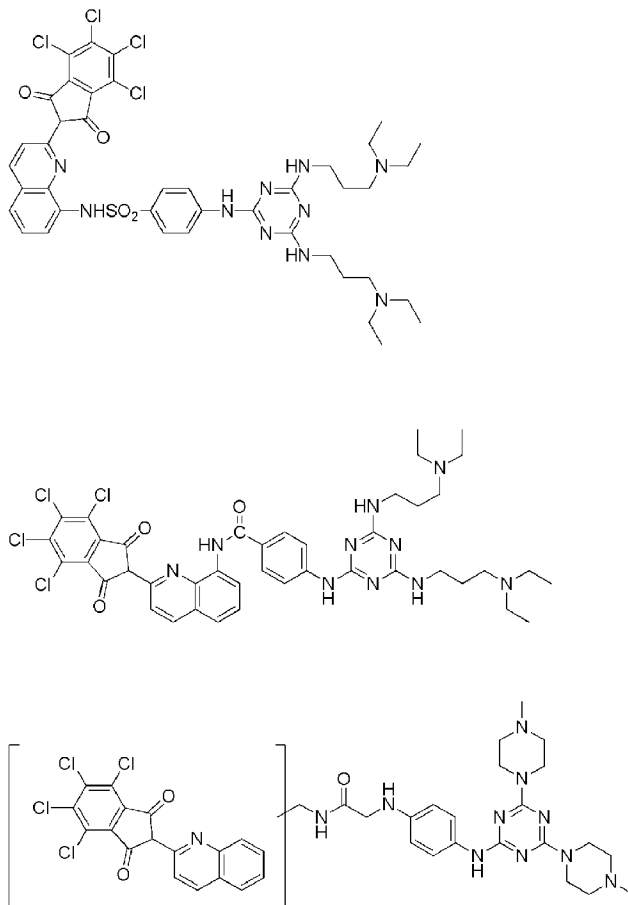
～20のアルケニル基、または置換基を有していてもよい炭素数が6～20のアリール基を表す。R³、R⁴、R⁵、およびR⁶は、一般式(1)中のR'と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0157] R⁷は置換基を有していてもよい炭素数が1～20のアルキル基、または置換基を有していてもよい炭素数が2～20のアルケニル基を表す。R⁷は、一般式(1)中のR¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。

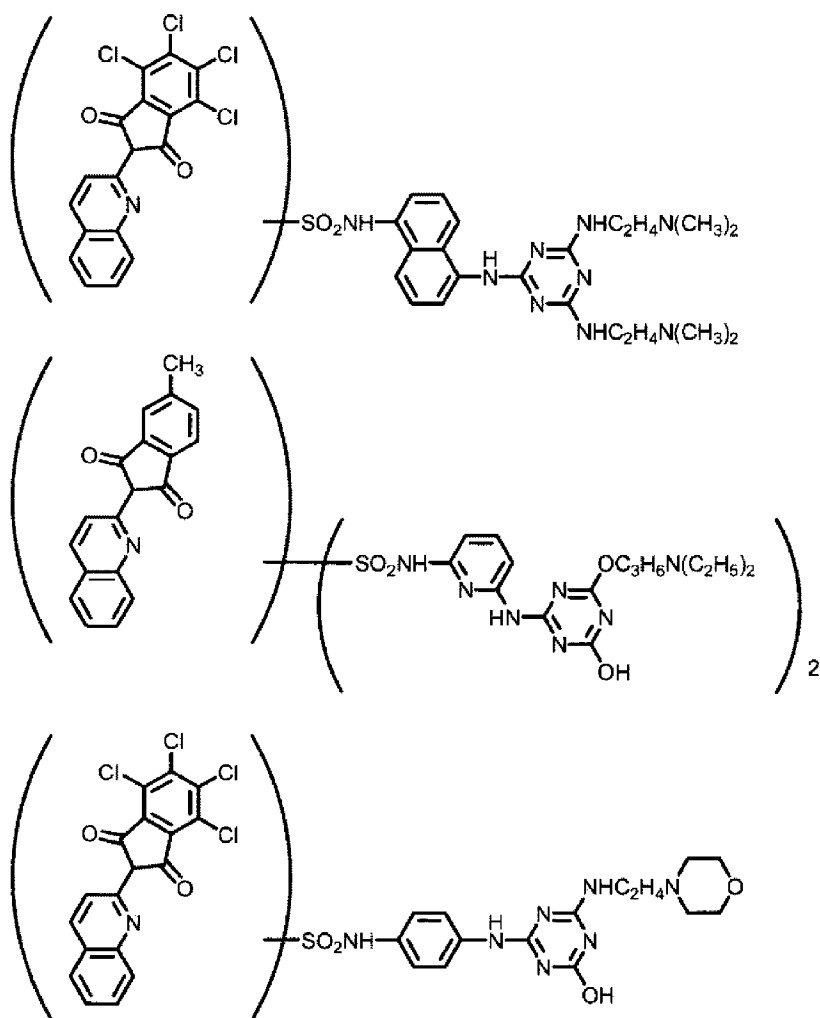
[0158] 一般式(1)におけるtは、1～3の整数を表し、1または2が好ましく、1がより好ましい。

[0159] 以下、本発明に用いられる色素誘導体の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

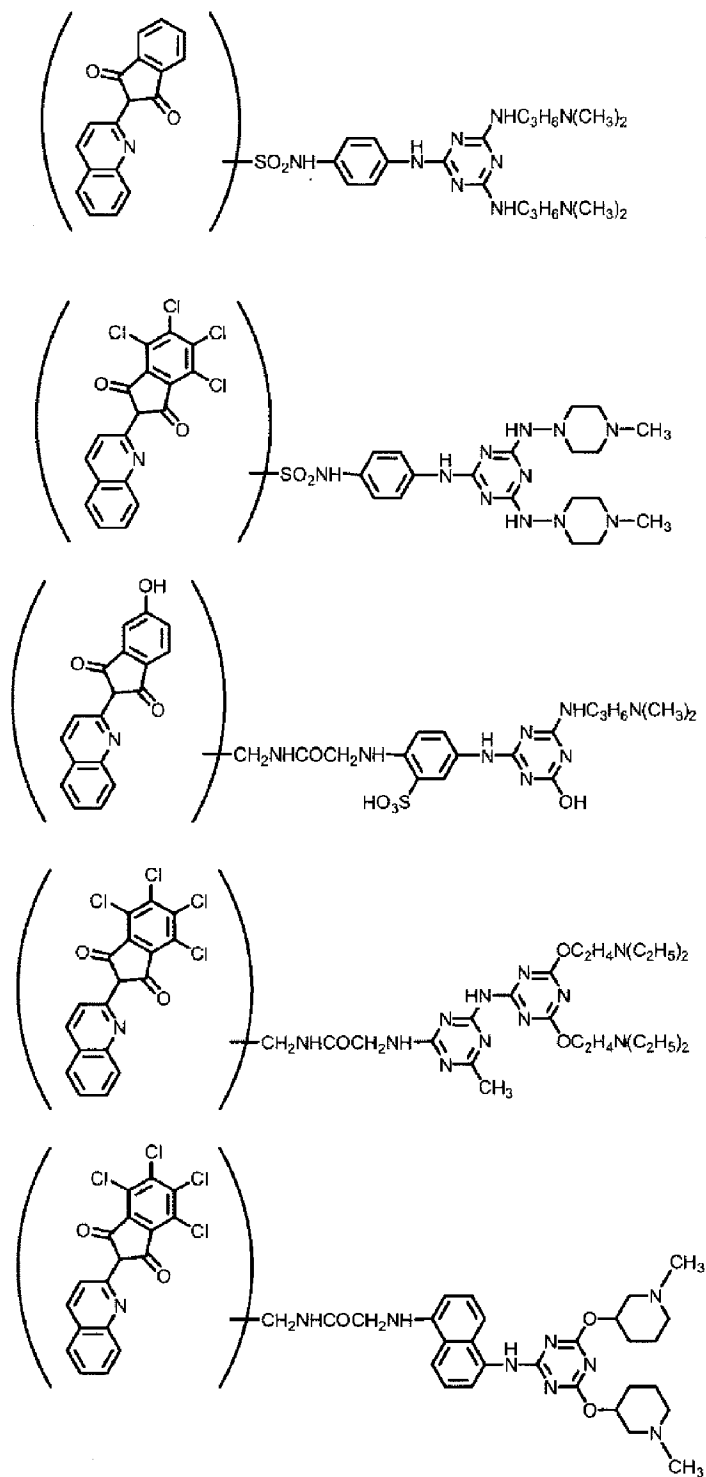
[0160] [化44]



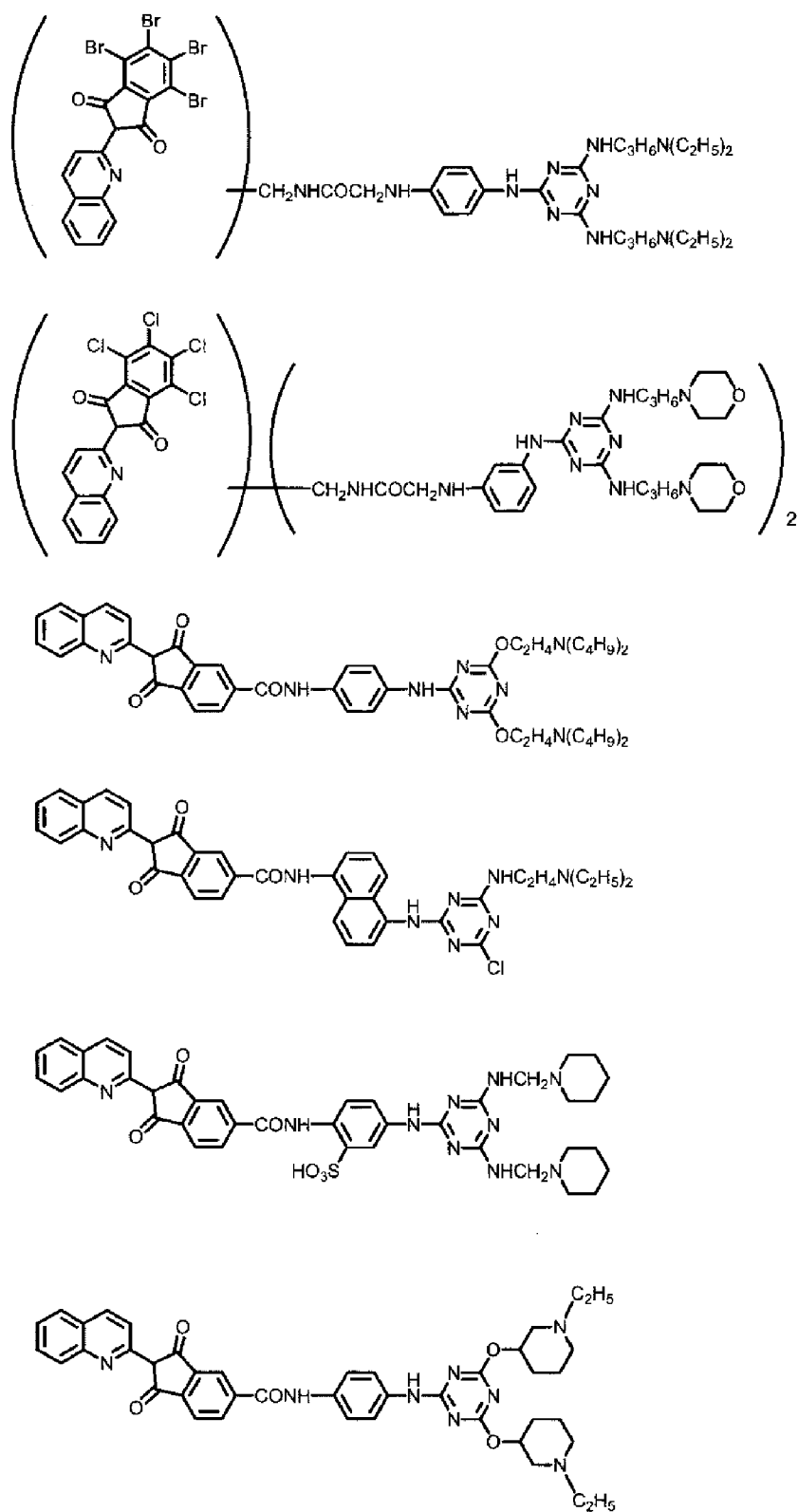
[化45]



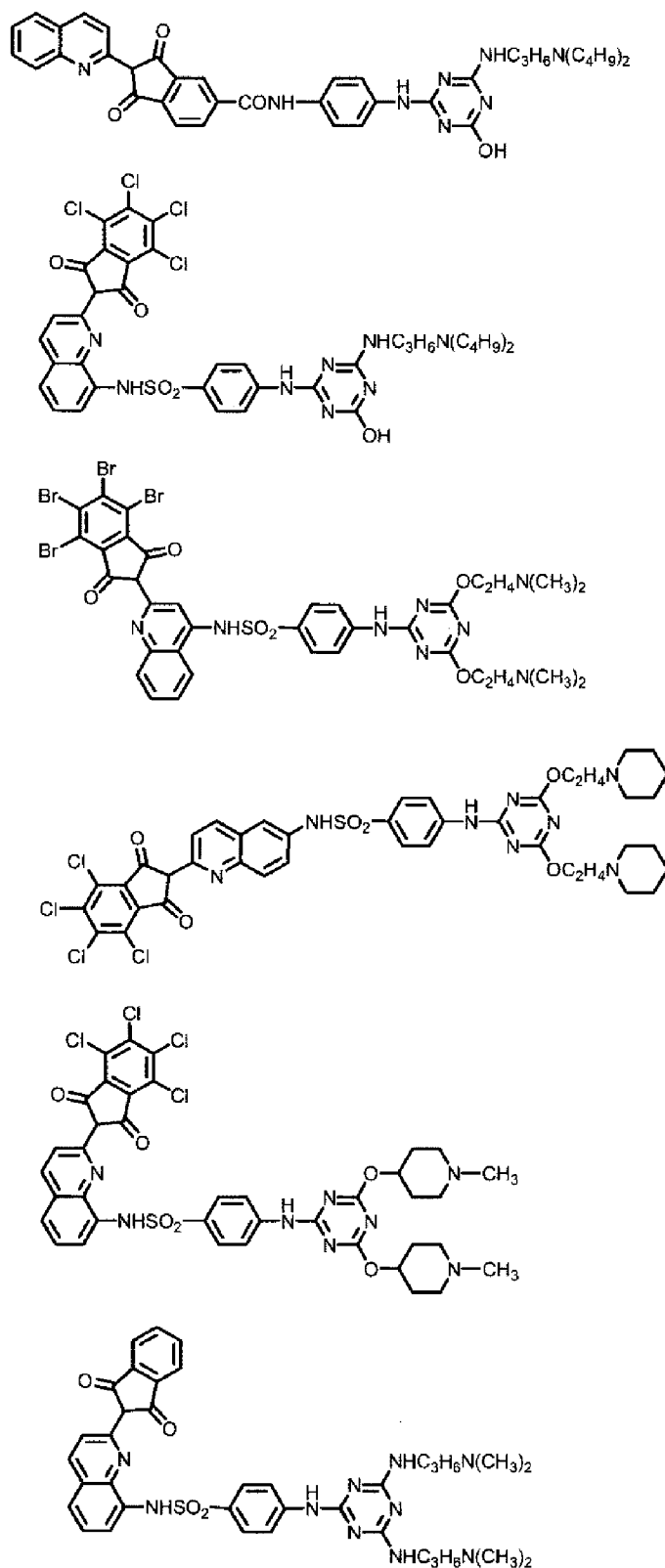
[化46]



[化47]



[化48]



[0161] 本発明における（B）色素誘導体の含有量としては、固形分として0.5

質量%以上40質量%以下であることが好ましく、1質量%以上15質量%以下であることがより好ましい。

また、(A)顔料の100質量部に対して、0.5質量部以上50質量部以下であることが好ましく、1質量部以上25質量部以下であることがより好ましい。

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

[0162] <<(C)分散剤>>

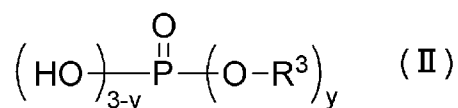
本発明の組成物は、(C-1)一般式(II)で表されるリン酸系分散剤または後述する(C-2)少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体(POH)もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体(PNH₂)と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させてなるカルボン酸系分散剤を有する。上記分散剤を含有させることで、顔料粒子に対して分散剤が強力に吸着し、組成物の経時に伴うザラの悪化を抑制することが可能となる。本発明で用いる分散剤は、他の成分との相溶性が悪い傾向にあり、経時のザラが大きく、PCD後のパターン形成性が非常に悪かったが、本発明では(B)塩基性色素誘導体(特に、一般式(I)で表される色素誘導体)と併用することによりこの点を解消している。

[0163] —(C-1)一般式(II)で表されるリン酸系分散剤—

本発明の組成物は、(C-1)一般式(II)で表されるリン酸系分散剤を有する。上記分散剤を含有させることで、顔料粒子に対して分散剤が強力に吸着し、組成物の経時に伴うザラの悪化を抑制することが可能となる。

[0164] 一般式(II)

[化49]



一般式 (11) 中、 R^3 は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、 y は 1 または 2 を表す。 y が 2 の場合、複数の R^3 は同一であっても異なってもよい。

[0165] R^3 は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、 y が 2 の場合、複数の R^3 は同一であっても異なってもよい。上記ポリエステル構造の数平均分子量は、より好ましくは 1900～10000 であり、更に好ましくは 400～3000 であり、特に好ましくは 2000～3000 である。400 未満の場合は顔料分散能に欠けるため、用いることができない。

[0166] ポリエステル構造としては、ラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル基、スチレン基、アクリロイル基、シアノアクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルエーテル基等を有するポリエステル構造が挙げられ、ラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル基が好ましい。

[0167] 一般式 (11) で表されるリン酸系分散剤は、 R^3 が単一種のリン酸エステルでも良いし、異なる R^3 からなるリン酸エステルを複数種用いても良い。また、 $y = 1$ のリン酸系分散剤単独でも良いし、 $y = 1$ のリン酸系分散剤と $y = 2$ のリン酸系分散剤との混合物でもよい。

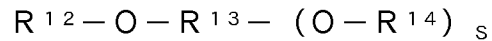
一般式 (11) で示されるリン酸エステルは $y = 1$ のリン酸系分散剤と $y = 2$ のリン酸系分散剤との存在比が 100 : 0～100 : 30 であると、顔料分散性が良好になり好ましい。

[0168] また、一般式 (11) で示されるリン酸系分散剤の R^3 が、数平均分子量 400～10000 のポリエステル構造であると、顔料分散性が良好になり好ましい。より好ましくは 400～3000 である。

更に、一般式 (11) で示されるリン酸系分散剤の R^3 が、2 種以上の異なるラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル構造であると、本発明の効果に優れるようになり、非常に好ましい。

[0169] 更に一般式 (11) で示されるリン酸系分散剤の R^3 は、好ましくは下記一般式 (11) で示される。

一般式 (11)



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

[0170] R^{12} は炭素数8以下のアルキレン基が好ましい。また、顔料分散性の観点から s は2以上が好ましい。この場合、 R^{14} は互いに異なる基を用いても良い。 s は2～5が更に好ましく、2が特に好ましい。

[0171] R^{13} で用いられる3価以上の多価アルコールとしてはグリセリン、プロピルアルコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。特に3～6価のものが好ましい。

[0172] リン酸系分散剤の酸価は、10～300mg KOH/gが好ましく、30～200mg KOH/gがより好ましく、40～150mg KOH/gがさらに好ましい。

[0173] リン酸系分散剤の製造は、公知の方法で製造することができ、例えば特開2007-231107号公報の段落0037～0051の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

本発明で用いるリン酸系分散剤としては、 ϵ -カプロラクトンと δ -バレロラクトンとの開環付加によって得られるリン酸系分散剤を用いることが好ましい。

[0174] $-(C-2)$ 少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体(POH)もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体(PNH_2)と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させてなるカルボン酸系分散剤

本発明の組成物は、 $(C-2)$ 少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体(POH)もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体(PNH_2)と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させてなるカルボン酸系分散剤を有する。上記分散剤を含有させ

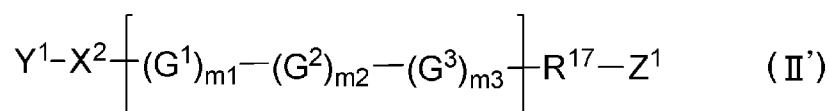
ることで、顔料粒子に対して分散剤が強力に吸着し、組成物の経時に伴うザラの悪化を抑制することが可能となる。

[0175] カルボン酸系分散剤は、少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（ POH ）もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体（ PNH_2 ）と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させて得ることができる。

[0176] （少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（ POH ）、少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体（ PNH_2 ））

少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（ POH ）もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体（ PNH_2 ）の好ましい形態としては、例えば、一般式（ⅠⅠ'）で表されるものが好ましい。

[化50]



一般式（ⅠⅠ'）中、 Y^1 は、炭素数1～20、酸素数0～12、および窒素数0～3を有する1価の末端基を表し、 X^2 は、 -O- 、 -S- 、又は $\text{-N(R}^b\text{)-}$ を表し、 R^b は水素原子又は炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す。 G^1 は、 $\text{-R}^{11}\text{O-}$ で示される繰り返し単位を表し、 G^2 は、 $\text{-C(=O)R}^{12}\text{O-}$ で示される繰り返し単位を表し、 G^3 は、 $\text{-C(=O)R}^{13}\text{C(=O)-OR}^{14}\text{O-}$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{11} は炭素数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3～8のシクロアルキレン基を表し、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数4～8のシクロアルキレン基を表し、 R^{13} は炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、又は炭素数6～20アリーレン基を表し、 R^{14} は、 $\text{-CH(R}^{15}\text{)-CH(R}^{16}\text{)-}$ を表し、 R^{15} および R^{16} は、どちらか一方が水素原子であり、

もう一方が炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基、炭素数 6 ～ 20 のアリール基、アルキル部分の炭素数が 1 ～ 20 のアルキルオキシメチレン基、アルケニル部分の炭素数が 2 ～ 20 のアルケニルオキシメチレン基、アリール部分の炭素数が 6 ～ 20 でアリール部分がハロゲン原子で置換されていてもよいアリールオキシメチレン基、または N-メチレン-フタルイミド基を表す。Z¹は、-OH、または-NH₂を表し、R¹⁷は、炭素数 2 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数 3 ～ 8 のシクロアルキレン基、-C(=O)R¹²-, 又は -C(=O)R¹³C(=O)-OR¹⁴-を表す。m₁は 0 ～ 100 の整数を表し、m₂は 0 ～ 60 の整数を表し、m₃は 0 ～ 30 の整数を表す。但し、m₁ + m₂ + m₃は 1 以上 100 以下である。一般式 (I I') における上記繰り返し単位 G¹ ～ G³ の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式 (I I') で表される重合体において、基 X² と基 R¹⁷ との間に繰り返し単位 G¹ ～ G³ が任意の順序で含まれていることを示し、更に、それらの繰り返し単位 G¹ ～ G³ は、それぞれランダム型又はブロック型のどちらでもよい。

[0177] Y¹は、炭素数 1 ～ 20、酸素数 0 ～ 12、および窒素数 0 ～ 3 を有する 1 価の末端基を表し、酸素数および窒素数が 0 であり、炭素数が 1 ～ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であることが、顔料分散体の低粘度化及び保存安定性の観点から好ましい。

[0178] また別の形態として、Y¹がエチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。この場合、(C-2)分散剤に活性エネルギー線硬化性を付与することができる。また、m₂ = 0、m₃ = 0 の場合、Y¹は炭素数 1 ～ 7 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であるか、もしくはエチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。

エチレン性不飽和二重結合を有するにはエチレン性不飽和二重結合を有する基を有する必要がある。このような基としては例えば、ビニル基、又は(メタ)アクリロイル基などが挙げられるが、好ましいのは(メタ)アクリロイル基である。これら二重結合を有する基の種類は、一種類でもよいし、複

数種類でもよい。

[0179] X^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^b)-$ を表し、 $-O-$ または $-N(R^b)-$ が好ましい。

R^b は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す。炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0180] Z^1 は、 $-OH$ 、または $-NH_2$ を表し、 $-OH$ が好ましい。

[0181] G^1 は、 $-R^{11}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{11} は炭素数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3～8のシクロアルキレン基を表す。 R^{11} が表わす具体的なアルキレン基またはシクロアルキレン基は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。

[0182] G^2 は、 $-C(=O)R^{12}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数4～8のシクロアルキレン基を表す。 R^{12} が表わす具体的なアルキレン基またはシクロアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。

[0183] G^3 は、 $-C(=O)R^{13}C(=O)-OR^{14}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{13} は炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、又は炭素数6～20アリーレン基を表す。 R^{13} が表わす具体的なアルキレン基またはシクロアルキレン基は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。 R^{13} が表わす具体的なアルケニレン基としては、ビニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基、ペンチ

ニレン基、ヘキシニレン基などが挙げられる。R¹³が表わす具体的なアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラセニレン基などが挙げられる。

R¹⁴は、 $-\text{CH}(\text{R}^{15})-\text{CH}(\text{R}^{16})-$ を表す。R¹⁵およびR¹⁶は、一方が水素原子であり、他方が炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、アルキル部分の炭素数が1～20のアルキルオキシメチレン基、アルケニル部分の炭素数が2～20のアルケニルオキシメチレン基、アリール部分の炭素数が6～20でアリール部分がハロゲン原子で置換されていてもよいアリールオキシメチレン基、またはN-メチレン-フタルイミド基を表す。

炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、炭素数1～6のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基等が挙げられる。

上記炭素数2～20のアルケニル基としては、炭素数2～10のアルケニル基が好ましく、炭素数2～6のアルケニル基がより好ましい。具体的には、エチニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などが挙げられる。

上記炭素数6～20のアリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられる。

上記アルキル部分の炭素数が1～20のアルキルオキシメチレン基は、R¹⁴が表わす炭素数1～20のアルキル基にオキシメチレン基が結合した態様であり、上記炭素数1～20のアルキル基は、R¹⁴が表わす炭素数1～20のアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

上記アルケニル部分の炭素数が2～20のアルケニルオキシメチレン基は、R¹⁴が表わす炭素数2～20のアルケニル基にオキシメチレン基が結合し

た態様であり、上記炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基は、 R^{14} が表わす炭素数 2 ～ 20 のアルケニル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

上記アリール部分の炭素数が 6 ～ 20 のアリールオキシメチレン基は、 R^{14} が表わす炭素数 6 ～ 20 のアリール基にオキシメチレン基が結合した態様であり、上記炭素数 6 ～ 20 のアリール基は、 R^{14} が表わす炭素数 6 ～ 20 のアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0184] R^{17} は、炭素数 2 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数 3 ～ 8 のシクロアルキレン基、 $-C(=O)R^{12}-$ 、又は $-C(=O)R^{13}C(=O)-OR^{14}-$ を表す。 R^{17} が表わす具体的なアルキレン基またはシクロアルキレン基は、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などが挙げられる。 R^{12} および R^{13} は、前述の R^{12} および R^{13} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0185] m_1 は 0 ～ 100 の整数を表し、0 ～ 60 の整数が好ましく、0 ～ 40 の整数がより好ましい。

m_2 は 0 ～ 60 の整数を表し、2 ～ 50 の整数が好ましく、3 ～ 40 の整数がより好ましい。 m_2 が 3 ～ 15 の整数であることが、顔料分散体の低粘度化及び保存安定性の観点から好ましい。

m_3 は 0 ～ 30 の整数を表し、0 ～ 25 の整数が好ましく、0 ～ 20 の整数がより好ましい。

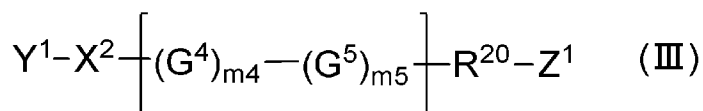
なお、 $m_1 + m_2 + m_3$ は 1 以上 100 以下が好ましく、2 ～ 60 がより好ましく、3 ～ 40 の整数がさらに好ましい。

[0186] 一般式 (I I') で表される化合物の合成方法としては、公知の方法で合成することができ、例えば特開 2007-131832 号公報の段落 0047 ～ 0082 の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

本発明で用いるカルボン酸系分散剤としては、 ϵ -カプロラクトン系化合物、および δ -バレロラクトン系化合物の開環付加によって得られるカルボン酸系分散剤を用いることが好ましい。

[0187] また、少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（P O H）もしくは少なくとも一つの末端に第 1 級アミノ基を有する重合体（P N H₂）の好ましい形態としては、例えば、一般式（ⅠⅠⅠ）で表されるものがより好ましい。

[化51]



一般式（ⅠⅠⅠ）中、Y¹は、炭素数 1～20、酸素数 0～12、および窒素数 0～3 の 1 価の末端基を表し、X²は、-O-、-S-、または-N（R^b）-を表し、R^bは水素原子又は炭素数 1～18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す。Z¹は、-OH、または-NH₂を表す。

G⁴およびG⁵は、それぞれC（=O）R¹²O-で示される繰り返し単位を表し、R¹²は炭素数 1～8 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数 4～8 のシクロアルキレン基を表す。ただし、G⁴中のR¹²およびG⁵中のR¹²は互いに異なる基である。R²⁰は-C（=O）R¹²を表す。m₄は 5～60 の整数を表し、m₅は 5～60 の整数を表す。一般式（ⅠⅠⅠ）における上記繰り返し単位G⁴、G⁵の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される重合体において、基X²と基Z¹との間に繰り返し単位G⁴、G⁵が任意の順序で含まれていることを示し、更に、それらの繰り返し単位G⁴、G⁵は、それぞれランダム型又はブロック型のどちらでもよい。

[0188] 一般式（ⅠⅠⅠ）中、Y¹は、一般式（ⅠⅠ'）中のY¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。m₅=0の場合、Y¹は炭素数 1～7 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基であるか、もしくはエチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。

[0189] 一般式（ⅠⅠⅠ）中、X²は、一般式（ⅠⅠ'）中のX²と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (I I I) 中、 Z^1 は、一般式 (I I') 中の Z^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0190] G^4 および G^5 は、それぞれ $C(=O)R^{12}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数4～8のシクロアルキレン基を表す。ただし、 G^4 中の R^{12} および G^5 中の R^{12} は互いに異なる基である。 G^4 および G^5 は、一般式 (I I') 中の G^2 と同義であり、好ましい範囲も同様である。一般式 (I I I) 中の R^{12} は、一般式 (I I') 中の R^{12} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0191] R^{20} は $-C(=O)R^{12}$ を表す。上記 R^{12} は、一般式 (I I') 中の R^{12} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0192] m_4 は5～60の整数を表し、5～50の整数が好ましく、10～40の整数がより好ましい。

m_5 は5～60の整数を表し、5～50の整数が好ましく、10～40の整数がより好ましい。 m_5 が10～20の整数であることが、顔料分散体の低粘度化及び保存安定性の観点から好ましい。

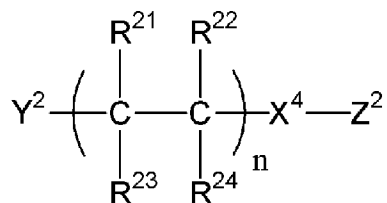
[0193] 一般式 (I I I) で表される化合物の合成方法としては、公知の方法で合成することができ、例えば特開2007-131832号公報の段落0047～0082の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

本発明で用いるカルボン酸系分散剤としては、 ϵ -カプロラクトン系化合物、および δ -バレロラクトン系化合物の開環付加によって得られるカルボン酸系分散剤を用いることが好ましい。

[0194] また、本発明は、片末端に水酸基を有する重合体 (POH) 若しくは片末端に1級アミノ基を有する重合体 (PNH₂) として、下記一般式 (6) で示される重合体を用いることもできる。

[0195] 一般式 (6) :

[化52]



一般式(6)中、 Y^2 は、ビニル重合体の重合停止基を表し、 Z^2 は、 $-OH$ 、または $-NH_2$ を表し、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 R^{23} および R^{24} は、いずれか一方が水素原子、他の一方が芳香族基、又は $-C(=O)-X^6-R^{25}$ (但し、 X^6 は、 $-O-$ 若しくは $-N(R^{26})-$ を表し、 R^{25} 、 R^{26} は水素原子又は炭素原子数1~18の直鎖状若しくは分岐状の、置換基として芳香族基を有していてもよいアルキル基を表す)、 X^4 は、 $-O-R^{27}-$ または $-S-R^{27}-$ を表し、 R^{27} は炭素数1~18の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表し、 n は2~50の整数を表す。

[0196] Y^2 は、ビニル重合体の重合停止基を表し、通常のエチレン性不飽和単量体の重合を通常の方法で実施した場合に導入される任意の公知重合停止基である。例えば、重合開始剤由来の基、連鎖移動剤由来の基、溶剤由来の基、又はエチレン性不飽和単量体由来の基であることができる。 Y^2 がこれらのいずれの化学構造を有していても、本発明の分散剤は、重合停止基 Y^2 の影響を受けずに、その効果を発揮することができる。重合停止基としては、カルボン酸残基、アルコール残基などが挙げられ、カルボン酸残基であることが好ましい。

[0197] Z^2 は、 $-OH$ 、又は $-NH_2$ を表す。

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ水素原子又はメチル基を表し、水素原子が好ましい。

[0198] R^{23} 及び R^{24} は、いずれか一方が水素原子を表し、他の一方が芳香族基、又は $-C(=O)-X^6-R^{25}$ (但し、 X^6 は、 $-O-$ 若しくは $-N(R^{26})-$)を表す。

芳香族基は、炭素数 6～20 の芳香族基が好ましく、炭素数 6～14 の芳香族基がより好ましく、炭素数 6～10 の芳香族基がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

X^6 は、 $-O-$ または $-N(R^{26})-$ を表し、 R^{25} 及び R^{26} は、それぞれ水素原子又は炭素数 1～18 の直鎖状若しくは分岐状、置換基として芳香族基を有していてもよいアルキル基を表す。炭素数 1～18 の直鎖状若しくは分岐状アルキル基としては、炭素数 1 から 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基等が挙げられる。上記アルキル基が有する置換基としての芳香族基は、炭素数 6～20 の芳香族基が好ましく、炭素数 6～14 の芳香族基がより好ましく、炭素数 6～10 の芳香族基がさらに好ましい。具体的には、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられる。

[0199] X^4 は、単結合、 $-O-R^{27}-$ 又は $S-R^{27}-$ を表す。

R^{27} は、炭素数 1～18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基を表す。炭素数 1～18 のアルキレン基としては、炭素数 1～10 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキレン基がより好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。

[0200] n は、2～50 の整数を表し、2～40 の整数が好ましく、2～30 の整数がより好ましい。

[0201] (トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物)

トリカルボン酸無水物としては、まず、脂肪族トリカルボン酸無水物、又は芳香族トリカルボン酸無水物が挙げられる。

[0202] 脂肪族トリカルボン酸無水物としては、例えば、3-カルボキシメチルグルタル酸無水物、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸-1, 2-無水物、*cis*-プロペン-1, 2, 3-トリカルボン酸-1, 2-無水物、1, 3,

4-シクロペンタントリカルボン酸無水物などが挙げられる。

[0203] 芳香族トリカルボン酸無水物としては、例えば、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）など）、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など）、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、3, 4, 4'-ビフェニルスルホントリカルボン酸無水物などが挙げられる。

[0204] トリカルボン酸無水物を使用する場合、上記のうち芳香族トリカルボン酸無水物が好ましい。

[0205] テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、脂肪族テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物、又は多環式テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0206] 脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、2, 3, 5, 6-テトラカルボキシシクロヘキサン二無水物、2, 3, 5, 6-テトラカルボキシノルボルナン二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチルー3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物

物などを挙げることができる。

[0207] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、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、2, 2', 3, 3'-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、2, 2', 3, 3'-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-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテ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、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'-パーフル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-フェニレンービス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレンービス(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などを挙げることができる。

[0208] 多環式テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、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、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などを挙げることができる。

[0209] テトラカルボン酸二無水物を使用する場合、上記のうち芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0210] 本発明で使用されるトリカルボン酸無水物またはテトラカルボン酸二無水物は、上記に例示した化合物に限らず、どのような構造をしていてもかまわない。これらは単独で用いても、併用してもかまわない。本発明に好ましく使用されるものは、顔料分散体又は各種インクの低粘度化の観点から芳香族トリカルボン酸無水物若しくは芳香族テトラカルボン酸二無水物である。更には、ピロメリット酸二無水物、3， 3'， 4， 4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、9， 9－ビス（3， 4－ジカルボキシフェニル）フルオレン二酸無水物、2， 3， 6， 7－ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、トリメリット酸無水物が好ましい。

[0211] （少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（ POH ）もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体（ PNH_2 ）と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物との反応）

本発明におけるカルボン酸系分散剤は、「少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（ POH ）」の水酸基、又は上記の「少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体（ PNH_2 ）」の1級アミノ基と、トリカルボン酸無水物またはテトラカルボン酸二無水物の無水物基とを反応させることによって得ることができる。

[0212] 重合体（ POH ）の水酸基又は重合体（ PNH_2 ）の1級アミノ基のモル数を $\langle \text{H} \rangle$ 、トリカルボン酸無水物またはテトラカルボン酸二無水物のカルボン酸無水物基のモル数を $\langle \text{N} \rangle$ としたとき、反応比率は $0.5 \langle \text{H} \rangle / \langle \text{N} \rangle < 1.2$ が好ましく、更に好ましくは $0.7 \langle \text{H} \rangle / \langle \text{N} \rangle < 1.1$ 、最も好ましくは $\langle \text{H} \rangle / \langle \text{N} \rangle = 1$ の場合である。 $\langle \text{H} \rangle / \langle \text{N} \rangle < 1$ で反応させる場合は、残存する酸無水物を必要量の水で加水分解して使用して

もよい。

[0213] 重合体（ POH ）又は重合体（ PNH_2 ）と、トリカルボン酸無水物またはテトラカルボン酸二無水物との反応には触媒を用いてもかまわない。触媒としては、例えば、3級アミン系化合物が使用でき、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、 N,N -ジメチルベンジルアミン、 N -メチルモルホリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等が挙げられる。

[0214] 重合体（ POH ）又は重合体（ PNH_2 ）と、トリカルボン酸無水物またはテトラカルボン酸二無水物との反応は無溶剤で行ってもよいし、適当な脱水有機溶媒を使用してもよい。反応に使用した溶媒は、反応終了後、蒸留等の操作により取り除くか、あるいはそのまま分散剤の製品の一部として使用することもできる。

[0215] 重合体（ POH ）又は重合体（ PNH_2 ）と、トリカルボン酸無水物またはテトラカルボン酸二無水物との反応温度は、「少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体（ POH ）」を使用する場合は好ましくは 80°C ～ 180°C 、より好ましくは 90°C ～ 160°C の範囲で行う。反応温度が 80°C 未満では反応速度が遅く、 180°C を超えると反応して開環した酸無水物が、再度環状無水物を生成し、反応が終了しにくくなる場合がある。また、「少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体（ PNH_2 ）」を使用する場合は、好ましくは 0 ～ 150°C 、より好ましくは 10°C ～ 100°C の範囲で行う。 0°C 未満では反応が進まない場合があり、 150°C を超えるとイミド化する場合があり好ましくない。

[0216] 本発明の組成物における分散剤の含有量は、全固形分に対して、1～30質量%が好ましく、より好ましくは2～20質量%であり、さらに好ましくは4～15質量%である。

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

分散剤は、本発明の組成物中に1種のみ含まれていても良いし、2種以上

含まれていても良い。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

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

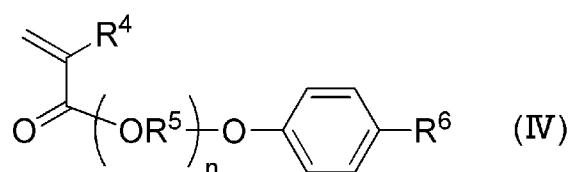
[0217] << (D) 樹脂バインダー >>

本発明の組成物は、(D) 樹脂バインダーを有する。(D) 樹脂バインダーを添加することで、本発明の着色感光性樹脂組成物に適切な分散安定性やアルカリ現像性を付与する事が可能となる。

本発明の組成物で用いる(D) 樹脂バインダーの種類は特に制限はないが、例えば下記一般式(IV)で表される化合物(x)と、他のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(y)を共重合してなる樹脂であることが好ましい。

[0218] 一般式(IV)

[化53]



一般式(IV)中、R⁴は水素原子またはメチル基を表し、R⁵は炭素数2または3のアルキレン基を表し、R⁶は水素原子またはベンゼン環を含んでいても良い炭素数1～20のアルキル基を表し、nは1～15の整数を表す。

nが2以上の場合、複数のR⁵は同一であってもよく、異なってもよい。

nが2以上の場合、複数のR⁵は同一であってもよく、異なってもよい。

[0219] R⁵は、炭素数2または3のアルキレン基を表し、nが2以上の場合、複数のR⁵は同一であってもよく、異なってもよい。

R⁶は水素原子またはベンゼン環を含んでいても良い炭素数1～20のアルキル基を表す。R⁶が表わすアルキル基は、炭素数が1～20のアルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基である。R⁶が表わすアルキル

基の炭素数が1～10のときはアルキル基が障害となり樹脂同士の接近を抑制し、顔料への吸着／配向を促進するが、炭素数が10を超えると、アルキル基の立体障害効果が高くなり、ベンゼン環の顔料への吸着／配向までも妨げる傾向を示す。この傾向は、R⁶のアルキル基の炭素鎖長が長くなるに従い顕著となり、炭素数が20を超えると、ベンゼン環の吸着／配向が極端に低下する。

R⁶で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。

R⁶で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、1-フェニルエチル基、1-フェニルプロピル基、1-フェニルブチル基、1-フェニルペンチル基、1-フェニルヘキシル基、1-フェニルヘプチル基、1-フェニルオクチル基、1-フェニルノニル基、1-フェニルデシル基、ベンジル基、2-フェニル（イソ）プロピル基等を挙げることができる。

これらの中でも、ベンジル基、2-フェニル（イソ）プロピル基が好ましい。

[0220] 化合物（x）としては、フェノールのエチレンオキサイド（EO）変性（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールのEOまたはプロピレンオキサイド（PO）変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールのEO変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールのPO変性（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら化合物のうち、パラクミルフェノールのEOまたはPO変性（メタ）アクリレートは、上記ベンゼン環の π 電子の効果ばかりでなく、その立体的な効果も加わり、顔料に対しより良好な吸着／配向面を形成することができるので、より効果が高い。

[0221] エチレン性不飽和二重結合を有する化合物（y）としては、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、（イソ）ブチル（メタ）アクリレート、（イソ）ペンチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）

アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0222] 本発明における（D）樹脂中の化合物（x）の割合は、0.1～50質量％、より好ましくは10～35質量％である。化合物（x）の割合が10質量％より少ないと顔料の分散効果が低下し、さらに0.1質量％より少なくなると十分な分散効果を得ることができない。また、35質量％より多いと疎水性が大きくなり、着色感光性樹脂組成物の現像性が低下したり、残渣の原因になったりすることがあり、さらに50質量％より多くなると着色感光性樹脂組成物中の他の構成成分との相溶性が著しく低下し、モノマーや光重合開始剤の析出が起こることもある。

[0223] 本発明における（D）樹脂（共重合体）の重量平均分子量（Mw）は、好ましくは5000～100000であり、さらに好ましくは10000～50000である。

[0224] 化合物（y）として、アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート、アシッドホスホオキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のリン酸基を含有する（メタ）アクリル酸エステルを用いた場合、さらに高い顔料分散効果が得られることがある。

[0225] このリン酸基含有（メタ）アクリル酸エステルの割合は、0.05～10質量％、より好ましくは0.1～5質量％である。リン酸基含有（メタ）アクリル酸エステルの割合が0.05質量％より少ないと十分な分散効果が得られない。また、10質量％を超えると樹脂の極性が増大し、現像速度が著

しく速くなったり、他の疎水性成分との相溶性が低下し樹脂が析出したりしてしまう。

[0226] また、本発明における（D）樹脂（共重合体）の側鎖には、モノマーまたは樹脂同士を反応させ、着色感光性樹脂組成物の感度を向上させるため、エチレン性二重結合を導入することができる。具体的には、樹脂が水酸基等の反応性官能基を有する場合には、グリシジル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシイソシアネート等の上記反応性官能基と反応する官能基およびエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させることにより、側鎖にエチレン性二重結合を導入する。

[0227] （D）樹脂の製造は、公知の方法で製造することができ、例えば特開2004-101728号公報の段落0041～0045の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0228] 本発明の組成物における（D）樹脂の含有量は、全固形分に対して、1～50質量%が好ましく、より好ましくは3～40質量%であり、さらに好ましくは5～30質量%である。

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

[0229] <（E）光重合開始剤>

本発明の組成物は、さらなる感度向上の観点から光重合開始剤を含有する。

上記光重合開始剤としては、後述する重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、上記光重合開始剤は、約300nm～800nm（330nm～5

00nmがより好ましい。)の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。

[0230] 上記光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など)、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。

[0231] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリアルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリアル置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0232] トリハロメチルトリアジン化合物としては、市販品も使用でき、例えば、TAZ-107(みどり化学社製)を用いることもできる。

特に、本発明の組成物を固体撮像素子が備えるカラーフィルタの作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性とともに未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには(E)光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

[0233] 上記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体、上記ケトン化合物、および上記以外の光重合開始剤としては、特開2013-077009号公報の段落0074～0077に記載の化合物を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0234] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、および、IRGACURE-379、IRGACURE-OXE379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365nmまたは405nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

[0235] 光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、特開2006-342166号公報記載の化合物を用いることができる。また、オキシム化合物としては、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Scie

nce and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではIRGACURE-OXE01 (BASF社製)、IRGACURE-OXE02 (BASF社製)、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司社製) も好適に用いられる。

[0236] 本発明における光重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、特開2013-077009号公報の段落0080~0116に記載の化合物を参照することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0237] オキシム化合物は、350nm~500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであり、360nm~480nmの波長領域に吸収波長を有するものであることが好ましく、365nmおよび455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

[0238] オキシム化合物の365nmまたは405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000~300,000であることが好ましく、2,000~300,000であることがより好ましく、5,000~200,000であることが特に好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計 (Varian社製 Carry-5 spectrophotometer) にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0239] 本発明に用いられる光重合開始剤は、必要に応じて、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

[0240] 本発明の組成物に (E) 光重合開始剤が含有する場合、(E) 光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し0.1質量%以上50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5質量%以上30質量%以下、さ

らに好ましくは1質量%以上20質量%以下である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得られる。

[0241] <<(F) 重合性化合物>>

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

[0242] このような化合物群は上記産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマーまたはそれらの混合物並びにそれらのオリゴマーなどの化学的形態のいずれであってもよい。本発明における重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0243] より具体的には、モノマーおよびそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さ

らに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

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

[0244] また、上記重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、特開2013-077009号公報の段落0124に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0245] また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号〔0254〕～〔0257〕に記載の化合物も好適である。

[0246] 上記のほか、特開2013-077009号公報の段落0126～0129に記載の一般式(MO-1)～(MO-5)で表されるラジカル重合性モノマーを参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0247] また、特開平10-62986号公報において一般式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の上記多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、上記重合性化合物として用いることができる。

[0248] 中でも、上記重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としてはKAYA

RAD D-320; 日本化薬株式会社製) ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート (市販品としてはKAYARAD D-310; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート (市販品としてはKAYARAD DPHA; 日本化薬株式会社製、A-DPH-12E; 新中村化学社製)、およびこれらの (メタ) アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。以下に好ましい上記重合性化合物の態様を示す。

[0249] 上記重合性化合物としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入してもよい。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0250] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、

特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0251] これらのモノマーは1種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いてもよい。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する

多官能モノマーを併用してもよい。

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

[0252] また、重合性モノマーとして、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することも好ましい態様である。

カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸および ϵ -カプロラクトンをエステル化することにより得られる、 ϵ -カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも特開2013-077009号公報段落0135～0153に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0253] このような上記重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA-330などが挙げられる。

[0254] また、上記重合性化合物としては、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16

765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、上記重合性化合物として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

上記重合性化合物の市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（山陽国策パルプ社製）、UA-7200」（新中村化学社製、DPHA-40H（日本化薬社製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（共栄社製）、トリメチロールプロパントリアクリレート（市販品としてはA-TMPT；新中村化学社製）、などが挙げられる。

[0255] 環状エーテル（エポキシ、オキセタン）としては、例えば、エポキシ基を有するものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、JER-827、JER-828、JER-834、JER-1001、JER-1002、JER-1003、JER-1055、JER-1007、JER-1009、JER-1010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂として、JER-806、JER-807、JER-4004、JER-4005、JER-4007、JER-4010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、JER-152、JER-154、JER-157S70、JER-157S65、（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLO

N N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775（以上、DIC（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020（以上、日本化薬（株）製）、脂肪族エポキシ樹脂として、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE-3150（2，2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1，2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物）、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール EX-211L、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、JER-1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）等が挙げられる。このような重合性化合物は、ドライエッチング法でパターンを形成する場合に好適である。

[0256] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、着色感光性樹脂組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、着色感光性樹脂組成物により形成された硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、さらに、異なる官能基数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル

系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。さらに、3官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なる重合性化合物を併用することが、着色感光性樹脂組成物の現像性を調節することができ、優れたパターン形成能が得られるという点で好ましい。

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

[0257] 本発明の組成物中における(F)重合性化合物の含有量は、着色感光性樹脂組成物中の全固形分に対して0.1質量%~90質量%が好ましく、1.0質量%~50質量%がさらに好ましく、2.0質量%~30質量%が特に好ましい。

[0258] <<他の成分>>

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

[0259] —(G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂—

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

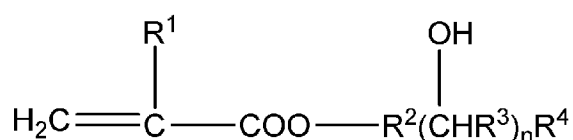
[0260] (G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂としては、側鎖に重合性二重結合を有していれば特に制限はないが、2~6の水酸基を有する重合性モノマー(p)と、他の重合性モノマー(q)との共重合体(a)に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(b)を反応さ

せてなる樹脂であることが好ましい。

[0261] (G) 側鎖に重合性二重結合を有する樹脂を構成する 2～6 の水酸基を有する重合性モノマー (p) は、2 個以上 6 個以下の水酸基及びエチレン性不飽和二重結合を有する化合物であり、例えば下記一般式 (1) で示されるモノマーを用いることができる。

[0262] 一般式 (1)

[化54]



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

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

[0263] 他の重合性モノマー (q) は、2～6 の水酸基を有する重合性モノマー (p) と共重合可能な重合性モノマーであり、例えば、(メタ) アクリル酸、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸エステル類；*N*-ビニルピロリドン；スチレンおよびその誘導体、 α -メチルスチレン等

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

[0264] また、2～6の水酸基を有する重合性モノマー（p）と他の重合性モノマー（q）との共重合比は、5～95質量%：95～5質量%であることが好ましく、30～70質量%：70～30質量%であることがより好ましい。重合性モノマー（p）の共重合比が5質量%未満の場合は、導入できるエチレン性不飽和二重結合の数が少なく、二重結合当量（下記式で定義される二重結合当量）の数値が大きくなり、十分な感度を得ることができない。重合性モノマー（p）の共重合比が95質量%を越える場合は、多くのエチレン性不飽和二重結合を導入することが可能となるが、重合性モノマー（q）の比率が低くなるため、分散安定性、溶解性、耐薬品性等の物性を維持することが困難となる。

[0265] 2～6の水酸基を有する重合性モノマー（p）と、他の重合性モノマー（q）との共重合体（a）の製造は、公知の方法で製造することができ、例えば特開2005-156930号公報の段落0013の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0266] （G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂は、上記共重合体（a）に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（b）を反応させることにより得られる。水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（b）の水酸基と反応可能な官能基としては、イソシアネート基、カルボキシル基等が挙げられるが、特に反応性の点でイソシアネート基が好ましい。

イソシアネート基及びエチレン性不飽和二重結合を有する化合物として具

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

[0267] 共重合体（a）に水酸基を介して導入されるエチレン性不飽和二重結合の量は、得られる樹脂の「二重結合当量」により示される。二重結合当量とは、分子中に含まれる二重結合量の尺度となるものであり、同じ分子量の感光性樹脂であれば、二重結合当量の数値が小さいほど二重結合の導入量が多くなる。

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

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

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

[0268] 共重合体（a）と、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物（b）との反応は、公知の方法で行うことができ、例えば特開2005-156930号公報の段落0016の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0269] 本発明の組成物における（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂の含有量は、全固形分に対して0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.3～40質量%であり、更に好ましくは0.5～30質量%である。

(G) 側鎖に重合性二重結合を有する樹脂は、本発明の組成物中に 1 種のみ含まれていても良いし、2 種以上含まれていても良い。2 種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0270] アルカリ可溶性樹脂ー

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

[0271] アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも 1 つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

[0272] アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、特開 2013-077009 号公報の段落 0179～0208 に記載のアルカリ可溶性樹脂を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0273] また、アルカリ可溶性樹脂としては、特開 2012-208494 号公報段落 0558～0571（対応する米国特許出願公開第 2012/0235099 号明細書の [0685]～[0700]）以降の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

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

ー 0 2 4 9 3 4 号公報の段落番号 0 1 3 2 ～ 0 1 4 3 に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2 0 1 1 - 2 4 2 7 5 2 号公報の段落番号 0 0 9 2 ～ 0 0 9 8 および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2 0 1 2 - 0 3 2 7 7 0 号公報の段落番号 0 0 3 0 ～ 0 0 7 2 の記載のバインダー樹脂を用いること好ましい。これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0274] アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは $30 \text{ mg KOH/g} \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $50 \text{ mg KOH/g} \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $70 \text{ mg KOH/g} \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ であることが最も好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量 (M_w) としては、 $2,000 \sim 50,000$ が好ましく、 $5,000 \sim 30,000$ がさらに好ましく、 $7,000 \sim 20,000$ が最も好ましい。

[0275] 着色組成物中にアルカリ可溶性樹脂を含有する場合、アルカリ可溶性樹脂の着色組成物中における含有量としては、着色組成物の全固形分に対して、 $1 \text{ 質量}\% \sim 15 \text{ 質量}\%$ が好ましく、より好ましくは、 $2 \text{ 質量}\% \sim 12 \text{ 質量}\%$ であり、特に好ましくは、 $3 \text{ 質量}\% \sim 10 \text{ 質量}\%$ である。

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

[0276] ー有機溶剤ー

本発明の組成物は、有機溶剤を含有してもよい。

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

[0277] 有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸 n -

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

えば、トルエン、キシレン、シクロペンタノン等が好適に挙げられる。

[0278] これらの有機溶剤は、紫外線吸収剤およびアルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

[0279] 有機溶剤の組成物中における含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が5質量%～80質量%になる量とすることが好ましく、5質量%～60質量%がさらに好ましく、10質量%～50質量%が特に好ましい。

[0280] ー架橋剤ー

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

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

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

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

0質量%がより好ましい。

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

[0281] ー重合禁止剤ー

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

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

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

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

[0282] ー界面活性剤ー

本発明の組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。

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

[0283] 特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

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

[0284] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3質量%~40質量%が好適であり、より好ましくは5質量%~30質量%であり、特に好ましくは7質量%~25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物における溶解性も良好である。

[0285] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

[0286] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック

ク304、701、704、901、904、150R1)、ソルスパース20000(日本ルーブリゾール(株))等が挙げられる。

[0287] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体(商品名:EFKA-745、森下産業(株)製)、オルガノシロキサンポリマーKP341(信越化学工業(株)製)、(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフロノ.75、No.90、No.95(共栄社化学(株)製)、W001(裕商(株)製)等が挙げられる。

[0288] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017(裕商(株)社製)等が挙げられる。

[0289] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング(株)製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

本発明の組成物に界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の添加量は、組成物の全質量に対して、0.001質量%~2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005質量%~1.0質量%である。

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

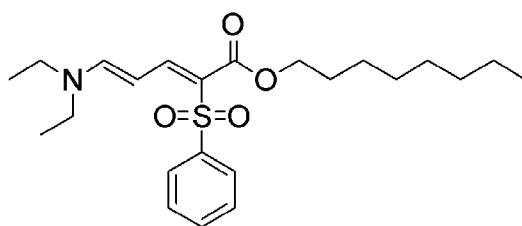
[0290] -その他の添加物-

本発明の組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開２００４－２９５１１６号公報の段落０１５５～０１５６に記載のものを挙げることができる。

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

紫外線吸収剤としては、具体的に以下の化合物を用いることが好ましい。

[化55]



[0291] ー有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物ー

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

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

ハク酸、イタコン酸が好ましい。

[0292] 有機カルボン酸無水物としては、例えば、脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸無水物が挙げられ、具体的には、例えば、無水酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、無水n-オクタデシルコハク酸、無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸無水物が挙げられる。芳香族カルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸等が挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量50～500のもの、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸が好ましい。

[0293] 本発明の組成物に有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物を含有する場合、これらの有機カルボン酸および／または有機カルボン酸無水物の添加量は、通常、全固形分中0.01～10質量%、好ましくは0.03～5質量%、より好ましくは0.05～3質量%の範囲である。

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

[0294] <着色感光性樹脂組成物の調製方法>

本発明の組成物は、前述の成分を混合することで調製される。

なお、組成物の調製に際しては、組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

上記のようにして調製された組成物は、好ましくは、孔径0.01 μm～

3. $0\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは孔径 $0.05\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 程度のフィルタなどを用いて濾別した後、使用に供することができる。

[0295] 本発明の組成物は、耐熱性および色特性に優れた硬化膜を形成することができるため、カラーフィルタの着色パターン（着色層）を形成するために好適に用いられる。また、本発明の組成物は、固体撮像素子（例えば、CCD、CMOS等）や、液晶表示装置（LCD）などの画像表示装置に用いられるカラーフィルタなどの着色パターン形成用として好適に用いることができる。さらに、印刷インキ、インクジェットインキおよび塗料などの作製用途としても好適に用いることができる。なかでも、CCDおよびCMOS等の固体撮像素子用のカラーフィルタを作製用途として好適に用いることができる。

[0296] <硬化膜、パターン形成方法、カラーフィルタおよびカラーフィルタの製造方法>

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

[0297] 本発明のパターン形成方法は、本発明の着色感光性樹脂組成物を支持体上に付与して着色感光性組成物層（以下、「着色組成物層」ともいう。）を形成する着色感光性組成物層形成工程と、上記着色組成物層をパターン様に露光する露光工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成するパターン形成工程と、を含む。

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

[0298] 本発明のパターン形成方法によりパターンを形成する支持体としては、基板等の板状物の他、パターン形成に適用しうる支持体であれば特に限定されない。

[0299] 以下、本発明のパターン形成方法における各工程については、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法を通じて詳細に説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。

[0300] 本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明のパターン形成方法を適用するものであり、パターン形成方法を用いて、支持体上に着色パターンを形成する工程と、を含む。

即ち、本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明のパターン形成方法を適用するものであり、本発明の着色感光性組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成する工程と、上記着色感光性組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

さらに、必要に応じて、着色組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、および、現像された着色パターンをベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。以下、これらの工程をあわせて、パターン形成工程ということがある。

本発明のカラーフィルタは、上記製造方法により好適に得ることができる。

以下、固体撮像素子用カラーフィルタを単に「カラーフィルタ」ということがある。

[0301] 本発明のパターン形成方法における各工程については、本発明のカラーフィルタの製造方法を通じて以下に詳述する。

[0302] <着色感光性組成物層を形成する工程>

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

[0303] 本工程に用いる支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にCCD（Charge Coupled Device）やCMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

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

れてもよい。

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

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

[0304] 支持体上への本発明の組成物の適用方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

[0305] 支持体上に塗布された着色感光性組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オープン等で $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度で10秒 $\sim$ 300秒で行うことができる。

[0306] <<着色感光性組成物層をパターン状に露光する工程（フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合）>>

ー露光工程ー

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

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

[0307] 硬化膜の膜厚は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m}\sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

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

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

[0308] <<<着色パターンを形成する工程>>>

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

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

[0309] 現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、 $1,8\text{-ジアザビシクロ}[5,4,0]-7\text{-ウンデセン}$ などの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ剤を濃度が $0.001\text{質量}\%\sim 10\text{質量}\%$ 、好ましくは $0.01\text{質量}\%\sim 1\text{質量}\%$ となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。

なお、現像液には無機アルカリを用いてもよく、無機アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウムなどが好ましい。

なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

[0310] 次いで、乾燥を施した後に加熱処理（ポストバーク）を行うことが好ましい。多色の着色パターンを形成するのであれば、色ごとに上記工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルタが得られる。

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

このポストバーク処理は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオープン（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。

[0311] <<フォトレジスト層を形成する工程、レジストパターンを得る工程、およびドライエッチングする工程（ドライエッチング法でパターン形成する場合）>>

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

[0312] フォトレジストとしては、例えば、ポジ型の感放射線性組成物が用いられる。このポジ型の感放射線性組成物としては、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマーレーザー等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するポジ型フォトレジスト用に好適なポジ型レジスト組成物が使用できる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物お

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

[0313] フォトレジスト層の厚みとしては、0.1～3 μm が好ましく、0.2～2.5 μm が好ましく、0.3～2 μm がさらに好ましい。なお、フォトレジスト層の塗布による形成は、既述の着色層における塗布方法を用いて好適に行なえる。

[0314] 次いで、フォトレジスト層を露光、現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン（パターニングされたフォトレジスト層）を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光、現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、着色層上に設けられる。

[0315] フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、g線、h線、i線等、好ましくはi線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

[0316] 上記現像液としては、着色剤を含む着色層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能であり、例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶

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

[0317] 次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、着色層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターンニングする。これにより、着色パターンが形成される。貫通孔群は、着色層に、市松状に設けられている。よって、着色層に貫通孔群が設けられてなる第1着色パターンは、複数の四角形状の第1着色画素を市松状に有している。

[0318] ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

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

[0319] ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

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

[0320] 上記第1段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス (O_2) を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、上記第2段階のエッチング工程および上記オーバーエッチング工程は、第1段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよび酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

[0321] 第1段階のエッチング工程でのエッチング量と、第2段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第1段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量(第1段階のエッチング工程でのエッチング量と第2段階のエッチング工程でのエッチング量との総和)中における後者の比率は、0%より大きく50%以下である範囲が好ましく、10~20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

[0322] また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オ

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

[0323] 次いで、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

[0324] レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤を少なくともレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

[0325] また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを2回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

[0326] 剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶媒をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、1)炭化水素系化合物、2)ハロゲン化

炭化水素系化合物、3) アルコール系化合物、4) エーテルまたはアセタール系化合物、5) ケトンまたはアルデヒド系化合物、6) エステル系化合物、7) 多価アルコール系化合物、8) カルボン酸またはその酸無水物系化合物、9) フェノール系化合物、10) 含窒素化合物、11) 含硫黄化合物、12) 含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

[0327] 非環状含窒素化合物としては、水酸基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、N-エチルモルホリン、 ϵ -カプロラクタム、キノリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 α -ピコリン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニルモルホリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジンなどが挙げられ、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルモルホリンであり、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン (NMP) である。

[0328] 剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種と、環状含窒素化合物として、N-メチル-2-ピロリドンおよびN-エチルモルホリンから選ばれる少なくとも1種とを含むことがより好ましく、モノ

エタノールアミンとN-メチル-2-ピロリドンとを含むことがさらに好ましい。

[0329] 剥離液で除去するときには、第1着色パターンの上に形成されたレジストパターンが除去されていればよく、第1着色パターンの側壁にエッチング生成物であるデポ物（析出物）が付着している場合でも、上記デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が着色層の側壁に付着し堆積したものをいう。

[0330] 剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して9質量部以上11質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して65質量部以上70質量部以下であるものが望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

[0331] なお、本発明の製造方法は、必要に応じ、上記以外の工程として、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法として公知の工程を有していてもよい。例えば、上述した、着色感光性組成物層形成工程、露光工程およびパターン形成工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを加熱および／または露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

[0332] また、本発明に係る組成物を用いる場合、例えば、塗布装置吐出部のノズルや配管部の目詰まりや塗布機内への着色組成物や顔料の付着・沈降・乾燥による汚染等が生じる場合がある。そこで、本発明の組成物によってもたらされた汚染を効率よく洗浄するためには、前掲の本組成物に関する溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。また、特開平7-128867号公報、特開平7-146562号公報、特開平8-278637号公報、特開2000-273370号公報、特開2006-85140号公報、特開2006-291191号公報、特開2007-2101号公報、特開2007-2102号公報、特開2007-281523号公報などに記載の洗浄液も本発明に係る組成物の洗浄除去として好適に用いることができる。

上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレー

トおよびアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

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

[0333] 本発明のカラーフィルタは、本発明の組成物を用いているため、露光マージンに優れた露光ができる共に、形成された着色パターン（着色画素）は、パターン形状に優れ、パターン表面の荒れや現像部における残渣が抑制されていることから、色特性に優れたものとなる。

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

[0334] なお、本発明のカラーフィルタにおける着色パターン（着色画素）の膜厚としては、2.0μm以下が好ましく、1.0μm以下がより好ましく、0.7μm以下がさらに好ましい。

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

[0335] [固体撮像素子]

本発明の固体撮像素子は、既述の本発明のカラーフィルタを備える。本発

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

[0336] 支持体上に、固体撮像素子（ＣＣＤイメージセンサー、ＣＭＯＳイメージセンサー、等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオードおよびポリシリコン等からなる転送電極を有し、上記フォトダイオードおよび上記転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およびフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、上記デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

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

[0337] [画像表示装置]

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

[0338] 表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 １９９０年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 １９９４年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0339] 本発明のカラーフィルタは、カラーＴＦＴ方式の液晶表示装置に用いてもよい。カラーＴＦＴ方式の液晶表示装置については、例えば「カラーＴＦＴ液晶ディスプレイ（共立出版（株）１９９６年発行）」に記載されている。さらに、本発明はＩＰＳなどの横電界駆動方式、ＭＶＡなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、ＳＴＮ、ＴＮ、ＶＡ、ＯＣＳ、ＦＦＳ、およびＲ－ＯＣＢ等にも適用できる。

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

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

[0340] 本発明におけるカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、本発明におけるカラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成される。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。これらの部材については、例えば、「' 94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島 健太郎（株）シーエムシー１９９４年発行）」、「２００３液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表良吉（株）富士キメラ総研、２００３年発行）」に記載されている。

バックライトに関しては、S I D meeting Digest 13

80 (2005) (A. Konno et. al) や、月刊ディスプレイ 2005 年 12 月号の 18～24 ページ (島 康裕)、同 25～30 ページ (八木隆明) などに記載されている。

[0341] 本発明におけるカラーフィルタを液晶表示装置に用いると、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、さらに、赤、緑、青の LED 光源 (RGB-LED) をバックライトとすることによって輝度が高く、また、色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

実施例

[0342] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」および「部」は質量基準である。

[0343] <リン酸系分散剤 (C-1) の合成>

合成例 1

三口丸底フラスコに冷却管、窒素ガス導入管、攪拌機を取り付けた反応容器に、ラウリルアルコール 18.6 g (ナカライテスク株式会社製)、 ϵ -カプロラクトンモノマー 57.1 g (和光純薬株式会社製)、テトラブチルチタネート 0.06 g (東京化成株式会社製) を仕込み、反応容器内を窒素ガスで置換した後、120℃で3時間、加熱攪拌した。ラクトンモノマーの消失を¹H-NMRで確認した。反応溶液を室温まで冷却した後、オルトリン酸換算含有量 11.6%ポリリン酸 8.45 g と混合し、徐々に昇温し、80℃で6時間、加熱攪拌して、一般式 (I) 中の R³ の数平均分子量 760、y = 1 と 2 の存在比が 100 : 12 のリン酸系分散剤 (C-1) を得た。得られたリン酸系分散剤の酸価は 166 であった。

[0344] 合成例 2～4

使用するモノアルコールの種類・仕込み量、および使用するラクトンモノ

マーの種類・仕込み量を表 1 に示すとおりに変えた以外は上記合成例 1 と同様の方法で、リン酸系分散剤（C-2）～（C-4）を得た。

[0345] [表1]

リン酸系分散剤	モノアルコール		ラクチンモノマー				R ² の数平均分子量	γ = 1 と 2 の存在比	得られたリン酸系分散剤の値
	種類	仕込み量 (g)	種類	仕込み量 (g)	種類	仕込み量 (g)			
(C-1)	ラウリルアルコール	18.6	ε-カプロラクトン	57.1	—	0.0	760	100:12	166
(C-2)	ラウリルアルコール	18.6	ε-カプロラクトン	171.2	—	0.0	1800		61
(C-3)	ラウリルアルコール	18.6	ε-カプロラクトン	114.1	δ-バレロラクトン	100.1	2330		48
(C-4)	ヘキサデシルアルコール	24.3	ε-カプロラクトン	50.2	—	0.0	850		40

[0346] <樹脂バインダー 1 の合成>

合成例 5

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

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

[0347] < (D) 樹脂バインダーの合成>

合成例 6

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

得られた樹脂溶液を室温まで冷却した後、約 3 g サンプルングして 180

℃ 20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 40 質量%となるようにプロピレングリコールアセテートを添加して、樹脂バインダー（D-1）の溶液を得た。

[0348] <（G）側鎖に重合性二重結合を有する樹脂の合成>

合成例 7

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

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

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

[0349] <赤色顔料分散組成物の製造>

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

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

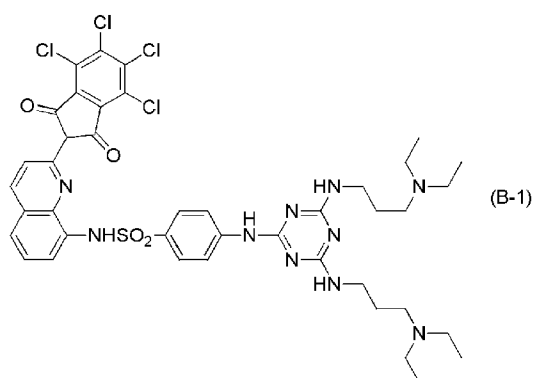
8.3 質量部

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

3.7 質量部

下記化学式（B－１）で表される色素誘導体	1． 5 質量部
リン酸系分散剤（C－１）	1． 2 質量部
樹脂バインダー 1	5． 3 質量部（不揮発分）
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）	80． 0 質量部

[化56]



[0350] 組成を下記表 2 に記載の組成に変えた以外は、上述の赤色顔料分散組成物（R－a）の調製と同様の方法で、赤色顔料分散組成物（R－b）～（R－q）を調製した。

[0351]

[表2]

赤色顔料 分散組成物	赤色顔料1		赤色顔料2		オレンジ色顔料		黄色顔料		(B)色素誘導体		(C-1)リン酸系分散剤		(D)樹脂バインダー		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	種類
(R-a)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-1)	1.2	樹脂バインダー-1	5.3	PGMEA	80.0	
(R-b)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-1)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0	
(R-c)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-2)	1.5	(C-1)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0	
(R-d)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-2)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0	
(R-e)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-3)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0	
(R-f)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-4)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0	
(R-g)	PR177	16.4							(B-1)	1.6	(C-2)	1.2	(D-1)	10.8	PGMEA	40.0	シロキサン
(R-h)	PR177	16.4							(B-3)	1.6	(C-2)	1.2	(D-1)	10.8	PGMEA	40.0	シロキサン
(R-i)	PR122	10.9							(B-1)	1.1	(C-2)	1.2	(D-1)	6.8	PGMEA	80.0	
(R-j)	PR122	10.9							(B-3)	1.1	(C-2)	1.2	(D-1)	6.8	PGMEA	80.0	
(R-k)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4	(C-2)	1.2	(D-1)	4.0	PGMEA	81.8	
(R-l)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4	(C-3)	1.2	(D-1)	4.0	PGMEA	81.8	
(R-q)	PR254	1.4	PR177	3.0	PO71	5.4	PY139	1.2	(B-1)	1.2	(C-2)	1.2	(D-1)	5.6	PGMEA	80.8	
(R-m)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-4)	1.5	(C-1)	1.2	樹脂バインダー-1	5.3	PGMEA	80.0	
(R-n)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5			樹脂バインダー-1	6.5	PGMEA	80.0	
(R-o)	Red-a	11.6							(B-4)	1.4	(C-1)	1.2	樹脂バインダー-1	4.0	PGMEA	81.8	
(R-p)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4			樹脂バインダー-1	5.2	PGMEA	81.8	

[0352] 上記表 2 において、各記号は以下の化合物を意味する。

PR 2 5 4 …ジケトピロロピロール系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 2 5 4)

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

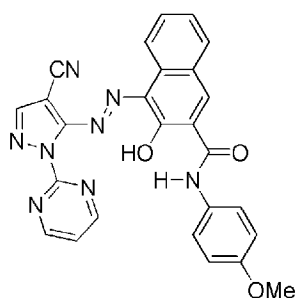
PR 1 7 7 …アントラキノ系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 1 7 7)

PR 1 2 2 …キナクリドン系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 1 2 2)

PO 7 1 …ジケトピロロピロール系オレンジ色顔料 (C. I. Pigment Orange 7 1)

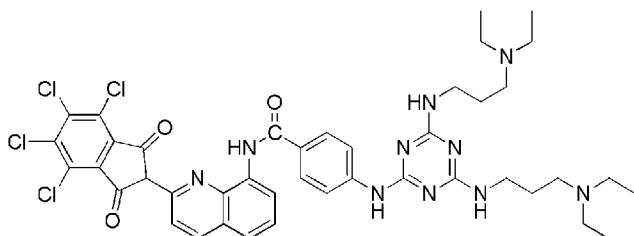
[0353] Red - a …下記構造式のアゾ系赤色顔料

[化57]



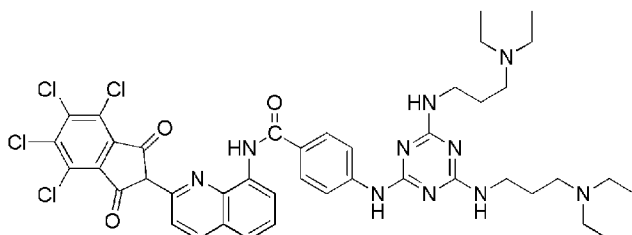
[0354] 色素誘導体 (B - 2) …下記構造式の化合物

[化58]



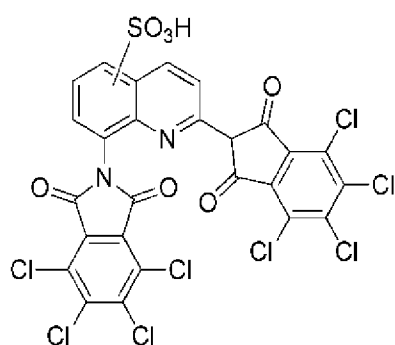
[0355] 色素誘導体 (B - 3) …下記構造式の化合物

[化59]



[0356] 色素誘導体（B-4）…下記構造式の化合物

[化60]



[0357] <緑色顔料分散組成物の調製>

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

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

1. 4 質量部

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

3. 4 質量部

上記化学式（B-1）で表される色素誘導体

2. 0 質量部

リン酸系分散剤（C-1）

1. 6 質量部

樹脂バインダー1

6. 9 質量部（

不揮発分）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

50.7 質量部

シクロヘキサノン

24.0 質量部

[0358] 組成を下記表 3 に記載の組成に変えた以外は、上述の緑色顔料分散組成物 (G-a) の調製と同様の方法で、緑色顔料分散組成物 (G-b) ~ (G-p) を調整した。

[0359]

[表3]

緑色顔料分散組成物	緑色顔料1		緑色顔料2		黄色顔料1		黄色顔料2		(B)色素誘導体		(C-1)リン酸系分散剤		(D)樹脂バインダー		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
(G-a)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-1)	1.6	樹脂バインダー-1	6.9	PGMEA	50.7
(G-b)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-1)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-c)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-2)	2.0	(C-1)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-d)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-2)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-e)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-3)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-f)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-4)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7
(G-g)	PG7	2.2	PG36	8.9	PY139	3.9			(B-1)	1.5	(C-2)	3.5	(D-1)	6.0	PGMEA	50.6
(G-h)	PG36	6.4			PY150	5.3			(B-1)	1.2	(C-2)	3.9	(D-1)	1.3	PGMEA	61.9
(G-i)	PG36	12.9			PY150	1.8	PY185	0.8	(B-1)	1.6	(C-2)	4.8	(D-1)	1.6	PGMEA	76.3
(G-j)	PG58	9.4			PY150	1.9			(B-1)	1.2	(C-2)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5
(G-k)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2	(C-2)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5
(G-l)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2	(C-3)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5
(G-m)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-4)	2.0	(C-1)	1.6	樹脂バインダー-1	6.9	PGMEA	50.7
(G-n)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0			樹脂バインダー-1	8.5	PGMEA	50.7
(G-o)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-4)	1.2	(C-1)	3.8	樹脂バインダー-1	1.3	PGMEA	72.5
(G-p)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2			樹脂バインダー-1	5.1	PGMEA	72.5

[0360] 上記表3において、各記号は以下の化合物を意味する。

PG7…塩素化銅フタロシアニン系緑色顔料 (C. I. Pigment Green 7)

PG36…ハロゲン化銅フタロシアニン系緑色顔料 (C. I. Pigment Green 36)

PG58…ハロゲン化亜鉛フタロシアニン系緑色顔料 (C. I. Pigment Green 58)

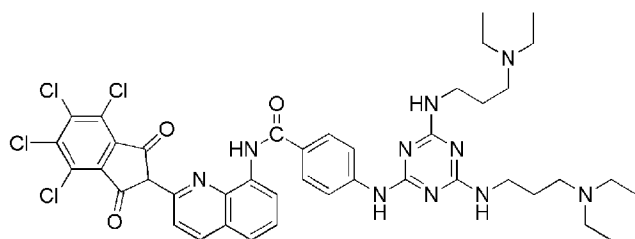
PY139…イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 139)

PY150…ニッケルアゾ系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 150)

PY185…イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 185)

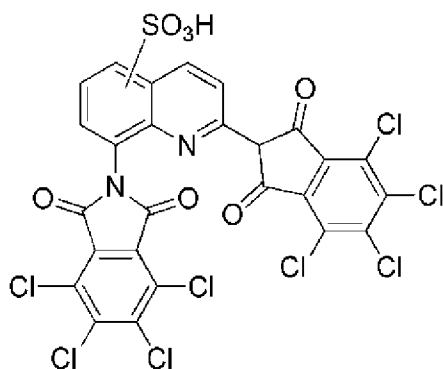
[0361] 色素誘導体 (B-2)

[化61]



[0362] 色素誘導体 (B-4) …下記構造式の化合物

[化62]



[0363] <黄色顔料分散組成物の調製>

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

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

14.2質量部

上記化学式（B-1）で表される色素誘導体

1.6質量部

リン酸系分散剤（C-1）

3.5質量部

樹脂バインダー（D-1）

5.7質量部（

不揮発分）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

58.0質量部

シクロヘキサノン

17.0質量部

[0364] <赤色感光性樹脂組成物の調製>

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

赤色顔料分散組成物（R-a）

50.0質量部

樹脂バインダー1

2.6質量部（

40質量%樹脂溶液として）

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

0.3質量部

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

0.7質量部

フッ素系界面活性剤（大日本インキ株式会社製、メガファックF-781

F)

4. 2 質量部 (不揮発分 1 質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として)

p-メトキシフェノール 0.0003 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

42.2 質量部

[0365] 組成を下記表に記載の組成に変えた以外は、上述の赤色感光性樹脂組成物 (RR-a) の調製と同様の方法で、赤色感光性樹脂組成物 (RR-b) ~ (RR-w) を調製した。

[0366] <評価>

(PCD後のパターン形成性の評価)

(1) 透明レジスト溶液Aの調製 (ネガ型)

下記の成分を混合して溶解し、透明レジスト溶液Aを調製した。

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 5.20部

・シクロヘキサノン 52.60部

・バインダー 30.50部

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

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 10.20部

・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.006部

・フッ素系界面活性剤 (DIC (株)、F-475) 0.80部

・光重合開始剤: 4-ベンズオキソラン-2,6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン (みどり化学 (株)、TAZ-107)

0.58部

[0367] (2) 下塗り層付ガラス基板の作製

ガラス基板 (コーニング1737) を0.5%NaOH水で超音波洗浄し

た後、水洗、脱水ベーク（ $200^{\circ}\text{C}/20$ 分）を行った。次いで、上記（1）で得た透明レジスト溶液Aを、洗浄したガラス基板上に乾燥後の膜厚が $2\mu\text{m}$ になるようにスピナーを用いて塗布し、 220°C で1時間加熱乾燥させて下塗り層を形成することにより、下塗り層付ガラス基板を調製した。

[0368] （3）着色感光性樹脂組成物の露光・現像（着色パターン形成）

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

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

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

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

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

B：PCD後の着色パターンの形状に多少変化が見られるが問題無い

C：PCD後の着色パターンの形状が崩れており問題がある

D : P C D後の着色パターンの形状が大きく崩れている

このP C D評価結果をまとめて下記表に示す。

[0369] (4) ザラ（色ムラ）の評価

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

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

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

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

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

各領域の全区画について、任意の1区画とそれに隣接する全ての隣接区画

の平均輝度とを計測した。隣接区画の平均輝度との差が5以上の区画を有意差区画と認定し、全領域の有意差区画の平均総数を算出した。この数値が小さいほど、隣接する区画との濃度差が小さく、ザラが少なく、カラーフィルタとしての特性に優れる事を表す。

着色塗膜1のザラの平均総数を調製直後のザラの値として、着色塗膜2のザラの平均総数を室温6ヶ月経過後のザラの値として、さらに調製直後のザラの値から室温6ヶ月経過後にかけてのザラの増大率を下記表4に示す。

[0370]

[表4]

	赤色・黄緑色・ 性樹脂組 成物	赤色顔料分散組成物		黄色顔料分散組成物		(E)光重合開始剤		(F)重合性化合物		(G)樹脂		フッ素系界面 活性剤	紫外線吸収 剤		溶剤		ガラス		PCD後の パターン 形成性
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部 (40質量% 樹脂溶液 として)		質量部(1質 量%PGMEA 溶液として)	質量部	種類	調整直後	室温6ヶ月 経過後	増大率	
実施例1	(RR-a)	(R-a)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイ ンダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6500	8730	134%	B
実施例2	(RR-b)	(R-b)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイ ンダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	4900	5910	121%	B
実施例3	(RR-c)	(R-c)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイ ンダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6750	9200	138%	B
実施例4	(RR-d)	(R-d)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイ ンダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	3500	3950	113%	B
実施例5	(RR-e)	(R-d)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2010	2130	106%	B
実施例6	(RR-f)	(R-d)	50.0			(E-1)	0.6	(F-1)	1.3	(G-1)	0.1	4.2		PGMEA	43.8	2050	2170	106%	B
実施例7	(RR-g)	(R-d)	50.0			(E-1)	0.3	(F-2)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2030	2160	106%	B
実施例8	(RR-h)	(R-d)	50.0			(E-1)	0.3	(F-3)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2030	2160	106%	B
実施例9	(RR-i)	(R-d)	50.0			(E-2)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2050	2180	106%	B
実施例10	(RR-j)	(R-d)	50.0			(E-3)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2000	2110	106%	B
実施例11	(RR-k)	(R-e)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	620	610	98%	A
実施例12	(RR-l)	(R-f)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	4910	5950	121%	B
実施例13	(RR-m)	(R-g)	22.9			(E-1)	2.4	(F-1)	9.9	(G-1)	19.0	4.2	0.8	PGMEA	40.8	6500	6910	106%	B
実施例14	(RR-n)	(R-h)	22.9			(E-1)	2.4	(F-1)	9.9	(G-1)	19.0	4.2	0.8	PGMEA	40.8	6610	7050	107%	B
実施例15	(RR-o)	(R-i)	46.5			(E-1)	0.4	(F-1)	2.6	(G-1)	18.7	4.2		PGMEA	27.6	6490	6850	106%	B
実施例16	(RR-p)	(R-j)	46.5			(E-1)	0.4	(F-1)	2.6	(G-1)	18.7	4.2		PGMEA	27.6	6610	7080	107%	B
実施例17	(RR-q)	(R-k)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	1920	2050	107%	B
実施例18	(RR-r)	(R-l)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	550	540	98%	A
実施例19	(RR-w)	(R-q)	69.5			(E-1)	0.8	(F-1)	0.6	(G-1)	1.9	4.2		PGMEA	23.0	2120	2250	106%	B
比較例1	(RR-s)	(R-m)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイ ンダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6350	23620	372%	D
比較例2	(RR-t)	(R-n)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイ ンダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6410	135500	2114%	C
比較例3	(RR-u)	(R-o)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	3240	11990	370%	D
比較例4	(RR-v)	(R-p)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	3400	71010	2089%	C

[0371] 上記表 4 において、各記号は以下の化合物を意味する。

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

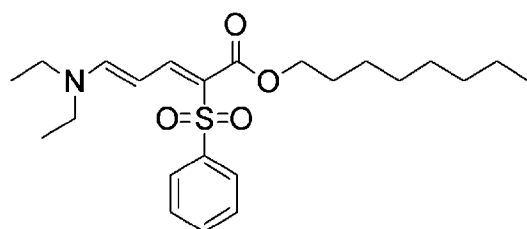
光重合開始剤 (E-3) …2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン (BASF社製、IRGACURE 379)

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

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

[0372] 紫外線吸収剤…下記構造式の化合物

[化63]



[0373] 上記表 4 に示す結果より、比較例 1 および 3 の赤色感光性樹脂組成物 (R-s) および (R R-u) は、本発明の組成物に必須の成分である (C-1) リン酸系分散剤は含むものの、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体を含まないため、PCD後のパターン形成性に大きく見劣りし、ザラの経時増大もやや大きい。また、比較例 2 および 4 の赤色感光性樹脂組成物 (R R-t) および (R R-v) は、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体を含むものの、本発明の組成物に必須の成分である (C-1) リン酸系分散剤を含まないため、ザラ経時増大が非常に大きく、PCD後のパターン形成性にも改善の余地があった。

これらに対し、例えば実施例 1 に示す本発明の赤色感光性樹脂組成物 (R

R-a) は、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体と (C-1) リン酸系分散剤を含むため、ザラ経時増大が抑えられ、PCD後のパターン形成性が大幅に改善されている事が判る。

また、(G) 樹脂として、側鎖に重合性二重結合を有する樹脂 (G-1) を用いた実施例 5 ~ 19 は、ザラの増大率がより抑制されていることもわかった。

リン酸系分散剤 (C-3) を用いた実施例 11、18 は、他のリン酸系分散剤を用いた実施例よりも PCD後のパターン形成性に優れることがわかった。

[0374] <緑色感光性樹脂組成物の調製>

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

緑色顔料分散組成物 (G-a) 50.7 質量部

樹脂バインダー 1 4.7 質量部 (40 質量%樹脂溶液として)

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

0.5 質量部

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

4.9 質量部

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

4.2 質量部 (

不揮発分 1 質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として)

紫外線吸収剤（上記の化合物）	0.3質量部
p-メトキシフェノール	0.0003質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）	34.7質量部

[0375] 組成内容を下記表の組成に変えた以外は、上述の緑色感光性樹脂組成物（GR-a）の調製と同様の方法で、緑色感光性樹脂組成物（GR-b）～（GR-v）を調製した。

[0376] 得られた緑色感光性樹脂組成物（GR-a）～（GR-v）を、実施例1と同様の方法で、調製直後と室温6ヶ月経時後のザラの値およびPCD後のパターン形成性の評価を行った。結果をまとめて下記表5に示す。

[0377]

[表5]

	緑色感光性樹脂組成物	緑色顔料分散組成物		黄色顔料分散組成物		(E)光重合開始剤		(F)重合性化合物		(G)樹脂		フッ素系界面活性剤	紫外線吸収剤		溶剤		ゲラ		POD後のパターン形成性
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部(40質量%樹脂溶液として)		質量部	種類	質量部	種類	質量部	調製直後	
実施例20	(GR-a)	(G-a)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハイソナー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6540	8730	133%	B		
実施例21	(GR-b)	(G-b)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハイソナー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	5010	6080	121%	B		
実施例22	(GR-c)	(G-c)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハイソナー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6780	9210	136%	B		
実施例23	(GR-d)	(G-d)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハイソナー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3990	4490	113%	B		
実施例24	(GR-e)	(G-d)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2850	3010	106%	B		
実施例25	(GR-f)	(G-d)	50.7	(E-1)	0.6	(F-1)	5.7	(G-1)	2.6	4.2	0.3	PGMEA	35.9	2880	3040	106%	B		
実施例26	(GR-g)	(G-d)	50.7	(E-1)	0.5	(F-2)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2800	2980	106%	B		
実施例27	(GR-h)	(G-d)	50.7	(E-1)	0.5	(F-3)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2800	2970	106%	B		
実施例28	(GR-i)	(G-d)	50.7	(E-2)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2920	3090	106%	B		
実施例29	(GR-j)	(G-d)	50.7	(E-3)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2910	3080	106%	B		
実施例30	(GR-k)	(G-e)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	420	410	98%	A		
実施例31	(GR-l)	(G-f)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3010	3300	110%	B		
実施例32	(GR-m)	(G-g)	30.7	(E-1)	0.6	(F-2)	4.5	(G-1)	10.9	4.2	0.4	PGMEA	45.2	3120	3330	107%	B		
実施例33	(GR-n)	(G-h)	73.4	(E-1)	0.6	(F-2)	1.5	(G-1)	0.9	4.2	0.4	PGMEA	19.0	3200	3400	106%	B		
実施例34	(GR-o)	(G-i)	52.7	(E-1)	3.0	(F-2)	5.3	(G-1)	3.4	0.5	1.6	PGMEA	33.5	3010	3210	107%	B		
実施例35	(GR-p)	(G-j)	83.0	(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	1810	1900	105%	B		
実施例36	(GR-q)	(G-k)	83.0	(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	1560	1640	105%	B		
実施例37	(GR-r)	(G-l)	83.0	(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	330	320	97%	A		
比較例5	(GR-s)	(G-m)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハイソナー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6400	26500	416%	D		
比較例6	(GR-t)	(G-n)	50.7	(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂ハイソナー	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6510	202800	3115%	C		
比較例7	(GR-u)	(G-o)	83.0	(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	3510	13340	380%	D		
比較例8	(GR-v)	(G-p)	83.0	(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	3800	106780	2810%	C		

[0378] 上記表 5 に示す結果より、比較例 5 および 7 の緑色感光性樹脂組成物（G R - s）および（G R - u）は、本発明の組成物に必須の成分である（C - 1）リン酸系分散剤は含むものの、本発明の組成物に必須の成分である（B）特定構造の色素誘導体を含まないため、P C D後のパターン形成性に大きく見劣りし、ザラの経時増大もやや大きい。また、比較例 6 および 8 の緑色感光性樹脂組成物（G R - t）および（G R - v）は、本発明の組成物に必須の成分である（B）特定構造の色素誘導体を含むものの、本発明の組成物に必須の成分である（C - 1）リン酸系分散剤を含まないため、ザラ経時増大が非常に大きく、P C D後のパターン形成性にも改善の余地があった。

これらに対し、例えば実施例 20 に示す本発明の緑色感光性樹脂組成物（G R - a）は、本発明の組成物に必須の成分である（B）特定構造の色素誘導体と（C - 1）リン酸系分散剤を含むため、室温 6 ヶ月経時後のザラ増大が抑えられ、P C D後のパターン形成性が大幅に改善されている事が判る。

また、（G）樹脂として、側鎖に重合性二重結合を有する樹脂（G - 1）を用いた実施例 24 ～ 37 は、ザラの増大率がより抑制されていることもわかった。

リン酸系分散剤（C - 3）を用いた実施例 30、37 は、他のリン酸系分散剤を用いた実施例よりも P C D後のパターン形成性に優れることがわかった。

[0379] <（C - 2）カルボン酸系分散剤の合成>

合成例 8

四口丸底フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌機を取り付けた反応容器に、1 - ドデカノール 6.26 g、 ϵ -カプロラクトン 28.74 g、触媒としてモノブチルスズ（I V）オキシド 0.01 g を仕込み、反応容器内を窒素置換した後、120℃で4時間、加熱攪拌した。¹H - NMR 測定によってカプロラクトンモノマーの消失を確認した後、ここへ無水ピロメリット酸 3.66 g を加え、120℃で2時間反応させた。酸価を測定することにより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

して反応を終了し、分散剤（C-11）を得た。得られた分散剤（C-11）の酸価は49mg KOH/gであった。

[0380] 合成例9～13

使用するモノアルコール、アルキレンオキサイド、ラクトンモノマー、カルボン酸無水物の種類・仕込み量を表6に示すとおりに変えた以外は上記合成例8と同様の方法で、カルボン酸系分散剤（C-12）～（C-16）を得た。

[0381] [表6]

原料		合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13
		分散剤(C-11)	分散剤(C-12)	分散剤(C-13)	分散剤(C-14)	分散剤(C-15)	分散剤(C-16)
モノアルコール	1-ドデカノール	6.26	5.64				
	2-エチルヘキシルアルコール						3.94
	n-ステアシルアルコール				1.28		
	イソステアシルアルコール				3.50		
	クワリシンジメタクリレート					6.69	
アルキレンオキサイド重合体	ブレンマーPP500			17.79			
ラクトン	ε-カプロラクトン	28.74	15.54	17.21	30.22	20.61	31.06
	δ-バレロラクトン		13.63				
	γ-メチル-ε-カプロラクトン					7.71	
触媒	モノフェニルスズ(IV)オキサイド	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
重合禁止剤	メチルヒドロキノン			0.01		0.01	
テトラカルボン酸二無水物	PMA	3.66	3.30				
	BPAF			6.91			
	NPDA				2.54		
	TMEG					6.17	
トリカルボン酸無水物触媒	TMA						5.81
	DMBA					0.04	

[0382] 上記表6において、各記号は以下の化合物を意味する。

ブレンマーPP-500・・・ポリプロピレングリコールモノメタクリレート（日本油脂株式会社製：商品名ブレンマーPP-500、水酸基価：95.1mg KOH/g）

PMA・・・ピロメリット酸二無水物

BPAF・・・9,9-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）フルオレン二酸無水物

NPDA・・・2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物

TMEG・・・エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル（新日本理化学株式会社製：商品名リカシッドTMEG-100）

TMA・・・トリメリット酸無水物

DMBA・・・ジメチルベンジルアミン

[0383] 合成例14

合成例 5 と同様の反応容器に、ジェファーマン X T J - 5 0 6（三井化学ファイン株式会社製：片末端メトキシ化ポリオキシエチレンポリオキシブレンピレンアミン、数平均分子量 1 0 0 0、アミン価 5 6 m g K O H / g）3 5. 0 g、およびエチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル（新日本理化株式会社製：商品名リカシッド T M E G - 1 0 0）7. 1 8 g を加え、5 0 °C で 3 時間反応させた。酸価を測定することにより 9 7 % 以上の酸無水物がハーフアミド化していることを確認し反応を終了しカルボン酸系分散剤（C - 1 7）を得た。

[0384] 合成例 1 5

ガス導入管、温度計、コンデンサー、および攪拌機を備えた反応容器に、1 - ドデカノール 6. 2 6 g、ε - カプロラクトン 2 8. 7 4 g、および触媒としてモノブチルスズ（I V）オキシド 0. 1 部を仕込み、反応容器内を窒素ガスで置換した後、1 2 0 °C で 4 時間加熱攪拌した。¹H - N M R 測定によりカプロラクトンモノマーの消失を確認した後、そこへ無水コハク酸 3. 3 6 g、2 - エチルヘキシルグリシジルエーテル 6. 2 5 g、および N, N - ジメチルベンジルアミン 0. 2 g を加え 8 0 °C で 8 時間反応させた。

得られた反応溶液にピロメリット酸二無水物 2. 8 8 g を追加し 1 0 0 °C で 5 時間反応させた。酸価を測定することにより 9 7 % 以上の酸無水物がハーフアミド化していることを確認し反応を終了しカルボン酸系分散剤（C - 1 8）を得た。

[0385] 合成例 1 6

ガス導入管、温度計、コンデンサー、および攪拌機を備えた反応容器に、n - ブチルメタクリレート 1 0. 0 g、ベンジルメタクリレート 1 0. 0 g および 2 - メルカプトエタノール 1. 0 g を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を 8 0 °C に加熱して 1 2 時間反応した。¹H - N M R 測定によりモノマー成分の消失を確認した。

得られた反応溶液にピロメリット酸二無水物 1. 4 g、シクロヘキサノン 9. 5 9 g、および触媒として 1, 8 - ジアザビシクロ - [5. 4. 0] -

7-ウンデセン 0.04 g を追加し、130℃で7時間反応させた。酸価を測定することにより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、反応溶液にシクロヘキサノン 12.8 g を加え反応を終了しカルボン酸系分散剤 (C-19) を得た。

[0386] <赤色顔料分散組成物の製造>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより3時間混合・分散して赤色顔料分散組成物 (R-1a) を調製した。

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

8.3質量部

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

3.7質量部

下記化学式 (B-1) で表される色素誘導体

1.5質量部

カルボン酸系分散剤 (C-11)

1.2質量部

樹脂バインダー 1

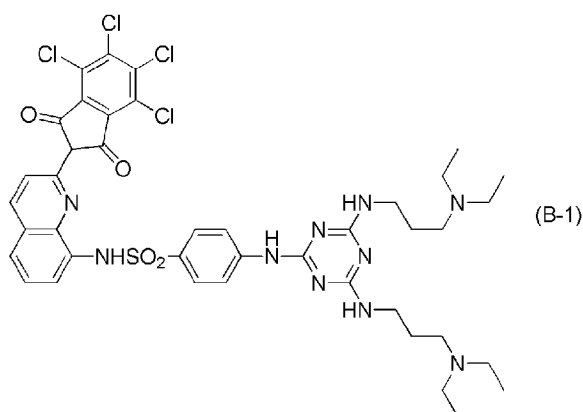
5.3質量部 (不揮

発分)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

80.0質量部

[0387] [化64]



[0388] 組成を下記表に記載の組成に変えた以外は、上述の赤色顔料分散組成物 (

R-1 a) の調製と同様の方法で、赤色顔料分散組成物 (R-1 b) ~ (R-1 v) を調製した。

[0389]

[表7]

赤色顔料分散組成物	赤色顔料1		赤色顔料2		オレンジ色顔料		黄色顔料		(B)色素誘導体		(C-2)カルボン酸系分散剤		(D)樹脂バインダー		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-1a)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-11)	1.2	樹脂ハイ ンダー1	5.3	PGMEA	80.0
(R-1b)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-11)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1c)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-2)	1.5	(C-11)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1d)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-12)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1e)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-13)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1f)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-14)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1g)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-15)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1h)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-16)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1i)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-17)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1j)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-18)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1k)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-1)	1.5	(C-19)	1.2	(D-1)	5.3	PGMEA	80.0
(R-1l)	PR177	16.4							(B-1)	1.6	(C-11)	1.2	(D-1)	10.8	PGMEA	40.0
(R-1m)	PR177	16.4							(B-3)	1.6	(C-11)	1.2	(D-1)	10.8	PGMEA	40.0
(R-1n)	PR122	10.9							(B-1)	1.1	(C-11)	1.2	(D-1)	6.8	PGMEA	80.0
(R-1o)	PR122	10.9							(B-3)	1.1	(C-11)	1.2	(D-1)	6.8	PGMEA	80.0
(R-1p)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4	(C-11)	1.2	(D-1)	4.0	PGMEA	81.8
(R-1q)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4	(C-12)	1.2	(D-1)	4.0	PGMEA	81.8
(R-1r)	PR254	1.4	PR177	3.0	PO71	5.4	PY139	1.2	(B-1)	1.2	(C-11)	1.2	樹脂ハイ ンダー1	5.6	PGMEA	80.9
(R-1s)	PR254	8.3					PY139	3.7	(B-4)	1.5	(C-11)	1.2	樹脂ハイ ンダー1	5.3	PGMEA	80.0
(R-1t)	Red-a	11.6					PY139	3.7	(B-1)	1.5			樹脂ハイ ンダー1	6.5	PGMEA	80.0
(R-1u)	Red-a	11.6							(B-4)	1.4	(C-11)	1.2	樹脂ハイ ンダー1	4.0	PGMEA	81.8
(R-1v)	Red-a	11.6							(B-1)	1.4			樹脂ハイ ンダー1	5.2	PGMEA	81.8

[0390] 上記表 7 において、各記号は以下の化合物を意味する。

PR 2 5 4 …ジケトピロロピロール系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 2 5 4)

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

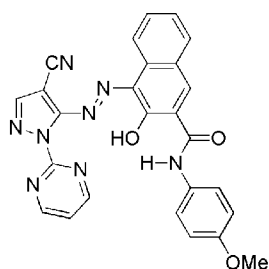
PR 1 7 7 …アントラキノ系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 1 7 7)

PR 1 2 2 …キナクリドン系赤色顔料 (C. I. Pigment Red 1 2 2)

PO 7 1 …ジケトピロロピロール系オレンジ色顔料 (C. I. Pigment Orange 7 1)

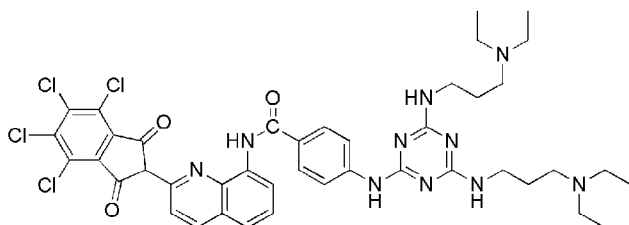
[0391] Red - a …下記構造式のアゾ系赤色顔料

[化65]



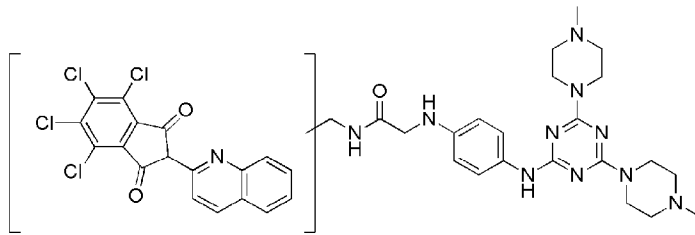
[0392] 色素誘導体 (B - 2) …下記構造式の化合物

[化66]



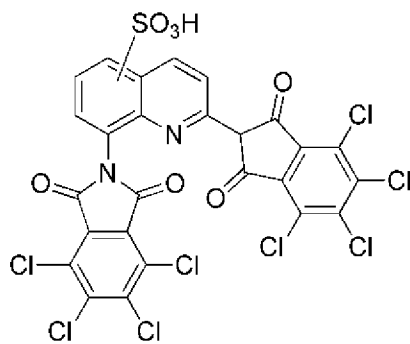
[0393] 色素誘導体 (B - 3) …下記構造式の化合物

[化67]



[0394] 色素誘導体（B－４）…下記構造式の化合物

[化68]



[0395] ＜緑色顔料分散組成物の調製＞

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより３時間混合・分散して緑色顔料分散組成物（G－１a）を調製した。

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

11.4質量部

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

3.4質量部

上記化学式（B－１）で表される色素誘導体

2.0質量部

カルボン酸系分散剤（C－１１）

1.6質量部

樹脂バインダー１

6.9質量部（不

揮発分）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

50.7 質量部

シクロヘキサノン

24.0 質量部

[0396] 組成を下記表 8 に記載の組成に変えた以外は、上述の緑色顔料分散組成物 (G-1 a) の調製と同様の方法で、緑色顔料分散組成物 (G-1 b) ~ (G-1 u) を調製した。

[0397]

[表8]

緑色顔料 分散組成物	緑色顔料1		緑色顔料2		黄色顔料1		黄色顔料2		(B)色素誘導体		(C-2)カルボン酸系分散剤		(D)樹脂バインダー		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	質量部
(G-1a)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-11)	1.6	樹脂バインダー-1	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1b)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-11)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1c)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-2)	2.0	(C-11)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1d)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-12)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1e)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-13)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1f)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-14)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1g)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-15)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1h)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-16)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1i)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-17)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1j)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-18)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1k)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0	(C-19)	1.6	(D-1)	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1l)	PG7	2.2	PG36	8.9	PY139	3.9			(B-1)	1.5	(C-11)	3.5	(D-1)	6.0	PGMEA	50.6	23.4
(G-1m)	PG36	6.4			PY150	5.3			(B-1)	1.2	(C-11)	3.9	(D-1)	1.3	PGMEA	61.9	20.0
(G-1n)	PG36	12.9			PY150	1.9	PY185	0.8	(B-1)	1.6	(C-11)	4.9	(D-1)	1.6	PGMEA	76.3	
(G-1o)	PG58	9.4			PY150	1.9			(B-1)	1.2	(C-11)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5	9.9
(G-1p)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2	(C-11)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5	9.9
(G-1q)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2	(C-12)	3.8	(D-1)	1.3	PGMEA	72.5	9.9
(G-1r)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-4)	2.0	(C-11)	1.6	樹脂バインダー-1	6.9	PGMEA	50.7	24.0
(G-1s)	PG36	11.4			PY139	3.4			(B-1)	2.0			樹脂バインダー-1	8.5	PGMEA	50.7	24.0
(G-1t)	PG50	9.4			PY105	1.9			(B-4)	1.2	(C-11)	3.8	樹脂バインダー-1	1.3	PGMEA	72.5	9.9
(G-1u)	PG58	9.4			PY185	1.9			(B-1)	1.2			樹脂バインダー-1	5.1	PGMEA	72.5	9.9

[0398] 上記表 8 において、各記号は以下の化合物を意味する。

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

P G 3 6 …ハロゲン化銅フタロシアニン系緑色顔料 (C. I.

Pigment Green 36)

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

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

P Y 1 5 0 …ニッケルアゾ系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 150)

P Y 1 8 5 …イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 185)

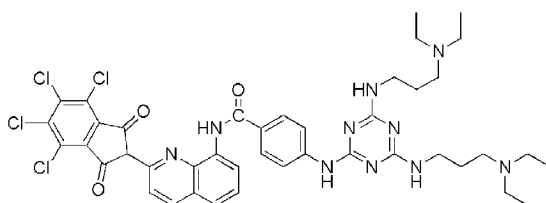
P Y 1 5 0 …ニッケルアゾ系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 150)

P Y 1 8 5 …イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 185)

P Y 1 8 5 …イソインドリン系黄色顔料 (C. I. Pigment Yellow 185)

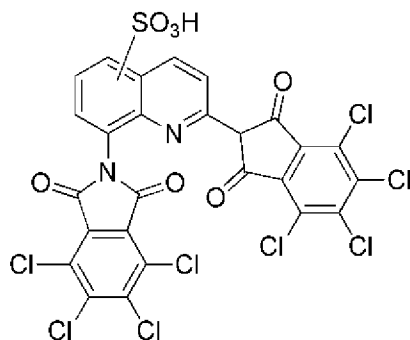
[0399] 色素誘導体 (B-2) …下記構造式の化合物

[化69]



[0400] 色素誘導体 (B-4) …下記構造式の化合物

[化70]



[0401] <黄色顔料分散組成物の製造>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合した後、ビーズミルにより 3 時間混

合・分散して黄色顔料分散組成物（Y-a）を調製した。

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

14.2質量部

上記化学式（B-1）で表される色素誘導体 1.6質量部

リン酸系分散剤（C-1） 3.5質量部

樹脂バインダー（D-1） 5.7質量部（不揮発分）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）

58.0質量部

シクロヘキサノン

17.0質量部

[0402] <赤色感光性樹脂組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合して、赤色感光性樹脂組成物（R R-1 a）を調製した。

赤色顔料分散組成物（R-1 a） 50.0質量部

樹脂バインダー1 2.6質量部（40質量%樹脂溶液として）

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

0.3質量部

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

0.7質量部

フッ素系界面活性剤（大日本インキ株式会社製、メガファックF-781F）

4.2質量部（不

揮発分 1 質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液として)

p-メトキシフェノール 0.0003 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)

42.2 質量部

[0403] 組成を下記表に記載の組成に変えた以外は、上述の赤色感光性樹脂組成物 (RR-1a) の調製と同様の方法で、赤色感光性樹脂組成物 (RR-1b) ~ (RR-1z)、(RR-1aa) ~ (RR-1ab) を調製した。

[0404] 得られた赤色感光性樹脂組成物 (RR-1a) ~ (RR-1ab) を、実施例 1 と同様の方法で、調製直後と室温 6 ヶ月経時後のザラの値および PC D 後のパターン形成性の評価を行った。結果をまとめて下記表 9 に示す。

[0405]

[表9]

	赤色感光性樹脂組成物	赤色顔料分散組成物		黄色顔料分散組成物		(E)光重合開始剤		(F)重合性化合物		(G)樹脂		フッ素系界面活性剤	紫外線吸収剤	溶剤		サラ		PCD後のバターン形成性		
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部			種類	質量部	調製直後	室温6ヶ月経過後		増大率	
実施例01 実施例02 実施例03 実施例04 実施例05 実施例06 実施例07 実施例08 実施例09 実施例10 実施例11 実施例12 実施例13 実施例14 実施例15 実施例16 実施例17 実施例18 実施例19 実施例20 実施例21 実施例22 実施例23 実施例24	(RR-1a)	(R-1a)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイソダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6310	8510	135%	B	
	(RR-1b)	(R-1b)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイソダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	5010	6050	121%	D	
	(RR-1c)	(R-1c)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイソダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6500	9200	142%	D	
	(RR-1d)	(R-1b)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2010	2200	109%	B	
	(RR-1e)	(R-1d)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	550	540	98%	A	
	(RR-1f)	(R-1e)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2550	2770	109%	B	
	(RR-1g)	(R-1f)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2120	2310	109%	B	
	(RR-1h)	(R-1g)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	890	880	100%	A	
	(RR-1i)	(R-1h)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2330	2550	109%	B	
	(RR-1j)	(R-1i)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2510	2730	109%	B	
	(RR-1k)	(R-1j)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2490	2710	109%	B	
	(RR-1l)	(R-1k)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	3880	4510	116%	B	
	(RR-1m)	(R-1b)	50.0			(E-1)	0.6	(F-1)	1.3	(G-1)	0.1	4.2		PGMEA	43.8	2100	2280	109%	B	
	(RR-1n)	(R-1b)	50.0			(E-1)	0.3	(F-2)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	1950	2120	109%	B	
	(RR-1o)	(R-1b)	50.0			(E-1)	0.3	(F-3)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	2010	2200	109%	B	
	(RR-1p)	(R-1b)	50.0			(E-2)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	1860	2160	109%	B	
	(RR-1q)	(R-1b)	50.0			(E-3)	0.3	(F-1)	0.7	(G-1)	2.6	4.2		PGMEA	42.2	1990	2160	109%	B	
	(RR-1r)	(R-1i)	22.9			(E-1)	2.4	(F-1)	9.9	(G-1)	19.0	4.2	0.8	0.8	PGMEA	40.8	2480	2710	109%	B
	(RR-1s)	(R-1m)	22.9			(E-1)	2.4	(F-1)	9.9	(G-1)	19.0	4.2	0.8	0.8	PGMEA	40.8	2830	3150	111%	B
	(RR-1t)	(R-1n)	46.5			(E-1)	0.4	(F-1)	2.6	(G-1)	18.7	4.2			PGMEA	27.6	2400	2620	109%	B
	(RR-1u)	(R-1o)	46.5			(E-1)	0.4	(F-1)	2.6	(G-1)	18.7	4.2			PGMEA	27.6	3000	3400	113%	B
	(RR-1v)	(R-1p)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2			PGMEA	24.4	1920	2050	107%	B
	(RR-1w)	(R-1q)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2			PGMEA	24.4	550	540	98%	A
	(RR-1ab)	(R-1v)	69.5			(E-1)	0.8	(F-1)	0.6	(G-1)	1.9	4.2			PGMEA	23.0	2510	2740	109%	B
比較例01	(RR-1x)	(R-1r)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイソダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6350	25610	403%	D	
比較例02	(RR-1y)	(R-1s)	50.0			(E-1)	0.3	(F-1)	0.7	樹脂ハイソダー-1	2.6	4.2		PGMEA	42.2	6410	135500	2114%	C	
比較例03	(RR-1z)	(R-1t)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	4030	15760	391%	D	
比較例04	(RR-1aa)	(R-1u)	56.7	(Y-a)	13.9	(E-1)	0.2	(F-2)	0.4	(G-1)	0.2	4.2		PGMEA	24.4	4220	94110	2230%	C	

[0406] 上記表 9 において、各記号は以下の化合物を意味する。

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

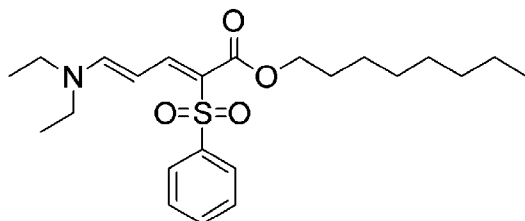
光重合開始剤 (E-3) …2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン (BASF社製、IRGACURE 379)

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

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

[0407] 紫外線吸収剤…下記構造式の化合物

[化71]



[0408] 上記表に示す結果より、比較例 101 および 103 の赤色感光性樹脂組成物 (RR-1x) および (RR-1z) は、本発明の組成物に必須の成分である (C-2) カルボン酸系分散剤は含むものの、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体を含まないため、PCD後のパターン形成性に大きく見劣りし、ザラの経時増大もやや大きい。また、比較例 102 および 104 の赤色感光性樹脂組成物 (RR-1y) および (RR-1aa) は、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体を含むものの、本発明の組成物に必須の成分である (C-2) カルボン酸系分散剤を含まないため、ザラ経時増大が非常に大きく、PCD後のパターン形成性にも改善の余地があった。

これらに対し、例えば実施例 101 に示す本発明の赤色感光性樹脂組成物（RR-1a）は、本発明の組成物に必須の成分である（B）特定構造の色素誘導体と（C-2）カルボン酸系分散剤を含むため、ザラ経時増大が抑えられ、PCD後のパターン形成性が大幅に改善されている事が判る。

また、（G）樹脂として、側鎖に重合性二重結合を有する樹脂（G-1）を用いた実施例 104～124 は、ザラの増大率がより抑制されていることもわかった。

カルボン酸系分散剤（C-12）および（C-15）を用いた実施例 105、108、および 123 は、他のカルボン酸系分散剤を用いた実施例よりもPCD後のパターン形成性に優れることがわかった。

[0409] <緑色感光性樹脂組成物の調製>

下記の組成の混合物を均一に攪拌混合して、緑色感光性樹脂組成物（GR-1a）を調製した。

緑色顔料分散組成物（G-1a） 50.7 質量部

樹脂バインダー 1 4.7 質量部（40 質量%樹脂溶液として）

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

0.5 質量部

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

4.9 質量部

フッ素系界面活性剤（大日本インキ株式会社製、メガファックF-781F）

4.2 質量部（不揮

発分 1 質量%のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液と

して)

紫外線吸収剤（上記の化合物）	0.3質量部
p-メトキシフェノール	0.0003質量部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）	34.7質量部

[0410] 組成を下記表10に記載の組成に変えた以外は、上述の緑色感光性樹脂組成物（GR-1a）の調製と同様の方法で、緑色感光性樹脂組成物（GR-1b）～（GR-1z）、および（GR-1aa）を調製した。

[0411] 得られた緑色感光性樹脂組成物（GR-1a）～（GR-1aa）を、実施例1と同様の方法で、調製直後と室温6ヶ月経時後のザラの値およびPCD後のパターン形成性の評価を行った。結果をまとめて下記表に示す。

[0412]

[表10]

	緑色感光性樹脂組成物	緑色顔料分散組成物		黄色顔料分散組成物		(E)光重合開始剤		(F)重合性化合物		(G)樹脂バインダー		フッ素系界面活性剤	紫外線吸収剤	溶剤		サラ		PCD後のバターン形成性	
		種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部(40質量%樹脂溶液として)			種類	質量部	種類	調整直後		室温6ヶ月経過後
実施例125	(GR-1a)	(G-1a)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂バイ ンダー-1	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6300	8410	133%	B
実施例126	(GR-1b)	(G-1b)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂バイ ンダー-1	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	4780	5720	120%	B
実施例127	(GR-1c)	(G-1c)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂バイ ンダー-1	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6410	9010	141%	B
実施例128	(GR-1d)	(G-1b)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2150	2330	108%	B
実施例129	(GR-1e)	(G-1d)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	510	490	96%	A
実施例130	(GR-1f)	(G-1e)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2300	2480	108%	B
実施例131	(GR-1g)	(G-1f)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2250	2420	108%	B
実施例132	(GR-1h)	(G-1g)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	910	900	99%	A
実施例133	(GR-1i)	(G-1h)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2360	2550	108%	B
実施例134	(GR-1j)	(G-1i)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2360	2540	108%	B
実施例135	(GR-1k)	(G-1j)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2360	2560	108%	B
実施例136	(GR-1l)	(G-1k)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	3950	4620	117%	B
実施例137	(GR-1m)	(G-1b)	50.7			(E-1)	0.6	(F-1)	5.7	(G-1)	2.6	4.2	0.3	PGMEA	35.9	2170	2340	108%	B
実施例138	(GR-1n)	(G-1b)	50.7			(E-1)	0.5	(F-2)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2220	2390	108%	B
実施例139	(GR-1o)	(G-1b)	50.7			(E-1)	0.5	(F-3)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2200	2380	108%	B
実施例140	(GR-1p)	(G-1b)	50.7			(E-2)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2200	2370	108%	B
実施例141	(GR-1q)	(G-1b)	50.7			(E-3)	0.5	(F-1)	4.9	(G-1)	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	2090	2250	108%	B
実施例142	(GR-1r)	(G-1i)	30.7	(Y-a)	3.9	(E-1)	0.6	(F-2)	4.5	(G-1)	10.9	4.2	0.4	PGMEA	45.2	2350	2550	109%	B
実施例143	(GR-1s)	(G-1m)	73.4			(E-1)	0.6	(F-2)	1.5	(G-1)	0.9	4.2	0.4	PGMEA	19.0	2300	2500	109%	B
実施例144	(GR-1t)	(G-1n)	52.7			(E-1)	3.0	(F-2)	5.3	(G-1)	3.4	0.5	1.6	PGMEA	33.5	2310	2480	107%	B
実施例145	(GR-1u)	(G-1o)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	2250	2380	106%	B
実施例146	(GR-1v)	(G-1p)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	2100	2200	105%	B
実施例147	(GR-1w)	(G-1q)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	310	300	97%	A
比較例05	(GR-1x)	(G-1r)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂バイ ンダー-1	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6420	27800	433%	D
比較例06	(GR-1y)	(G-1s)	50.7			(E-1)	0.5	(F-1)	4.9	樹脂バイ ンダー-1	4.7	4.2	0.3	PGMEA	34.7	6510	202800	3115%	C
比較例07	(GR-1z)	(G-1t)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	2520	11110	441%	D
比較例08	(GR-1aa)	(G-1u)	83.0			(E-1)	1.4	(F-2)	4.9	(G-1)	0.5	4.2	0.4	PGMEA	5.6	3840	126720	3300%	C

[0413] 上記表 10 に示す結果より、比較例 105 および 107 の緑色感光性樹脂組成物 (GR-1x) および (GR-1z) は、本発明の組成物に必須の成分である (C-2) カルボン酸系分散剤は含むものの、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体を含まないため、PCD後のパターン形成性に大きく見劣りし、ザラの経時増大もやや大きい。また、比較例 106 および 108 の緑色感光性樹脂組成物 (GR-1y) および (GR-1aa) は、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体を含むものの、本発明の組成物に必須の成分である (C-2) カルボン酸系分散剤を含まないため、ザラ経時増大が非常に大きく、PCD後のパターン形成性にも改善の余地があった。

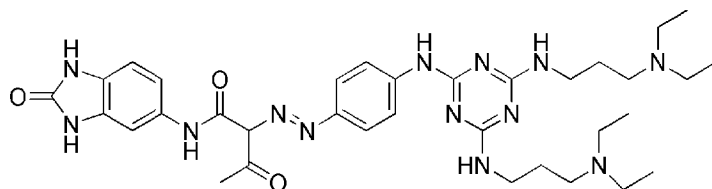
これらに対し、例えば実施例 125 に示す本発明の緑色感光性樹脂組成物 (GR-1a) は、本発明の組成物に必須の成分である (B) 特定構造の色素誘導体と (C-2) カルボン酸系分散剤を含むため、ザラ経時増大が抑えられ、PCD後のパターン形成性が大幅に改善されている事が判る。

また、(G) 樹脂として、側鎖に重合性二重結合を有する樹脂 (G-1) を用いた実施例 128~147 は、ザラの増大率がより抑制されていることもわかる。

カルボン酸系分散剤 (C-12) および (C-15) を用いた実施例 129、132、および 147 は、他のカルボン酸系分散剤を用いた実施例よりも PCD後のパターン形成性に優れることがわかった。

[0414] 上記各実施例において、(B) 塩基性色素誘導体を、等量の下記化合物に変えた以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。得られた感光性樹脂組成物のパターン形成性を評価したところ、良好なパターンを形成できることを確認した。

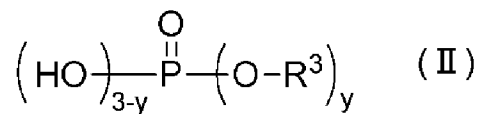
[化72]



請求の範囲

- [請求項1] (A) 顔料、(B) 塩基性色素誘導体、(C-1) 下記一般式 (I I) で表されるリン酸系分散剤、または、(C-2) 少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体 (P O H) もしくは少なくとも一つの末端に第 1 級アミノ基を有する重合体 (P N H₂) と、トリカルボン酸無水物もしくはテトラカルボン酸二無水物とを反応させてなるカルボン酸系分散剤、(D) 樹脂バインダー、(E) 光重合開始剤、および (F) 重合性化合物を含有する着色感光性樹脂組成物；

[化1]



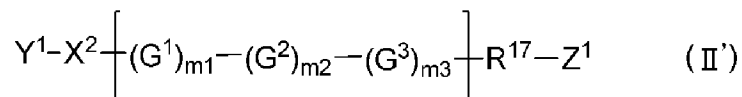
一般式 (I I) 中、R³は数平均分子量 400～30000 のポリエステル構造を表し、y は 1 または 2 の整数を表す；

y が 2 のとき、複数の R³は、同一であってもよく、異なってもよい。

- [請求項2] 前記 (A) 顔料が、赤色顔料、緑色顔料、および黄色顔料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記一般式 (I I) 中、前記 R³で表されるポリエステル構造の数平均分子量が 1900～10000 である、請求項 1 または 2 に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記一般式 (I I) 中、前記 R³で表されるポリエステル構造が 2 種以上の異なるラクトンモノマーを開環重合して得られるポリエステル構造である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (C-2) カルボン酸系分散剤における、前記少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体 (P O H) もしくは少なくとも一つの末

端に第1級アミノ基を有する重合体（ PNH_2 ）が、下記一般式（I'）で表される、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物；

[化2]



一般式（I'）中、 Y^1 は、炭素数1～20、酸素数0～12、および窒素数0～3を有する1価の末端基を表し、 X^2 は、 -O- 、 -S- 、又は $\text{-N(R}^b\text{)-}$ を表し、 R^b は水素原子又は炭素原子数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す；

G^1 は、 $\text{-R}^{11}\text{O-}$ で示される繰り返し単位を表し、 G^2 は、 $\text{-C(=O)R}^{12}\text{O-}$ で示される繰り返し単位を表し、 G^3 は、 $\text{-C(=O)R}^{13}\text{C(=O)-OR}^{14}\text{O-}$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{11} は炭素数2～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数3～8のシクロアルキレン基を表し、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数4～8のシクロアルキレン基を表し、 R^{13} は炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数2～6の直鎖状若しくは分岐状のアルケニレン基、炭素数3～20のシクロアルキレン基、又は炭素数6～20アリレン基を表し、 R^{14} は、 $\text{-CH(R}^{15}\text{)-CH(R}^{16}\text{)-}$ を表し、 R^{15} および R^{16} は、どちらか一方が水素原子であり、もう一方が炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、アルキル部分の炭素数が1～20のアルキルオキシメチレン基、アルケニル部分の炭素数が2～20のアルケニルオキシメチレン基、アリール部分の炭素数が6～20でアリール部分がハロゲン原子で置換されていてもよいアリールオキシメチレン基、またはN-メチレン-フタリイミド基を表す；

Z^1 は、 -OH 、または -NH_2 を表し、 R^{17} は、炭素数2～8の

直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、炭素数3～8のシクロアルキレン基、 $-C(=O)R^{12}-$ 、又は $-C(=O)R^{13}C(=O)-OR^{14}-$ を表す；

m_1 は0～100の整数を表し、 m_2 は0～60の整数を表し、 m_3 は0～30の整数を表す；

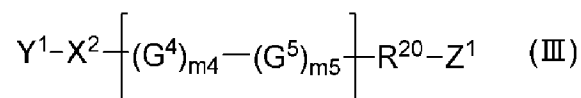
但し、 $m_1 + m_2 + m_3$ は1以上100以下である；

一般式(ⅠⅠ')における前記繰り返し単位 $G^1 \sim G^3$ の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式(ⅠⅠ')で表される重合体において、基 X^2 と基 R^{17} との間に繰り返し単位 $G^1 \sim G^3$ が任意の順序で含まれていることを示し、更に、それらの繰り返し単位 $G^1 \sim G^3$ は、それぞれランダム型又はブロック型のどちらでもよい。

[請求項6]

前記(C-2)カルボン酸系分散剤において、前記少なくとも一つの末端に水酸基を有する重合体である POH もしくは少なくとも一つの末端に第1級アミノ基を有する重合体である PNH_2 が、下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される請求項1～4のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物；

[化3]



一般式(ⅠⅠⅠ)中、 Y^1 は、炭素数1～20、酸素数0～12、および窒素数0～3の1価の末端基を表し、 X^2 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、または $-N(R^b)-$ を表し、 R^b は水素原子又は炭素数1～18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を表す；

Z^1 は、 $-OH$ 、または $-NH_2$ を表す；

G^4 および G^5 は、それぞれ $-C(=O)R^{12}O-$ で示される繰り返し単位を表し、 R^{12} は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐状のアルキレン基、又は炭素数4～8のシクロアルキレン基を表す；ただし、 G^4 中の R^{12} および G^5 中の R^{12} は互いに異なる基である；

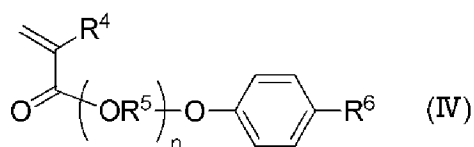
R^{20} は $-C(=O)R^{12}-$ を表す；

m_4 は5～60の整数を表し、 m_5 は5～60の整数を表す；

一般式(III)における前記繰り返し単位 G^4 、 G^5 の配置は、その順序を限定するものではなく、一般式(III)で表される重合体において、基 X^2 と基 Z^1 との間に繰り返し単位 G^4 、 G^5 が任意の順序で含まれていることを示し、更に、それらの繰り返し単位 G^4 、 G^5 は、それぞれランダム型又はブロック型のどちらでもよい。

[請求項7] 前記(D)樹脂バインダーが、下記一般式(IV)で表される化合物(x)と、他のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(y)を共重合してなる樹脂である、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物；

[化4]



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

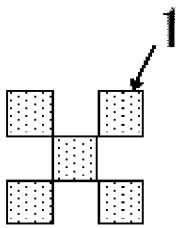
n が2以上の場合、複数の R^5 は同一であってもよく、異なってもよい。

[請求項8] さらに、(G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂を含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。

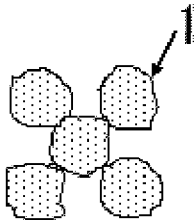
[請求項9] 前記(G)側鎖に重合性二重結合を有する樹脂が、2個以上6個以下の水酸基を有する重合性モノマー(p)と他の重合性モノマー(q)との共重合体(a)に、水酸基と反応可能な官能基とエチレン性不飽和二重結合を有する化合物(b)を反応させてなる樹脂である、請求項8に記載の着色感光性樹脂組成物。

- [請求項10] カラーフィルタの着色領域形成に用いられる請求項1～9のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。
- [請求項12] 請求項1～10のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成する工程と、前記着色感光性組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程とを含むカラーフィルタの製造方法。
- [請求項13] 請求項1～10のいずれか1項に記載の着色感光性樹脂組成物を支持体上に適用して着色感光性組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程、
前記着色層上にフォトレジスト層を形成する工程、
露光および現像することにより前記フォトレジスト層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程、および前記レジストパターンをエッチングマスクとして前記着色層をドライエッチングする工程を含む、カラーフィルタの製造方法。
- [請求項14] 請求項11に記載の硬化膜を有するカラーフィルタ。
- [請求項15] 請求項12または13に記載のカラーフィルタの製造方法によって製造したカラーフィルタ。
- [請求項16] 請求項14または15に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。
。
- [請求項17] 請求項14または15に記載のカラーフィルタを有する画像表示装置。
。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G02B5/20, G03F7/033

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-322949 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.),	1-2, 5-6,
Y	13 December 2007 (13.12.2007),	10-12, 14-17
A	claims; paragraphs [0063] to [0079] (Family: none)	8, 13
		3-4, 7, 9
X	JP 2011-53710 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd., Toppan Printing Co., Ltd.),	1-6, 8, 10-12,
Y	17 March 2011 (17.03.2011),	14-17
A	claims; paragraphs [0012], [0031], [0067] to [0088] & JP 2006-58601 A	8, 13
		7, 9

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

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

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

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070204

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2012-215865 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; paragraphs [0122] to [0202] & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-5, 7-8, 10-12, 14-17 8, 13 6, 9
X Y A	JP 2013-125265 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 24 June 2013 (24.06.2013), claims; paragraphs [0139] to [0209] & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-5, 7-8, 10-12, 14-17 8, 13 6, 9
Y	JP 2009-31723 A (Fujifilm Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), claims & US 2008/0206659 A1 & EP 1959276 A2 & TW 200844497 A1	13
E, X	JP 2014-202774 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), claims; paragraphs [0120] to [0179] (examples 21, 49) (Family: none)	1-3, 5-7, 10-12, 14-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2007-322949 A（東洋インキ製造株式会社）2007. 12. 13, [特許請求の範囲], [0063]-[0079] (ファミリーなし)	1-2, 5-6, 10-12, 14-17 8, 13 3-4, 7, 9
X Y A	JP 2011-53710 A（東洋インキ製造株式会社、凸版印刷株式会社） 2011. 03. 17, [特許請求の範囲], [0012], [0031], [0067]-[0088] & JP 2006-58601 A	1-6, 8, 10-12, 14-17 8, 13 7, 9

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 4 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

中村 博之

2 H

3 7 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2012-215865 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2012. 11. 08, [特許請求の範囲], [0122]-[0202] & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-5, 7-8, 10-12, 14-17 8, 13 6, 9
X Y A	JP 2013-125265 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2013. 06. 24, [特許請求の範囲], [0139]-[0209] & CN 102736413 A & KR 10-2012-0112188 A & TW 201245340 A1	1-5, 7-8, 10-12, 14-17 8, 13 6, 9
Y	JP 2009-31723 A (富士フイルム株式会社) 2009. 02. 12, [特許請求の範囲] & US 2008/0206659 A1 & EP 1959276 A2 & TW 200844497 A1	13
E, X	JP 2014-202774 A (東洋インキ S Cホールディングス株式会社) 2014. 10. 27, [特許請求の範囲], [0120]-[0179] (実施例 21, 49) (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 10-12, 14-17