



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105940058 A

(43)申请公布日 2016.09.14

(21)申请号 201580006050.3

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22)申请日 2015.01.27

代理人 谢海燕

(30)优先权数据

2014-017698 2014.01.31 JP

2014-231436 2014.11.14 JP

(51)Int.Cl.

G09B 67/46(2006.01)

G09B 11/28(2006.01)

G09B 69/10(2006.01)

G02B 5/20(2006.01)

G02F 1/1335(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2015/052167 2015.01.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/115414 JA 2015.08.06

(71)申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 佐佐木大辅 伊藤纯一 金子祐士

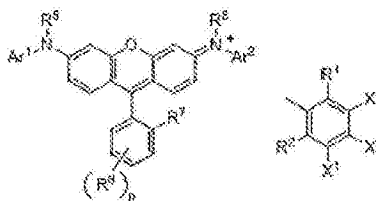
权利要求书2页 说明书108页

(54)发明名称

着色组合物、固化膜、彩色滤光片、彩色滤光片的制造方法、固体成像元件及图像显示装置

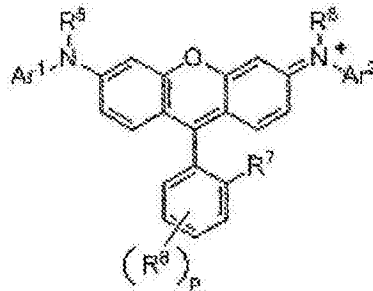
(57)摘要

本发明提供一种可提供面状不均被消除的彩色滤光片的着色组合物、以及提供一种利用着色组合物的固化膜、彩色滤光片、彩色滤光片的制造方法、固体成像元件、图像显示装置。着色组合物包括由通式(1)表示的色素化合物、固化性化合物及溶剂;Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>中的一个为由通式(2)表示的基团,Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>中的另一个表示氢原子、由下述通式(2)表示的基团等,R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>分别独立地表示氢原子等,R<sup>7</sup>表示1价的取代基,R<sup>8</sup>表示卤素原子等,p表示0~4的整数;R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地表示碳原子数为3以上的烷基等,X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>分别独立地表示氢原子等;由通式(1)表示的色素化合物在分子内和/或分子外具有抗衡阴离子。



1. 一种着色组合物,其包括由下述通式(1)表示的色素化合物、固化性化合物及溶剂,  
通式(1)

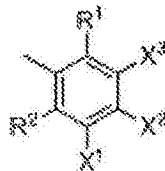
[化学式1]



通式(1)中,Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>中的一个为由下述通式(2)表示的基团,Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>中的另一个表示氢原子、由下述通式(2)表示的基团、由通式(2)表示的基团以外的芳基或烷基,R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R<sup>7</sup>表示1价的取代基,R<sup>8</sup>表示卤素原子、烷基、羧基或硝基,p表示0~4的整数;

通式(2)

[化学式2]



通式(2)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地表示碳原子数为3以上的烷基、芳基或杂环基,X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>分别独立地表示氢原子或1价的取代基,由通式(1)表示的色素化合物在分子内和/或分子外具有抗衡阴离子。

2. 根据权利要求1所述的着色组合物,其中,

在通式(1)中,Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>二者分别独立地为由通式(2)表示的基团。

3. 根据权利要求1或2所述的着色组合物,其中,

在通式(1)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别为碳原子数为3~12的烷基。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的着色组合物,其中,

在通式(1)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>为相同基团。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的着色组合物,其中,

在通式(1)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>为异丙基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的着色组合物,其中,

由通式(1)表示的色素化合物的抗衡阴离子为具有比硫酸的pKa低的pKa的有机酸解离而成的阴离子。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的着色组合物,其中,

在通式(1)中,R<sup>7</sup>为下述结构所表示的基团,

[化学式3]



通式(1)中,  $R^9$ 及 $R^{10}$ 分别独立地表示烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、二芳基氨基、烷基芳基氨基、烷基氨磺酰基、芳基氨磺酰基、烷基氨基甲酰基或芳基氨基甲酰基。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的着色组合物, 其中,

由通式(1)表示的色素化合物的抗衡阴离子经1个以上的共价键而与阳离子键合。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的着色组合物, 其中,

所述色素化合物(A)为具有包含由所述通式(1)表示的色素化合物的重复单元的聚合物、或具有聚合性基团的化合物。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的着色组合物, 其为彩色滤光片用着色组合物。

11. 一种固化膜, 其是使权利要求1至10中任一项所述的着色组合物固化而形成的。

12. 一种图案形成方法, 其包括:

将权利要求1至10中任一项所述的着色组合物应用于支撑体上来形成着色组合物层的工序; 将所述着色组合物层曝光成图案状的工序; 以及对未曝光部进行显影去除来形成着色图案的工序。

13. 一种彩色滤光片的制造方法, 其包括权利要求12所述的图案形成方法。

14. 一种彩色滤光片, 其是使用权利要求1至10中任一项所述的着色组合物而获得的彩色滤光片、或通过权利要求13所述的彩色滤光片的制造方法来制造的彩色滤光片。

15. 一种固体成像元件, 其具有权利要求14所述的彩色滤光片。

16. 一种图像显示装置, 其具有权利要求14所述的彩色滤光片。

## 着色组合物、固化膜、彩色滤光片、彩色滤光片的制造方法、固体成像元件及图像显示装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种着色组合物及使用这些的固化膜。并且,本发明涉及一种使用着色组合物的图案形成方法、彩色滤光片的制造方法、具有彩色滤光片的固体成像元件及图像显示装置。

### 背景技术

[0002] 以往,彩色滤光片通过如下方式来制造:使用包含色素化合物、固化性化合物及根据需要的其他成分的着色组合物,并通过光刻法或干式蚀刻法等来形成着色图案。这种着色组合物可用于形成固体成像元件及图像显示装置的彩色滤光片层。

[0003] 作为这种着色组合物,例如在专利文献1及专利文献2中公开有一种使用咕吨类色素化合物的组合物。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2005-250000号公报

[0007] 专利文献2:国际公开W02013/089197号小册子

[0008] 发明的概要

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 对上述专利文献1及专利文献2进行了研究,结果可知当使用这些文献中所具体公开的色素化合物时,溶剂溶解性并不充分,其结果,产生面状不均。

[0011] 本发明以解决前述课题为目的,其目的在于提供一种溶剂溶解性优异、且可形成面状不均得到抑制的着色层的着色组合物。本发明的目的还在于提供一种利用着色组合物的固化膜、彩色滤光片、彩色滤光片的制造方法、固体成像元件、图像显示装置。

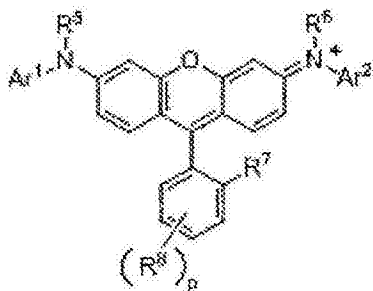
[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明人等进行了详细研究,结果发现通过使用具有规定的结构的咕吨色素化合物,能够抑制咕吨色素化合物的凝聚,可解决上述课题。具体而言,通过下述方法<1>,优选为通过<2>~<16>来解决上述课题。

[0014] <1>一种着色组合物,其包括由下述通式(1)表示的色素化合物、固化性化合物及溶剂;

[0015] 通式(1)

[0016] [化学式1]

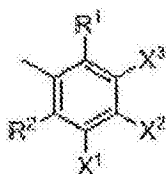


[0017]

[0018] 通式(1)中, Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>中的一个为由下述通式(2)表示的基团, Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>中的另一个表示氢原子、由下述通式(2)表示的基团、由通式(2)表示的基团以外的芳基或烷基, R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>分别独立地表示氢原子、烷基或芳基, R<sup>7</sup>表示1价的取代基, R<sup>8</sup>表示卤素原子、烷基、羧基、或硝基, p表示0~4的整数;

[0019] 通式(2)

[0020] [化学式2]



[0021]

[0022] 通式(2)中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地表示碳原子数为3以上的烷基、芳基或杂环基, X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>分别独立地表示氢原子或1价的取代基;由通式(1)表示的色素化合物在分子内和/或分子外具有抗衡阴离子。

[0023] <2>根据<1>所述的着色组合物,其中,在通式(1)中, Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>二者均为分别独立地由通式(2)表示的基团。

[0024] <3>根据<1>或<2>所述的着色组合物,其中,在通式(1)中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别为碳原子数为3~12的烷基。

[0025] <4>根据<1>至<3>中任一方案所述的着色组合物,其中,在通式(1)中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>为同一种基团。

[0026] <5>根据<1>至<4>中任一方案所述的着色组合物,其中,在通式(1)中, R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>为异丙基。

[0027] <6>根据<1>至<5>中任一方案所述的着色组合物,其中,由通式(1)表示的色素化合物的抗衡阴离子为具有比硫酸的pKa低的pKa的有机酸解离而成的阴离子。

[0028] <7>根据<1>至<6>中任一方案所述的着色组合物,其中,在通式(1)中, R<sup>7</sup>为下述结构所表示的基团;

[0029] [化学式3]



[0030]

[0031] 通式(1)中, R<sup>9</sup>及R<sup>10</sup>分别独立地表示烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、二芳基氨基、烷基芳基氨基、烷基氨磺酰基、芳基氨磺酰基、烷基氨基甲酰基或芳基氨基甲酰基。

[0032] <8>根据<1>至<7>中任一方案所述的着色组合物,其中,由通式(1)表示的色素化

合物的抗衡阴离子经1个以上的共价键而与阳离子键合。

[0033] <9>根据<1>至<8>中任一方案所述的着色组合物,其中,色素化合物(A)为具有包含由通式(1)表示的色素化合物的重复单元的聚合物、或具有聚合性基团的化合物。

[0034] <10>根据<1>至<9>中任一方案所述的着色组合物,其为彩色滤光片用着色组合物。

[0035] <11>一种固化膜,其是使<1>至<10>中任一方案所述的着色组合物固化而形成的。

[0036] <12>一种图案形成方法,其包括:将<1>至<10>中任一方案所述的着色组合物应用于支撑体上来形成着色组合物层的工序;将着色组合物层曝光成图案状的工序;以及对未曝光部进行显影去除来形成着色图案的工序。

[0037] <13>一种彩色滤光片的制造方法,其包括<12>所述的图案形成方法。

[0038] <14>一种彩色滤光片,其使用<1>至<10>中任一方案所述的着色组合物而获得、或通过<13>所述的彩色滤光片的制造方法来制造。

[0039] <15>一种固体成像元件,其具有<14>所述的彩色滤光片。

[0040] <16>一种图像显示装置,其具有<14>所述的彩色滤光片。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明,可提供一种能够提供面状不均被消除的彩色滤光片的着色组合物。还可提供一种利用着色组合物的固化膜、彩色滤光片、彩色滤光片的制造方法、固体成像元件、图像显示装置。

## 具体实施方式

[0043] 以下,对本发明的着色组合物、固化膜、图案形成方法、彩色滤光片的制造方法、彩色滤光片、固体成像元件及图像显示装置进行详述。

[0044] 以下所记载的本发明中的构成要素的说明,有时基于本发明的具有代表性的实施方式来进行,但本发明并不限于这种实施方式。

[0045] 在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未记载经取代及未经取代的表述包含不具有取代基的基团(原子团),并且也包含具有取代基的基团(原子团)。例如,所谓“烷基”,不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),也包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0046] 并且,本说明书中的“放射线”是指例如汞灯的明线光谱、以准分子雷射为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等。并且,在本发明中,光是指光化射线或放射线。只要事先无特别说明,则本说明书中的“曝光”不仅包含利用汞灯、以准分子雷射为代表的远紫外线、X射线、EUV光等进行的曝光,利用电子束、离子束等粒子束进行的描绘也包含于曝光中。

[0047] 在本说明书中,使用“~”来表示的数值范围是指包含“~”的前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。

[0048] 在本说明书中,所谓总固体成分,是指从着色组合物的总组成中去除溶剂后的成分的总质量。

[0049] 本说明书中的固体成分浓度是指25℃下的固体成分的浓度。

[0050] 并且,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两个、或

任一个,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸这两个、或任一各,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两个、或任一个。

[0051] 并且,在本说明书中,“单量体”与“单体”的含义相同。本说明书中的单量体有别于低聚物及聚合物,是指重均分子量为2,000以下的化合物。在本说明书中,所谓聚合性化合物,是指具有聚合性官能基的化合物,可为单量体,也可为聚合物。所谓聚合性官能基,是指参与聚合反应的基团。

[0052] 在本说明书中,“工序”这一用语不仅是指独立的工序,即使是在无法与其他工序明确地加以区分的情况下,只要达成该工序的预期的作用,则也包含于本用语中。

[0053] 本发明鉴于上述情况而完成,其目的在于提供一种颜色特性优异的着色组合物。

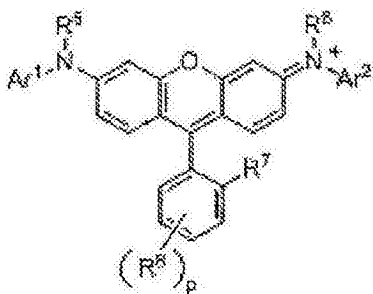
[0054] 在本说明书中,重均分子量及数均分子量作为通过GPC测定所得的聚苯乙烯换算值来定义。在本说明书中,重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn)例如可通过如下方式来求出:使用HLC-8220(TOSOH CORPORATION制造),并将TS Kgel Super AWM-H(TOSOH CORPORATION制造,6.0mmID×15.0cm)用作色谱柱,将10mmol/L的溴化锂NMP(N-甲基吡咯烷酮)溶液用作洗提液。

[0055] 在本说明书中,有时将甲基表示成Me,将乙基表示成Et,将丙基表示成Pr,将丁基表示成Bu,将苯基表示成PH或Ph。

[0056] 本发明的着色组合物(以下,有时简称为“本发明的组合物”)为包含由通式(1)表示的色素化合物、固化性化合物、及溶剂的着色组合物。

[0057] 通式(1)

[0058] [化学式4]

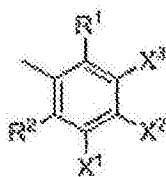


[0059]

[0060] 通式(1)中,Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>中的一个为由下述通式(2)表示的基团,Ar<sup>1</sup>及Ar<sup>2</sup>的另一个表示氢原子、由下述通式(2)表示的基团、由通式(2)表示的基团以外的芳基、或烷基,R<sup>5</sup>及R<sup>6</sup>分别独立地表示氢原子、烷基、或芳基,R<sup>7</sup>表示1价的取代基,R<sup>8</sup>表示卤素原子、烷基、羧基、或硝基,p表示0~4的整数;

[0061] 通式(2)

[0062] [化学式5]



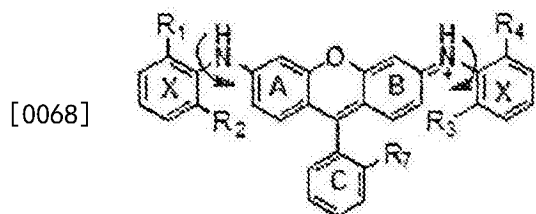
[0063]

[0064] 通式(2)中,R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>分别独立地表示碳原子数为3以上的烷基、芳基、或杂环基,X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>分别独立地表示氢原子或1价的取代基;由通式(1)表示的色素化合物在分子内和/或分子外具有抗衡阴离子。

[0065] 通过设成这种结构,着色组合物的溶剂溶解性优异,其结果,可形成面状不均得到抑制的着色层。虽然这种机制为一种推断,但在本发明中,通过将体积大的取代基导入至通式(2)的 $R^1$ 及 $R^2$ 中,而作为溶解性基发挥作用。并且,如下述化合物所示,相对于咕吨色素化合物所具有的环A及环B,苯胺基环X扭曲,具有降低咕吨骨架的平面性的效果,分子间相互作用变弱。其结果,可认为溶解性提高。

[0066] 尤其,当将咕吨色素化合物与颜料分散液混合时引起咕吨色素化合物的凝聚,并产生面状不均。在本发明中,可知将体积大的取代基导入至 $R^1 \sim R^4$ 中而成的咕吨色素化合物对于颜料分散液的相容性提高。其结果,当制造彩色滤光片时,不会引起咕吨色素化合物的凝聚,且可改善面状不均。

[0067] [化学式6]



[0069] <由通式(1)表示的色素化合物>

[0070] 由通式(1)表示的色素化合物如上述。由通式(1)表示的色素化合物可为低分子型(例如,分子量小于2000),也可为聚合物(也称为高分子型(例如,分子量为2000以上))。在本发明中,优选高分子型(聚合物)。

[0071] <<低分子型>>

[0072] 首先,对由通式(1)表示的色素化合物为低分子型的情况进行说明。

[0073] 通式(1)中, $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 中的一个为由通式(2)表示的基团, $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 的另一个表示氢原子、由下述通式(2)表示的基团或由通式(2)表示的基团以外的芳基、烷基,优选由下述通式(2)表示的基团或由通式(2)表示的基团以外的芳基。在本发明中,更优选为通式(1)中, $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 这两个为由通式(2)表示的基团。在通式(1)中,当 $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 这两个为由通式(2)表示的基团时,由通式(2)表示的两个基团可相同,也可不同。

[0074] 通式(2)中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示碳原子数为3以上的烷基、芳基、或杂环基,更优选为碳原子数为3~12的仲烷基或叔烷基,进一步优选为异丙基。

[0075] 作为碳原子数为3以上的烷基,具体而言,可为直链、支链、或环状的任一种,优选为碳原子数为3~24,更优选为碳原子数为3~18,进一步优选为碳原子数为3~12。具体而言,例如可列举丙基、异丙基、丁基(优选为叔丁基)、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、十二烷基、十六烷基、环丙基、环戊基、环己基、1-降冰片基、1-金刚烷基,优选丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、十二烷基、环丙基、环戊基、环己基,更优选丙基、异丙基、丁基(优选为叔丁基)、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基,尤其优选异丙基、叔丁基、2-乙基己基。

[0076] 作为芳基,包括经取代或未经取代的芳基。作为经取代或未经取代的芳基,优选碳原子数为6~30的芳基,例如可列举苯基、萘基。作为取代基的例子,与后述的取代基T相同。

[0077] 作为杂环基的杂环,优选5元环或6元环的杂环,这些可进一步进行缩环,也可不进行缩环。并且,可为芳香族杂环,也可为非芳香族杂环。例如可列举:吡啶环、吡嗪环、哒嗪



环、喹啉环、异喹啉环、喹唑啉环、噌啉环、酞嗪环、喹喔啉环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、苯并咪唑环、三唑环、恶唑环、苯并恶唑环、噻唑环、苯并噻唑环、异噻唑环、苯并异噻唑环、噻二唑环、异恶唑环、苯并异恶唑环、吡咯烷环、哌啶环、哌嗪环、咪唑烷环、噻唑啉环等。其中,优选芳香族杂环基,若与以往同样地对其优选例进行例示,则可列举吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、吡唑环、咪唑环、苯并咪唑环、三唑环、苯并恶唑环、噻唑环、苯并噻唑环、异噻唑环、苯并异噻唑环、噻二唑环,更优选为可列举吡唑环、咪唑环、苯并恶唑环、噻二唑环,尤其优选为吡唑环、噻二唑环(优选为1,3,4-噻二唑环、1,2,4-噻二唑环)。这些可具有取代基,作为取代基的例子,与后述的芳基的取代基相同。

[0078] 其中, $R^1$ 及 $R^2$ 优选为碳原子数为3以上的烷基,尤其优选为碳原子数为3~12的烷基。

[0079]  $X^1 \sim X^3$ 分别独立地表示氢原子或1价的取代基。作为取代基,可例示后述的取代基T,优选范围也相同。其中, $X^1 \sim X^3$ 优选卤素原子、烷基、羟基、烷氧基、酰基、酰氧基、烷硫基、磺酰胺基、氨磺酰基,该情况下的优选的具体例如取代基T中所记载。

[0080] 通式(1)中,作为 $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 之中,由通式(2)表示的基团以外的芳基,优选苯基。苯基可具有取代基,也可不具有取代基。作为取代基,可例示后述的取代基T,优选烷基或芳基。烷基及芳基的优选范围分别与后述的 $R^5$ 及 $R^6$ 中的烷基及芳基的优选范围相同。

[0081] 通式(1)中,作为 $Ar^1$ 及 $Ar^2$ 的由通式(2)表示的基团以外的基团的烷基,与后述的作为 $R^5$ 的烷基的优选范围相同。

[0082]  $R^5$ 及 $R^6$ 分别独立地表示氢原子、烷基、或芳基,烷基及芳基可具有取代基,也可不具有取代基。

[0083] 经取代或未经取代的烷基优选碳原子数为1~30的烷基。作为取代基的例子,可举出与后述的取代基T相同的取代基。烷基的例子可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基(优选为叔丁基)、正辛基、2-乙基己基。

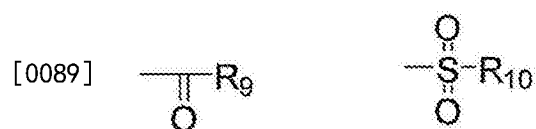
[0084] 作为经取代或未经取代的芳基,优选碳原子数为6~30的芳基,例如可列举苯基、萘基。作为取代基的例子,与后述的取代基T相同。

[0085]  $R^5$ 及 $R^6$ 优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子。

[0086]  $R^7$ 表示1价的取代基,可例示后述的取代基T。

[0087] 其中, $R^7$ 优选为下述结构。

[0088] [化学式7]



[0090] 通式(1)中, $R^9$ 及 $R^{10}$ 分别独立地表示烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、二烷基氨基、二芳基氨基、烷基芳基氨基、烷基氨磺酰基、芳基氨磺酰基、烷基氨基甲酰基、或芳基氨基甲酰基。

[0091]  $R^9$ 及 $R^{10}$ 优选烷氧基、芳氧基、二烷基氨基、二芳基氨基、烷基芳基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、烷基羰基氨基、芳基羰基氨基,更优选烷氧基、二烷基氨基、烷基磺酰基氨基、芳基磺酰基氨基、烷基羰基氨基、芳基羰基氨基,尤其优选烷基磺酰基氨基、芳基

磺酰基氨基。

[0092] 烷基、芳氧基的具体例与取代基T相同。

[0093] 烷基氨基优选为碳原子数为32以下的氨基,更优选为碳原子数为24以下的氨基,例如可列举:氨基、甲基氨基、N,N-二丁基氨基、双甲氧基乙基氨基、2-乙基己基氨基、N-乙基乙醇氨基、环己基氨基等。

[0094] 芳基氨基优选为碳原子数为6~32的苯胺基,更优选为6~24的苯胺基,例如可列举:苯胺基、N-甲基苯胺基。

[0095] 示出上述通式中的可具有取代基的二烷基氨基的具体例。作为这种二烷基氨基,可列举:N,N-二甲基氨基、N,N-二乙基氨基、N,N-二异丙基氨基、N,N-甲基己基氨基、N,N-丁基乙基氨基、N,N-丁基甲基氨基、N,N-乙基异丙基氨基、N,N-二丁基氨基、N,N-二(2-乙基己基)氨基、N-甲基-N-苄基氨基、N,N-二(2-乙氧基乙基)氨基、N,N-二(2-羟基乙基)氨基。

[0096] 示出上述通式中的可具有取代基的二芳基氨基的具体例。作为这种二芳基氨基,可列举:N,N-二苯基氨基、N,N-二(4-甲氧基苯基)氨基、N,N-二(4-酰基苯基)氨基。

[0097] 示出上述通式中的可具有取代基的烷基芳基氨基的具体例。作为这种烷基芳基氨基,可列举:N-甲基-N-苯基氨基、N-苄基-N-苯基氨基、N-甲基-N-(4-甲氧基苯基)氨基。

[0098] 示出上述通式中的可具有取代基的烷基磺酰基氨基的具体例。作为这种烷基磺酰基氨基,可列举:甲基磺酰基氨基、丁基磺酰基氨基、羟基丙基磺酰基氨基、2-乙基己基磺酰基氨基、正辛基磺酰基氨基、苯氧基乙基磺酰基氨基、烯丙基磺酰基氨基。

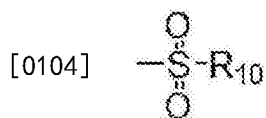
[0099] 作为上述通式中的可具有取代基的芳基磺酰基氨基,可列举:苯基磺酰基氨基、对甲氧基苯基磺酰基氨基、对乙氧基苯基磺酰基氨基等。

[0100] 作为上述通式中的可具有取代基的烷基羰基氨基,可列举:甲基羰基氨基、2-乙基己酰基氨基、正庚基羰基氨基、乙氧基乙氧基甲基羰基氨基等。

[0101] 作为上述通式中的可具有取代基的芳基羰基氨基,可列举:苯甲酰基氨基、2-甲氧基苯甲酰基氨基、4-乙烯基苯甲酰基氨基等。

[0102] 尤其, $R^7$ 优选为下述结构。通过设为这种结构,可进一步提高所获得的着色层的固化性。

[0103] [化学式8]



[0105]  $R^8$ 表示卤素原子、烷基、羧基、或硝基。烷基优选碳原子数为1~18的烷基。作为取代基的例子,可举出与后述的取代基T相同的取代基。烷基的例子可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基(优选为叔丁基)、正辛基、2-乙基己基。

[0106] p表示0~4的整数,优选0~3的整数,更优选0~2的整数,进一步优选0或1,尤其优选0。

[0107] <<<取代基T>>>

[0108] 作为取代基T,例如可列举:卤素原子(例如氟原子、氯原子、溴原子)、烷基(优选为碳原子数为1~48的直链、支链、或环状的烷基,更优选为碳原子数为1~24的直链、支链、或环状的烷基,例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基(优选为叔丁基)、戊基、己基、庚基、辛基、

2-乙基己基、十二烷基、十六烷基、环丙基、环戊基、环己基、1-降冰片基、1-金刚烷基)、烯基(优选为碳原子数为2~48的烯基,更优选为碳原子数为2~18的烯基,例如乙烯基、烯丙基、3-丁烯-1-基)、炔基(优选为碳原子数为2~20,更优选为碳原子数为2~12,尤其优选为碳原子数为2~8,例如可列举炔丙基、3-戊炔基等。)、芳基(优选为碳原子数为6~48的芳基,更优选为碳原子数为6~24的芳基,例如苯基、萘基)、杂环基(优选为碳原子数为1~32的杂环基,更优选为碳原子数为1~18的杂环基,例如2-噻吩基、4-吡啶基、2-咪唑基、2-嘧啶基、1-吡啶基、2-苯并噻唑基、1-咪唑基、1-吡唑基、苯并三唑-1-基)、硅烷基(优选为碳原子数为3~38的硅烷基,更优选为碳原子数为3~18的硅烷基,例如三甲基硅烷基、三乙基硅烷基、三丁基硅烷基、叔丁基二甲基硅烷基、叔己基二甲基硅烷基)、羟基、氰基、硝基、烷氧基(优选为碳原子数为1~48的烷氧基,更优选为碳原子数为1~24的烷氧基,例如甲氧基、乙氧基、1-丁氧基、2-丁氧基、异丙氧基、叔丁氧基、十二烷氧基、环烷氧基、例如环戊氧基、环己氧基)、芳氧基(优选为碳原子数为6~48的芳氧基,更优选为碳原子数为6~24的芳氧基,例如苯氧基、1-萘氧基)、杂环氧基(优选为碳原子数为1~32的杂环氧基,更优选为碳原子数为1~18的杂环氧基,例如1-苯基四唑-5-氧基、2-四氢吡喃氧基)、硅烷氧基(优选为碳原子数为1~32的硅烷氧基,更优选为碳原子数为1~18的硅烷氧基,例如三甲基硅烷氧基、叔丁基二甲基硅烷氧基、二苯基甲基硅烷氧基)、酰氧基(优选为碳原子数为2~48的酰氧基,更优选为碳原子数为2~24的酰氧基,例如乙酰氧基、新戊酰氧基、苯甲酰氧基、十二酰氧基)、烷氧基羰氧基(优选为碳原子数为2~48的烷氧基羰氧基,更优选为碳原子数为2~24的烷氧基羰氧基,例如乙氧基羰氧基、叔丁氧基羰氧基,环烷氧基羰氧基,例如环己氧基羰氧基)、芳氧基羰氧基(优选为碳原子数为7~32的芳氧基羰氧基,更优选为碳原子数为7~24的芳氧基羰氧基,例如苯氧基羰氧基)、

[0109] 氨基甲酰氧基(优选为碳原子数为1~48的氨基甲酰氧基,更优选为碳原子数为1~24的氨基甲酰氧基,例如N,N-二甲基氨基甲酰氧基、N-丁基氨基甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰氧基、N-乙基-N-苯基氨基甲酰氧基)、氨磺酰氧基(优选为碳原子数为1~32的氨磺酰氧基,更优选为碳原子数为1~24的氨磺酰氧基,例如N,N-二乙基氨磺酰氧基、N-丙基氨磺酰氧基)、烷基磺酰氧基(优选为碳原子数为1~38的烷基磺酰氧基,更优选为碳原子数为1~24的烷基磺酰氧基,例如甲基磺酰氧基、十六烷基磺酰氧基、环己基磺酰氧基)、芳基磺酰氧基(优选为碳原子数为6~32的芳基磺酰氧基,更优选为碳原子数为6~24的芳基磺酰氧基,例如苯基磺酰氧基)、酰基(优选为碳原子数为1~48的酰基,更优选为碳原子数为1~24的酰基,例如甲酰基、乙酰基、新戊酰基、苯甲酰基、十四烷酰基、环己酰基)、烷氧基羰基(优选为碳原子数为2~48的烷氧基羰基,更优选为碳原子数为2~24的烷氧基羰基,例如甲氧基羰基、乙氧基羰基、十八烷氧基羰基、环己氧基羰基、2,6-二-叔丁基-4-甲基环己氧基羰基)、芳氧基羰基(优选为碳原子数为7~32的芳氧基羰基,更优选为碳原子数为7~24的芳氧基羰基,例如苯氧基羰基)、氨基甲酰基(优选为碳原子数为1~48的氨基甲酰基,更优选为碳原子数为1~24的氨基甲酰基,例如氨基甲酰基、N,N-二乙基氨基甲酰基、N-乙基-N-辛基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基、N-丙基氨基甲酰基、N-苯基氨基甲酰基、N-甲基-N-苯基氨基甲酰基、N,N-二环己基氨基甲酰基)、氨基(优选为碳原子数为32以下的氨基,更优选为碳原子数为24以下的氨基,例如氨基、甲基氨基、N,N-二丁基氨基、十四烷基氨基、2-乙基己基氨基、环己基氨基)、苯胺基(优选为碳原子数为6~32的苯胺基,更优选为6~24的苯

胺基,例如苯胺基、N-甲基苯胺基)、杂环氨基(优选为碳原子数为1~32的杂环氨基,更优选为1~18的杂环氨基,例如4-吡啶基氨基)、苯甲酰胺(carbonamide)基(优选为碳原子数为2~48的苯甲酰胺基,更优选为2~24的苯甲酰胺基,例如乙酰胺、苯甲酰胺、十四烷酰胺、三甲基乙酰基酰胺、环己烷酰胺)、脲基(优选为碳原子数为1~32的脲基,更优选为碳原子数为1~24的脲基,例如脲基、N,N-二甲基脲基、N-苯基脲基)、酰亚胺基(优选为碳原子数为36以下的酰亚胺基,更优选为碳原子数为24以下的酰亚胺基,例如N-琥珀酰亚胺、N-邻苯二甲酰亚胺)、烷氧基羰基氨基(优选为碳原子数为2~48的烷氧基羰基氨基,更优选为碳原子数为2~24的烷氧基羰基氨基,例如甲氧基羰基氨基、乙氧基羰基氨基、叔丁氧基羰基氨基、十八烷氧基羰基氨基、环己氧基羰基氨基)、

[0110] 芳氧基羰基氨基(优选为碳原子数为7~32的芳氧基羰基氨基,更优选为碳原子数为7~24的芳氧基羰基氨基,例如苯氧基羰基氨基)、磺酰胺基(优选为碳原子数为1~48的磺酰胺基,更优选为碳原子数为1~24的磺酰胺基,例如甲烷磺酰胺、丁烷磺酰胺、苯磺酰胺、十六烷磺酰胺、环己烷磺酰胺)、氨磺酰基氨基(优选为碳原子数为1~48的氨磺酰基氨基,更优选为碳原子数为1~24的氨磺酰基氨基,例如N,N-二丙基氨磺酰基氨基、N-乙基-N-十二烷基氨磺酰基氨基)、偶氮基(优选为碳原子数为1~32的偶氮基,更优选为碳原子数为1~24的偶氮基,例如苯基偶氮、3-吡唑基偶氮)、烷硫基(优选为碳原子数为1~48的烷硫基,更优选为碳原子数为1~24的烷硫基,例如甲硫基、乙硫基、辛硫基、环己硫基)、芳硫基(优选为碳原子数为6~48的芳硫基,更优选为碳原子数为6~24的芳硫基,例如苯硫基)、杂环硫基(优选为碳原子数为1~32的杂环硫基,更优选为碳原子数为1~18的杂环硫基,例如2-苯并噻唑硫基、2-吡啶硫基、1-苯基四唑硫基)、烷基亚磺酰基(优选为碳原子数为1~32的烷基亚磺酰基,更优选为碳原子数为1~24的烷基亚磺酰基,例如十二烷基亚磺酰基)、芳基亚磺酰基(优选为碳原子数为6~32的芳基亚磺酰基,更优选为碳原子数为6~24的芳基亚磺酰基,例如苯基亚磺酰基)、烷基磺酰基(优选为碳原子数为1~48的烷基磺酰基,更优选为碳原子数为1~24的烷基磺酰基,例如甲基磺酰基、乙基磺酰基、丙基磺酰基、丁基磺酰基、异丙基磺酰基、2-乙基己基磺酰基、十六烷基磺酰基、辛基磺酰基、环己基磺酰基)、芳基磺酰基(优选为碳原子数为6~48的芳基磺酰基,更优选为碳原子数为6~24的芳基磺酰基,例如苯基磺酰基、1-萘基磺酰基)、氨磺酰基(优选为碳原子数为32以下的氨磺酰基,更优选为碳原子数为24以下的氨磺酰基,例如氨磺酰基、N,N-二丙基氨磺酰基、N-乙基-N-十二烷基氨磺酰基、N-乙基-N-苯基氨磺酰基、N-环己基氨磺酰基)、磺基、膦酰基(优选为碳原子数为1~32的膦酰基,更优选为碳原子数为1~24的膦酰基,例如苯氧基膦酰基、辛氧基膦酰基、苯基膦酰基)、亚膦酰基氨基(优选为碳原子数为1~32的亚膦酰基氨基,更优选为碳原子数为1~24的亚膦酰基氨基,例如二乙氧基亚膦酰基氨基、二辛氧基亚膦酰基氨基)等。这些取代基可进一步被取代。并且,当具有两个以上的取代基时,可相同,也可不同。并且,在可能的情况下也可相互连结而形成环。

[0111] <<<含有聚合性基团的化合物>>>

[0112] 当由通式(1)表示的色素化合物为低分子型时,由通式(1)表示的色素化合物优选含有聚合性基团。可仅含有1种聚合性基团,也可含有2种以上。

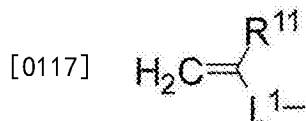
[0113] 作为聚合性基团,可使用可通过自由基、酸、热而进行交联的公知的聚合性基团,例如可列举含有乙烯性不饱和键的基团、环状醚基(环氧基、氧杂环丁烷基)、羟甲基等,尤

其优选含有乙烯性不饱和键的基团,进一步优选(甲基)丙烯酰基,进一步优选源自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯及(甲基)丙烯酸3,4-环氧基-环己基甲酯的(甲基)丙烯酰基。

[0114] 本实施方式中,优选在通式(1)或通式(2)中,选自 $X^1 \sim X^3$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 中的至少1个基团具有聚合性基团,更优选在末端具有由下述通式(3)表示的结构的乙烯性不饱和双键。

[0115] 通式(3)

[0116] [化学式9]



[0118]  $R^{11}$ 表示氢原子、甲基、羟基甲基、或烷氧基甲基。 $L^1$ 表示单键或2价的连接基团。

[0119] 当 $L^1$ 表示2价的连接基团时,作为2价的连接基团,例如可适宜地列举:碳原子数为1~20的亚烷基、碳原子数为6~20的亚芳基、从杂环中去除2个氢而成的2价的基团、-O-、-S-、-NR-(R表示氢原子或1价的取代基(优选为上述取代基T。))、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-CS-、-C(=NH)-、或将这些的多个组合而成的2价的连接基团。作为2价的连接基团,更优选为碳原子数为1~12的亚烷基、碳原子数为6~12的亚苯基、-O-、-S-、-NR-(R表示氢原子或1价的取代基(优选为上述取代基T。))、-CO-、或将这些的多个组合而成的2价的连接基团,尤其优选为碳原子数为1~6的亚烷基、碳原子数为6的亚苯基、-O-、-NR-(R表示氢原子或1价的取代基(优选为上述取代基T。))、-CO-、或将这些的多个组合而成的2价的连接基团。

[0120] <<<抗衡阴离子>>>

[0121] 由通式(1)表示的色素化合物在分子内和/或分子外具有抗衡阴离子。对应于由通式(1)表示的色素化合物中所含有的阳离子的价数来含有抗衡阴离子。通常,相对于1个咕吨结构,阳离子为1价或2价,优选为1价。所谓在分子内具有抗衡阴离子,是指阴离子部位与阳离子部位经1个以上的共价键而存在于由通式(1)表示的色素化合物内。所谓在分子外具有抗衡阴离子,是指对应于上述以外的情况。

[0122] 在本发明中,优选至少在分子内具有阴离子。

[0123] 并且,本发明中的阴离子并无特别规定,但优选低亲核性阴离子。所谓低亲核性阴离子,表示具有比硫酸的pKa低的pKa的有机酸解离而成的阴离子结构。

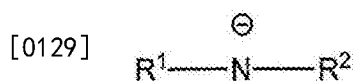
[0124] 抗衡阴离子为分子内的情况

[0125] 本发明中的阴离子的第一实施方式为抗衡阴离子与由通式(1)表示的色素化合物处于同一分子内的情况,具体为在具有色素结构的重复单元内,阳离子与阴离子经共价键而键合的情况。

[0126] 作为这种情况下的阴离子部,优选选自-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、-COO<sup>-</sup>、-PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、由下述通式(A1)表示的结构及由下述通式(A2)表示的结构中的至少1种。作为抗衡阴离子的键合位置,优选通式(1)中的 $R^7$ 和/或 $R^8$ ,更优选为 $R^7$ 。

[0127] 通式(A1)

[0128] [化学式10]



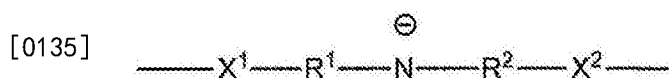
[0130] (通式(A1)中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示-SO<sub>2</sub>-或-CO-。)

[0131] 通式(A1)中,优选 $R^1$ 及 $R^2$ 的至少1个表示 $-SO_2-$ ,更优选 $R^1$ 及 $R^2$ 这两个表示 $-SO_2-$ 。

[0132] 上述通式(A1)更优选由下述通式(A1-1)来表示。

[0133] 通式(A1-1)

[0134] [化学式11]



[0136] (通式(A1-1)中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。 $X^1$ 及 $X^2$ 分别独立地表示亚烷基或亚芳基。)

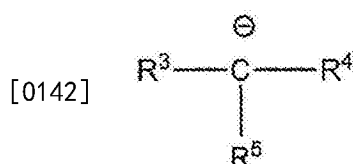
[0137] 通式(A1-1)中, $R^1$ 及 $R^2$ 的含义与通式(A1)中的 $R^1$ 及 $R^2$ 相同,优选范围也相同。

[0138] 当 $X^1$ 表示亚烷基时,亚烷基的碳原子数优选为1~8,更优选为1~6。当 $X^1$ 表示亚芳基时,亚芳基的碳原子数优选为6~18,更优选为6~12,进一步优选为6。当 $X^1$ 具有取代基时,优选为经氟原子取代。

[0139]  $X^2$ 表示烷基或芳基,优选烷基。烷基的碳原子数优选为1~8,更优选为1~6,进一步优选为1~3,尤其优选为1。当 $X^2$ 具有取代基时,优选为经氟原子取代。

[0140] 通式(A2)

[0141] [化学式12]



[0143] (通式(A2)中, $R^3$ 表示 $-SO_2-$ 或 $-CO-$ 。 $R^4$ 及 $R^5$ 分别独立地表示 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 或 $-CN$ 。)

[0144] 通式(A2)中,优选 $R^3$ ~ $R^5$ 的至少1个表示 $-SO_2-$ ,更优选 $R^3$ ~ $R^5$ 的至少2个表示 $-SO_2-$ 。

[0145] 抗衡阴离子为不同分子的情况

[0146] 本发明中的阴离子的第二实施方式为抗衡阴离子处于同一重复单元外的情况,且为阳离子与阴离子不经共价键而键合,而作为不同分子存在的情况。

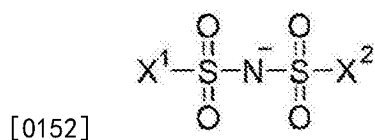
[0147] 作为这种情况下的阴离子,可例示氟阴离子、氯阴离子、溴阴离子、碘阴离子、氰化物离子、高氯酸根阴离子等或非亲核性阴离子,优选非亲核性阴离子。

[0148] 非亲核性的抗衡阴离子可为有机阴离子,也可为无机阴离子,优选有机阴离子。作为本发明中所使用的抗衡阴离子的例子,可列举日本特开2007-310315号公报的段落号0075中所记载的公知的非亲核性阴离子,这些内容可被编入至本申请说明书中。

[0149] 优选为可列举双(磺酰基)酰亚胺基阴离子、三(磺酰基)甲基阴离子、四芳基硼酸盐阴离子、 $B^-(CN)_{n1}(OR^a)_{4-n1}$ ( $R^a$ 表示碳原子数为1~10的烷基或碳原子数为6~10的芳基, $n1$ 表示1~4)及 $PF_{n2}R^p_{(6-n2)^-}$ ( $R^p$ 表示碳原子数为1~10的氟化烷基, $n2$ 表示1~6的整数),更优选为从双(磺酰基)酰亚胺基阴离子、三(磺酰基)甲基阴离子及四芳基硼酸盐阴离子中选择,进一步优选为双(磺酰基)酰亚胺基阴离子。通过使用这种非亲核性的抗衡阴离子,而存在本发明的效果得以更有效地发挥的倾向。

[0150] 作为非亲核性的抗衡阴离子的双(磺酰基)酰亚胺基阴离子优选由下述通式(AN-1)表示的结构。

[0151] [化学式13]



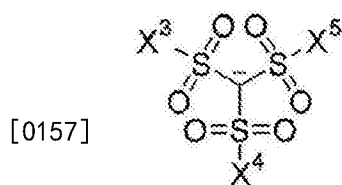
## (AN-1)

[0153] (式(AN-1)中,  $X^1$ 及 $X^2$ 分别独立地表示氟原子或具有氟原子的碳原子数为1~10的烷基。 $X^1$ 及 $X^2$ 可相互键合而形成环。)

[0154]  $X^1$ 及 $X^2$ 分别独立地表示氟原子或具有氟原子的碳原子数为1~10的烷基, 优选氟原子或具有氟原子的碳原子数为1~10的烷基, 更优选碳原子数为1~10的全氟烷基, 进一步优选碳原子数为1~4的全氟烷基, 尤其优选三氟甲基。

[0155] 作为非亲核性的抗衡阴离子的三(磺酰基)甲基阴离子优选下述通式(AN-2)的结构。

[0156] [化学式14]



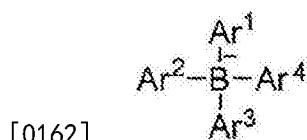
## (AN-2)

[0158] (式(AN-2)中,  $X^3$ 、 $X^4$ 及 $X^5$ 分别独立地表示氟原子或碳原子数为1~10的具有氟原子的烷基。)

[0159]  $X^3$ 、 $X^4$ 及 $X^5$ 分别独立地与 $X^1$ 及 $X^2$ 含义相同, 优选范围也相同。

[0160] 作为非亲核性的抗衡阴离子的四芳基硼酸盐阴离子优选由下述通式(AN-5)表示的化合物。

[0161] [化学式15]



## (AN-5)

[0163] (式(AN-5)中,  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及 $Ar^4$ 分别独立地表示芳基。)

[0164]  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及 $Ar^4$ 分别独立地优选碳原子数为6~20的芳基, 更优选碳原子数为6~14的芳基, 进一步优选碳原子数为6~10的芳基。

[0165]  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及 $Ar^4$ 所表示的芳基可具有取代基。当具有取代基时, 可列举卤素原子、烷基、芳基、烷氧基、羰基、羰氧基、氨基甲酰基、磺基、磺酰胺基、硝基等, 优选卤素原子及烷基, 更优选氟原子、烷基, 进一步优选氟原子、碳原子数为1~4的全氟烷基。

[0166]  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $Ar^3$ 及 $Ar^4$ 分别独立地更优选为含有卤素原子和/或具有卤素原子的烷基的苯基, 进一步优选为含有氟原子和/或具有氟的烷基的苯基。

[0167] 并且, 非亲核性的抗衡阴离子优选为 $-B(CN)_{n1}(OR^a)_{4-n1}$  ( $R^a$ 表示碳原子数为1~10的

烷基或碳原子数为6~10的芳基,  $n_1$ 表示1~4的整数)。作为碳原子数为1~10的烷基的 $R^a$ 优选碳原子数为1~6的烷基, 更优选碳原子数为1~4的烷基。作为碳原子数为6~10的芳基的 $R^a$ 优选苯基、萘基。

[0168]  $n_1$ 优选为1~3, 更优选为1~2。

[0169] 并且, 非亲核性的抗衡阴离子还优选为 $-PF_6R^P(6-n_2)^-$  ( $R^P$ 表示碳原子数为1~10的氟化烷基,  $n_2$ 表示1~6的整数)。 $R^P$ 优选碳原子数为1~6的具有氟原子的烷基, 更优选碳原子数为1~4的具有氟的烷基, 进一步优选碳原子数为1~3的全氟烷基。

[0170]  $n_2$ 优选为1~4的整数, 更优选为1或2。

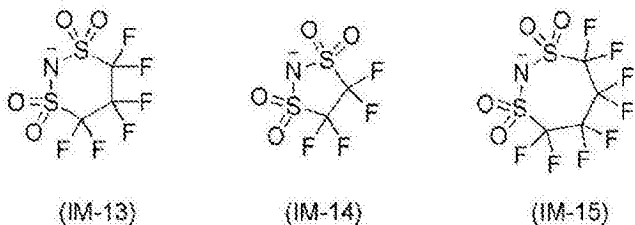
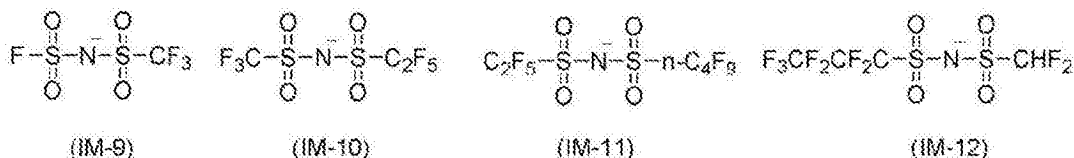
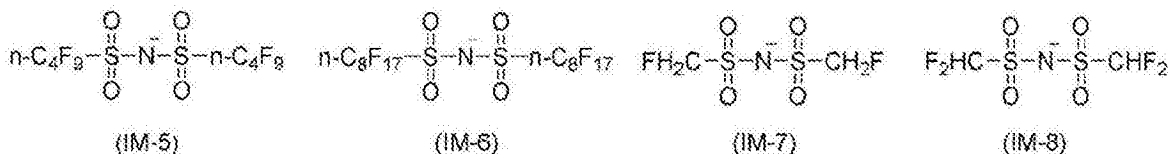
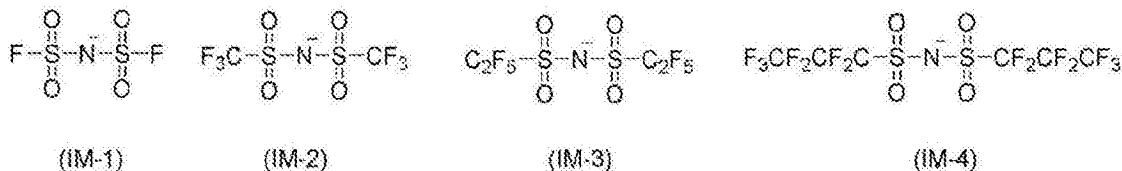
[0171] 本发明中所使用的非亲核性抗衡阴离子的每1分子的质量优选为100~1,000, 更优选为200~500。

[0172] 本发明的色素多聚体可仅含有1种非亲核性抗衡阴离子, 也可含有2种以上。

[0173] 以下, 示出本发明中所使用的非亲核性的抗衡阴离子的具体例, 但本发明并不限定于此。

[0174] [化学式16]

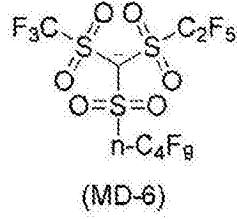
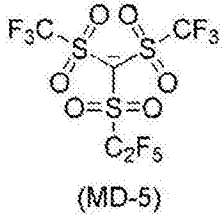
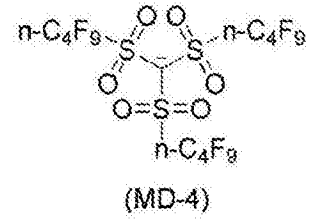
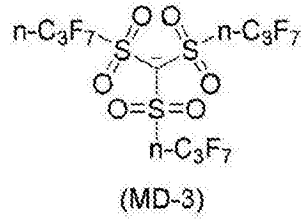
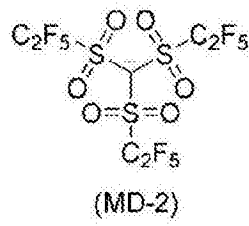
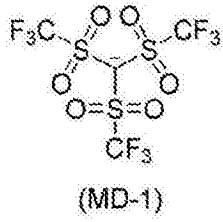
[0175]



[0176] [化学式17]

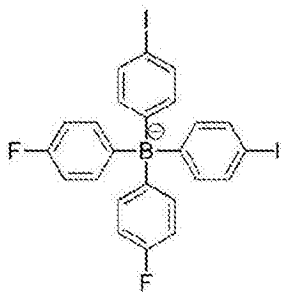
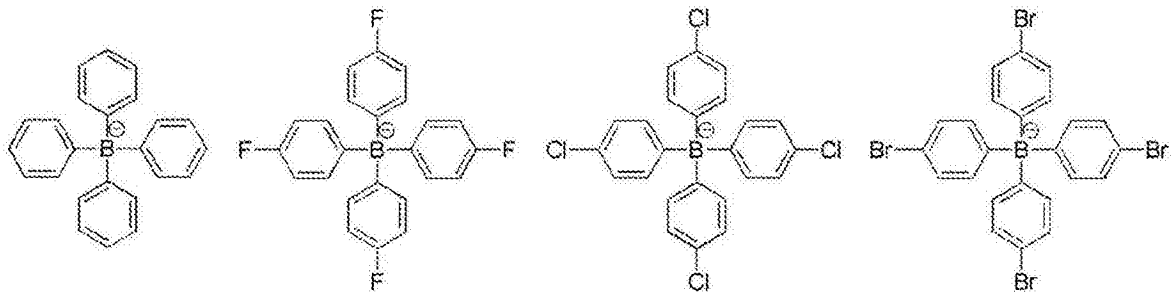


[0177]



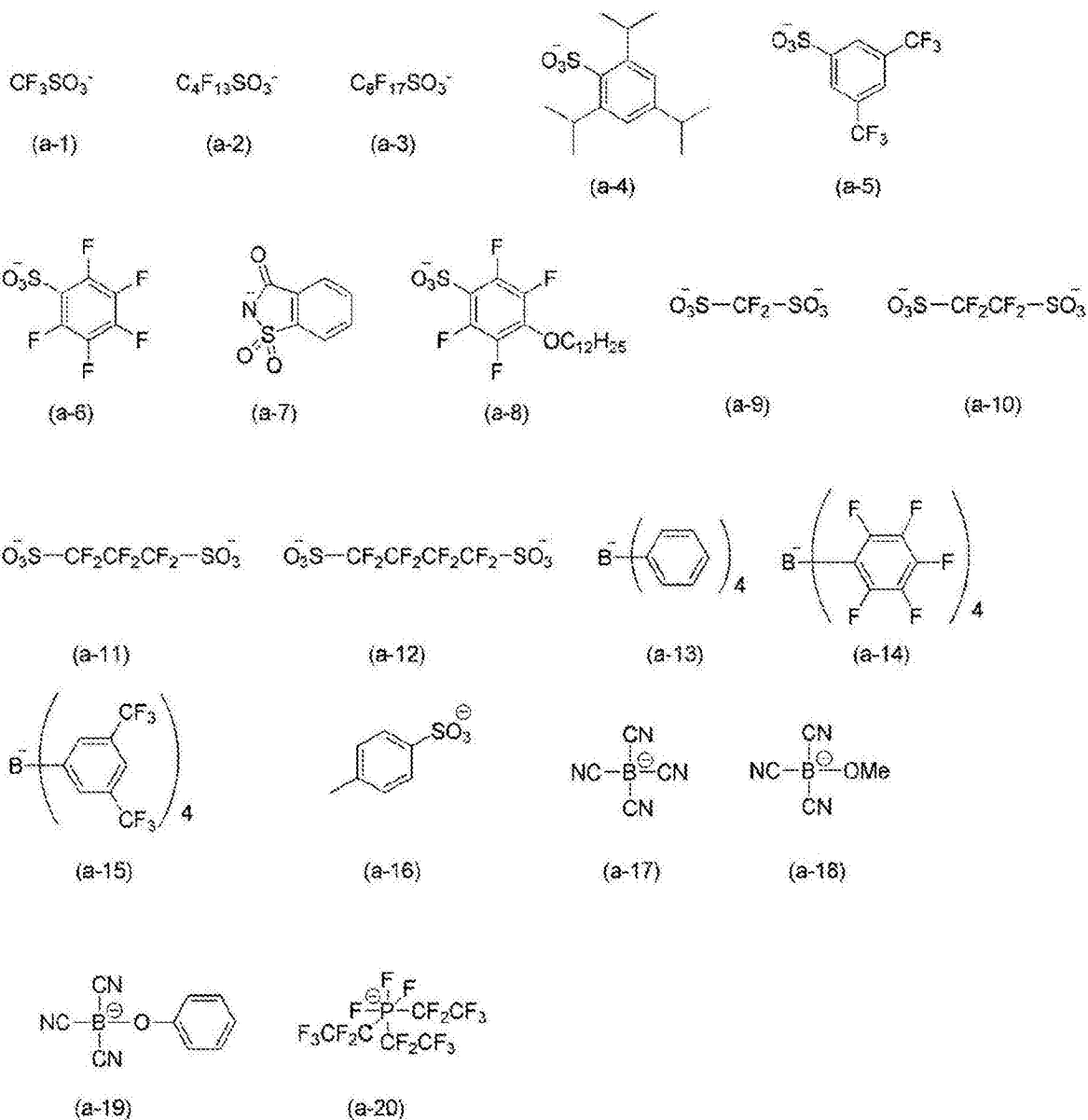
[0178] [化学式18]

[0179]



[0180] [化学式19]

[0181]



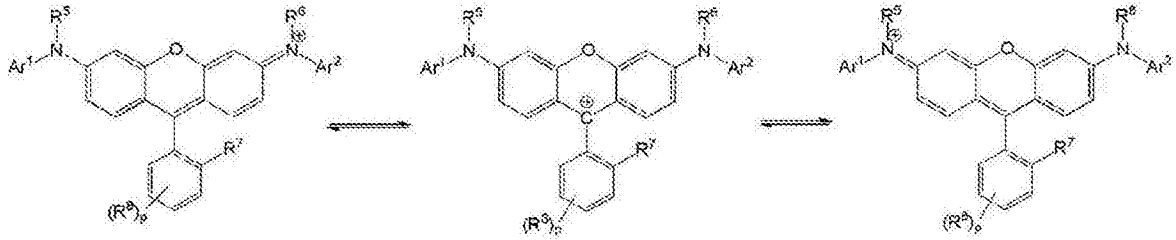
[0182] 并且,在第二实施方式中,阴离子也可为多聚体。作为这种情况下的多聚体,可例示含有包含阴离子的重复单元、且不含源自包含阳离子的色素结构的重复单元的多聚体。其中,包含阴离子的重复单元可列举后述的第三实施方式中叙述的包含阴离子的重复单元作为优选例。并且,包含阴离子的多聚体也可含有包含阴离子的重复单元以外的重复单元。作为这种重复单元,可例示后述的本发明中所使用的色素多聚体可含有的其他重复单元作为优选例。

[0183] 以下,示出低分子型的咕吨化合物的色素结构的例子,但本发明并不限于此。

[0184] 另外,色素结构中,阳离子非定域化,因此例如如下所示,存在于氮原子或咕吨环的碳原子上。

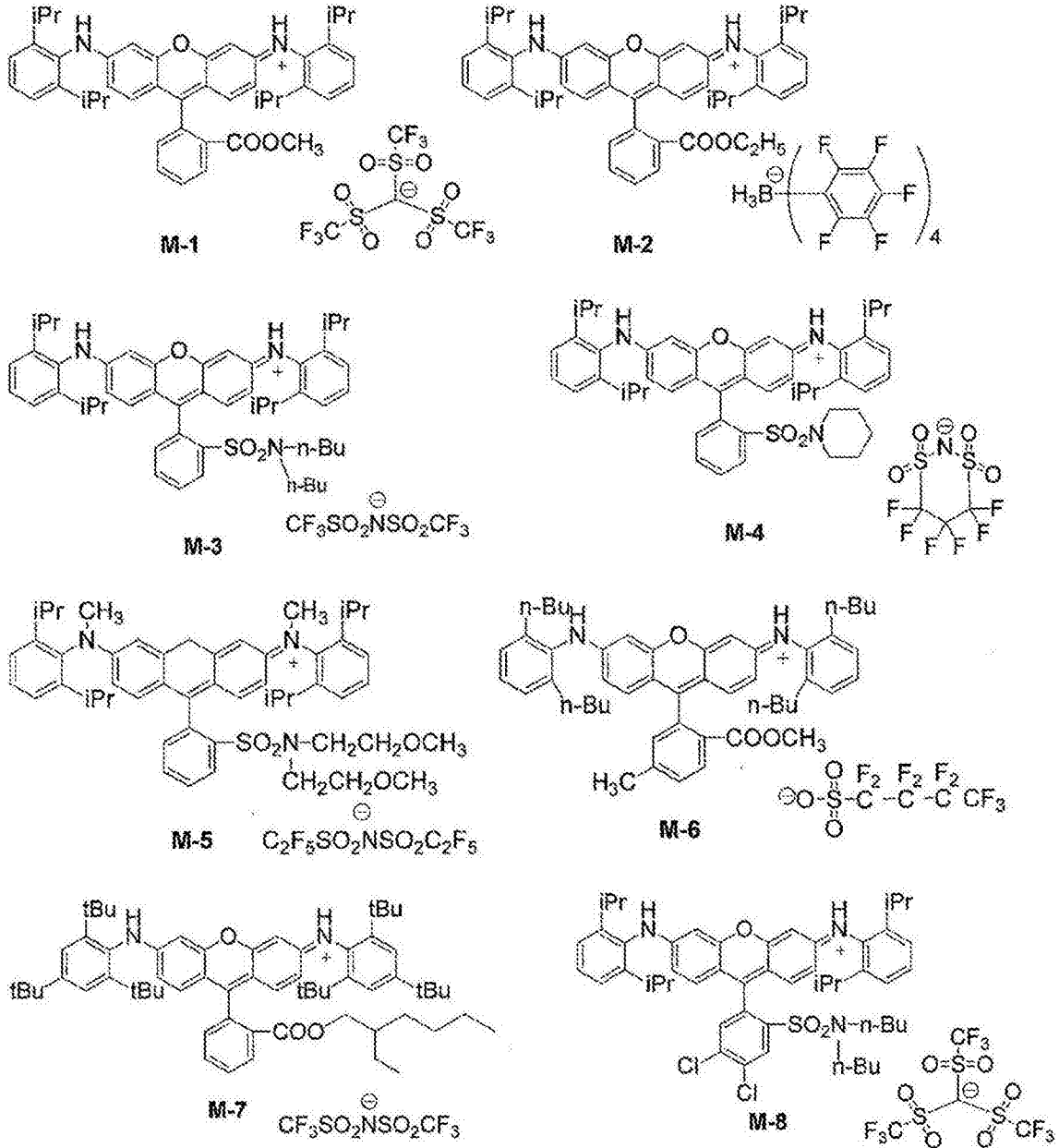
[0185] [化学式20]

[0186]



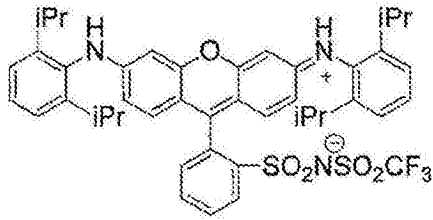
[0187] [化学式21]

[0188]

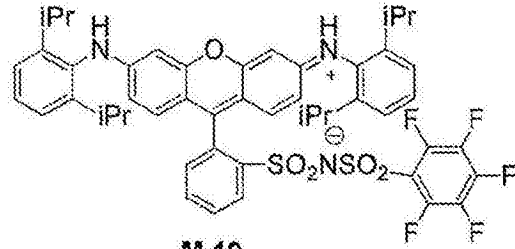


[0189] [化学式22]

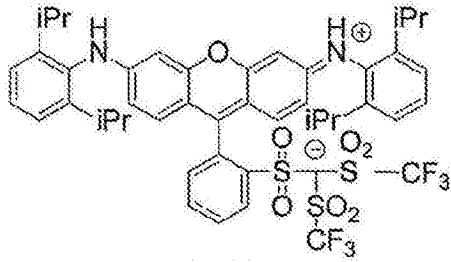
[0190]



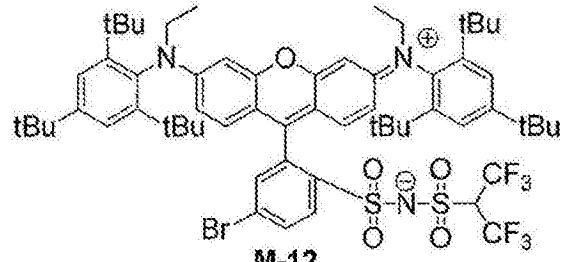
M-9



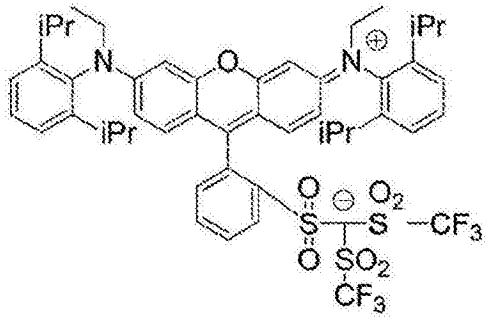
M-10



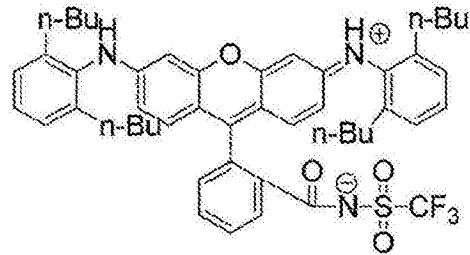
M-11



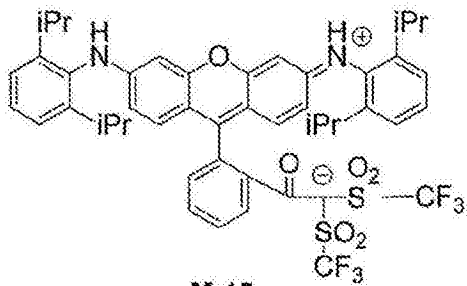
M-12



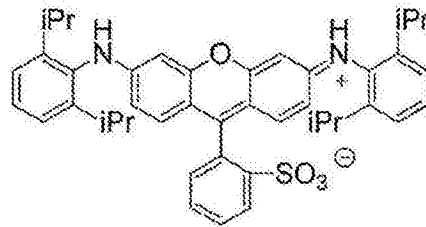
M-13



M-14



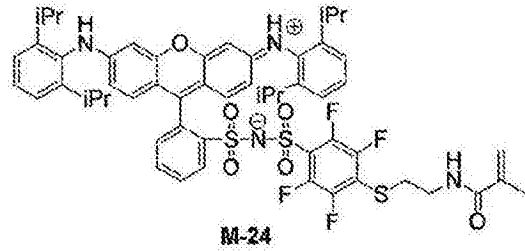
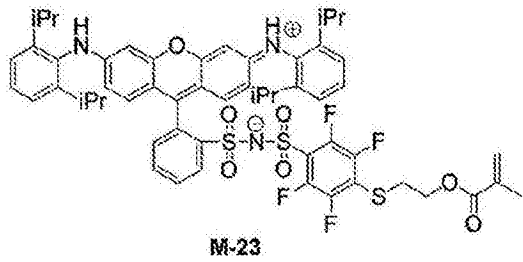
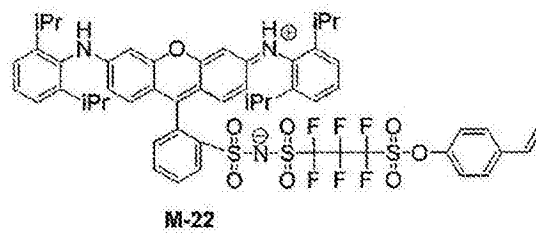
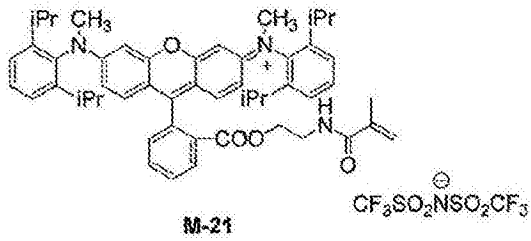
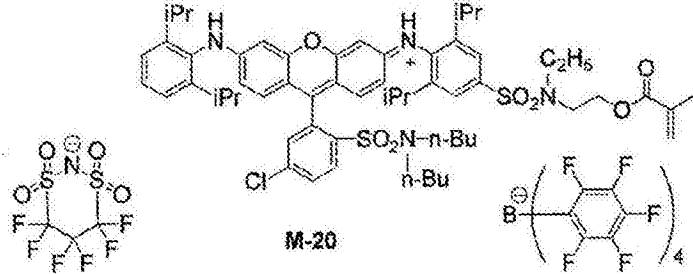
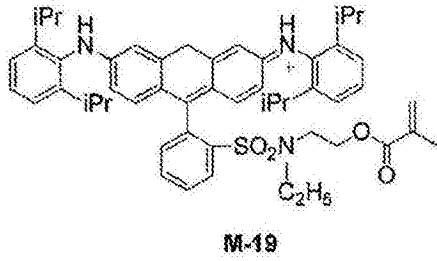
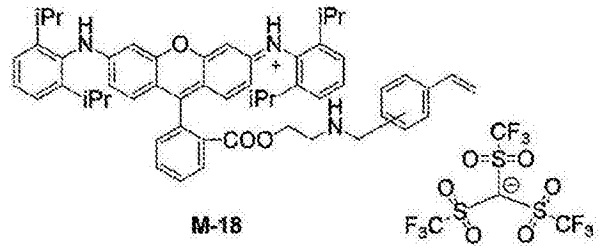
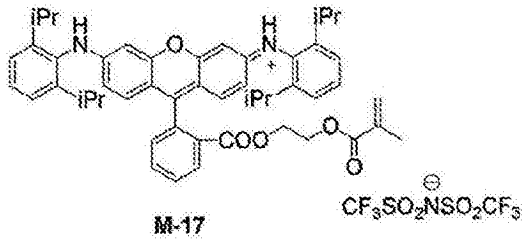
M-15



M-16

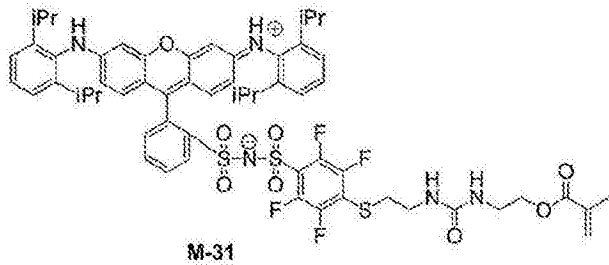
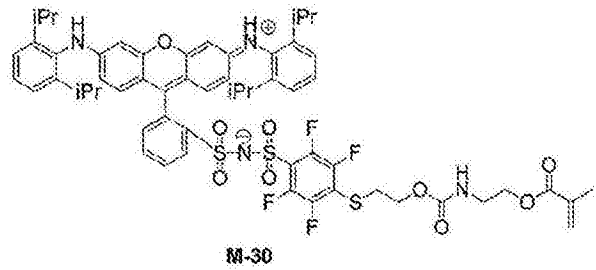
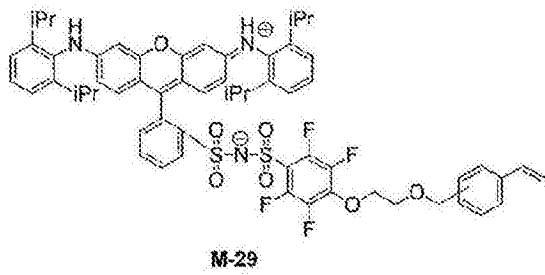
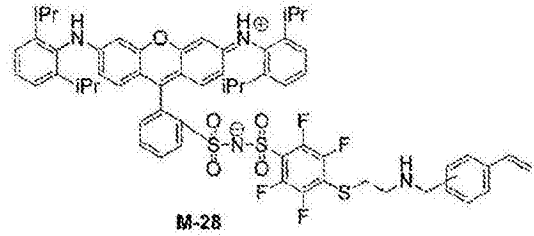
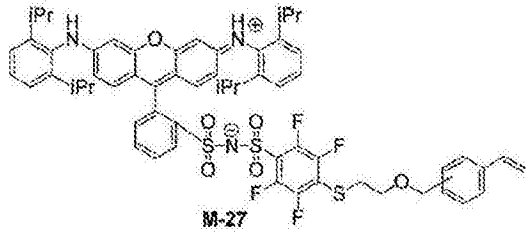
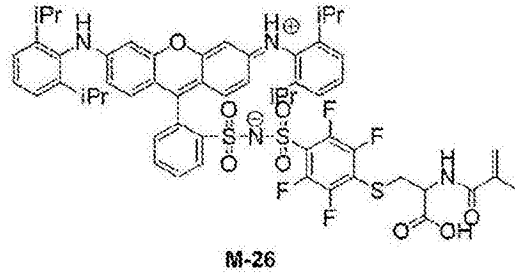
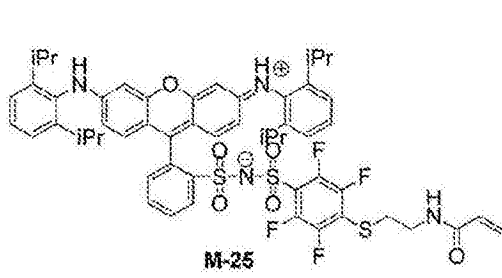
[0191] [化学式23]

[0192]



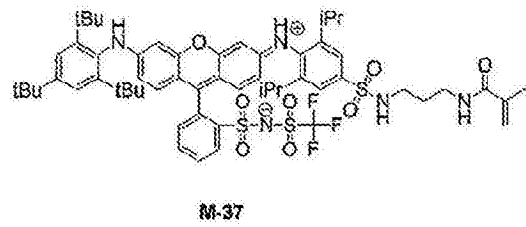
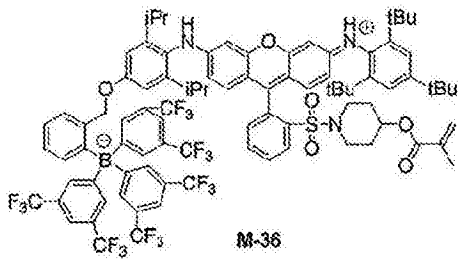
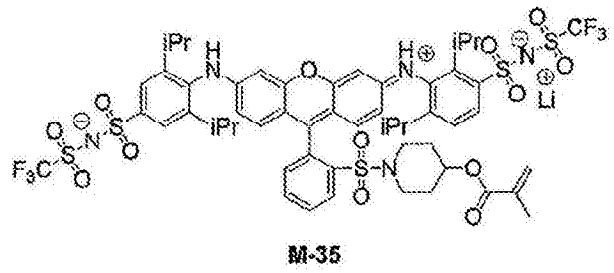
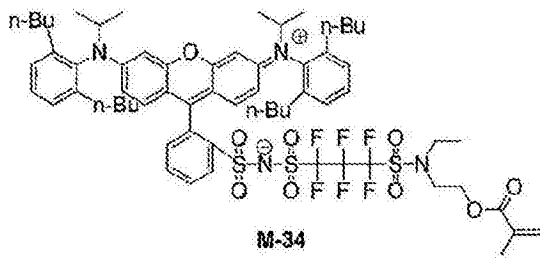
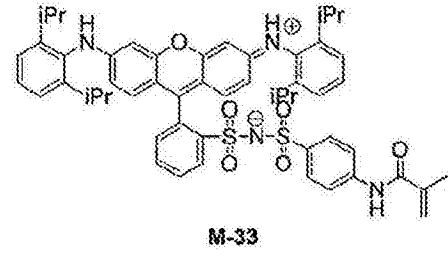
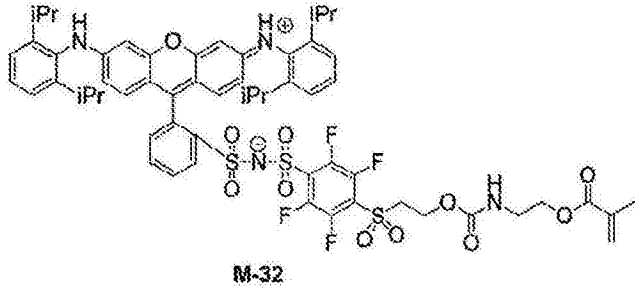
[0193] [化学式24]

[0194]



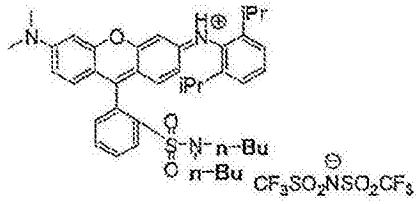
[0195] [化学式25]

[0196]

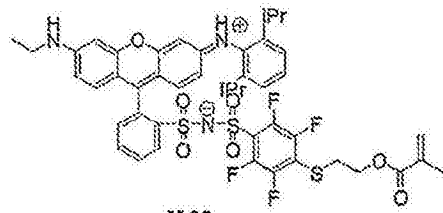


[0197] [化学式26]

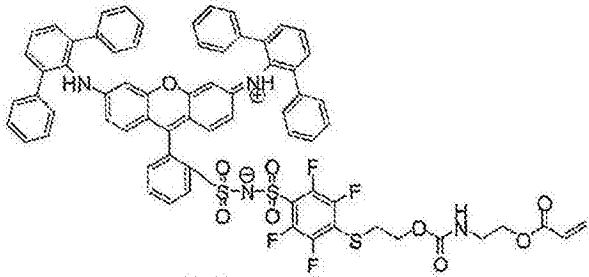
[0198]



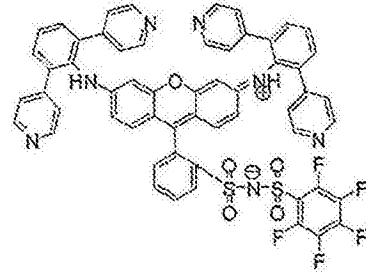
M-38



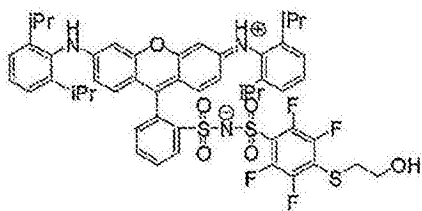
M-39



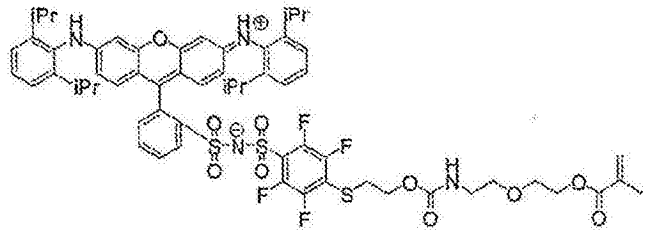
M-40



M-41



M-42

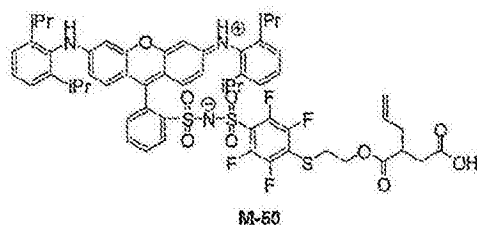
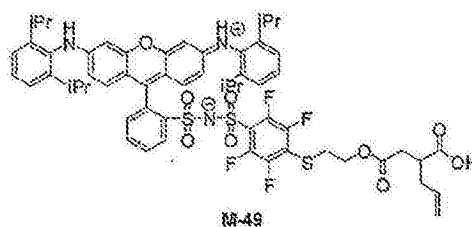
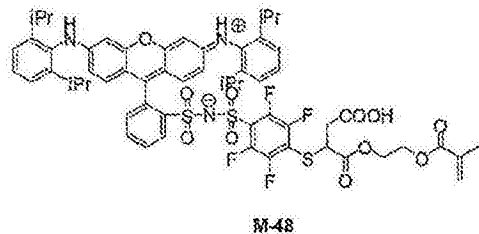
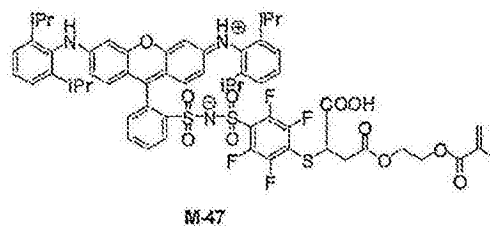
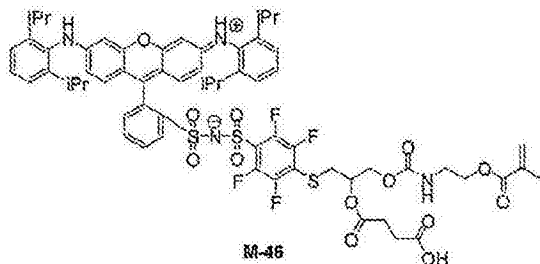
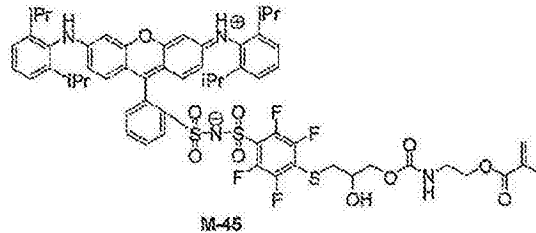
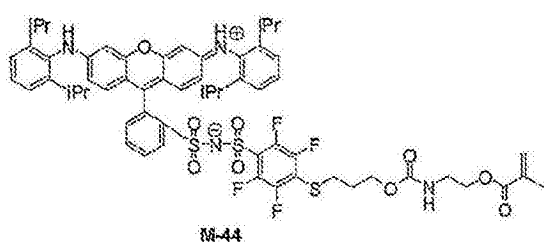


M-43

[0199] [化学式27]



[0200]



[0201] 具有咕吨骨架的化合物可通过文献中记载的方法来合成。具体而言,可应用四面体通讯(Tetrahedron Letters),2003年,vol.44,No.23,4355~4360页;四面体(Tetrahedron),2005年,vol.61,No.12,3097~3106页等中所记载的方法。

[0202] 本发明的着色组合物中的低分子型的由通式(1)表示的色素化合物的含量优选为着色组合物的总固体成分的5~65质量%,更优选为10~30质量%。

[0203] 并且,当本发明的着色组合物除了低分子型的由通式(1)表示的色素化合物之外,还含有其他着色剂(例如颜料)时,考虑与着色剂的含有比率后进行设定。

[0204] 作为相对于着色剂的由通式(1)表示的色素化合物的质量比(色素多聚体/颜料),优选为0.2~1,更优选为0.25~0.8,进一步优选为0.3~0.6。

[0205] <<高分子型>>

[0206] 接着,对由通式(1)表示的色素化合物为高分子型的情况进行说明。另外,在本说明书中,当由通式(1)表示的色素化合物为高分子型时,有时称为色素多聚体。

[0207] 在分子型的情况下,优选为由通式(1)表示的色素化合物的至少1个取代基与聚

合物进行键合,且选自通式(1)或通式(2)中的 $X^1\sim X^3$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 中的至少1个基为聚合物的重复单元。与聚合物的重复单元进行键合的基团以外的通式(1)及通式(2)中的各取代基的含义与低分子型相同,优选范围也相同。

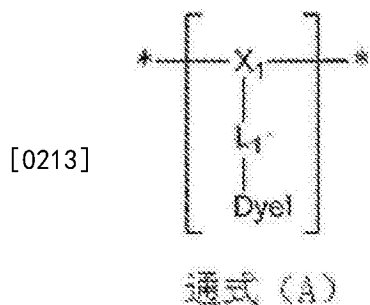
[0208] 作为由通式(1)表示的色素化合物为高分子时的重复单元的骨架结构,并无特别规定,但优选将日本特开2013-28764号的段落号0276~0304中所示的由通式(A)、通式(B)、及通式(C)表示的构成单元的至少一个作为骨架,或者优选为由通式(1)表示的色素化合物为由通式(D)表示的色素多聚体。日本特开2013-28764号的段落号0276~0304的记载可被编入至本申请说明书中。

[0209] 在本发明中,优选含有由下述通式(A)表示的色素多聚体。

[0210] 具有咕吨色素结构的重复单元的比例优选为构成色素多聚体的所有重复单元的10~35摩尔%,更优选为15~30摩尔%。

[0211] <<<由通式(A)表示的构成单元>>>

[0212] [化学式28]



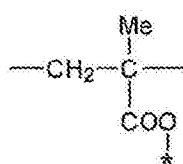
[0214] (通式(A)中, $X_1$ 表示通过聚合而形成的连接基团, $L_1$ 表示单键或2价的连接基团。DyeI为与通式(1)中的 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 的任一个进行键合的部位。)

[0215] 以下,对通式(A)进行详细说明。

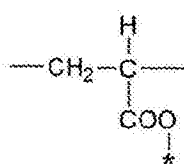
[0216] 通式(A)中, $X_1$ 表示通过聚合而形成的连接基团。即,是指形成相当于通过聚合反应而形成的主链的重复单元的部分。另外,2个由\*所表示的部位成为重复单元。作为 $X_1$ ,只要是由公知的可进行聚合的单体形成的连接基团,则并无特别限制,尤其优选由下述(XX-1)~(X-24)表示的连接基团,更优选自由(XX-1)及(XX-2)表示的(甲基)丙烯酸类连结链,由(XX-10)~(XX-17)表示的苯乙烯类连结链,由(XX-18)及(XX-19)、及(XX-24)表示的乙烯基类连结链中选择,更优选自由(XX-1)及(XX-2)表示的(甲基)丙烯酸类连结链、由(XX-10)~(XX-17)表示的苯乙烯类连结链、由(XX-24)表示的乙烯基类连结链中选择,更优选由(XX-1)及(XX-2)表示的(甲基)丙烯酸类连结链、以及由(XX-11)表示的苯乙烯类连结链。

[0217] (XX-1)~(X-24)中,表示在由\*表示的部位与 $L_1$ 进行连结。Me表示甲基。并且,(XX-18)及(XX-19)中的R表示氢原子、碳原子数为1~5的烷基或苯基。

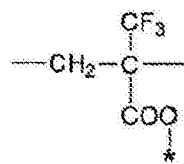
[0218] [化学式29]



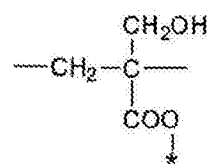
(XX-1)



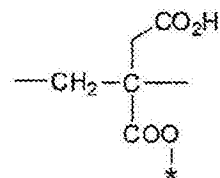
(XX-2)



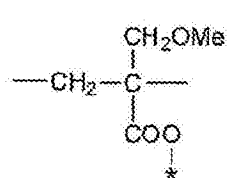
(XX-3)



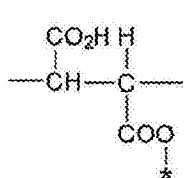
(XX-4)



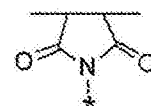
(XX-5)



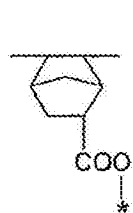
(XX-6)



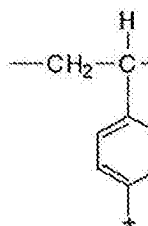
(XX-7)



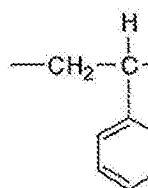
(XX-8)



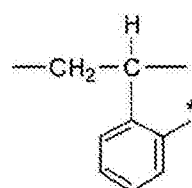
(XX-9)



(XX-10)

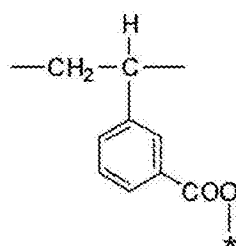


(XX-11)

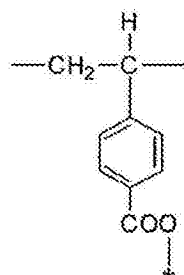


(XX-12)

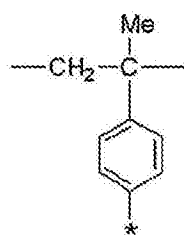
[0219]



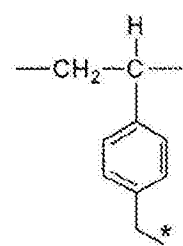
(XX-13)



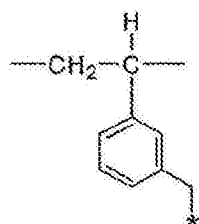
(XX-14)



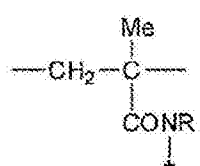
(XX-15)



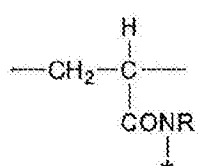
(XX-16)



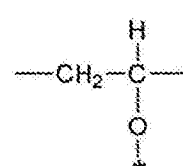
(XX-17)



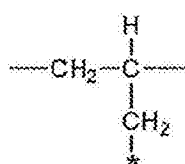
(XX-18)



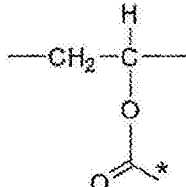
(XX-19)



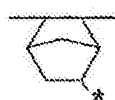
(XX-20)



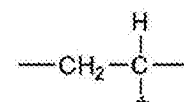
(XX-21)



(XX-22)

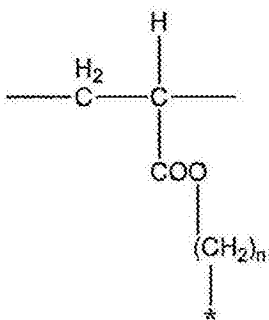


(XX-23)

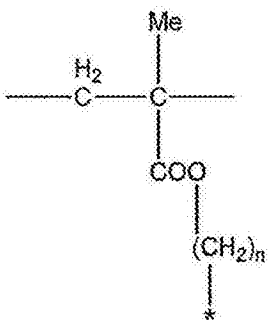


(XX-24)

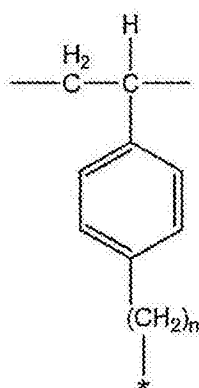
[0220] [化学式30]



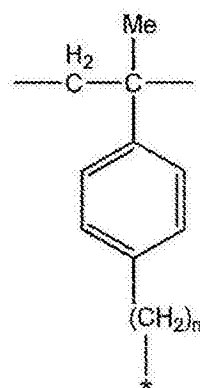
(XX-25)



(XX-26)

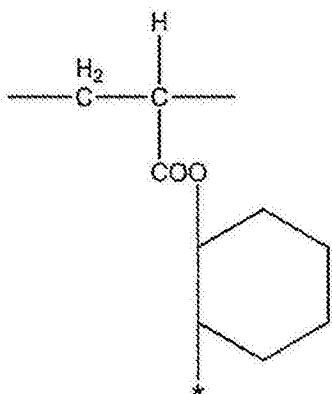


(XX-27)

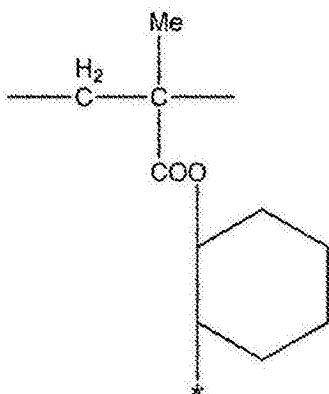


(XX-28)

[0221]



(XX-29)



(XX-30)

[0222] 通式(A)中, L<sub>1</sub>表示单键或2价的连接基团。作为L<sub>1</sub>表示2价的连接基团时的2价的连接基团,表示碳原子数为1~30的经取代或未经取代的亚烷基(例如亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、亚丁基等)、碳原子数为6~30的经取代或未经取代的亚芳基(例如亚苯基、萘基等)、经取代或未经取代的杂环连接基团、-CH=CH-、-O-、-S-、-C(=O)-、-CO<sub>2</sub>-、-NR-、-CONR-、-O<sub>2</sub>C-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、以及将这些的2个以上加以连结而形成的连接基团。并且, L<sub>1</sub>为含有阴离子的结构也优选。L<sub>1</sub>更优选为单键或亚烷基,更优选为单键或-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(n为1~5的整数)。其中, R分别独立地表示氢原子、烷基、芳基、或杂环基。L<sub>1</sub>含有阴离子时的例子将后述。

[0223] 通式(A)中, Dye I为与通式(1)中的Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>及R<sup>8</sup>的任一个进行键合的部位。当与Ar<sup>1</sup>或Ar<sup>2</sup>进行键合时,优选在通式(2)的X<sup>1</sup>~X<sup>3</sup>的任一个位置上进行键合。

[0224] 在本发明中, Dye I更优选为与通式(1)中的R<sup>7</sup>进行键合的部位。

[0225] 具有由通式(A)表示的构成单元的色素多聚体可通过如下方法来合成:(1)通过加成聚合来合成具有色素残基的单体; (2)通过使具有异氰酸酯基、酸酐基或环氧基等高反应性官能基的聚合物、与具有可与高反应性基进行反应的官能基(羟基、伯氨基或仲氨基、羧基等)的色素进行反应的方法。

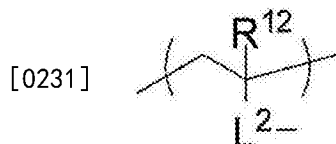
[0226] 加成聚合可应用公知的加成聚合(自由基聚合、阴离子聚合、阳离子聚合),其中,尤其是通过自由基聚合来合成可使反应条件温和化,且不使色素结构分解,因此优选。在自由基聚合中,可应用公知的反应条件。即,本发明中所使用的色素多聚体优选为加成聚合物。

[0227] 其中,本发明中的具有由通式(A)表示的构成单元的色素多聚体从耐热性的观点考虑,优选为使用具有乙烯性不饱和键的色素单量体进行自由基聚合所获得的自由基聚合物。

[0228] 尤其优选为选自取代基 $X^1 \sim X^3$ 、 $R^7$ 及 $R^8$ 中的1个基团为如下述通式(4)的重复单元结构。

[0229] 通式(4)

[0230] [化学式31]



[0232]  $R^{12}$ 表示氢原子、甲基、羟基甲基、或烷氧基甲基。 $L^2$ 表示单键或2价的连接基团。

[0233] 当 $L^2$ 表示2价的连接基团时,具体例与通式(3)中的 $L^1$ 相同,优选范围也相同。

[0234] <<<其他官能基及重复单元>>>

[0235] 本发明的色素多聚体也可在上述色素多聚体的色素结构部分中具有其他官能基。作为其他官能基,可例示聚合性基团、碱可溶性基(优选为酸基)等。

[0236] 并且,本发明的色素多聚体除上述含有色素结构的重复单元以外,也可含有其他重复单元。其他重复单元也可具有官能基。

[0237] 并且,作为其他重复单元,可例示含有聚合性基团、碱可溶性基(优选为酸基)的至少1种的重复单元。

[0238] 即,本发明的色素多聚体除由通式(A)~(C)表示的重复单元以外,也可含有其他重复单元。在1种色素多聚体中可仅含有1种其他重复单元,也可含有2种以上。

[0239] 并且,本发明的色素多聚体也可在由通式(A)~(D)表示的色素多聚体中具有其他官能基。以下,对这些进行详细说明。

[0240] <<<色素多聚体所具有的聚合性基团>>>>

[0241] 本发明的色素多聚体可含有聚合性基团。可仅含有1种聚合性基团,也可含有2种以上。

[0242] 关于聚合性基团,色素结构可含有聚合性基团,其他部分也可含有聚合性基团。在本发明中,优选色素结构含有聚合性基团。通过设为这种结构,而存在耐热性提高的倾向。

[0243] 并且,在本发明中,也优选色素结构以外的其他部分含有聚合性基团的方式。

[0244] 作为聚合性基团,可使用可通过自由基、酸、热而进行交联的公知的聚合性基团,例如可列举含有乙烯性不饱和键的基团、环状醚基(环氧基、氧杂环丁烷基)、羟甲基等,尤其优选含有乙烯性不饱和键的基团,进一步优选(甲基)丙烯酰基,进一步优选源自(甲基)丙烯酸缩水甘油酯及(甲基)丙烯酸3,4-环氧基-环己基甲酯的(甲基)丙烯酰基。

[0245] 聚合性基团优选作为具有聚合性基团的重复单元而包含于色素多聚体中,更优选作为具有乙烯性不饱和键的重复单元而包含于色素多聚体中。即,本发明的色素多聚体的优选的实施方式的一例为色素多聚体含有包含色素单量体的重复单元、及具有聚合性基团的重复单元的方式,更优选为含有包含色素单量体的重复单元、及具有乙烯性不饱和键的重复单元。

[0246] 作为聚合性基团的导入方法,有(1)利用含有聚合性基团的化合物对色素多聚体

进行改性后导入的方法、(2)使色素单量体与含有聚合性基团的化合物进行共聚后导入的方法等。以下,进行详细描述。

[0247] (1)利用含有聚合性基团的化合物对色素多聚体进行改性后导入的方法:

[0248] 作为利用含有聚合性基团的化合物对色素多聚体进行改性后导入的方法,可无特别限制地使用公知的方法。从制造方面的观点考虑,优选例如(a)使色素多聚体所具有的羧酸与含有不饱和键的环氧化合物进行反应的方法、(b)使色素多聚体所具有的羟基或氨基与含有不饱和键的异氰酸酯化合物进行反应的方法、(c)使色素多聚体所具有的环氧化合物与含有不饱和键的羧酸化合物进行反应的方法。

[0249] 作为(a)使色素多聚体所具有的羧酸与含有不饱和键的环氧化合物进行反应的方法中的含有不饱和键的环氧化合物,可列举甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、丙烯酸3,4-环氧基-环己基甲酯、甲基丙烯酸3,4-环氧基-环己基甲酯等,尤其甲基丙烯酸缩水甘油酯及甲基丙烯酸3,4-环氧基-环己基甲酯的交联性及保存稳定性优异,而优选。反应条件可使用公知的条件。

[0250] 作为(b)使色素多聚体所具有的羟基或氨基与含有不饱和键的异氰酸酯化合物进行反应的方法中的含有不饱和键的异氰酸酯化合物,可列举甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯、丙烯酸2-异氰酸基乙酯、异氰酸1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙酯等,但甲基丙烯酸2-异氰酸基乙酯的交联性及保存稳定性优异,而优选。反应条件可使用公知的条件。

[0251] 作为(c)使色素多聚体所具有的环氧化合物与含有不饱和键的羧酸化合物进行反应的方法中的含有不饱和键的羧酸化合物,只要是公知的具有(甲基)丙烯酰氧基的羧酸化合物,则可无特别限制地使用,但优选甲基丙烯酸及丙烯酸,尤其甲基丙烯酸的交联性及保存稳定性优异,而优选。反应条件可使用公知的条件。

[0252] (2)使色素单体与含有聚合性基团的化合物进行共聚后导入的方法:

[0253] 作为(2)使色素单量体与含有聚合性基团的化合物进行共聚后导入的方法,可无特别限制地使用公知的方法,但优选(d)使可进行自由基聚合的色素单量体与可进行自由基聚合的含有聚合性基团的化合物进行共聚的方法、(e)使可进行聚加成的色素单量体与可进行聚加成的含有聚合性基团的化合物进行共聚的方法。

[0254] 作为(d)使可进行自由基聚合的色素单量体与可进行自由基聚合的含有聚合性基团的化合物进行共聚的方法中的可进行自由基聚合的含有聚合性基团的化合物,尤其可列举含有烯丙基的化合物(例如(甲基)丙烯酸烯丙酯等)、含有环氧基的化合物(例如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧基-环己基甲酯等)、含有氧杂环丁烷基的化合物(例如(甲基)丙烯酸3-甲基-3-氧杂环丁基甲酯等)、含有羟甲基的化合物(例如N-(羟甲基)丙烯酰胺等),尤其优选环氧化合物、氧杂环丁烷化合物。反应条件可使用公知的条件。

[0255] 作为(e)使可进行聚加成的色素单量体与可进行聚加成的含有聚合性基团的化合物进行共聚的方法中的可进行聚加成的含有聚合性基团的化合物,可列举含有不饱和键的二醇化合物(例如(甲基)丙烯酸2,3-二羟基丙酯等)。反应条件可使用公知的条件。

[0256] 作为聚合性基团的导入方法,尤其优选使色素多聚体所具有的羧酸与色素多聚体所具有的羧酸与含有不饱和键的环氧化合物进行反应的方法。

[0257] 相对于色素多聚体1g,色素多聚体所具有的聚合性基团量优选为0.1~2.0mmol,

进一步优选为0.2~1.5mmol,尤其优选为0.3~1.0mmol。

[0258] 并且,相对于所有重复单元100摩尔,色素多聚体含有具有聚合性基团的重复单元的重复单元的比例例如优选5~50摩尔,更优选为10~20摩尔。

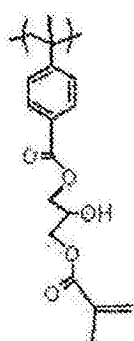
[0259] 作为聚合性基团的导入方法,尤其优选使色素多聚体所具有的羧酸与色素多聚体所具有的羧酸与含有不饱和键的环氧化物进行反应的方法。

[0260] 作为具有聚合性基团的重复单元,可列举如下的具体例。但是,本发明并不限于这些。

[0261] [化学式32]

[0262]

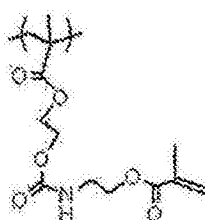
(G-3)



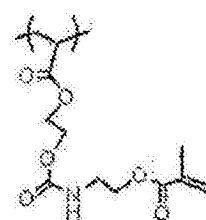
(G-4)



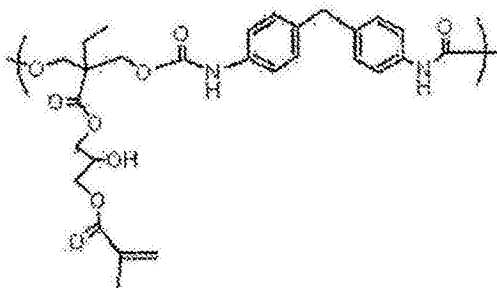
(G-5)



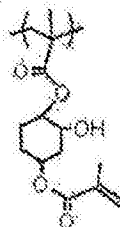
(G-6)



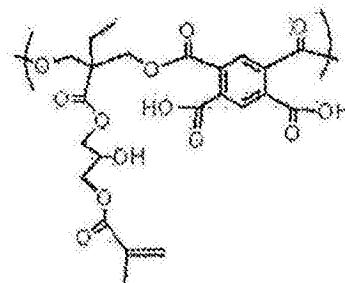
(G-7)



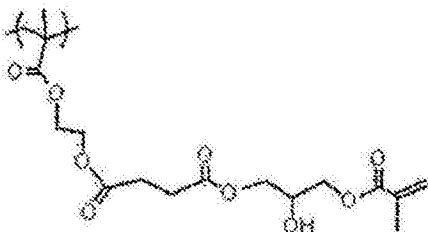
(G-8)



(G-11)



(G-9)

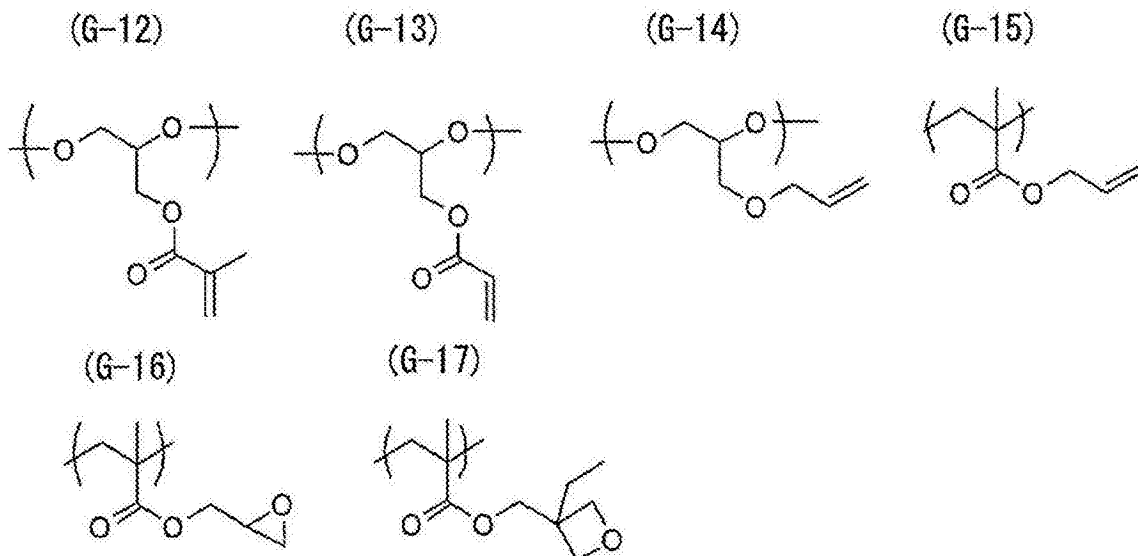


(G-10)



[0263] [化学式33]

[0264]



[0265] &lt;&lt;&lt;色素多聚体所具有的碱可溶性基&gt;&gt;&gt;

[0266] 本发明中的色素多聚体可具有的碱可溶性基的一例为酸基,作为酸基,可例示羧酸基、磺酸基、磷酸基。

[0267] 在本发明中,碱可溶性基(优选为酸基)优选为作为具有碱可溶性基(酸基)的重复单元而包含于色素多聚体中。

[0268] 作为向色素多聚体中导入碱可溶性基的方法,可列举事先向色素单量体中导入碱可溶性基的方法、及使具有碱可溶性基的色素单量体以外的单体((甲基)丙烯酸、丙烯酸的己内酯改性物,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯的丁二酸酐改性物,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯的邻苯二甲酸酐改性物,(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯的1,2-环己烷二羧酸酐改性物,苯乙烯羧酸、衣康酸、顺丁烯二酸、降冰片烯羧酸等含有羧酸的单体,甲基丙烯酸酸性磷酰氧基乙酯、乙烯基膦酸等含有磷酸的单体,乙烯基磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基磺酸等含有磺酸的单体)进行共聚的方法,进一步优选为使用上述两种方法。

[0269] 相对于色素多聚体1g,色素多聚体所具有的碱可溶性基量优选为0.3mmol~2.0mmol,进一步优选为0.4mmol~1.5mmol,尤其优选为0.5mmol~1.0mmol。

[0270] 并且,当色素多聚体含有包含色素单量体的重复单元、及具有酸基的重复单元时,相对于包含色素单量体的重复单元100摩尔,含有具有酸基的重复单元的重复单元的比例例如优选5~70摩尔,更优选10~50摩尔。

[0271] 本发明中所使用的色素多聚体可含有如下的重复单元(以下,有时称为“(b)重复单元”)作为含有碱可溶性基的重复单元,上述重复单元在侧链上具有包含2~20个未经取代的重复的亚烷氧基链的基团。

[0272] 重复单元(b)所具有的亚烷氧基链的重复数优选2~10个,更优选2~15个,进一步优选2~10个。

[0273] 1个亚烷氧基链由 $-(CH_2)_nO-$ 表示,n为整数,n优选1~10,更优选1~5,进一步优选2或3。

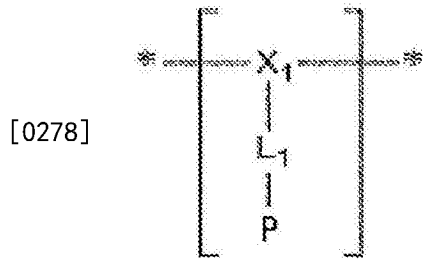
[0274] 本发明中的包含2~20个未经取代的重复的亚烷氧基链的基团可仅含有1种亚烷氧基链,也可含有2种以上。



[0275] 在本发明中,(b)重复单元优选由下述通式(P)表示。

[0276] 通式(P)

[0277] [化学式34]



[0279] (通式(P)中, $X^1$ 表示通过聚合而形成的连接基团, $L^1$ 表示单键或2价的连接基团。P表示含有包含重复的亚烷氧基链的基团的基团。)

[0280] 通式(P)中的 $X^1$ 及 $L^1$ 的含义分别与通式(A)中的 $X^1$ 及 $L^1$ 相同,优选范围也相同。

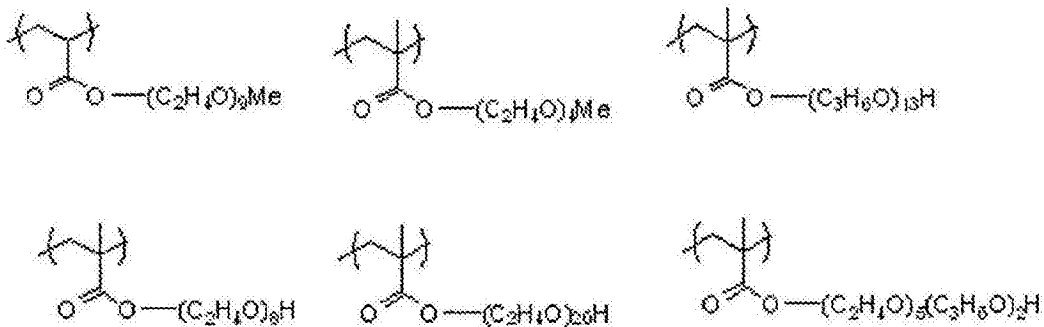
[0281] P表示含有包含重复的亚烷氧基链的基团的基团,更优选含有-包含重复的亚烷氧基链的基团-末端原子或末端基。

[0282] 作为末端原子或末端基,优选氢原子、烷基、芳基、羟基,更优选氢原子、碳原子数为1~5的烷基、苯基、羟基,进一步优选氢原子、甲基、苯基及羟基,尤其优选氢原子。

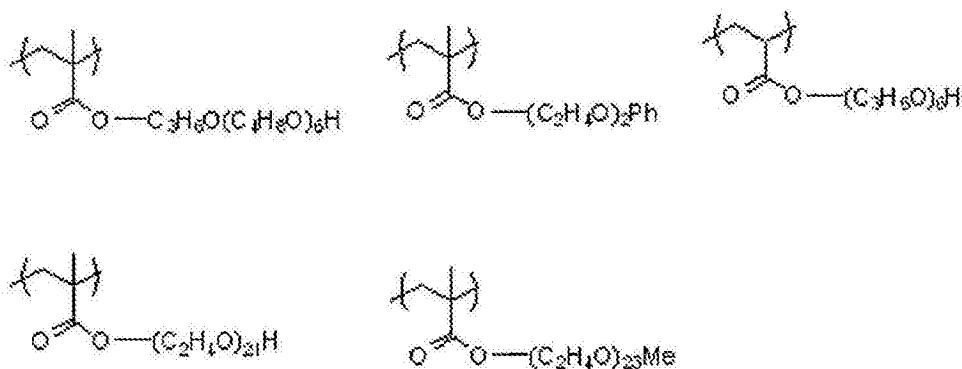
[0283] (b)在侧链上具有包含2~20个未经取代的重复的亚烷氧基链的基团的重复单元的比例优选为构成色素多聚体的所有重复单元的2~20摩尔%,更优选为5~15摩尔%。

[0284] 以下,示出可用于本发明的(b)重复单元的例子,当然本发明并不限于这些。

[0285] [化学式35]



[0286]



[0287] 作为色素多聚体所具有的其他官能基,可列举内酯、酸酐、酰胺、-COCH<sub>2</sub>CO-、氰基等显影促进基团,长链烷基及环状烷基、芳烷基、芳基、聚环氧烷基、羟基、顺丁烯二酰亚胺

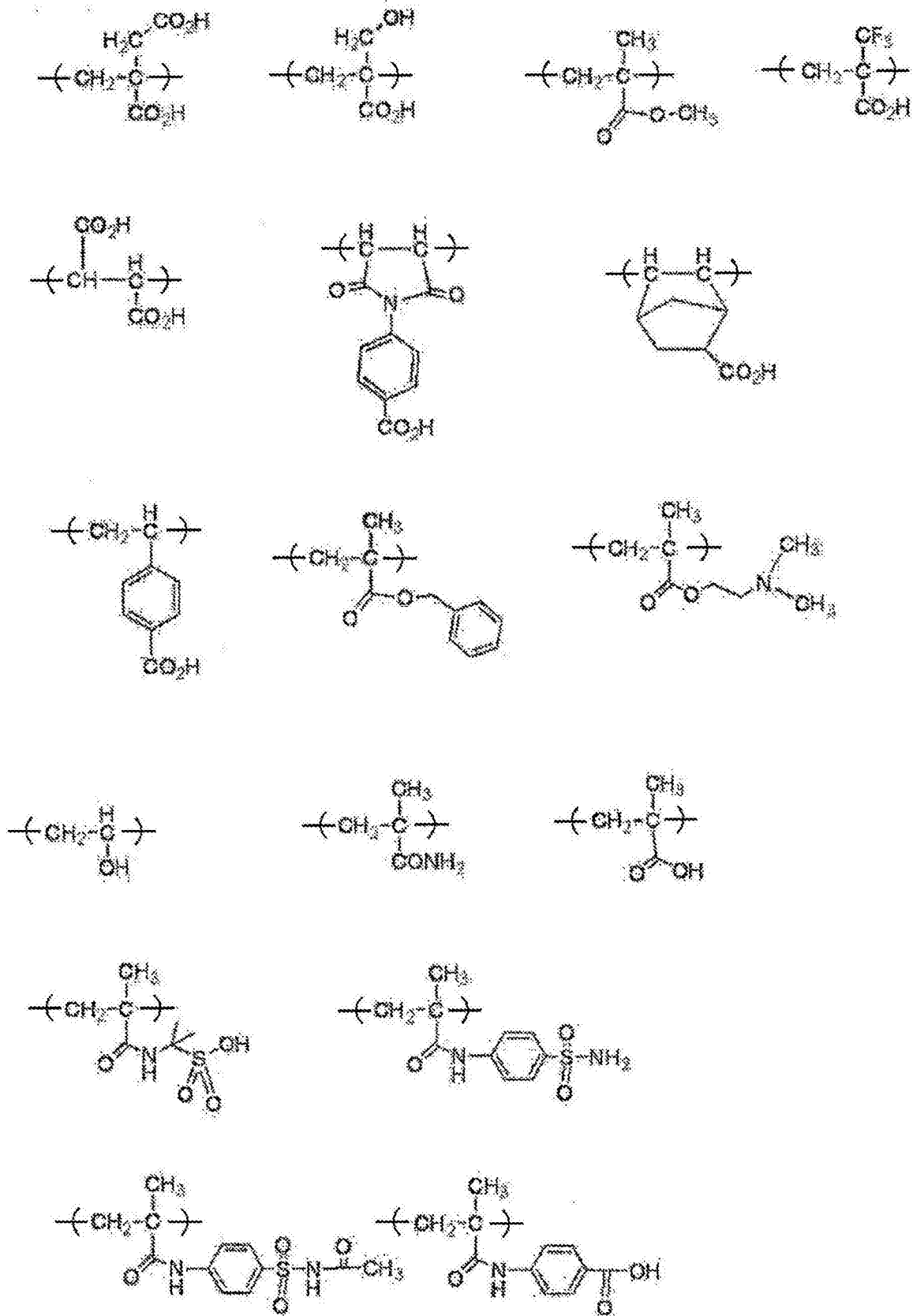
基、氨基等亲疏水性调整基等,可适宜导入。

[0288] 作为导入方法,可列举事先导入至色素单量体中的方法、及使具有上述官能基的单体进行共聚的方法。

[0289] 表示色素多聚体可具有的含有碱可溶性基等其他官能基的重复单元的具体例,但本发明并不限于此。

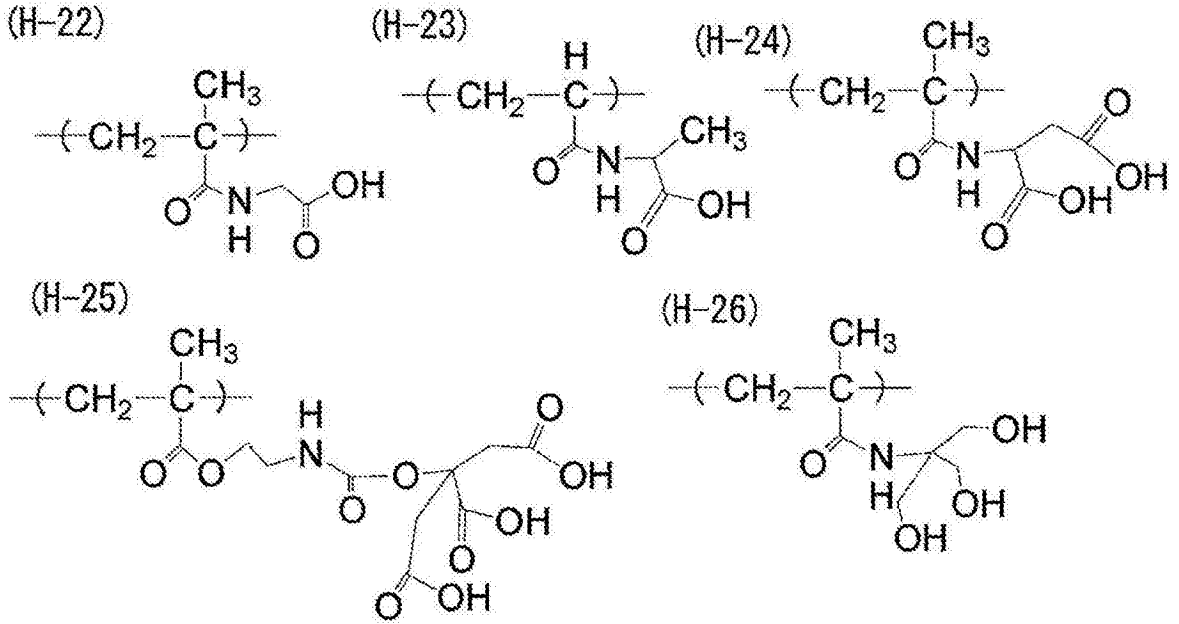
[0290] [化学式36]

[0291]

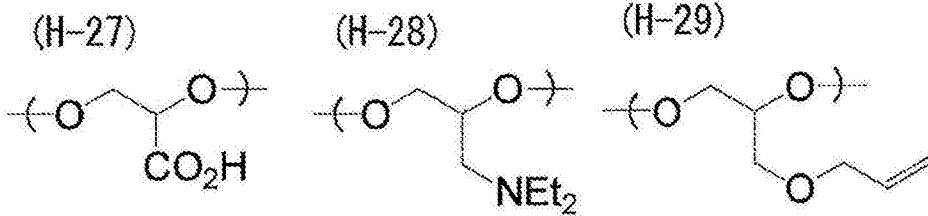


[0292] [化学式37]

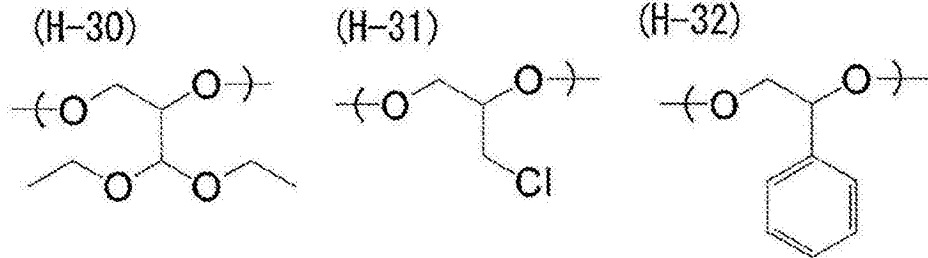
[0293]



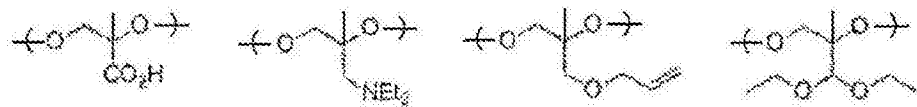
[0294] [化学式38]



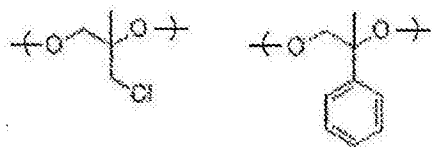
[0295]



[0296] [化学式39]

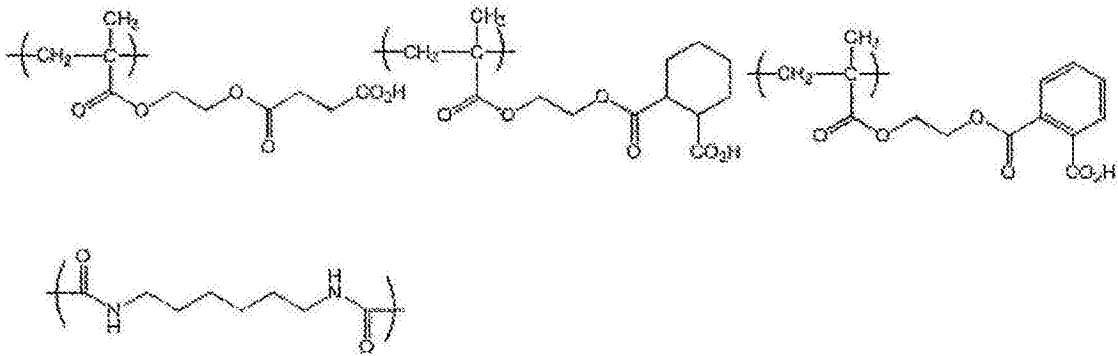


[0297]



[0298] [化学式40]

[0299]

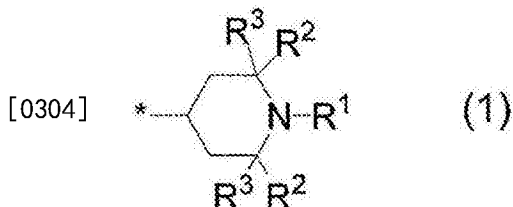


[0300] &lt;&lt;&lt;具有式(1)~(5)所表示的结构的至少1种的构成单元&gt;&gt;&gt;

[0301] 本发明中所使用的色素多聚体可在同一分子内具有式(1)~(5)所表示的结构的至少1种。通过设为这种结构,当制作固化膜时,可使曝光灵敏度及耐光性变得良好。其中,式(1)~(5)所表示的结构作为光稳定剂而发挥功能,由此有助于曝光灵敏度及耐光性的提高。并且,可提高密合性。还可抑制显影残渣的产生。虽然该机制为一种推断,但通过使用同一分子内具有色素结构、及式(1)~(5)所表示的结构的至少1种的色素多聚体,色素结构与式(1)~(5)所表示的结构的距离变得更近。作为结果,可认为可更有效地提高曝光灵敏度及耐光性。

[0302] 式(1)所表示的结构总称为受阻胺类。式(2)所表示的结构总称为受阻酚类。式(3)所表示的结构总称为苯并三唑类。式(4)所表示的结构总称为羟基二苯甲酮类。式(5)所表示的结构总称为三嗪类。

[0303] [化学式41]



[0305] 式(1)中, $R^1$ 表示氢原子、碳原子数为1~18的烷基、芳基、氧基自由基。 $R^2$ 及 $R^3$ 分别独立地表示碳原子数为1~18的烷基。 $R^2$ 及 $R^3$ 可相互键合而表示碳原子数为4~12的脂肪族环。“\*”表示式(1)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0306] 式(1)中, $R^1$ 表示氢原子、碳原子数为1~18的烷基、芳基、氧基自由基,优选碳原子数为1~18的烷基。

[0307] 碳原子数为1~18的烷基可为直链状、支链状或环状的任一种,但优选直链状。碳原子数为1~18的烷基的碳原子数优选1~12,更优选1~8,进一步优选1~3,尤其优选1或2。尤其,碳原子数为1~18的烷基优选甲基或乙基,更优选甲基。

[0308] 芳基的碳原子数可为6~18,也可为6~12,也可为6~6。具体而言,可举出苯基。

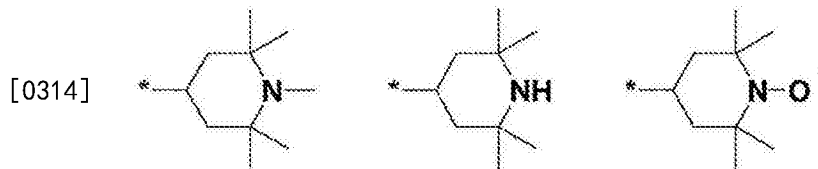
[0309] 当式(1)中的 $R^1$ 表示碳原子数为1~18的烷基或芳基时,碳原子数为1~18的烷基及芳基可具有取代基,也可未经取代。作为可具有的取代基,可举出从上述取代基组A中选择的取代基。

[0310] 式(1)中, $R^2$ 及 $R^3$ 分别独立地表示甲基或乙基,优选甲基。 $R^2$ 及 $R^3$ 可相互键合而表示碳原子数为4~12的脂肪族环。

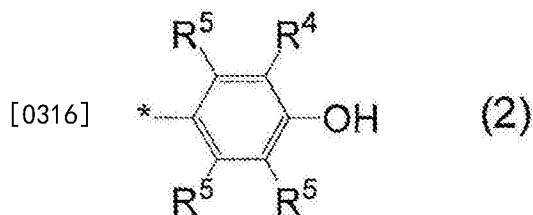
[0311] 式(1)中，“\*”表示式(1)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。连接键可直接或经连接基团而与聚合物骨架键合，也可直接或经连接基团而键合于上述色素结构上。尤其，式(1)中的“\*”优选直接或经连接基团而与聚合物骨架键合。

[0312] 以下，表示式(1)所表示的结构的具体例，但并不限于这些。下述结构中，“\*”表示式(2)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0313] [化学式42]



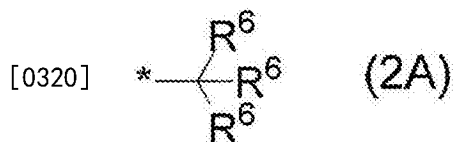
[0315] [化学式43]



[0317] 式(2)中， $R^4$ 表示下述式(2A)、碳原子数为1~18的烷基或芳基。 $R^5$ 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~18的烷基。“\*”表示式(2)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0318] 式(2)中， $R^4$ 表示上述式(2A)、碳原子数为1~18的烷基或芳基，优选由式(2A)表示。碳原子数为1~18的烷基及芳基的含义与式(1)中的 $R^1$ 中所说明的碳原子数为1~18的烷基及芳基相同。并且，“\*”的含义与式(1)中所说明的连接键相同。

[0319] [化学式44]

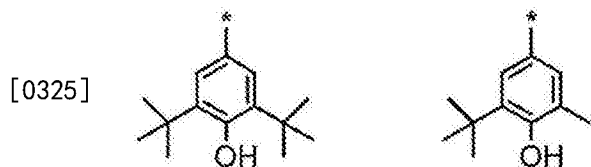


[0321] 式(2A)中， $R^6$ 分别独立地表示碳原子数为1~18的烷基。“\*”表示式(2A)所表示的结构与式(2)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

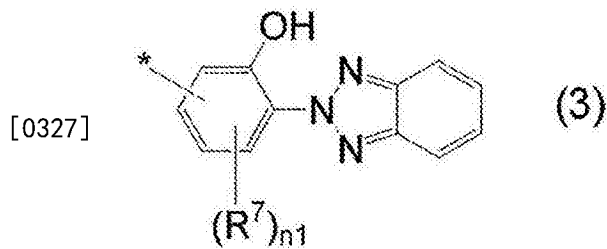
[0322] 式(2A)中， $R^6$ 的含义与式(1)中的 $R^1$ 中所说明的碳原子数为1~18的烷基相同。并且，“\*”的含义与式(1)中所说明的连接键相同。

[0323] 以下，表示式(2)所表示的结构的具体例，但并不限于这些。下述结构中，“\*”表示式(2)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0324] [化学式45]



[0326] [化学式46]



[0328] 式(3)中,  $R^7$ 表示碳原子数为1~18的烷基;  $n_1$ 表示0~3的整数。当 $n_1$ 为2或3时, 各个 $R^7$ 可相同, 也可不同。“\*”表示式(3)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

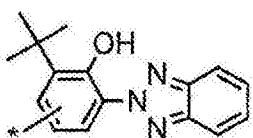
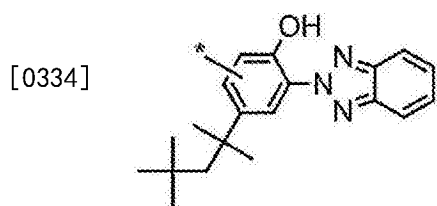
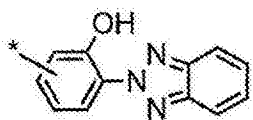
[0329] 式(3)中,  $R^7$ 的含义与式(1)中的 $R^1$ 中所说明的碳原子数为1~18的烷基相同。

[0330] 式(3)中,  $n_1$ 表示0~3的整数, 优选0~2的整数, 更优选0或1。

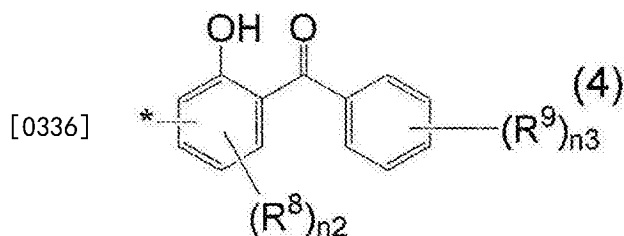
[0331] 式(3)中, “\*”的含义与式(1)中所说明的连接键相同。

[0332] 以下, 示出式(3)所表示的结构的具体例, 但并不限于这些。下述结构中, “\*”表示式(3)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0333] [化学式47]



[0335] [化学式48]



[0337] 式(4)中,  $R^8$ 及 $R^9$ 分别独立地表示碳原子数为1~18的烷基。 $n_2$ 表示0~3的整数。 $n_3$ 表示0~4的整数。当 $n_2$ 为2或3时, 各个 $R^8$ 可相同, 也可不同。当 $n_3$ 表示2~4的整数时, 各个 $R^9$ 可相同, 也可不同。“\*”表示式(4)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0338] 式(4)中,  $R^8$ 及 $R^9$ 的含义与式(1)中的 $R^1$ 中所说明的碳原子数为1~18的烷基相同。

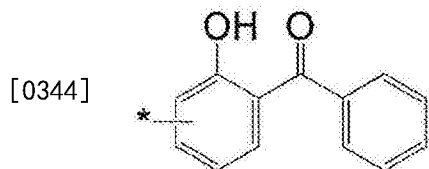
[0339] 式(4)中,  $n_2$ 表示0~3的整数, 优选0~2的整数, 更优选0或1。

[0340] 式(4)中,  $n_3$ 表示0~4的整数, 优选0~2的整数, 更优选0或1。

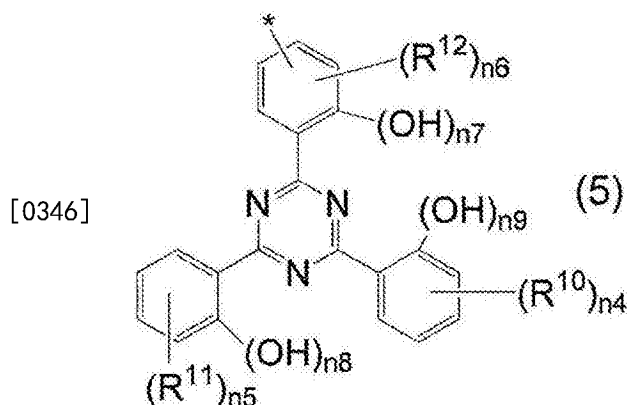
[0341] 式(4)中, “\*”的含义与式(1)中所说明的连接键相同。

[0342] 以下, 表示式(4)所表示的结构的具体例, 但并不限于这些。下述结构中, “\*”表示式(4)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0343] [化学式49]



[0345] [化学式50]



[0347] 式(5)中,  $R^{10} \sim R^{12}$ 分别独立地表示碳原子数为1~18的烷基或碳原子数为1~8的烷氧基。 $n_4 \sim n_6$ 分别独立地表示0~5的整数。 $n_7 \sim n_9$ 分别独立地表示0或1,  $n_7 \sim n_9$ 的至少1个表示1。“\*”表示式(5)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0348] 当式(5)中的 $R^{10}$ 表示碳原子数为1~18的烷基时, 其含义与式(1)中的 $R^1$ 中所说明的碳原子数为1~18的烷基相同, 优选碳原子数为1~3的烷基, 更优选甲基。当 $R^{10}$ 表示碳原子数为1~8的烷氧基时, 烷氧基的碳原子数优选1~6, 更优选1~5, 进一步优选1~4。

[0349] 式(5)中的 $R^{10}$ 可进一步具有取代基。作为可进一步具有的取代基, 可列举从上述取代基组A中选择的取代基。

[0350] 式(5)中的 $n_4$ 表示0~5的整数, 优选1~4的整数, 优选2或3。当 $n_4$ 表示2~5的整数时, 各个 $R^{10}$ 可相同, 也可不同。

[0351] 式(5)中的 $R^{11}$ 的含义与式(5)中的 $R^{10}$ 相同, 优选范围也相同。

[0352] 式(5)中的 $n_5$ 表示0~5的整数, 优选1~3的整数, 优选1或2。当 $n_5$ 表示2~5的整数时, 各个 $R^{11}$ 可相同, 也可不同。

[0353] 式(5)中的 $R^{10}$ 的含义与式(5)中的 $R^{10}$ 相同, 优选范围也相同。

[0354] 式(5)中的 $n_6$ 表示0~5的整数, 优选0~3的整数, 更优选0或1。当 $n_6$ 表示2~5的整数时, 各个 $R^{12}$ 可相同, 也可不同。

[0355] 式(5)中的 $n_7 \sim n_9$ 分别独立地表示0或1,  $n_7 \sim n_9$ 的至少1个表示1。尤其, 优选仅 $n_7$ 表示1、或仅 $n_8$ 及 $n_9$ 表示1、或仅 $n_7$ 与 $n_8$ 及 $n_9$ 的任一个表示1。

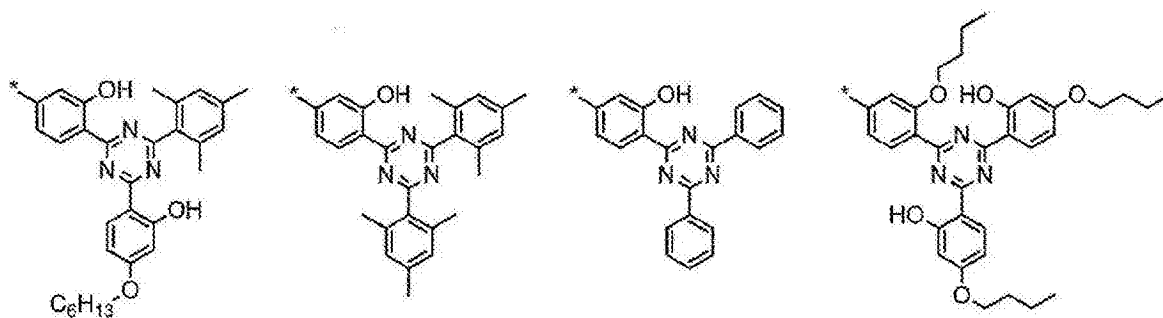
[0356] 式(5)中, “\*”的含义与式(1)中所说明的连接键相同。



[0357] 以下,示出式(5)所表示的结构的具体例,但并不限定于这些。下述结构中,“\*”表示式(5)所表示的结构与聚合物骨架的连接键。

[0358] [化学式51]

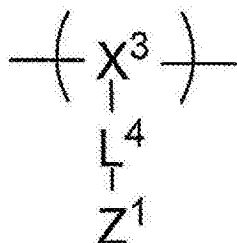
[0359]



[0360] 用于本发明的色素多聚体所含有的具有式(1)~(5)所表示的结构至少1种的构成单元优选由下述式(E)表示。

[0361] 式(E)

[0362] [化学式52]



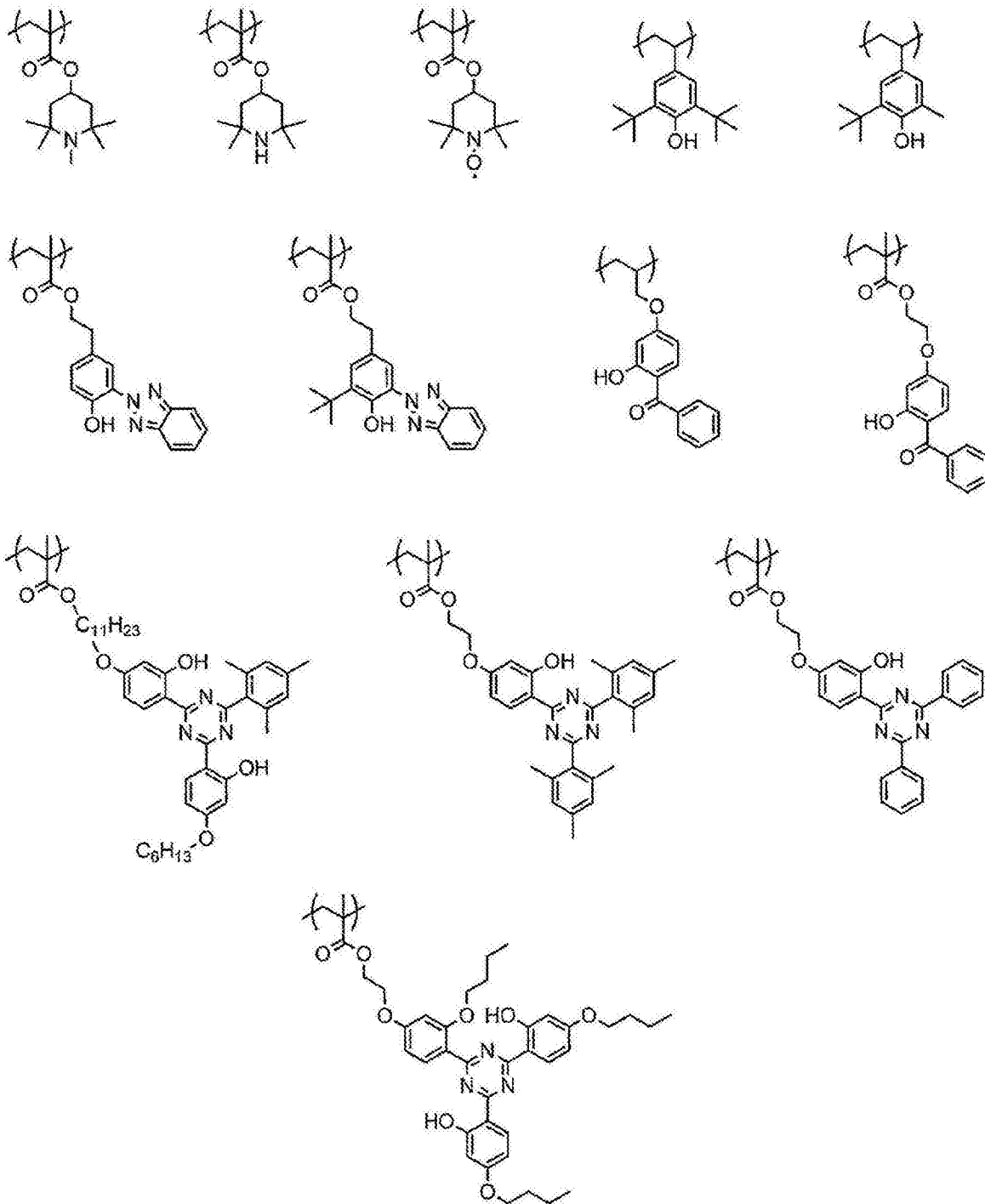
[0363]

[0364] 通式(E)中, $X^3$ 的含义与通式(A)中的 $X_1$ 相同。 $L^4$ 的含义与通式(A)中的 $L_1$ 相同。 $Z^1$ 表示由上述式(1)~(5)表示的结构。

[0365] 以下,表示具有式(1)~(5)所表示的结构至少1种的构成单元的具体例,但本发明并不限定于这些。

[0366] [化学式53]

[0367]



[0368] 色素多聚体也可不含具有式(1)~(5)所表示的结构的至少1种的构成单元,但在含有该构成单元的情况下,当将色素多聚体中的所有构成单元设为100质量%时,具有式(1)~(5)所表示的结构的至少1种的构成单元的含量优选为0.5~20质量%,进一步优选为1~10质量%,尤其优选为1~5质量%。

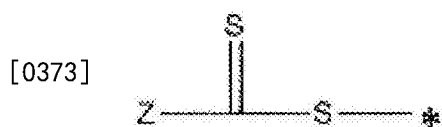
[0369] <<<<特定末端基>>>>

[0370] 本发明中所使用的色素多聚体优选具有由通式(I)表示的基团或由通式(II)表示的基团(以下,有时称为“特定末端基”)。通过设为这种构成,而可赋予耐溶剂性及耐光性。并且,例如,因通过活性自由基聚合来合成,因此可减小色素多聚体的分散度(Mw/Mn)。即,

通过为色素多聚体,并使高分子量成分的比例变少,而可进一步提高耐光性,通过使低分子量成分的比例变少,而可提高耐溶剂性。还可进一步提高耐热性、涂布性、显影性。

[0371] 通式(I)

[0372] [化学式54]



[0374] 通式(I)中,Z表示氢原子或1价的取代基。\*表示与主链末端的键合位置。

[0375] 通式(I)中,Z表示1价的取代基。Z优选氢原子、卤素原子、羧基、氰基、碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为6~30的1价的芳香族烃基、碳原子与杂原子的合计原子数为3~30的1价的杂环基、 $-OR^1$ 、 $-SR^1$ 、 $-OC(=O)R^1$ 、 $-N(R^1)(R^2)$ 、 $-C(=O)OR^1$ 、 $-C(=O)N(R^1)(R^2)$ 、 $-P(=O)(OR^1)_2$ 、 $-P(=O)(R^1)^2$ 或具有聚合物链的1价的基团,优选从 $-SR^1$ 、芳基、杂芳基、经烷基和/或芳基取代的氨基、烷氧基、及芳氧基中选择,更优选从 $-SR^1$ (优选为烷硫基、芳硫基)、芳基中选择,进一步优选为烷硫基或芳基,尤其优选为烷硫基。

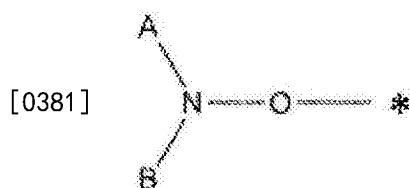
[0376] 作为Z的芳基优选苯基或萘基。作为Z的杂芳基优选含氮5元环或6元环化合物。作为Z的经烷基和/或芳基取代的氨基优选经碳原子数为1~5的烷基或苯基取代的氨基。作为Z的烷氧基优选碳原子数为2~5的烷氧基。作为Z的芳氧基优选苯氧基。

[0377]  $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为2~30的烯基、碳原子数为6~30的1价的芳香族烃基、或碳原子与杂原子的合计原子数为3~30的1价的杂环基,碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为6~30的1价的芳香族烃基、碳原子与杂原子的合计原子数为3~30的1价的杂环基、 $R^1$ 及 $R^2$ 均可被取代,也可不被取代。作为被取代时的取代基,可例示烷基、芳基等。

[0378]  $R^1$ 及 $R^2$ 优选分别独立地为碳原子数为1~20的烷基或碳原子数为6~30的1价的芳香族烃基,更优选碳原子数为1~15的烷基或苯基。

[0379] 通式(II)

[0380] [化学式55]



[0382] 通式(II)中,A及B分别独立地表示1价的取代基。A与B可相互连结而形成环。\*表示与主链末端的键合位置。

[0383] A及B所表示的1价的取代基优选分别独立地为碳原子数为1~30的烷基、碳原子数为6~30的芳基。碳原子数为1~30的烷基更优选为碳原子数为3~10。

[0384] 尤其,优选为A及B的一个为碳原子数为1~30的仲烷基或叔烷基,另一个为碳原子数为1~30的烷基或碳原子数为6~30的芳基,进一步优选为A及B的一个为碳原子数为1~30的叔烷基,A及B的另一个为碳原子数为1~30的烷基,尤其优选为A及B的一个为碳原子数为1~30的叔烷基,另一个为碳原子数为1~30的仲烷基或叔烷基(更优选为碳原子数为1~30的仲烷基)。

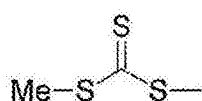
[0385] 作为碳原子数为1~30的烷基可具有的取代基,优选芳基,更优选苯基。作为芳基可具有的取代基,优选芳基。并且,这些基也可由其他取代基取代。A与B可相互键合而形成环。

[0386] 在本发明中,尤其优选为通式(I)中的Z为-SR<sup>1</sup>或芳基,通式(II)中的A及B分别为碳原子数为1~30的仲烷基或叔烷基(其中,A与B可相互键合而形成环)。

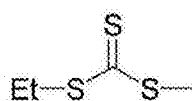
[0387] 示出末端基的具体例,但本发明并不限于此。

[0388] [化学式56]

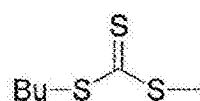
[0389]



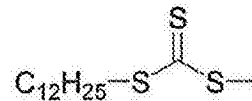
(I-1)



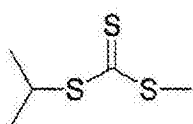
(I-2)



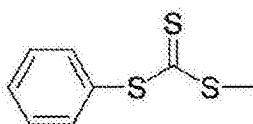
(I-3)



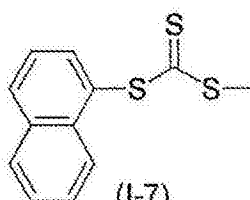
(I-4)



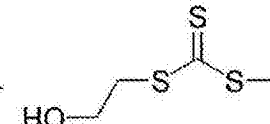
(I-5)



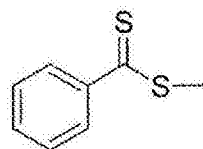
(I-6)



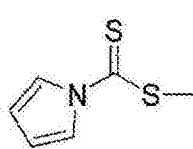
(I-7)



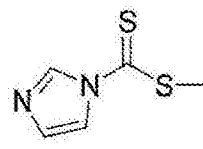
(I-8)



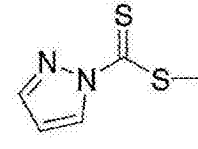
(I-9)



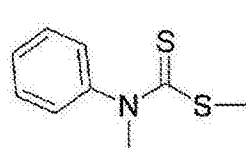
(I-10)



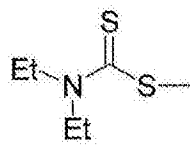
(I-11)



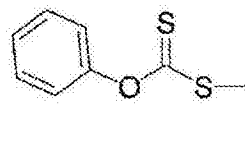
(I-12)



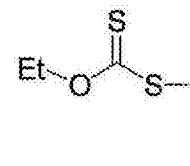
(I-13)



(I-14)



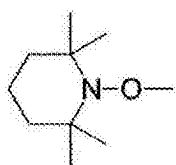
(I-15)



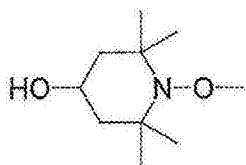
(I-16)

[0390] [化学式57]

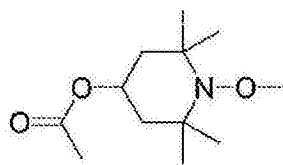
[0391]



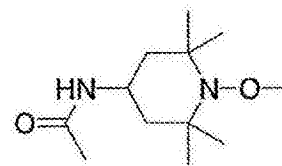
(II-1)



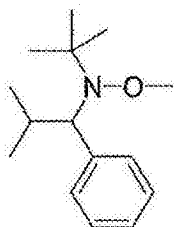
(II-2)



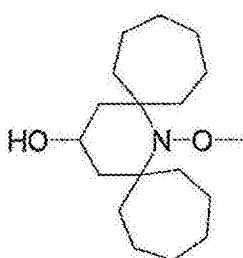
(II-3)



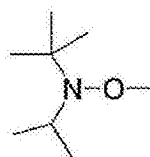
(II-4)



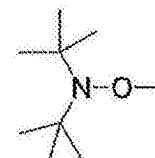
(II-5)



(II-6)



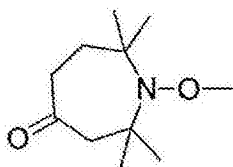
(II-7)



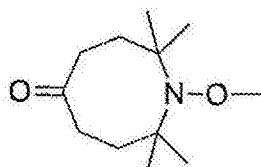
(II-8)

[0392] [化学式58]

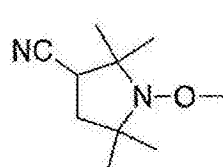
[0393]



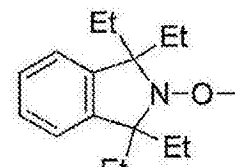
(II-9)



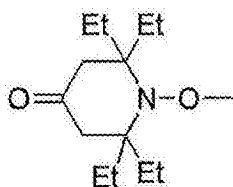
(II-10)



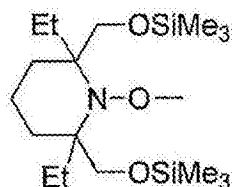
(II-11)



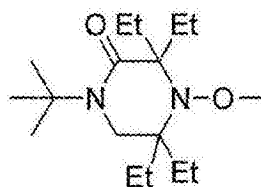
(II-12)



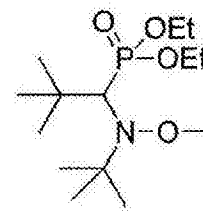
(II-13)



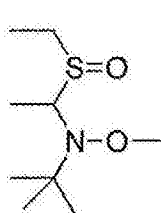
(II-14)



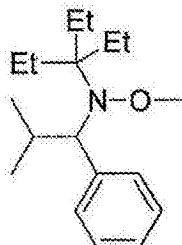
(II-15)



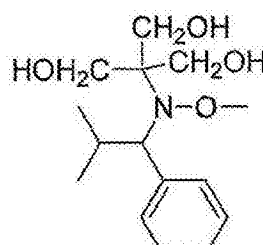
(II-16)



(II-17)



(II-18)

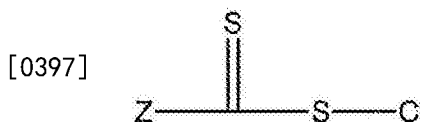


(II-19)

[0394] 作为将由通式(I)或(II)表示的末端基导入至聚合物主链的方法,优选如下的方法:在由通式(Ia)表示的化合物、由通式(IIa)表示的化合物、及由通式(IIb)表示的自由基的至少1种的存在下,使具有色素结构的聚合性化合物进行自由基聚合。

[0395] 通式(Ia)

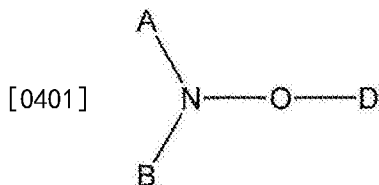
[0396] [化学式59]



[0398] 通式(Ia)中,Z的含义与通式(I)相同。C表示1价的有机基团。

[0399] 通式(IIa)

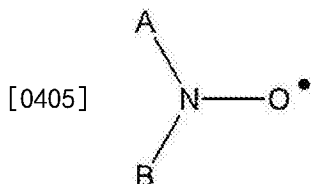
[0400] [化学式60]



[0402] 通式(IIa)中,Z的含义与通式(II)相同。D表示1价的有机基团。

[0403] 通式(IIb)

[0404] [化学式61]



[0406] 通式(IIb)中,A及B的含义与通式(II)相同。

[0407] 通过调配这种添加剂,进行自由基聚合时的末端的活性钝化成为平衡化状态,看上去处于自由基不会失活的状态。通过以这种活性自由基聚合进行聚合,而可获得分散度小的多聚体。

[0408] 色素多聚体的重均分子量(Mw)优选为2,000~50,000,进一步优选为3,000~30,000,尤其优选为6,000~20,000。

[0409] 并且,色素多聚体的重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比[(Mw)/(Mn)]优选为1.0~2.0,进一步优选为1.1~1.8,尤其优选为1.1~1.5。

[0410] 本发明所涉及的色素多聚体的玻璃转移温度(Tg)优选为50℃以上,更优选为100℃以上。并且,利用热重分析(TGA测定)所得的5%重量减少温度优选为120℃以上,更优选为150℃以上,进一步优选为200℃以上。通过处于该区域中,当将本发明的着色组合物应用于彩色滤光片等的制作时,可减少由加热工艺所引起的浓度变化。

[0411] 当本发明中所使用的色素多聚体含有具有色素结构的重复单元、及其他重复单元时,优选为含有色素的聚合性化合物与其他聚合性化合物的无规聚合物。通过设为无规聚合物,色素结构无规则地存在于色素多聚体中,本发明的效果得以更有效地发挥。

[0412] <<<抗衡阴离子>>>

[0413] 即使在由通式(1)表示的色素化合物为高分子型的情况下,在分子内和/或分子外也具有抗衡阴离子。对应于由通式(1)表示的色素化合物中所含有的阳离子的价数来含有抗衡阴离子。通常,相对于1个咕吨结构,阳离子为1价或2价,优选为1价。

[0414] 在本实施方式中,所谓在分子内具有抗衡阴离子,是指处于色素多聚体的同一重复单元内。即,是指在具有色素结构的重复单元内,阳离子与阴离子经共价键而键合的情

况。

[0415] 另一方面,所谓在分子外具有抗衡阴离子,是指上述以外,且是指阳离子与阴离子不经共价键而键合,而作为不同化合物存在的情况,或包含阳离子与阴离子作为色素多聚体的各自独立的重复单元的情况。

[0416] 在本发明中,优选至少在分子内具有阴离子。

[0417] 并且,本发明中的阴离子并无特别规定,但优选低亲核性阴离子。所谓低亲核性阴离子,表示具有比硫酸的pKa低的pKa的有机酸解离而成的阴离子结构。

[0418] 抗衡阴离子处于同一重复单元内的情况

[0419] 作为抗衡阴离子处于同一重复单元内时的阴离子部,与上述低分子型中的阴离子的第一实施方式相同,优选范围也相同。作为抗衡阴离子的键合位置,优选通式(1)中的R<sup>7</sup>和/或R<sup>8</sup>,更优选R<sup>7</sup>。

[0420] 抗衡阴离子为不同分子的情况

[0421] 作为抗衡阴离子为不同分子时的抗衡阴离子,与上述低分子型中的阴离子的第二实施方式相同,优选范围也相同。

[0422] 阳离子与阴离子包含于色素多聚体的不同的重复单元中的情况

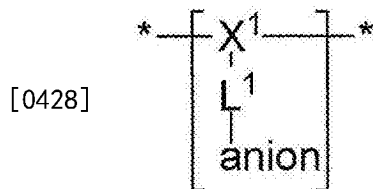
[0423] 作为本发明中的第三实施方式,是指阳离子与阴离子包含于色素多聚体的各自独立的重复单元中的情况。

[0424] 在本实施方式的情况下,可在色素多聚体的侧链上具有阴离子,也可在主链上具有阴离子,也可在主链及侧链这两个上具有抗衡阴离子。优选为侧链。

[0425] 作为包含阴离子的重复单元的优选例,可例示由通式(C)表示的重复单元及由通式(D)表示的重复单元。

[0426] 通式(C)

[0427] [化学式62]



[0429] (通式(C)中,X<sup>1</sup>表示重复单元的主链。L<sup>1</sup>表示单键或2价的连接基团。anion表示上述抗衡阴离子。)

[0430] 通式(C)中,X<sup>1</sup>表示重复单元的主链,通常表示通过聚合反应所形成的连接基团,例如优选(甲基)丙烯酸类、苯乙烯类、乙烯基类等,更优选(甲基)丙烯酸类。另外,2个由\*所表示的部位成为重复单元。

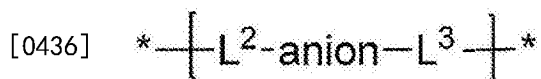
[0431] 当L<sup>1</sup>表示2价的连接基团时,优选碳原子数为1~30的亚烷基(亚甲基、亚乙基、三亚甲基、亚丙基、亚丁基等)、碳原子数为6~30的亚芳基(亚苯基、萘基等)、杂环连接基团、-CH=CH-、-O-、-S-、-C(=O)-、-CO-、-NR-、-CONR-、-OC-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-及将这些的2个以上组合而成的连接基团。其中,R分别独立地表示氢原子、烷基、芳基、或杂环基。

[0432] 尤其,L<sup>1</sup>优选单键,或将碳原子数为1~10的亚烷基(优选为-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-(n为5~10的整数))、碳原子数为6~12的亚芳基(优选为亚苯基、萘基)、-NH-、-CO<sub>2</sub>-、-O-及-SO<sub>2</sub>-的2个以上组合而成的2价的连接基团。

[0433] 作为X<sup>1</sup>的具体例,可例示上述通式(A)中的X<sup>1</sup>的例子作为优选例。

[0434] 通式(D)

[0435] [化学式63]



[0437] (通式(D)中,L<sup>2</sup>及L<sup>3</sup>分别独立地表示单键或2价的连接基团。anion表示上述抗衡阴离子。)

[0438] 通式(D)中,当L<sup>2</sup>及L<sup>3</sup>表示2价的连接基团时,优选碳原子数为1~30的亚烷基、碳原子数为6~30的亚芳基、杂环连接基团、-CH=CH-、-O-、-S-、-C(=O)-、-CO<sub>2</sub>-、-NR-、-CONR-、-O<sub>2</sub>C-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-及将这些的2个以上组合而成的连接基团。其中,R分别独立地表示氢原子、烷基、芳基、或杂环基。

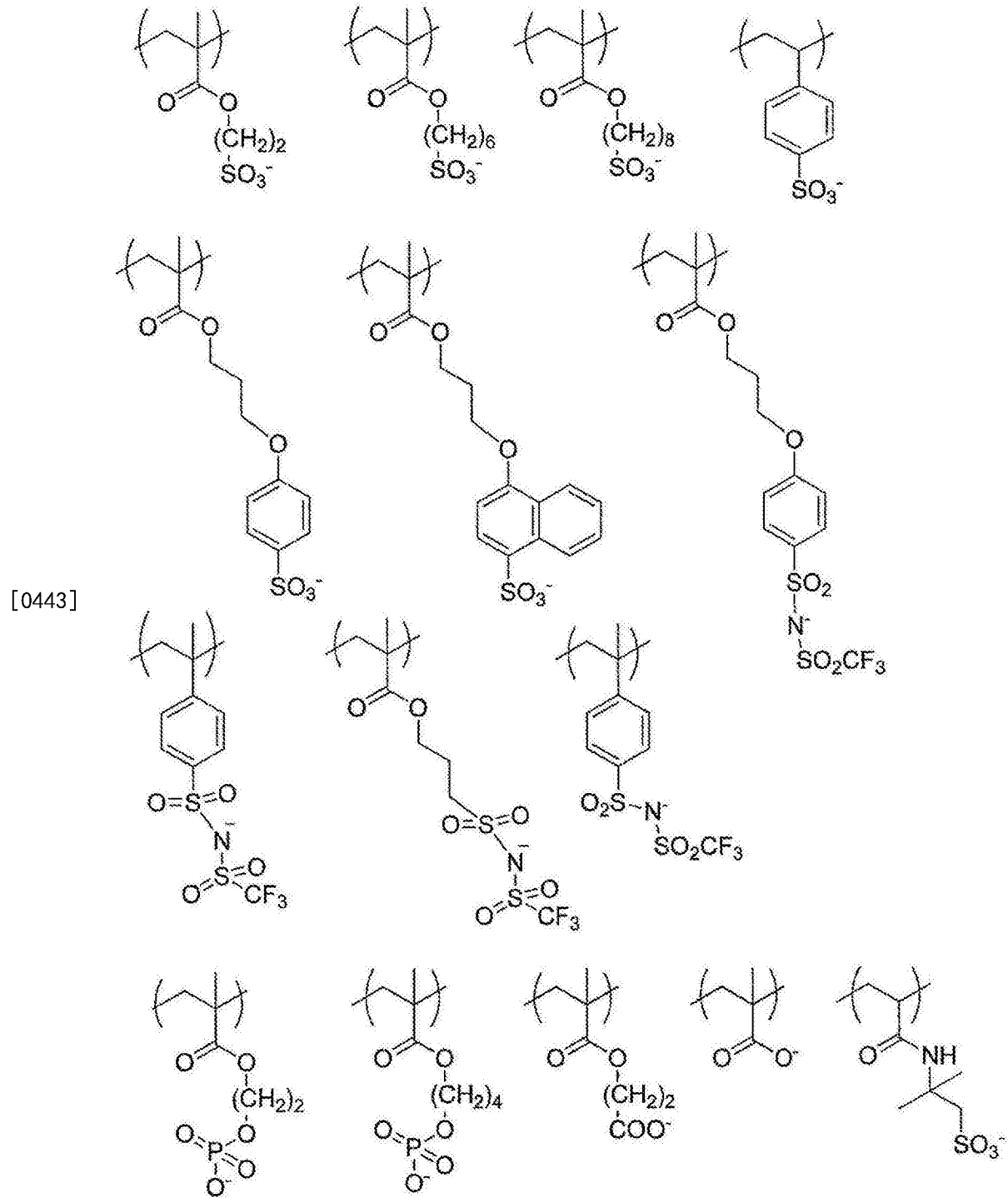
[0439] L<sup>2</sup>优选碳原子数为6~12的亚芳基(尤其是亚苯基)。碳原子数为6~30的亚芳基优选经氟原子取代。

[0440] L<sup>3</sup>优选包含碳原子数为6~12的亚芳基(尤其是亚苯基)与-O-的组合的基团,且优选至少1种碳原子数为6~12的亚芳基经氟原子取代。

[0441] 以下示出本实施方式中的包含阴离子的重复单元的具体例,但本发明并不限于这些。

[0442] [化学式64]



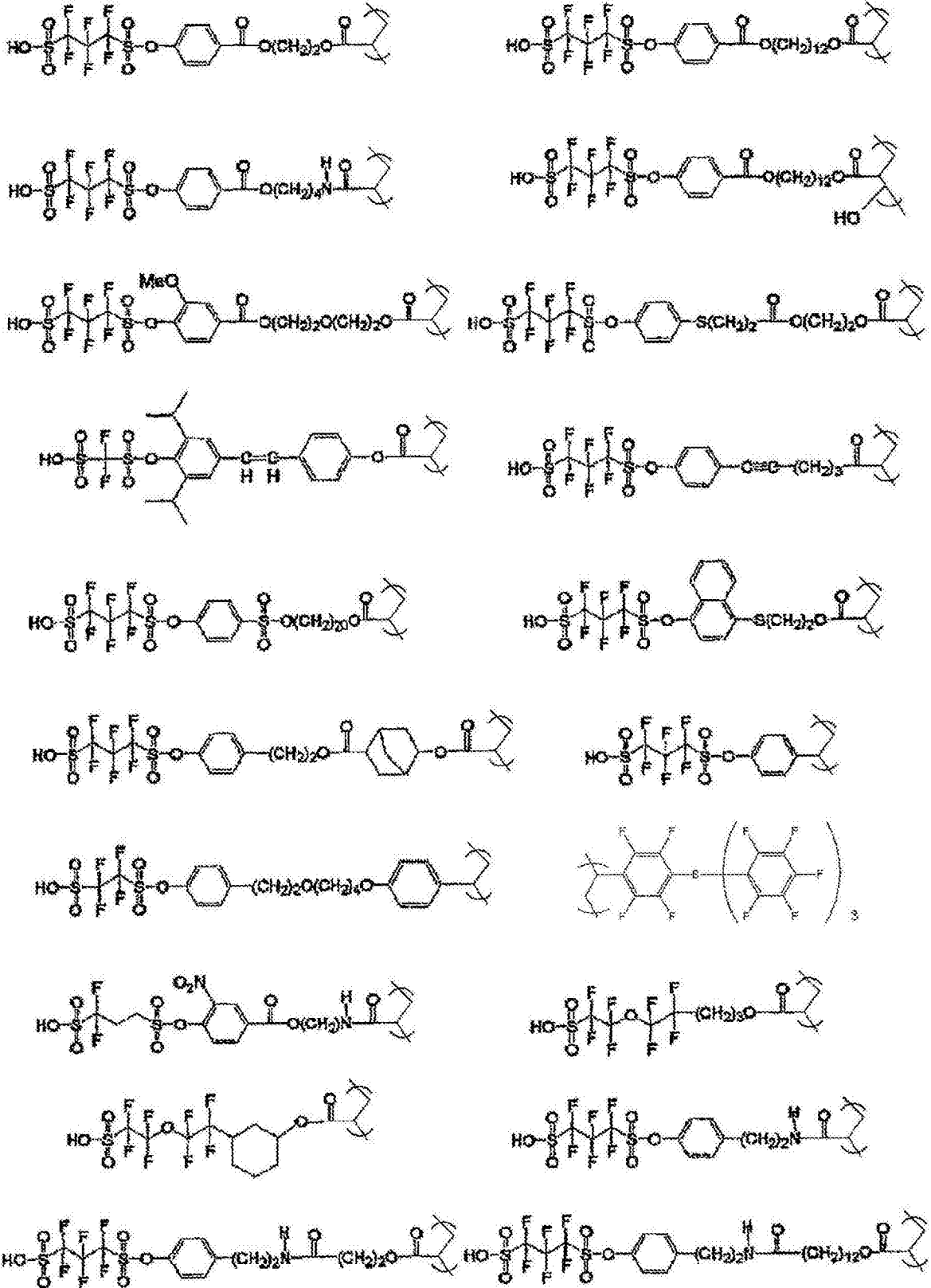


[0443]

[0444] 以下的具体例表示阴离子结构未解离的状态,当然阴离子结构经解离的状态也为本发明的范围内。

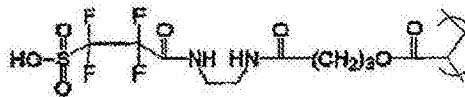
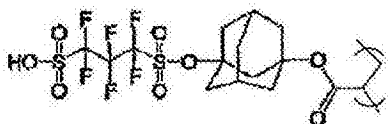
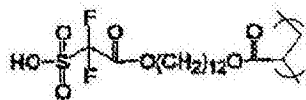
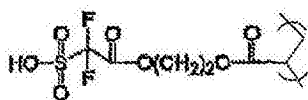
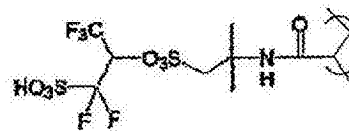
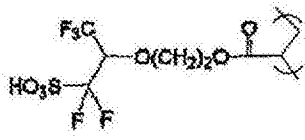
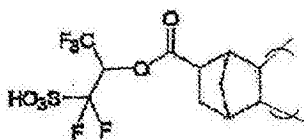
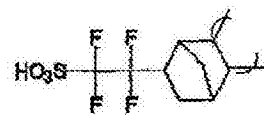
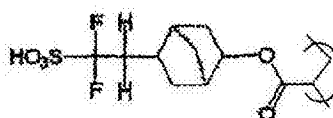
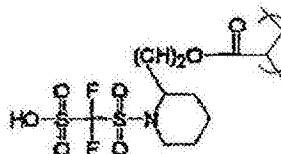
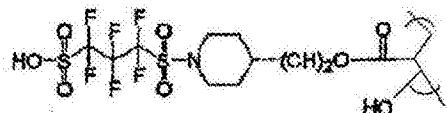
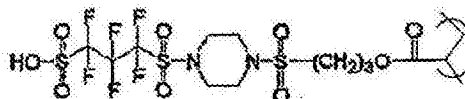
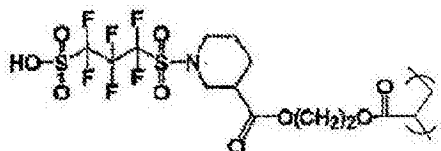
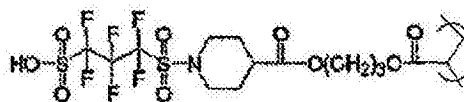
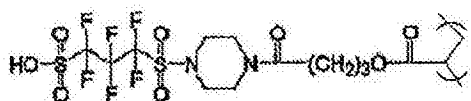
[0445] [化学式65]

[0446]



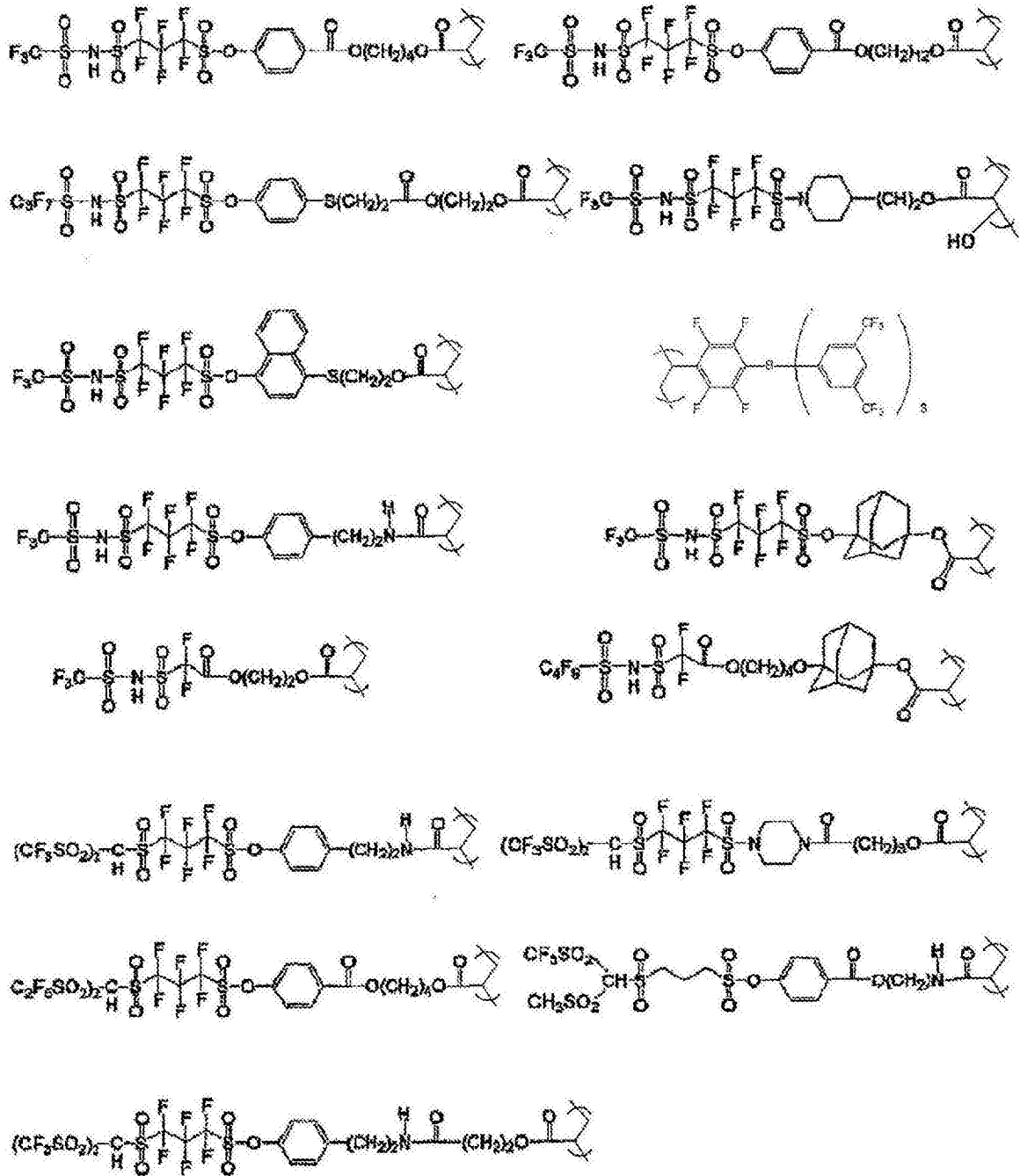
[0447] [化学式66]

[0448]

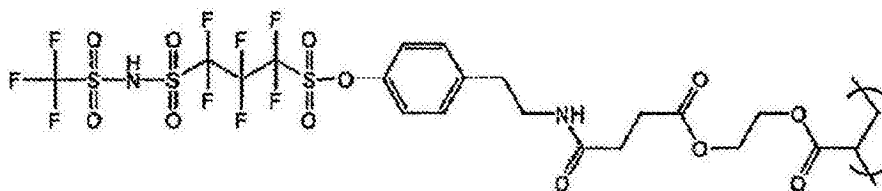


[0449] [化学式67]

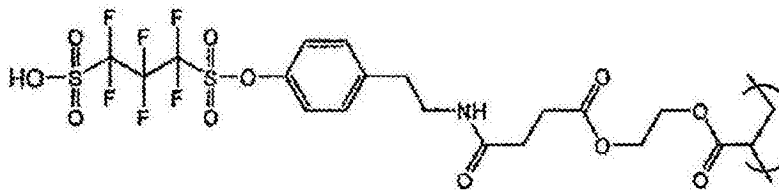
[0450]



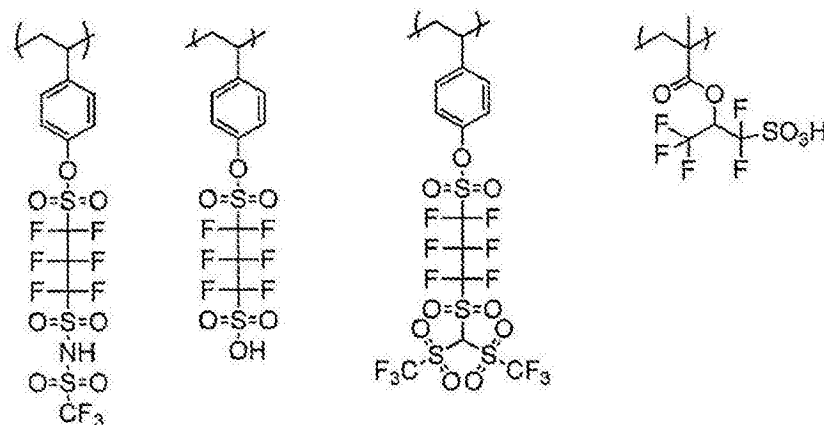
[0451] [化学式68]



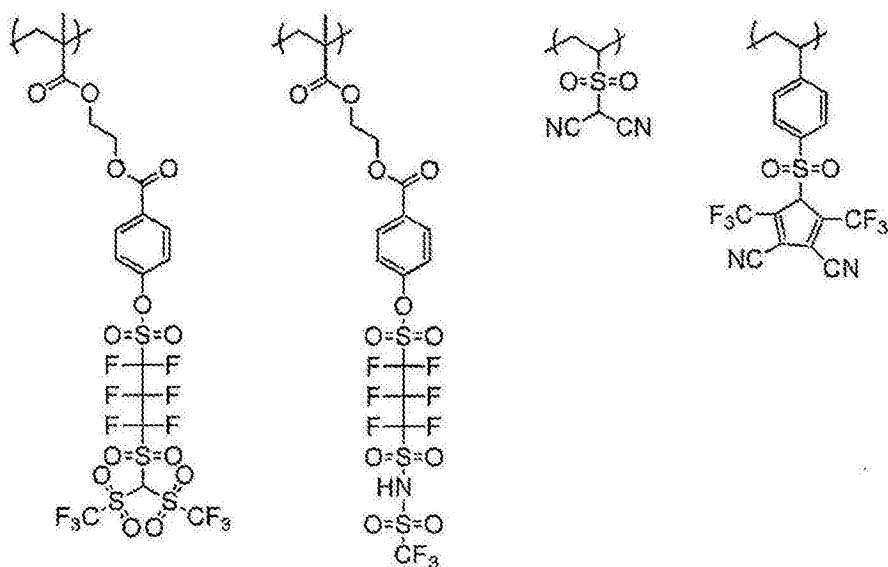
[0452]



[0453] [化学式69]

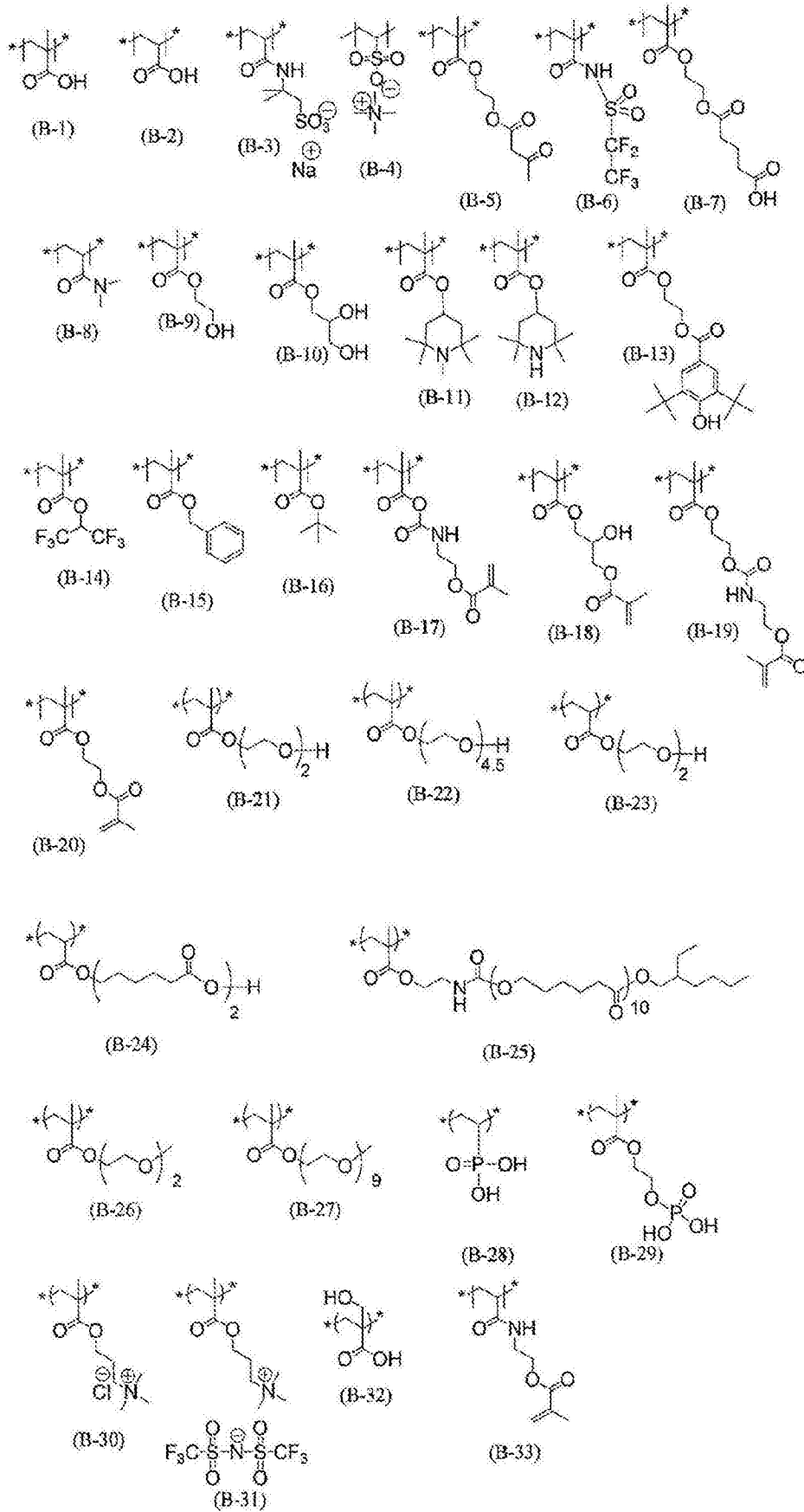


[0454]



[0455] 以下,示出可更优选地用于本发明的色素多聚体的其他重复单元的例子。本发明当然并不限于这些重复单元。

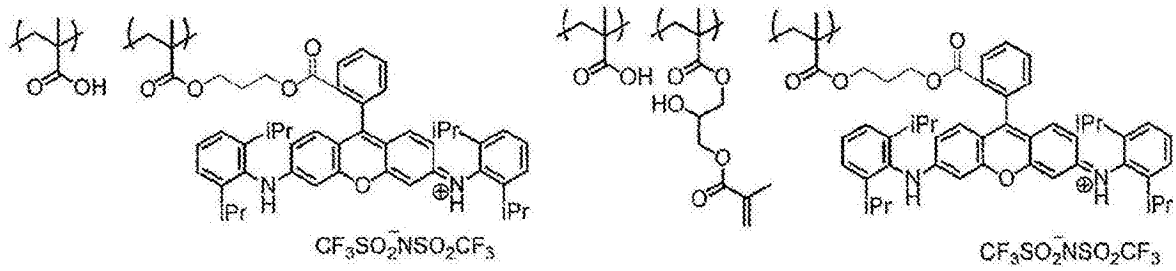
[0456] [化学式70]



[0458] 接着,示出本发明中所使用的高分子型的色素化合物的例子。

[0459] [化学式71]

[0460]



[0461] 在以下所示的用于本发明的高分子型的色素化合物的例子中,重复单元1是指源自上述例示化合物M-17~M-37的任一个的重复单元。并且,重复单元2~4是指上述其他重复单元(B-1)~(B-33)的任一个。

[0462] [表1]

色素化合物 (色素多聚 体)	重复单元1	重复单元2	重复单元3	重复单元4
P-1	M-17	B-1		
P-2	M-18	B-1	B-18	
P-3	M-19	B-2	B-19	
P-4	M-20	B-1	B-18	
P-5	M-19	B-1	B-20	
P-6	M-23	B-1		
P-7	M-23	B-1	B-20	
P-8	M-22	B-2	B-18	
P-9	M-30	B-1		
P-10	M-26	B-7	B-19	
P-11	M-23	B-1	B-20	B-21
P-12	M-27	B-1	B-18	B-23
P-13	M-24	B-1	B-30	B-27
P-14	M-30	B-7	B-19	B-32
P-15	M-32	B-1	B-17	B-9
P-16	M-43	B-1	B-18	B-21
P-17	M-45	B-1	B-18	B-21
P-18	M-46	B-1	B-18	B-21
P-19	M-30	B-1	B-20	B-21
P-20	M-42	B-7	B-19	B-22
P-21	M-44	B-1	B-20	B-10
P-22	M-47	B-2	B-20	
P-23	M-48	B-1	B-17	
P-24	M-49	B-1	B-18	B-9
P-25	M-50	B-1	B-25	
P-26	M-30	B-32	B-18	B-10
P-27	M-22	B-7	B-26	
P-28	M-45	B-1	B-5	
P-29	M-46	B-1	B-18	
P-30	M-23	B-6	B-27	
P-31	M-43	B-1	B-20	B-15

[0463]

[0464] 本发明的着色组合物中的高分子型的由通式(1)表示的色素化合物的含量优选为着色组合物的总固体成分的10~70质量%，更优选为15~45质量%。



[0465] 并且,当本发明的着色组合物除高分子型的由通式(1)表示的色素化合物以外,含有其他着色剂(例如颜料)时,考虑与着色剂的含有比率后进行设定。

[0466] 作为相对于着色剂的由通式(1)表示的色素化合物的质量比(色素多聚体/颜料),优选0.3~1,更优选0.35~0.8,进一步优选0.45~0.75。

[0467] 本发明的着色组合物可用于形成彩色滤光片的着色层。本发明中所使用的着色组合物优选为除由通式(1)表示的色素化合物以外,还含有固化性化合物及溶剂。作为固化性化合物,可例示聚合性化合物或碱可溶性树脂(包含含有聚合性基团的碱可溶性树脂),且根据用途或制造方法而适宜选择。并且,本发明的着色组合物优选含有光聚合引发剂。并且,也可含有由通式(1)所表示的色素化合物以外的着色剂(优选为颜料)。

[0468] 例如,当通过光阻剂来形成着色层时,本发明的着色组合物优选含有由通式(1)表示的色素化合物、固化性化合物、溶剂及光聚合引发剂的组合物。并且,也可含有表面活性剂、由通式(1)表示的色素化合物以外的着色剂(优选为颜料)。

[0469] 并且,当通过干式蚀刻来形成着色层时,优选含有由通式(1)表示的色素化合物、固化性化合物、溶剂及光聚合引发剂的组合物。并且,也可含有表面活性剂、由通式(1)表示的色素化合物以外的着色剂(优选为颜料)。

[0470] 以下,对这些进行详细说明。

[0471] <固化性化合物>

[0472] 本发明的着色组合物含有固化性化合物。固化性化合物优选至少含有聚合性化合物。

[0473] 固化性化合物可使用可通过自由基、酸、热而进行交联的公知的化合物,例如可列举含有乙烯性不饱和键、环状醚(环氧基、氧杂环丁烷)、羟甲基、烷氧基甲基、封闭型异氰酸酯等的化合物。从灵敏度的观点考虑,固化性化合物可从具有至少1个,优选为2个以上的末端乙烯性不饱和键的聚合性化合物中适宜选择。其中,优选四官能以上的多官能聚合性化合物,进一步优选五官能以上的多官能聚合性化合物。

[0474] 这种化合物组在本发明的产业领域中广为人知,本发明中可无特别限定地使用这些。这些例如可为单体,预聚物,即二聚体、三聚体及低聚物,或这些的混合物以及这些的多聚体等化学形态的任一种。本发明中的固化性化合物可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0475] 更具体而言,作为单体及其预聚物的例子,可列举不饱和羧酸(例如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、异巴豆酸、顺丁烯二酸等)或其酯类、酰胺类、以及这些的多聚体,优选为不饱和羧酸与脂肪族多元醇化合物的酯、及不饱和羧酸与脂肪族多元胺化合物的酰胺类、以及这些的多聚体。并且,也可适宜地使用具有羟基或氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类、与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物,或者与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应物等。并且,具有异氰酸酯基或环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇(thiol)类的加成反应物,并且,具有卤基或甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应物也适宜。并且,作为其他例,也可使用替换成不饱和磷酸、苯乙烯等乙烯基苯衍生物、乙烯基醚、烯丙醚等的化合物组来代替上述不饱和羧酸。

[0476] 作为这些的具体的化合物,在本发明中,也可适宜地使用日本特开2009-288705号

公报的段落号[0095]~[0108]中所记载的化合物。

[0477] 并且,作为聚合性化合物,也优选具有至少1个可进行加成聚合的亚乙基、且在常压下具有100℃以上的沸点的含有乙烯性不饱和基团的化合物。作为其例子,可列举:聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等单官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、在甘油或三羟甲基乙烷等多官能醇中加成环氧乙烷或环氧丙烷后进行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物,如日本特公昭48-41708号公报、日本特公昭50-6034号公报、日本特开昭51-37193号公报中所记载的(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯类,日本特开昭48-64183号公报、日本特公昭49-43191号公报、日本特公昭52-30490号公报中所记载的聚酯丙烯酸酯类,作为环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物的环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、以及这些的混合物。

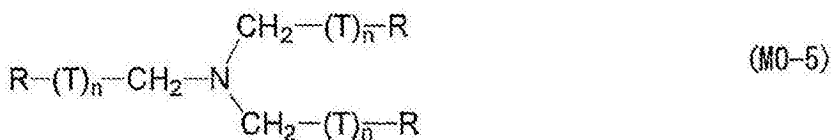
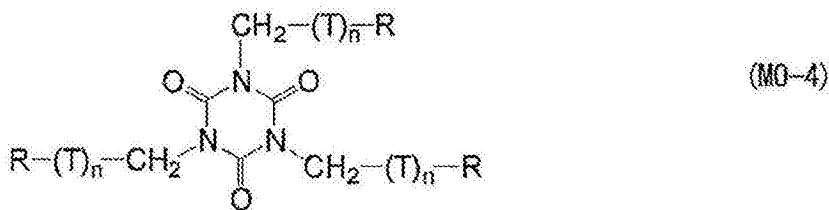
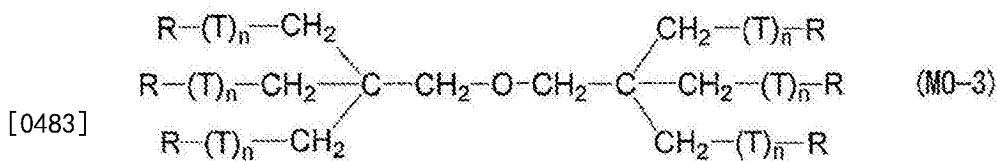
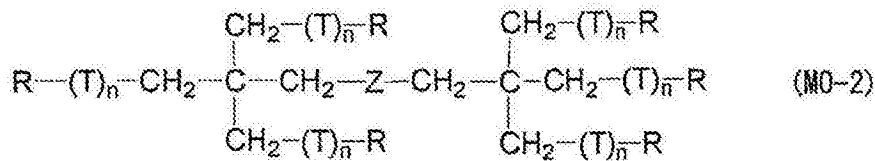
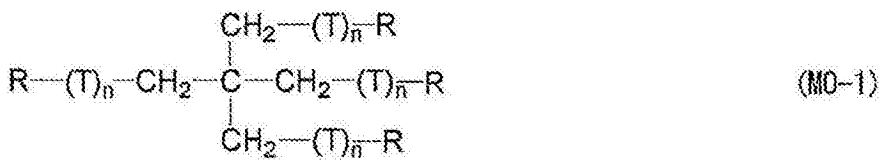
[0478] 也可列举使多官能羧酸与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环状醚基与乙烯性不饱和基团的化合物进行反应而获得的多官能(甲基)丙烯酸酯等。

[0479] 并且,作为其他优选的聚合性化合物,也可使用日本特开2010-160418号公报、日本特开2010-129825号公报、日本专利第4364216号说明书等中所记载的具有苎环、且具有二官能以上的乙烯性不饱和基团的化合物,卡多树脂(cardo resin)。

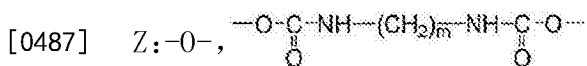
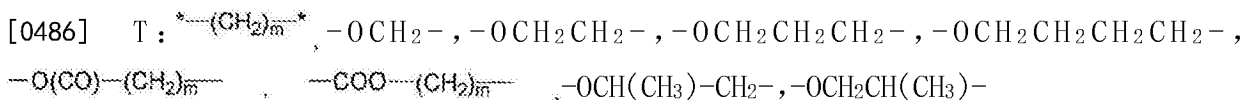
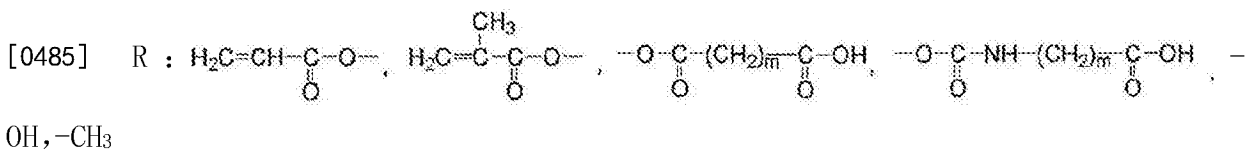
[0480] 并且,作为在常压下具有100℃以上的沸点、且具有至少1个可进行加成聚合的乙烯性不饱和基团的化合物,日本特开2008-292970号公报的段落号[0254]~[0257]中所记载的化合物也适宜。

[0481] 除上述以外,也可适宜地使用由下述通式(MO-1)~(MO-5)表示的自由基聚合性单体。另外,式中,当T为氧基亚烷基时,碳原子侧的末端与R键合。

[0482] [化学式72]



[0484] [化学式73]



[0488] 在通式中, n为0~14, m为1~8。一分子内存在多个的R、T各自可相同, 也可不同。

[0489] 在由通式(MO-1)~(MO-5)表示的各聚合性化合物中, 存在多个R的至少1个表示由 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、或 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 所表示的基团。

[0490] 在本发明中, 作为由通式(MO-1)~(MO-5)表示的聚合性化合物的具体例, 也可适

宜地使用日本特开2007-269779号公报的段落号0248~段落号0251中所记载的化合物。

[0491] 并且,在日本特开平10-62986号公报中作为通式(1)及(2)且与其具体例一同记载的如下化合物也可用作聚合性化合物,该化合物是在多官能醇中加成环氧乙烷或环氧丙烷后进行(甲基)丙烯酸酯化而成的化合物。

[0492] 其中,作为聚合性化合物,优选为二季戊四醇三丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-330;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、二季戊四醇四丙烯酸酯(市售品为KAYARADD-320;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、亚乙氧基改性二季戊四醇六丙烯酸酯(市售品为A-DPH-12E;SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制造)、以及这些的(甲基)丙烯酰基介于乙二醇、丙二醇残基之间的结构。也可使用这些的低聚物型。

[0493] 作为聚合性化合物,也可作为多官能单体,且具有羧基、磺酸基、磷酸基等酸基。若乙烯性化合物如上述为混合物的情况具有未反应的羧基的化合物,则可直接利用该乙烯性化合物,在必要时,也可使上述乙烯性化合物的羟基与非芳香族羧酸酐进行反应来导入酸基。此时,作为所使用的非芳香族羧酸酐的具体例,可列举四氢邻苯二甲酸酐、烷基化四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、烷基化六氢邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐。

[0494] 在本发明中,具有酸基的单体为脂肪族聚羟基化合物与不饱和羧酸的酯,优选为使脂肪族聚羟基化合物的未反应的羟基与非芳香族羧酸酐进行反应而具有酸基的多官能单体,尤其优选为在该酯中,脂肪族聚羟基化合物为季戊四醇和/或二季戊四醇的化合物。作为市售品,例如可列举作为TOAGOSEI CO.,LTD.制造的多元酸改性丙烯酸低聚物的M-510、M-520等。

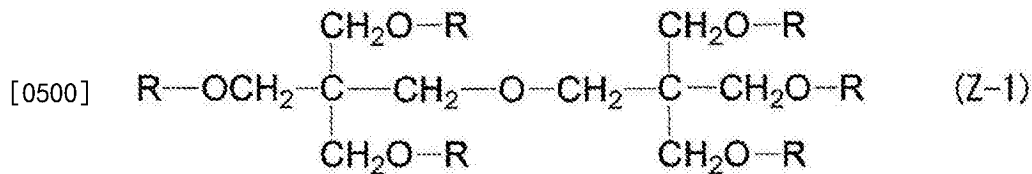
[0495] 这些单体可单独使用1种,但因在制造方面难以使用单一的化合物,因此也可将2种以上混合使用。并且,根据需要,也可并用不具有酸基的多官能单体与具有酸基的多官能单体作为单体。

[0496] 具有酸基的多官能单体的优选的酸值为0.1mgKOH/g~40mgKOH/g,尤其优选为5mgKOH/g~30mgKOH/g。若多官能单体的酸值过低,则显影溶解特性下降,若过高,则制造或处理变得困难且光聚合性能下降,像素的表面平滑性等固化性欠佳。因此,当并用2种以上酸基不同的多官能单体时、或者当并用不具有酸基的多官能单体时,优选调整为以使作为所有多官能单体的酸基处于上述范围内。

[0497] 并且,作为聚合性化合物,含有具有己内酯结构的多官能性单量体也为优选的方式。

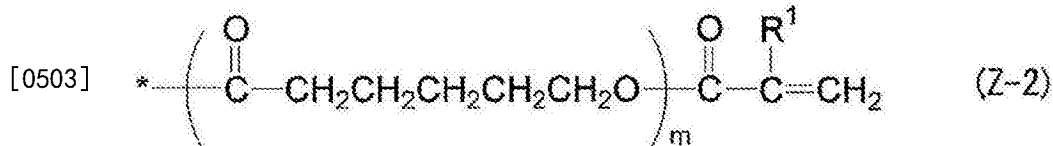
[0498] 作为具有己内酯结构的多官能性单量体,只要其分子内具有己内酯结构,则并无特别限定,例如可举出通过将三羟甲基乙烷、二-三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二-三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三季戊四醇、甘油(glycerin)、二甘油(diglycerol)、三羟甲基三聚氰胺等多元醇与(甲基)丙烯酸及 $\epsilon$ -己内酯加以酯化而获得的 $\epsilon$ -己内酯改性多官能(甲基)丙烯酸酯。其中,优选由下述通式(Z-1)表示的具有己内酯结构的多官能性单量体。

[0499] [化学式74]



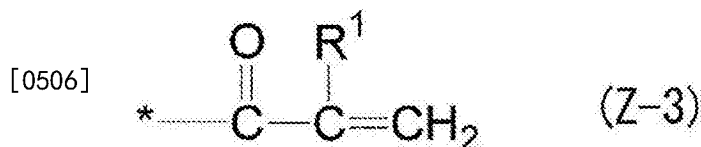
[0501] 通式(Z-1)中,6个R均为由下述通式(Z-2)表示的基团、或者6个R中的1~5个为由下述通式(Z-2)表示的基团,其余为由下述通式(Z-3)表示的基团。

[0502] [化学式75]



[0504] 式(Z-2)中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基, $m$ 表示1或2的数,\*表示连接键。

[0505] [化学式76]



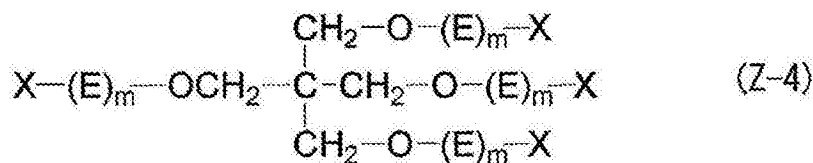
[0507] 通式(Z-3)中, $\text{R}^1$ 表示氢原子或甲基,\*表示连接键。

[0508] 这种具有己内酯结构的多官能性单量体例如作为KAYARAD DPCA系列而由Nippon Kayaku Co.,Ltd.市售,可列举:DPCA-20(上述式(1)~(3)中, $m=1$ 、式(2)所表示的基团的数量=2、 $\text{R}^1$ 均为氢原子的化合物)、DPCA-30(上述式(1)~(3)中, $m=1$ 、式(2)所表示的基团的数量=3、 $\text{R}^1$ 均为氢原子的化合物)、DPCA-60(上述式(1)~(3)中, $m=1$ 、式(2)所表示的基团的数量=6、 $\text{R}^1$ 均为氢原子的化合物)、DPCA-120(上述式(1)~(3)中, $m=2$ 、式(2)所表示的基团的数量=6、 $\text{R}^1$ 均为氢原子的化合物)等。

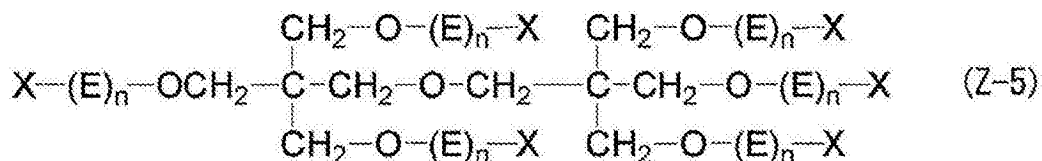
[0509] 在本发明中,具有己内酯结构的多官能性单量体可单独使用、或者将2种以上混合使用。

[0510] 并且,也优选本发明中的特定单体为选自由下述通式(Z-4)或通式(Z-5)表示的化合物的组中的至少1种。

[0511] [化学式77]



[0512]



[0513] 通式(Z-4)及通式(Z-5)中,E分别独立地表示 $-\text{((CH}_2\text{)}_y\text{CH}_2\text{O)}-$ 、或 $-\text{((CH}_2\text{)}_y\text{CH(CH}_3\text{)O)}-$ 、 $y$ 分别独立地表示0~10的整数,X分别独立地表示丙烯酰基、甲基丙烯酰基、氢原子、或

羧基。

[0514] 通式(Z-4)中,丙烯酰基及甲基丙烯酰基的合计为3个或4个,m分别独立地表示0~10的整数,各m的合计为0~40的整数。其中,当各m的合计为0时,X中的任一个为羧基。

[0515] 通式(Z-5)中,丙烯酰基及甲基丙烯酰基的合计为5个或6个,n分别独立地表示0~10的整数,各n的合计为0~60的整数。其中,当各n的合计为0时,X中的任一个为羧基。

[0516] 通式(Z-4)中,m优选0~6的整数,更优选0~4的整数。并且,各m的合计优选2~40的整数,更优选2~16的整数,尤其优选4~8的整数。

[0517] 通式(Z-5)中,n优选0~6的整数,更优选0~4的整数。

[0518] 并且,各n的合计优选3~60的整数,更优选3~24的整数,尤其优选6~12的整数。

[0519] 并且,通式(Z-4)或通式(Z-5)中的 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、或 $(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 优选氧原子侧的末端与X键合的形态。

[0520] 由通式(Z-4)或通式(Z-5)表示的化合物可单独使用1种,也可并用2种以上。尤其,优选为在通式(Z-5)中,6个X均为丙烯酰基的形态。

[0521] 并且,作为由通式(Z-4)或通式(Z-5)表示的化合物在聚合性化合物中的总含量,优选20质量%以上,更优选50质量%以上。

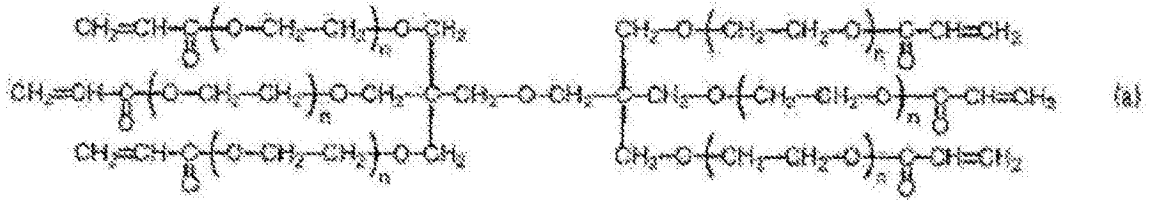
[0522] 由通式(Z-4)或通式(Z-5)表示的化合物可由作为以往公知的工序的如下工序来合成:通过使季戊四醇或二季戊四醇与环氧乙烷或环氧丙烷进行开环加成反应来使开环骨架键合的工序、以及使开环骨架的末端羟基与例如(甲基)丙烯酰氯进行反应来导入(甲基)丙烯酰基的工序。各工序是广为人知的工序,本领域从业人员可容易地合成由通式(Z-4)或(Z-5)表示的化合物。

[0523] 由通式(Z-4)或通式(Z-5)表示的化合物之中,更优选季戊四醇衍生物和/或二季戊四醇衍生物。

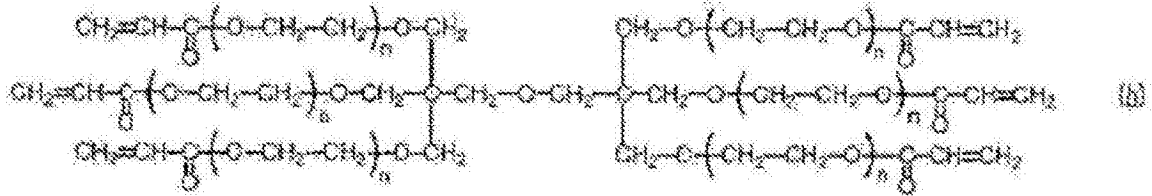
[0524] 具体而言,可列举由下述式(a)~(f)表示的化合物(以下,也称为“例示化合物(a)~(f)”),其中,优选例示化合物(a)、(b)、(e)、(f)。

[0525] [化学式78]

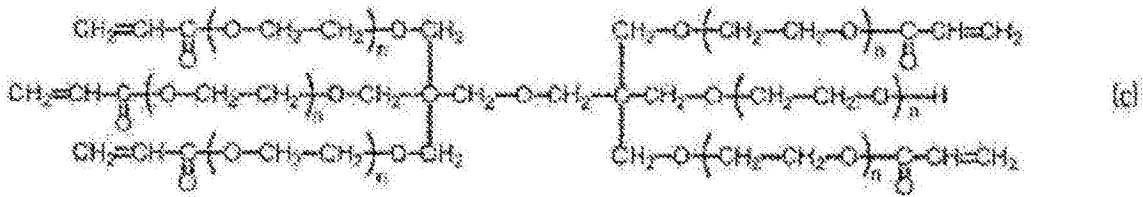
[0526]



(各n的合计为6)



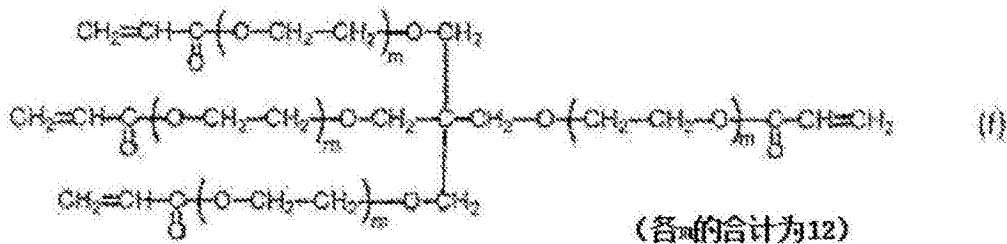
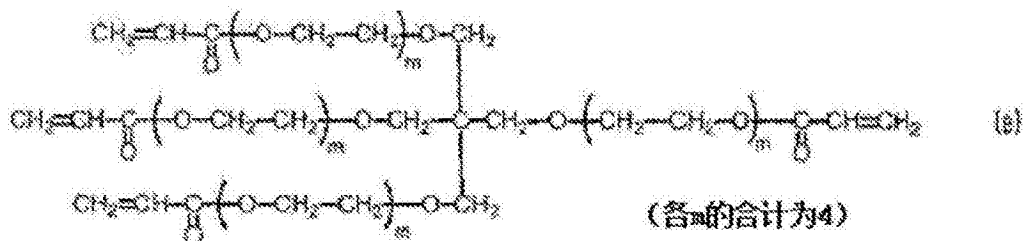
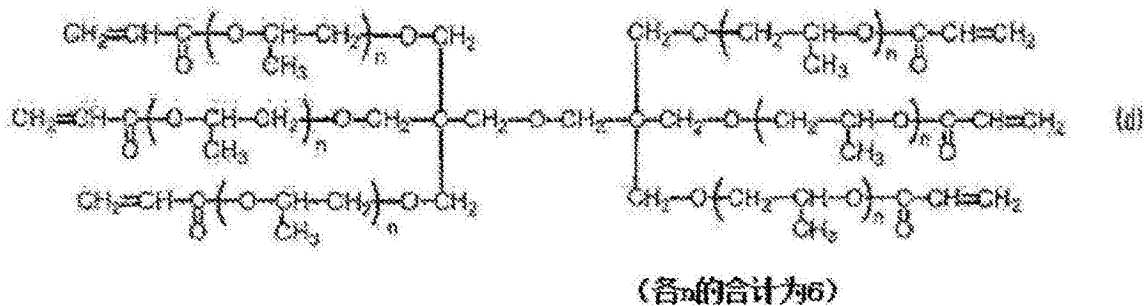
(各n的合计为12)



(各n的合计为12)

[0527] [化学式79]

[0528]



[0529] 作为由通式(Z-4)、(Z-5)表示的聚合性化合物的市售品,例如可列举:Sartomer公司制造的作为具有4个亚乙氧基链的四官能丙烯酸酯的SR-494、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造的作为具有6个亚戊氧基链的六官能丙烯酸酯的DPCA-60、作为具有3个异亚丁氧基链的三官能丙烯酸酯的TPA-330等。

[0530] 并且,作为聚合性化合物,如日本特公昭48-41708号公报、日本特开昭51-37193号公报、日本特公平2-32293号公报、日本特公平2-16765号公报中所记载的丙烯酸氨基甲酸酯类,或日本特公昭58-49860号公报、日本特公昭56-17654号公报、日本特公昭62-39417号公报、日本特公昭62-39418号公报中记载的具有环氧乙烷类骨架的氨基甲酸酯化合物类也适宜。并且,通过使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平1-105238号公报中所记载的分子内具有氨基结构或硫化物结构的加成聚合性化合物类作为聚合性化合物,可获得感光速度非常优异的固化性组合物。

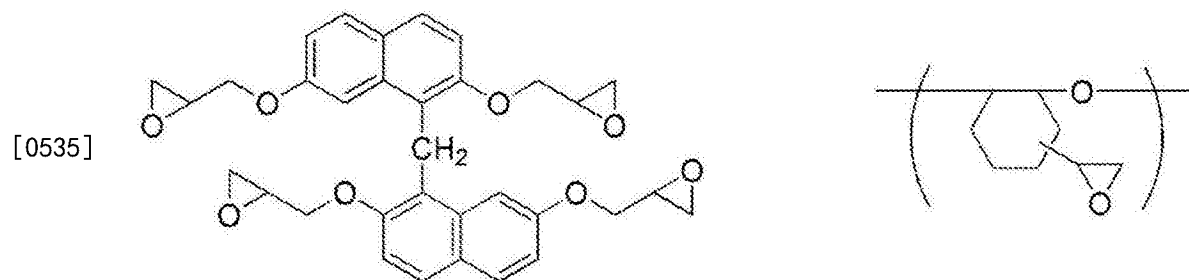
[0531] 作为聚合性化合物的市售品,可列举:氨基甲酸酯低聚物UAS-10、UAB-140(Sanyo Kokusaku Pulp Co.,Ltd.制造),UA-7200(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制造),DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造),UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(KYOEISHA CHEMICAL CO.,LTD.制造)等。



[0532] 作为具有环状醚(环氧基、氧杂环丁烷)的固化性化合物,例如作为具有环氧基的化合物,可列举作为双酚A型环氧树脂的JER-827、JER-828、JER-834、JER-1001、JER-1002、JER-1003、JER-1055、JER-1007、JER-1009、JER-1010(以上,Japan Epoxy Resins公司制造),EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055(以上,DIC Corporation.制造)等,作为双酚F型环氧树脂的JER-806、JER-807、JER-4004、JER-4005、JER-4007、JER-4010(以上,Japan Epoxy Resins公司制造),EPICLON830、EPICLON835(以上,DIC Corporation.制造),LCE-21、RE-602S(以上,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等,作为苯酚酚醛清漆型环氧树脂的JER-152、JER-154、JER-157S70、JER-157S65(以上,Japan Epoxy Resins公司制造),EPICLON N-740、EPICLON N-740、EPICLON N-770、EPICLON N-775(以上,DIC Corporation.制造)等,作为甲酚酚醛清漆型环氧树脂的EPICLON N-660、EPICLON N-665、EPICLON N-670、EPICLON N-673、EPICLON N-680、EPICLON N-690、EPICLON N-695(以上,DIC Corporation.制造),EOCN-1020(以上,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造),作为脂肪族环氧树脂的ADEKA RESINEP-4080S、ADEKA RESIN EP-4085S、ADEKA RESIN EP-4088S(以上,ADEKA CORPORATION.制造),Celloxide2021P、Celloxide2081、Celloxide2083、Celloxide2085、EHPE-3150(2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧基-4-(2-环氧乙烷基)环己烷加成物)、EPOLEADPB 3600、EPOLEAD PB 4700(以上,Daicel Corporation.制造),DenacolEX-211L、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L(以上,Nagase Chemtex Corporation.制造),ADEKA RESIN EP-4000S、ADEKA RESIN EP-4003S、ADEKA RESIN EP-4010S、ADEKA RESIN EP-4011S(以上,ADEKA CORPORATION.制造),NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502(以上,ADEKA CORPORATION.制造),JER-1031S(Japan Epoxy Resins公司制造)等。这种化合物适合于通过干式蚀刻法来形成图案的情况。

[0533] 并且,作为具有环氧基的化合物,也可使用以下的化合物。

[0534] [化学式80]



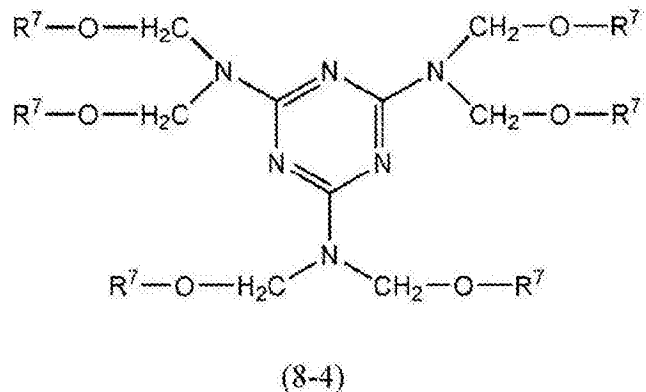
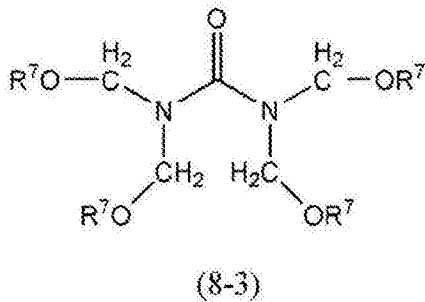
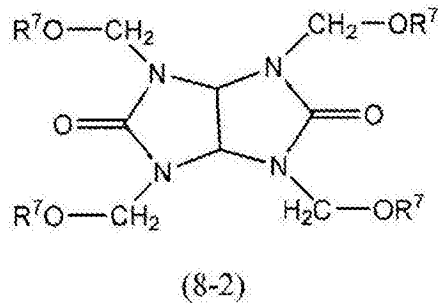
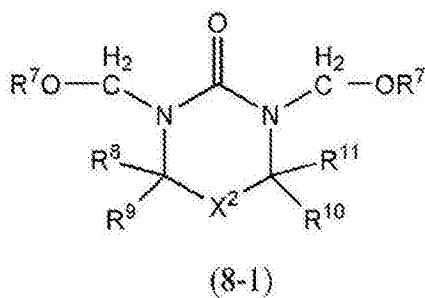
[0536] 作为含有烷氧基甲基或羟甲基的化合物,可列举烷氧基甲基或羟甲基键合于氮原子或形成芳香族环的碳原子上的化合物。

[0537] 作为烷氧基甲基或羟甲基键合于氮原子上的化合物,优选为烷氧基甲基化三聚氰胺、羟甲基化三聚氰胺、烷氧基甲基化苯并胍胺、羟甲基化苯并胍胺、烷氧基甲基化甘脲、羟甲基化甘脲、烷氧基甲基化脲及羟甲基化脲等。并且,可参考日本特开2004-295116号公报的段落0134~0147的记载,这些内容可被编入至本说明书中。

[0538] 作为烷氧基甲基或羟甲基键合于氮原子上的化合物的优选的结构,可列举由下述式(8-1)~(8-4)表示的化合物。

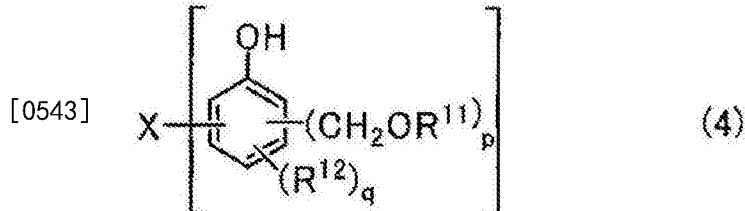
[0539] [化学式81]

[0540]



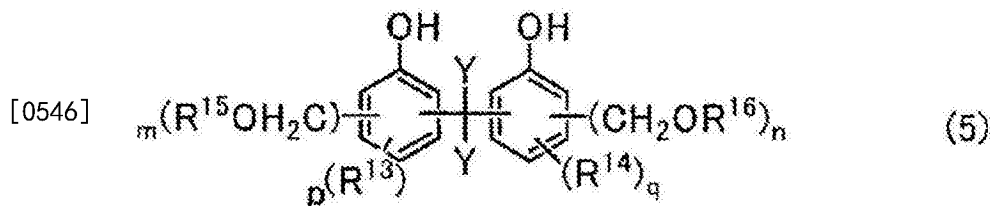
[0541] 作为烷氧基甲基或羟甲基键合于形成芳香族环的碳原子上的化合物的例子,例如可列举由下述通式(4)~(5)表示的化合物。

[0542] [化学式82]



[0544] (式(4)中,X表示单键或1~4价的有机基团,R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>分别独立地表示氢原子或1价的有机基团,n为1~4的整数,p及q分别独立地为0~4的整数。)

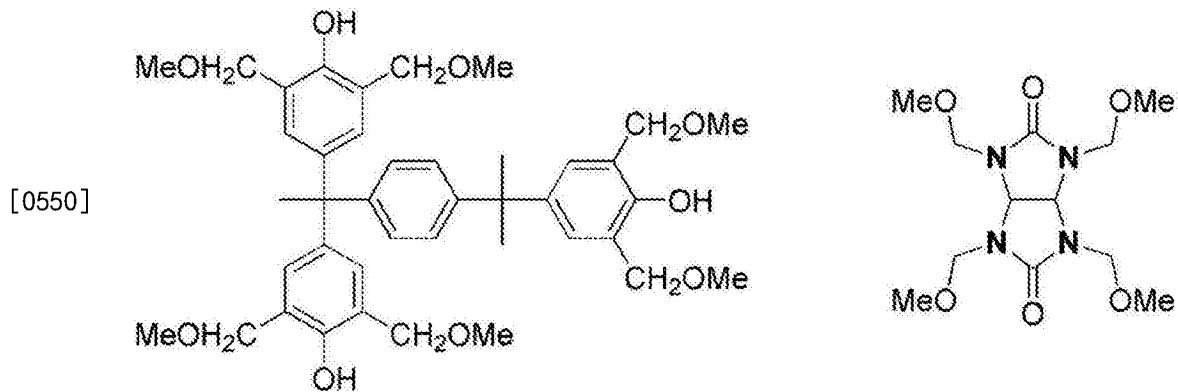
[0545] [化学式83]



[0547] (式(5)中,2个Y分别独立地为氢原子或碳原子数为1~10的烷基,且可含有氧原子、氟原子,R<sup>13</sup>~R<sup>16</sup>分别独立地表示氢原子或1价的有机基团,m及n分别独立地为1~3的整数,p及q分别独立地为0~4的整数。)

[0548] 作为含有烷氧基甲基或羟甲基的化合物的具体例,例如可列举以下所示的化合物。Me表示甲基。

[0549] [化学式84]



[0551] 在本发明中,作为固化性化合物,也可使用含有封闭型异氰酸酯基的化合物。本发明中的封闭型异氰酸酯基是指可通过热而生成异氰酸酯基的基团,例如,可优选地例示使封闭剂与异氰酸酯基进行反应来保护异氰酸酯基的基团。并且,上述封闭型异氰酸酯基优选为可通过90℃~250℃的热而生成异氰酸酯基的基团。

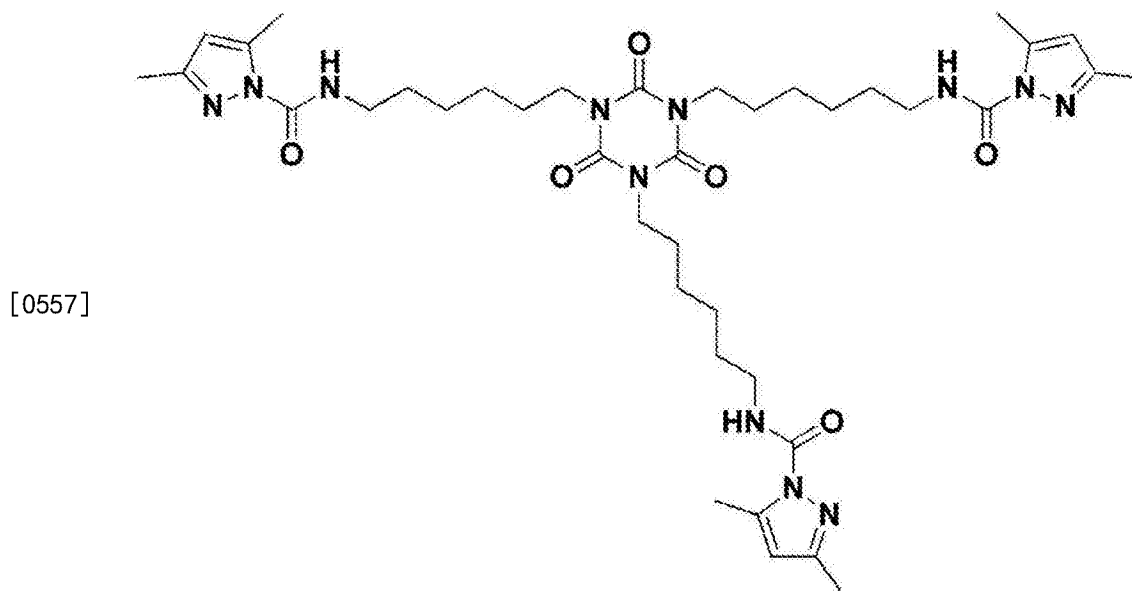
[0552] 并且,作为封闭型异氰酸酯化合物,其骨架并无特别限定,可为脂肪族、脂环族或芳香族的聚异氰酸酯。

[0553] 作为封闭型异氰酸酯化合物的母结构,可列举:缩二脲型、异氰脲酸酯型、加合物型、二官能预聚物型等。

[0554] 作为形成上述封闭型异氰酸酯化合物的封闭结构的封闭剂,可列举:脲化合物、内酰胺化合物、酚化合物、醇化合物、胺化合物、活性亚甲基化合物、吡唑化合物、硫醇(mercaptan)化合物、咪唑类化合物、酰亚胺类化合物等。这些之中,尤其优选选自脲化合物、内酰胺化合物、酚化合物、醇化合物、胺化合物、活性亚甲基化合物、吡唑化合物中的封闭剂。

[0555] 作为含有封闭型异氰酸酯基的化合物的具体例,可列举以下。

[0556] [化学式85]



[0558] 关于这些固化性化合物、其结构、单独使用或并用、添加量等使用方法的详细情况可根据着色组合物的最终的性能设计而任意地设定。例如,从灵敏度的观点考虑,优选每1分子的不饱和基团含量多的结构,在多数情况下,优选二官能以上。并且,从提高由着色组

合物所形成的固化膜的强度的观点考虑,三官能以上的固化性化合物为宜,并且,通过并用官能基数不同、聚合性基团不同(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯类化合物、乙烯基醚类化合物)的固化性化合物,而调节灵敏度与强度这两个的方法也有效。并且,从可调节着色组合物的显影性、获得优异的图案形成能力的观点考虑优选并用三官能以上且环氧乙烷链长不同的化合物。

[0559] 并且,对于与着色组合物中所含有的其他成分(例如光聚合引发剂、被分散体、碱可溶性树脂等)的相容性、分散性而言,固化性化合物的选择、使用法也是重要的因素,例如,有时可通过使用低纯度化合物或并用2种以上来提高相容性。并且,从提高与支撑体等的硬质表面的密合性的观点考虑,也可选择特定的结构。

[0560] 当调配固化性化合物时,相对于着色组合物中的总固体成分,本发明的着色组合物中的固化性化合物的含量优选0.1质量%~90质量%,进一步优选1.0质量%~60质量%,尤其优选2.0质量%~40质量%。

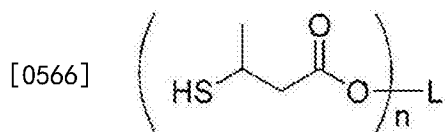
[0561] 本发明的组合物可仅含有1种固化性化合物,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0562] <<多官能硫醇化合物>>

[0563] 以促进聚合性化合物的反应等为目的,本发明的着色组合物也可含有分子内具有2个以上的巯基的多官能硫醇化合物。多官能硫醇化合物优选为二级的烷烃硫醇类,尤其优选为具有由下述通式(I)表示的结构的化合物。

[0564] 通式(I)

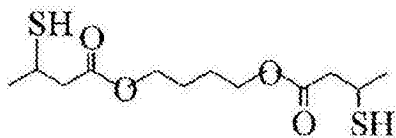
[0565] [化学式86]



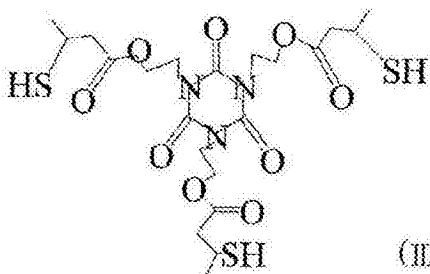
[0567] (式中,n表示2~4的整数,L表示2~4价的连接基团。)

[0568] 上述通式(I)中,连接基团L优选为碳原子数为2~12的脂肪族基,尤其优选为n为2、L为碳原子数为2~12的亚烷基。作为多官能硫醇化合物的具体例,可列举由下述的结构式(II)~(IV)表示的化合物,尤其优选由(II)表示的化合物。这些多官能硫醇化合物可使用1种、或将多种组合使用。

[0569] [化学式87]

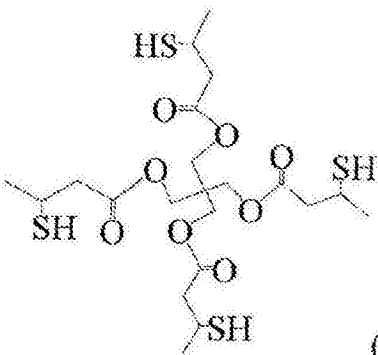


(II)



[0570]

(III)



(IV)

[0571] 相对于除溶剂以外的总固体成分,本发明的组合物中的多官能硫醇化合物的调配量理想的是在0.3~8.9重量%,更优选为0.8~6.4重量%的范围内添加。并且,多官能硫醇化合物也能够以改良稳定性、臭气、分辨性、显影性、密合性等为目的而添加。

[0572] 作为多官能硫醇化合物,例如可使用1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷,也可与其他固化性化合物并用。

[0573] <<碱可溶性树脂>>

[0574] 本发明的着色组合物优选进一步含有碱可溶性树脂。

[0575] 作为碱可溶性树脂的分子量,并无特别规定,但优选为 $M_w$ 为5000~100,000。并且,优选为 $M_n$ 为1000~20,000。

[0576] 作为碱可溶性树脂,可从分子(优选为将丙烯酸类共聚物、苯乙烯类共聚物作为主链的分子)中具有至少1个促进碱可溶性的基团、且为线状有机高分子聚合物的碱可溶性树脂中适宜选择。从耐热性的观点考虑,优选为聚羟基苯乙烯类树脂、聚硅氧烷类树脂、丙烯酸类树脂、丙烯酰胺类树脂、丙烯酸/丙烯酰胺共聚物树脂,从控制显影性的观点考虑,优选丙烯酸类树脂、丙烯酰胺类树脂、丙烯酸/丙烯酰胺共聚物树脂。

[0577] 作为促进碱可溶性的基团(以下,也称为酸基),例如可列举羧基、磷酸基、磺酸基、酚性羟基等,优选可溶于有机溶剂且可通过弱碱性水溶液进行显影的基团,作为尤其优选,可列举(甲基)丙烯酸。这些酸基可仅为1种,也可为2种以上。

[0578] 作为在聚合后可赋予酸基的单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等具有

羟基的单体、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等具有环氧基的单体、(甲基)丙烯酸2-异氰酸基乙酯等具有异氰酸酯基的单体等。这些用于导入酸基的单量体可仅为1种,也可为2种以上。在向碱可溶性树脂中导入酸基时,例如只要将具有酸基的单体和/或在聚合后可赋予酸基的单体(以下,有时也称为“用于导入酸基的单量体”。)作为单量体成分进行聚合即可。

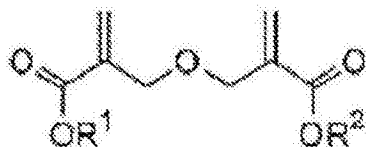
[0579] 另外,当将在聚合后可赋予酸基的单体作为单量体成分来导入酸基时,在聚合后需要进行例如后述的用于赋予酸基的处理。

[0580] 在制造碱可溶性树脂时,例如可应用利用公知的自由基聚合法的方法。利用自由基聚合法制造碱可溶性树脂时的温度、压力、自由基引发剂的种类及其量、溶剂的种类等聚合条件可由本领域从业人员容易地设定,也可实验性地规定条件。

[0581] 作为可用作碱可溶性树脂的线状有机高分子聚合物,优选在侧链上具有羧酸的聚合物,可列举甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、顺丁烯二酸共聚物、部分酯化顺丁烯二酸共聚物、酚醛清漆型树脂等碱可溶性酚树脂等、以及在侧链上具有羧酸的酸性纤维素衍生物、在具有羟基的聚合物中加成酸酐而成的共聚物。尤其,(甲基)丙烯酸与可与其进行共聚的其他单量体的共聚物适合作为碱可溶性树脂。作为可与(甲基)丙烯酸进行共聚的其他单量体,可列举:(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯、乙烯基化合物等。作为(甲基)丙烯酸烷基酯及(甲基)丙烯酸芳基酯,可列举(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸甲苯酯、(甲基)丙烯酸萘酯、(甲基)丙烯酸环己酯等,作为乙烯基化合物,可列举苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯腈、乙酸乙烯酯、N-乙烯吡咯烷酮、甲基丙烯酸四氢糠酯、聚苯乙烯大分子单体、聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体等,作为日本特开平10-300922号公报中所记载的N位取代顺丁烯二酰亚胺单体,可列举N-苯基顺丁烯二酰亚胺、N-环己基顺丁烯二酰亚胺等。另外,这些可与(甲基)丙烯酸进行共聚的其他单量体可仅为1种,也可为2种以上。

[0582] 作为碱可溶性树脂,也优选含有使如下的单量体成分进行聚合而成的聚合物(a),上述单量体成分将由下述通式(ED)表示的化合物和/或由下述通式(ED2)表示的化合物(以下,有时也将这些化合物称为“醚二聚体”。)作为必需成分。

[0583] [化学式88]



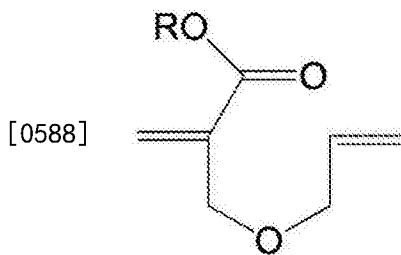
[0584]

#### 通式(ED)

[0585] 通式(ED)中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示氢原子或可具有取代基的碳原子数为1~25的烃基。

[0586] 通式(ED2)

[0587] [化学式89]



[0589] 通式(ED2)中,R表示氢原子或碳原子数为1~30的有机基团。作为通式(ED2)的具体例,可参考日本特开2010-168539号公报的记载。

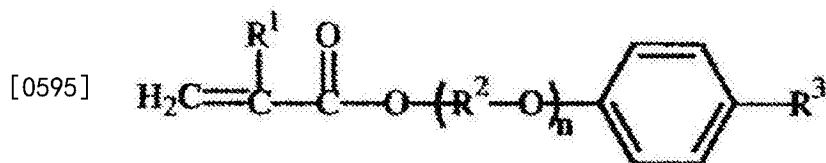
[0590] 由此,本发明的着色组合物可形成耐热性极其优异、且透明性也极其优异的固化涂膜。表示醚二聚体的通式(ED)中,作为由 $R^1$ 及 $R^2$ 表示的可具有取代基的碳原子数为1~25的烃基,并无特别限制,例如可列举:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、叔戊基、硬脂基、月桂基、2-乙基己基等直链状或分支状的烷基;苯基等芳基;环己基、叔丁基环己基、二环戊二烯基、三环癸烷基、异冰片基、金刚烷基、2-甲基-2-金刚烷基等脂环式基;1-甲氧基乙基、1-乙氧基乙基等经烷氧基取代的烷基;苄基等经芳基取代的烷基等。这些之中,从耐热性的观点考虑,尤其优选为如甲基、乙基、环己基、苄基等不易因酸或热而脱离的伯碳或仲碳的取代基。

[0591] 作为醚二聚体的具体例,例如可列举:二甲基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二乙基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(正丙基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(异丙基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(正丁基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(异丁基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(叔丁基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(叔戊基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(硬脂基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(月桂基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(2-乙基己基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(1-甲氧基乙基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(1-乙氧基乙基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二苄基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二苯基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二环己基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(叔丁基环己基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(二环戊二烯基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(三环癸烷基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(异冰片基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二金刚烷基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二(2-甲基-2-金刚烷基)-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯等。这些之中,尤其优选二甲基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二乙基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二环己基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯、二苄基-2,2'-[氧代双(亚甲基)]双-2-丙烯酸酯。这些醚二聚体可仅为1种,也可为2种以上。源自由通式(ED)所表示的化合物的结构体也可与其他单量体进行共聚。

[0592] 并且,碱可溶性树脂也可含有源自由下述式(X)表示的乙烯性不饱和单量体的结构单元。

[0593] 通式(X)

[0594] [化学式90]



[0596] (式(X)中, $R^1$ 表示氢原子或甲基, $R^2$ 表示碳原子数为2~10的亚烷基, $R^3$ 表示氢原子或可含有苯环的碳原子数为1~20的烷基。 $n$ 表示1~15的整数。)

[0597] 上述式(X)中, $R^2$ 的亚烷基的碳原子数优选为2~3。并且, $R^3$ 的烷基的碳原子数为1~20,更优选为1~10, $R^3$ 的烷基可含有苯环。作为由 $R^3$ 所表示的含有苯环的烷基,可列举苄基、2-苯基(异)丙基等。

[0598] 并且,为了提高本发明中的着色组合物的交联效率,优选使用具有聚合性基团的碱可溶性树脂。若使用这种碱可溶性树脂,则存在耐溶剂性进一步提高的倾向。并且,存在耐光性或耐热性也进一步提高的倾向。作为具有聚合性基团的碱可溶性树脂,在侧链上含有烯丙基、(甲基)丙烯酸基、烯丙氧基烷基等的碱可溶性树脂等为有用。作为上述含有聚合性基团的聚合物的例子,可列举:DianalNR系列(Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.制造)、Photomer6173(含有COOH的polyurethane acrylic oligomer,Diamond Shamrock Co.,Ltd.制造)、ViscoatR-264、KS Resist106(均为OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.制造)、CyclomerP系列、PlacelCF200系列(均为Daicel Corporation.制造)、Ebecryl3800(Daicel-UCB Corporation.制造)等。作为这些含有聚合性基团的碱可溶性树脂,优选为如下的树脂,即,将经氨基甲酸酯改性的含有聚合性双键的丙烯酸树脂,其通过事先使异氰酸酯基与OH基进行反应、残留1个未反应的异氰酸酯基、且含有(甲基)丙烯酰基的化合物与含有羧基的丙烯酸树脂的反应而获得;通过含有羧基的丙烯酸树脂与分子内同时具有环氧基及聚合性双键的化合物的反应所获得的含有不饱和基团的丙烯酸树脂;酸侧基型环氧丙烯酸酯树脂;使含有OH基的丙烯酸树脂与具有聚合性双键的二元酸酐进行反应而成的含有聚合性双键的丙烯酸树脂;使含有OH基的丙烯酸树脂与异氰酸酯及具有聚合性基团的化合物进行反应而成的树脂;通过对日本特开2002-229207号公报、及日本特开2003-335814号公报中所记载的在侧链上具有酯基的树脂进行碱性处理而获得的树脂等,上述酯基在 $\alpha$ 位或 $\beta$ 位上具有卤素原子或磺酸酯基等脱离基。

[0599] 作为碱可溶性树脂,特别适宜的是包含(甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸共聚物或(甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸/其他单体的多元共聚物。除此以外,可列举使甲基丙烯酸2-羟基乙酯进行共聚而成的(甲基)丙烯酸苄酯/(甲基)丙烯酸/(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物、日本特开平7-140654号公报中所记载的(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯/聚苯乙烯大分子单体/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙酯/聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸2-羟基乙酯/聚苯乙烯大分子单体/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸2-羟基乙酯/聚苯乙烯大分子单体/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物等,尤其优选为可列举甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸的共聚物等。

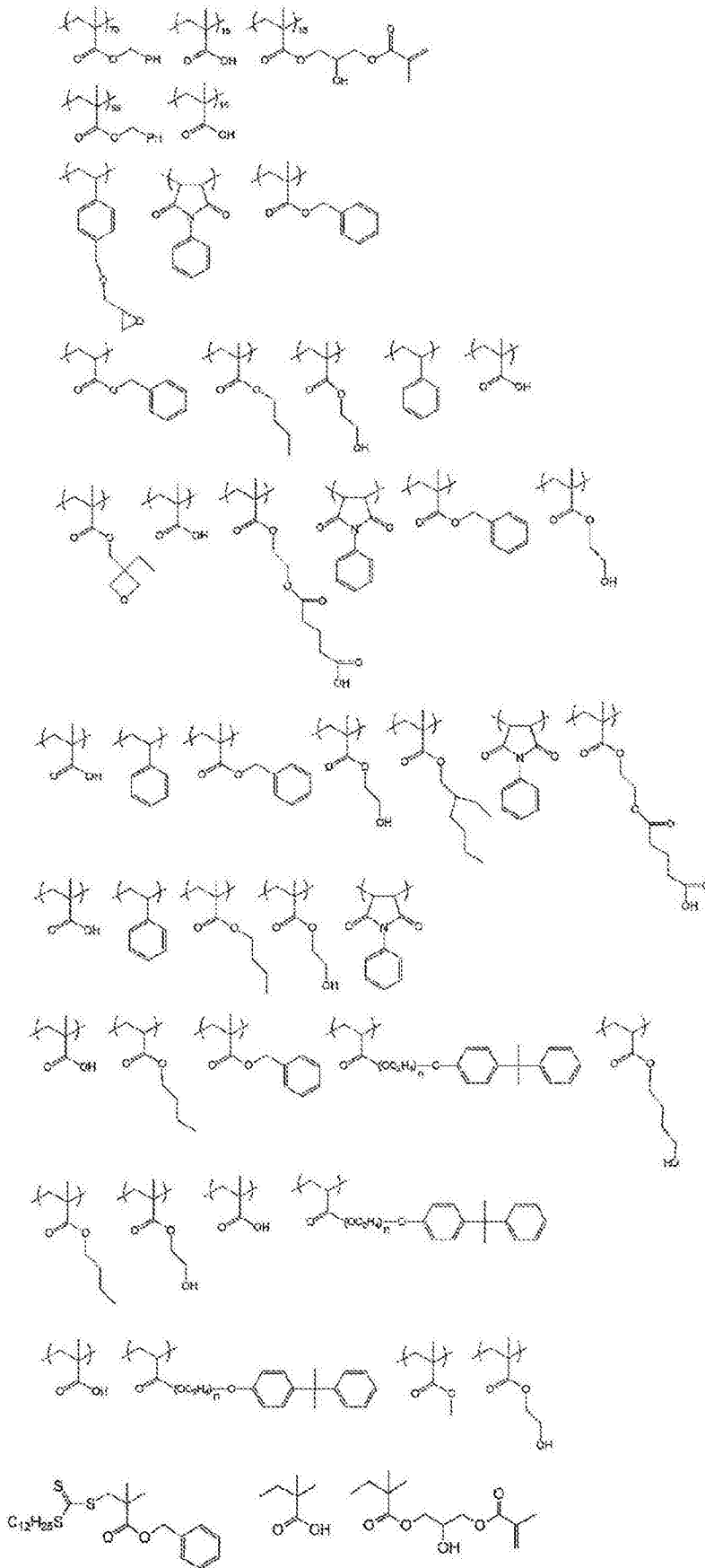
[0600] 作为碱可溶性树脂,可参考日本特开2012-208494号公报段落0558~0571(相对应的美国专利申请公开第2012/0235099号说明书的[0685]~[0700])以后的记载,这些内容可被编入至本申请说明书中。



[0601] 并且,优选使用日本特开2012-32767号公报中所记载的段落号0029~0063中记载的共聚物(B)及实施例中所使用的碱可溶性树脂、日本特开2012-208474号公报的段落号0088~0098中记载的粘合剂树脂及实施例中所使用的粘合剂树脂、日本特开2012-137531号公报的段落号0022~0032中记载的粘合剂树脂及实施例中所使用的粘合剂树脂、日本特开2013-024934号公报的段落号0132~0143中记载的粘合剂树脂及实施例中所使用的粘合剂树脂、日本特开2011-242752号公报的段落号0092~0098及实施例中所使用的粘合剂树脂、日本特开2012-032770号公报的段落号0030~0072中记载的粘合剂树脂。这些内容可被编入至本申请说明书中。更具体而言,优选下述的树脂。

[0602] [化学式91]

[0603]



[0604] 作为碱可溶性树脂的酸值, 优选为30mgKOH/g~200mgKOH/g, 更优选为50mgKOH/g~150mgKOH/g, 尤其优选为70mgKOH/g~120mgKOH/g。

[0605] 并且,作为碱可溶性树脂的重均分子量(Mw),优选为2,000~50,000,更优选为5,000~30,000,尤其优选为7,000~20,000。

[0606] 当在着色组合物中含有碱可溶性树脂时,作为碱可溶性树脂的含量,相对于着色组合物的总固体成分,优选为1质量%~15质量%,更优选为2质量%~12质量%,尤其优选为3质量%~10质量%。

[0607] 本发明的组合物可仅含有1种碱可溶性树脂,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0608] <溶剂>

[0609] 本发明的着色组合物含有溶剂。

[0610] 溶剂只要满足各成分的溶解性或着色组合物的涂布性,则基本上无特别限制,但尤其优选考虑紫外线吸收剂、碱可溶性树脂或分散剂等溶解性、涂布性、安全性来选择。并且,当制备本发明中的着色组合物时,优选含有至少2种溶剂。溶剂优选为有机溶剂。

[0611] 作为有机溶剂,作为酯类,例如可适宜地列举乙酸乙酯、乙酸-正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、氧基乙酸烷基酯(例如:氧基乙酸甲酯、氧基乙酸乙酯、氧基乙酸丁酯(例如甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-氧基丙酸烷基酯类(例如:3-氧基丙酸甲酯、3-氧基丙酸乙酯等(例如3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-氧基丙酸烷基酯类(例如:2-氧基丙酸甲酯、2-氧基丙酸乙酯、2-氧基丙酸丙酯等(例如2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯))、2-氧基-2-甲基丙酸甲酯及2-氧基-2-甲基丙酸乙酯(例如2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等,以及,作为醚类,例如可适宜地列举二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯等,以及,作为酮类,例如可适宜地列举甲基乙基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮等,以及,作为芳香族烃类,例如可适宜地列举甲苯、二甲苯等。

[0612] 从紫外线吸收剂及碱可溶性树脂的溶解性、涂布面状的改良等的观点考虑,也优选将2种以上的这些有机溶剂进行混合。在此情况下,尤其优选为如下的混合溶液,其包含选自上述3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚、及丙二醇甲醚乙酸酯中的2种以上。

[0613] 在本发明中,有机溶剂的过氧化物的含有率优选为0.8mmmp1/L以下,更优选为实质上不含过氧化物。

[0614] 从涂布性的观点考虑,溶剂在着色组合物中的含量优选设为组合物的总固体成分浓度变成5质量%~80质量%的量,进一步优选5质量%~60质量%,尤其优选10质量%~50质量%。

[0615] 本发明的组合物可仅含有1种溶剂,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0616] <光聚合引发剂>

[0617] 从进一步提高灵敏度的观点考虑,本发明的着色组合物优选含有光聚合引发剂。

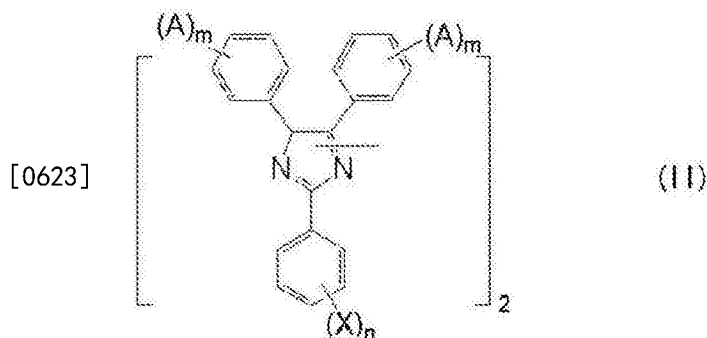
[0618] 作为光聚合引发剂,只要具有引发聚合性化合物聚合的能力,则并无特别限制,可从公知的光聚合引发剂中适宜选择。例如,优选为对于紫外线区域至可见光线具有感光性的引发剂。并且,可为与经光激发的敏化剂产生某种作用,而生成活性自由基的活性剂,也可为如对应于单体的种类而引发阳离子聚合的引发剂。

[0619] 并且,光聚合引发剂优选含有至少1种如下的化合物,该化合物在约300nm~800nm(更优选为330nm~500nm。)的范围内至少具有大约50的分子吸光系数。

[0620] 作为光聚合引发剂,例如可列举:卤化烃衍生物(例如具有三嗪骨架的衍生物、具有恶二唑骨架的衍生物等)、酰基氧化磷等酰基磷化合物、联咪唑化合物(例如六芳基联咪唑)、脞衍生物等脞化合物、有机过氧化物、硫化物、酮化合物、芳香族鏻盐、酮脞醚、氨基苯乙酮化合物、羟基苯乙酮等,优选脞化合物。

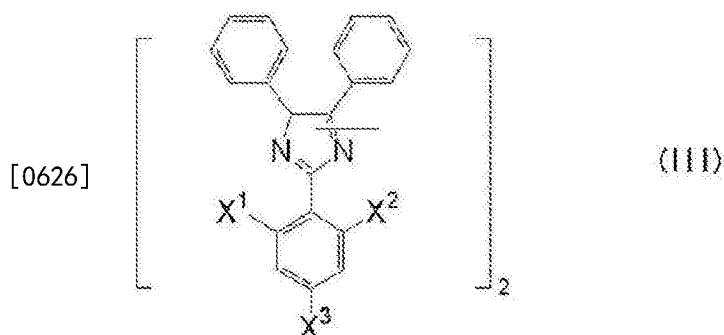
[0621] 作为联咪唑类化合物,只要是取代有3个芳基的咪唑环的二聚体,则其结构并无限制,但尤其优选具有由下述通式(II)、或通式(III)表示的结构的化合物。

[0622] [化学式92]



[0624] 通式(II)中,X表示氢原子、卤素原子、氰基、碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~9的芳基,A分别表示碳原子数为1~12的经取代或未经取代的烷氧基、或-COO-R<sup>9</sup>(其中,R<sup>9</sup>表示碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~9的芳基。),n为1~3的整数,m为1~3的整数。

[0625] [化学式93]



[0627] 通式(III)中,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及X<sup>3</sup>分别独立地表示氢原子、卤素原子、氰基、碳原子数为1~4的烷基或碳原子数为6~9的芳基。但是,X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>及X<sup>3</sup>的2个以上不会同时采用氢原子。

[0628] 作为联咪唑类化合物,可例示日本特开2013-209623号公报的段落号0072~0075中所记载的化合物,这些内容可被编入至本申请说明书中。

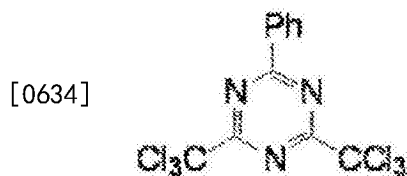
[0629] 上述之中,作为尤其优选的化合物,可列举:2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑(作为市售品,可列举B-CIM,HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.制造)、2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四-(3,4-二甲氧基苯基)联咪唑(HABI1311,DKSH JAPAN公司)、2,2'-双(2-甲基苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑(由KUROGANE KASEI CO.,LTD.市售)。

[0630] 并且,从曝光灵敏度的观点考虑,优选为选自由三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脲化合物、三烯丙基咪唑二聚体、鎘化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、环戊二烯-苯-铁络合物及其盐、卤甲基恶二唑化合物、3-芳基取代香豆素化合物所组成的组中的化合物。

[0631] 进一步优选为三卤甲基三嗪化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、脲化合物、三烯丙基咪唑二聚体、三芳基咪唑化合物、苯并咪唑化合物、鎘化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物,尤其优选为选自由三卤甲基三嗪化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、脲化合物、三烯丙基咪唑化合物、二苯甲酮化合物、三芳基咪唑化合物、苯并咪唑化合物所组成的组中的至少一种化合物。并且,三芳基咪唑化合物也可为与苯并咪唑的混合物。

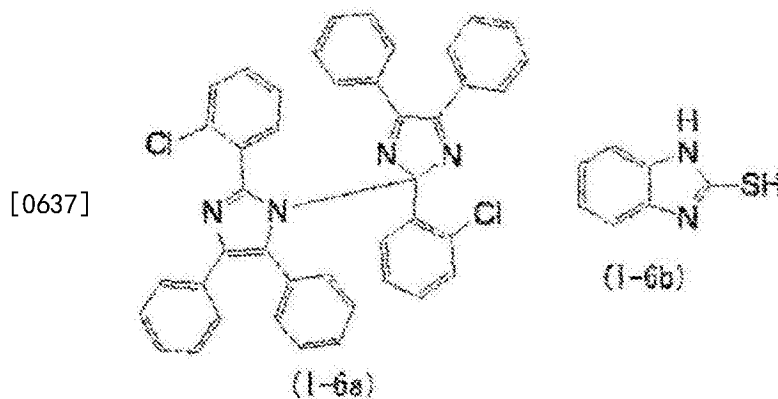
[0632] 具体而言,作为三卤甲基三嗪化合物,可例示以下的化合物。另外,Ph为苯基。

[0633] [化学式94]



[0635] 作为三芳基咪唑化合物、苯并咪唑化合物,可例示以下的化合物。

[0636] [化学式95]



[0638] 作为三卤甲基三嗪化合物,也可使用市售品,例如也可使用TAZ-107(Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)。

[0639] 尤其,当将本发明的着色组合物用于固体成像元件所具备的彩色滤光片的制作时,因需要以尖锐的形状形成微细的图案,因此重要的是固化性且无残渣地对未曝光部进行显影。从这种观点考虑,尤其优选为使用脲化合物作为聚合引发剂。尤其,当在固体成像元件中形成微细的图案时,将步进式曝光用于固化用曝光,但该曝光机有时因卤素而受损,需要将聚合引发剂的添加量也抑制得较低,因此若考虑这些方面,则在如固体成像元件形成微细图案时,作为光聚合引发剂,尤其优选为使用脲化合物。

[0640] 作为具有三嗪骨架的卤化烃化合物,例如,可以举出:若林等著, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924(1969)中记载的化合物,英国专利第1388492号说明书中记载的化合物,日本特开昭53-133428号公报中记载的化合物,德国专利第3337024号说明书中记载的化合物, F. C. Schaefer等的 J. Org. Chem. ; 29, 1527(1964)中记载的化合物,日本特开昭62-58241号公报中记载的化合物,日本特开平5-281728号公报中记载的化合物,日本特开平5-34920号公报中记载的化合物,美国专利第4212976号说明书中所记载的化合物,尤其可以举出日本特开2013-077009号公报的段落号0075中所记载的化合物等。

[0641] 并且,作为上述以外的光聚合引发剂,可例示吡啶衍生物。具体而言,可列举日本特开2013-077009号公报的段落号0076中所记载的化合物等,这些内容可被编入至本申请说明书中。

[0642] 作为酮化合物,例如可列举日本特开2013-077009号公报的段落号0077中所记载的化合物等,这些内容可被编入至本申请说明书中。

[0643] 作为光聚合引发剂,也可适宜地使用羟基苯乙酮化合物、氨基苯乙酮化合物、及酰基膦化合物。更具体而言,例如也可使用日本特开平10-291969号公报中所记载的氨基苯乙酮类引发剂、日本专利第4225898号公报中所记载的酰基氧化膦类引发剂。

[0644] 作为羟基苯乙酮类引发剂,可使用IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127(商品名:均为BASF公司制造)。作为氨基苯乙酮类引发剂,可使用作为市售品的IRGACURE-907、IRGACURE-369、及IRGACURE-379(商品名:均为BASF公司制造)。作为氨基苯乙酮类引发剂,也可使用吸收波长与365nm或405nm等的长波光源匹配的 日本特开2009-191179号公报中所记载的化合物。并且,作为酰基膦类引发剂,可使用作为市售品的IRGACURE-819或DAROCUR-TPO(商品名:均为BASF公司制造)。

[0645] 作为光聚合引发剂,更优选为可举出脞化合物。作为脞化合物的具体例,可列举日本特开2001-233842号公报中记载的化合物、日本特开2000-80068号公报中记载的化合物、日本特开2006-342166号公报、W002/100903A1等中所记载的脞化合物。

[0646] 作为具体例,可列举:2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-戊二酮、2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-己二酮、2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-庚二酮、2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(甲基苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(乙基苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、2-(0-苯甲酰基脞)-1-[4-(丁基苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、1-(0-乙酰基脞)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮、1-(0-乙酰基脞)-1-[9-甲基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮、1-(0-乙酰基脞)-1-[9-丙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮、1-(0-乙酰基脞)-1-[9-乙基-6-(2-乙基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮、1-(0-乙酰基脞)-1-[9-乙基-6-(2-丁基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮、2-(苯甲酰氧基亚氨基)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1-辛酮、2-(乙酰氧基亚氨基)-4-(4-氯苯硫基)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-丁酮等。但是,并不限于这些。市售品也可适宜地使用IRGACURE-OXE01(BASF公司制造)、IRGACURE-OXE02(BASF公司制造)、TR-PBG-304(常州强力电子新材料有限公司制造)。

[0647] 并且,作为上述记载以外的脞化合物,也可使用咪唑的N位上连结有脞的日本特表

2009-519904号公报中所记载的化合物、二苯甲酮部位上导入有杂取代基的美国专利第7626957号公报中所记载的化合物、色素部位上导入有硝基的日本特开2010-15025号公报及美国专利公开2009-292039号中记载的化合物、国际公开专利2009-131189号公报中所记载的酮肟化合物、同一分子内含有三嗪骨架与肟骨架的美国专利7556910号公报中所记载的化合物、在405nm下具有最大吸收且对于g射线光源具有良好的灵敏度的日本特开2009-221114号公报中记载的化合物等。

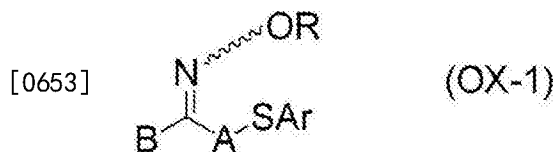
[0648] 优选为也可进一步适宜地使用日本特开2007-231000号公报及日本特开2007-322744号公报中所记载的环状肟化合物。环状肟化合物之中,尤其日本特开2010-32985号公报、日本特开2010-185072号公报中所记载的在咪唑色素中进行缩环而成的环状肟化合物具有高光吸收性,从高灵敏度化的观点考虑优选。

[0649] 并且,在肟化合物的特定部位具有不饱和键的日本特开2009-242469号公报中所记载的化合物也可通过使活性自由基从聚合惰性自由基中再生而达成高灵敏度化,可适宜地使用。

[0650] 尤其优选为可列举日本特开2007-269779号公报中所示的具有特定取代基的肟化合物、或日本特开2009-191061号公报中所示的具有硫代芳基的肟化合物。

[0651] 具体而言,作为光聚合引发剂的肟化合物优选为由下述通式(OX-1)所表示的化合物。另外,肟的N-O键可为(E)体的肟化合物,也可为(Z)体的肟化合物,也可为(E)体与(Z)体的混合物。

[0652] [化学式96]



[0654] 通式(OX-1)中,R及B分别独立地表示1价的取代基,A表示2价的有机基团,Ar表示芳基。

[0655] 通式(OX-1)中,作为由R所表示的1价的取代基,优选为1价的非金属原子团。

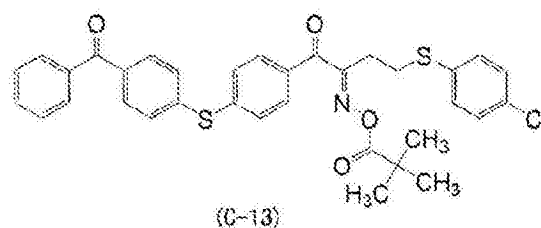
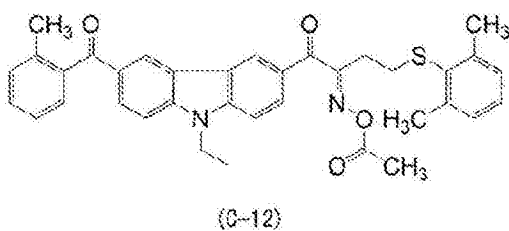
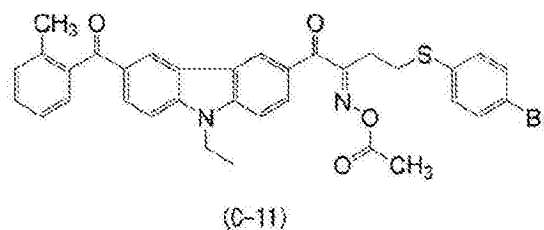
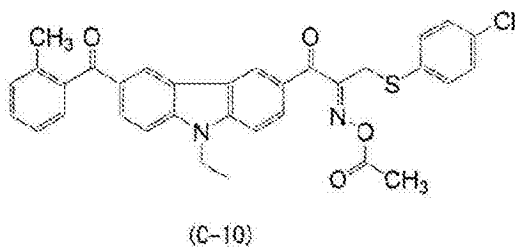
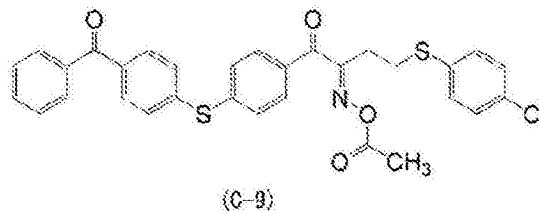
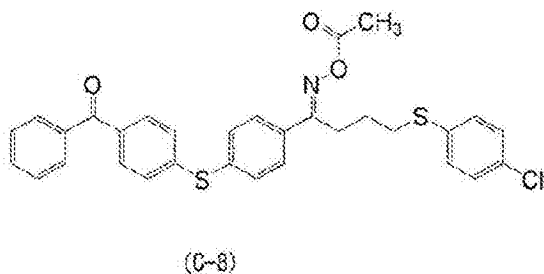
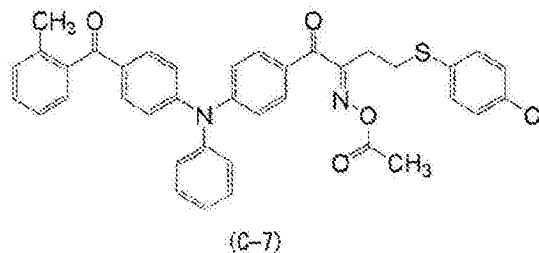
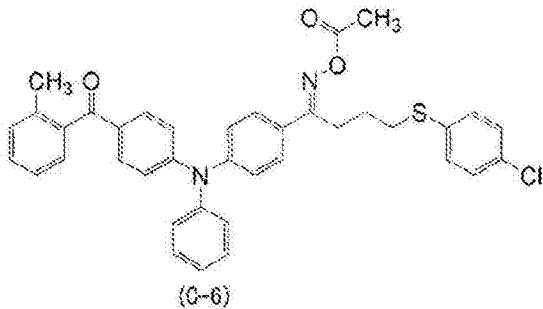
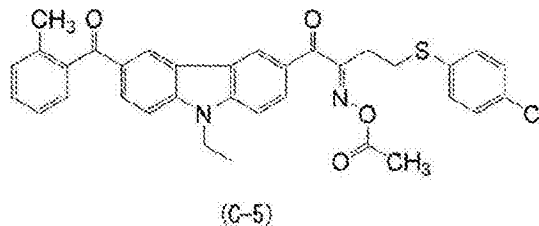
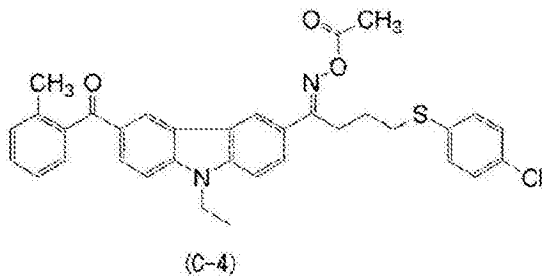
[0656] 作为1价的非金属原子团,可列举:烷基、芳基、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、杂环基、烷硫基羰基、芳硫基羰基等。并且,这些基团也可具有1个以上的取代基。并且,前述取代基也可由其他取代基进一步取代。

[0657] 作为取代基,可列举:卤素原子、芳氧基、烷氧基羰基或芳氧基羰基、酰氧基、酰基、烷基、芳基等。

[0658] 以下示出可适宜地使用的肟化合物的具体例(C-4)~具体例(C-13),但本发明并不限定于这些。

[0659] [化学式97]

[0660]



[0661] 脞化合物是在350nm~500nm的波长区域中具有最大吸收波长的化合物,优选为在360nm~480nm的波长区域中具有吸收波长的化合物,尤其优选为365nm及455nm中的吸光度高的化合物。

[0662] 从灵敏度的观点考虑,脞化合物在365nm或405nm中的摩尔吸光系数优选为1,000~300,000,更优选为2,000~300,000,尤其优选为5,000~200,000。

[0663] 化合物的摩尔吸光系数可使用公知的方法来测定,具体而言,例如优选通过紫外可见分光光度计(Varian公司制造的Cary-5spectrophotometer),并利用乙酸乙酯溶剂,以0.01g/L的浓度进行测定。



[0664] 当本发明的着色组合物中含有光聚合引发剂时,相对于着色组合物的总固体成分,光聚合引发剂的含量优选为0.1质量%以上且50质量%以下,更优选为0.5质量%以上且30质量%以下,进一步优选为1质量%以上且20质量%以下。在该范围内,可获得更良好的灵敏度与图案形成性。

[0665] 本发明的组合物可仅含有1种光聚合引发剂,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0666] <敏化剂>

[0667] 本发明的着色组合物也可含有敏化剂。作为敏化剂,并无特别限制,可例示硫醇(mercaptan)类敏化剂、胺类敏化剂等。作为硫醇(mercaptan)类敏化剂,可列举:2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并恶唑、2-巯基苯并咪唑、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑、2-巯基-2,5-二甲基氨基吡啶等。

[0668] 作为胺类敏化剂,例如可列举:二苯甲酮、米其勒酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、氧杂蒽酮、硫杂蒽酮、异丙基氧杂蒽酮、2,4-二乙基硫杂蒽酮、2-乙基蒽醌、苯乙酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2-羟基-2-甲基-4'-异丙基苯丙酮、1-羟基环己基苯基酮、异丙基安息香醚、异丁基安息香醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、苯偶酰、樟脑醌、苯并蒽酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1,4-二甲基氨基苯甲酸乙酯、4-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、3,4,4'-三(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、3,5,4'-三(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、3,4,5-三(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、2,3,4-三(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、3,4,4'-三(过氧化叔戊基羰基)二苯甲酮、3,4,4'-三(过氧化叔己基羰基)二苯甲酮、3,4,4'-三(过氧化第三辛基羰基)二苯甲酮、3,3,4'-三(过氧化第三枯基羰基)二苯甲酮、4-甲氧基-2',4'-二(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、3-甲氧基-2',4'-二(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、2-甲氧基-2',4'-二(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、4-乙氧基-2',4'-二(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(过氧化叔丁基羰基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(过氧化叔己基羰基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-苯基次膦酸甲酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基-苯基次膦酸乙酯、2,4-二氯苯甲酰基-二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基-二苯基氧化膦、2,3,5,6-四甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、3,4-二甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、4-[对N,N-二(乙氧基羰基甲基)]-2,6-二(三氯甲基)-均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(2'-氯苯基)-均三嗪、1,3-双(三氯甲基)-5-(4'-甲氧基苯基)-均三嗪等。

[0669] 相对于光聚合引发剂的调配量,敏化剂的含量优选0.1质量%~50质量%,更优选0.5质量%~40质量%。敏化剂可单独使用1种,也可并用2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0670] <颜料>

[0671] 本发明的着色组合物可进一步含有由上述通式(1)表示的色素化合物以外的着色剂。具体而言,优选含有颜料。

[0672] 作为本发明中所使用的颜料,可使用以往公知的各种无机颜料或有机颜料,优选使用有机颜料。作为颜料,优选为透射率高。

[0673] 作为无机颜料,可列举由金属氧化物、金属络合盐等所表示的金属化合物,具体而

言,可列举铁、钴、铝、镉、铅、铜、钛、镁、铬、锌、锑等的金属氧化物,及金属的复合氧化物。

[0674] 作为有机颜料,例如可列举如下颜料等:

[0675] C.I. 颜料黄11、C.I. 颜料黄24、C.I. 颜料黄31、C.I. 颜料黄53、C.I. 颜料黄83、C.I. 颜料黄93、C.I. 颜料黄99、C.I. 颜料黄108、C.I. 颜料黄109、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄138、C.I. 颜料黄139、C.I. 颜料黄147、C.I. 颜料黄150、C.I. 颜料黄151、C.I. 颜料黄154、C.I. 颜料黄155、C.I. 颜料黄167、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料黄185、C.I. 颜料黄199;

[0676] C.I. 颜料橙36、C.I. 颜料橙38、C.I. 颜料橙43、C.I. 颜料橙71;

[0677] C.I. 颜料红81、C.I. 颜料红105、C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红149、C.I. 颜料红150、C.I. 颜料红155、C.I. 颜料红171、C.I. 颜料红175、C.I. 颜料红176、C.I. 颜料红177、C.I. 颜料红209、C.I. 颜料红220、C.I. 颜料红224、C.I. 颜料红242、C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红255、C.I. 颜料红264、C.I. 颜料红270;

[0678] C.I. 颜料紫19、C.I. 颜料紫23、C.I. 颜料紫32、C.I. 颜料紫39;

[0679] C.I. 颜料蓝1、C.I. 颜料蓝2、C.I. 颜料蓝15、C.I. 颜料蓝15:1、C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料蓝15:6、C.I. 颜料蓝16、C.I. 颜料蓝22、C.I. 颜料蓝60、C.I. 颜料蓝66;

[0680] C.I. 颜料绿7、C.I. 颜料绿36、C.I. 颜料绿37、C.I. 颜料绿58;

[0681] C.I. 颜料棕25、C.I. 颜料棕28;

[0682] C.I. 颜料黑1。

[0683] 作为可优选地用于本发明中的颜料,可列举以下的颜料。但是,本发明并不限于这些。

[0684] C.I. 颜料黄11、C.I. 颜料黄24、C.I. 颜料黄108、C.I. 颜料黄109、C.I. 颜料黄110、C.I. 颜料黄138、C.I. 颜料黄139、C.I. 颜料黄150、C.I. 颜料黄151、C.I. 颜料黄154、C.I. 颜料黄167、C.I. 颜料黄180、C.I. 颜料黄185;

[0685] C.I. 颜料橙36、C.I. 颜料橙71;

[0686] C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红150、C.I. 颜料红171、C.I. 颜料红175、C.I. 颜料红177、C.I. 颜料红209、C.I. 颜料红224、C.I. 颜料红242、C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红255、C.I. 颜料红264;

[0687] C.I. 颜料紫19、C.I. 颜料紫23、C.I. 颜料紫32;

[0688] C.I. 颜料蓝15:1、C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料蓝15:6、C.I. 颜料蓝16、C.I. 颜料蓝22、C.I. 颜料蓝60、C.I. 颜料蓝66;

[0689] C.I. 颜料绿7、C.I. 颜料绿36、C.I. 颜料绿37、C.I. 颜料绿58,

[0690] C.I. 颜料黑1

[0691] 这些有机颜料可单独使用、或者为了分光的调整或提高色纯度而将各种有机颜料组合使用。以下表示上述组合的具体例。例如,作为红色颜料,可单独使用蒽醌类颜料、茛类颜料、二酮吡咯并吡咯类颜料,或者可使用这些颜料的至少一种与双偶氮类黄色颜料、异吲哚啉类黄色颜料、喹酞酮类黄色颜料或茛类红色颜料的混合等。例如,作为蒽醌类颜料,可列举C.I. 颜料红177,作为茛类颜料,可列举C.I. 颜料红155、C.I. 颜料红224,作为二酮吡咯并吡咯类颜料,可列举C.I. 颜料红254,从分色性的观点考虑,优选与C.I. 颜料黄139的混合。并且,红色颜料与黄色颜料的质量比优选为100:5~100:50。若为100:4以下,则难以抑制400nm至500nm的透光率,并且,若为100:51以上,则存在主波长偏向短波长,无法提高分

色能力的情况。尤其,作为上述质量比,最合适的是100:10~100:30的范围。另外,在红色颜料彼此的组合的情况下,可结合要求出的分光进行调整。

[0692] 并且,作为绿色颜料,可单独使用卤化酞菁类颜料,或者可使用其与双偶氮类黄色颜料、喹酞酮类黄色颜料、甲亚胺(azomethine)类黄色颜料或异吲哚啉类黄色颜料的混合。例如,作为这种例,优选C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料绿37与C.I.颜料黄83、C.I.颜料黄138、C.I.颜料黄139、C.I.颜料黄150、C.I.颜料黄180或C.I.颜料黄185的混合。绿色颜料与黄色颜料的质量比优选100:5~100:150。作为上述质量比,尤其优选100:30~100:120的范围。

[0693] 作为蓝色颜料,可单独使用酞菁类颜料、或者可使用其与二恶嗪类紫色颜料的混合。例如,优选C.I.颜料蓝15:6与C.I.颜料紫23的混合。蓝色颜料与紫色颜料的质量比优选为100:0~100:100,更优选为100:10以下。

[0694] 并且,作为黑色矩阵用的颜料,可单独或混合使用碳、钛黑、氧化铁、氧化钛,优选为碳与钛黑的组合。并且,碳与钛黑的质量比优选为100:0~100:60的范围。

[0695] 本发明的着色组合物优选为调配黑色以外的颜料,适合于蓝色的颜料。

[0696] 关于颜料的一次粒径,在用作彩色滤光片用途的情况下,从颜色不均或对比度的观点考虑,优选为100nm以下,并且,从分散稳定性的观点考虑,优选为5nm以上。作为颜料的一次粒径更优选为5~75nm,进一步优选为5~55nm,尤其优选为5~35nm。

[0697] 颜料的一次粒径可通过电子显微镜等公知的方法来测定。

[0698] 其中,作为颜料,优选为选自蒽醌颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、酞菁颜料、喹酞酮颜料、异吲哚啉颜料、甲亚胺颜料、及二恶嗪颜料中的颜料。尤其,尤其优选为C.I.颜料红177(蒽醌颜料),C.I.颜料红254(二酮吡咯并吡咯颜料),C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料绿58,C.I.颜料蓝15:6(酞菁颜料),C.I.颜料黄138(喹酞酮颜料),C.I.颜料黄139、C.I.颜料黄185(异吲哚啉颜料),C.I.颜料黄150(甲亚胺颜料),C.I.颜料紫23(二恶嗪颜料)。

[0699] 相对于着色组合物中所含有的除溶剂以外的所有成分,颜料的含量优选为10质量%~70质量%,更优选为20质量%~60质量%,进一步优选为25质量%~50质量%。

[0700] 本发明的组合物可仅含有1种颜料,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0701] <颜料分散剂>

[0702] 当本发明的着色组合物具有颜料时,根据需要可并用颜料分散剂。

[0703] 作为可用于本发明的颜料分散剂,可列举:高分子分散剂[例如聚酰胺胺(polyamide amine)与其盐、聚羧酸与其盐、高分子量不饱和酸酯、改性聚氨基甲酸酯、改性聚酯、改性聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸类共聚物、萘磺酸福马林缩合物],及聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯烷基胺、烷醇胺等表面活性剂,以及颜料衍生物等。

[0704] 高分子分散剂根据其结构而可进一步分类为直链状高分子、末端改性型高分子、接枝型高分子、嵌段型高分子。

[0705] 作为具有针对颜料表面的固定部位的末端改性型高分子,例如可列举:日本特开平3-112992号公报、日本特表2003-533455号公报等中所记载的在末端具有磷酸基的高分子,日本特开2002-273191号公报等中所记载的在末端具有磺酸基的高分子,日本特开平9-77994号公报等中所记载的具有有机色素的部分骨架或杂环的高分子等。并且,日本特开

2007-277514号公报中所记载的在分子末端导入有2个以上针对颜料表面的固定部位(氨基、碱性基、有机色素的部分骨架或杂环等)的高分子的分散稳定性也优异,而优选。

[0706] 作为具有针对颜料表面的固定部位的接枝型高分子,例如可列举聚酯类分散剂等,具体而言,可列举:日本特开昭54-37082号公报、日本特表平8-507960号公报、日本特开2009-258668号公报等中所记载的聚(低级亚烷基亚胺)与聚酯的反应产物,日本特开平9-169821号公报等中所记载的聚烯丙基胺与聚酯的反应产物,日本特开平10-339949号公报、日本特开2004-37986号公报、国际公开手册W02010/110491等中所记载的大分子单体与氮原子单体的共聚物,日本特开2003-238837号公报、日本特开2008-9426号公报、日本特开2008-81732号公报等中所记载的具有有机色素的部分骨架或杂环的接枝型高分子,日本特开2010-106268号公报等中所记载的大分子单体与含有酸基的单体的共聚物等。尤其,从颜料分散物的分散性、分散稳定性、及使用颜料分散物的着色组合物所显示的显影性的观点考虑,尤其优选为日本特开2009-203462号公报中所记载的具有碱性基与酸性基的两性分散树脂。

[0707] 作为通过自由基聚合来制造具有针对颜料表面的固定部位的接枝型高分子时所使用的的大分子单体,可使用公知的大分子单体,可列举:TOAGOSEI CO.,LTD.制造的大分子单体AA-6(末端基为甲基丙烯酰基的聚甲基丙烯酸甲酯)、AS-6(末端基为甲基丙烯酰基的聚苯乙烯)、AN-6S(末端基为甲基丙烯酰基的苯乙烯与丙烯腈的共聚物)、AB-6(末端基为甲基丙烯酰基的聚丙烯酸丁酯),Daicel Corporation.制造的PlacelFM5(甲基丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯5摩尔当量加成物)、FA10L(丙烯酸2-羟基乙酯的 $\epsilon$ -己内酯10摩尔当量加成物),以及日本特开平2-272009号公报中所记载的聚酯类大分子单体等。这些中,尤其从颜料分散物的分散性、分散稳定性、及使用颜料分散物的着色组合物所显示的显影性的观点考虑,尤其优选为柔软性且亲溶剂性优异的聚酯类大分子单体,并且,尤其优选为由日本特开平2-272009号公报中记载的聚酯类大分子单体所表示的聚酯类大分子单体。

[0708] 作为具有针对颜料表面的固定部位的嵌段型高分子,优选为日本特开2003-49110号公报、日本特开2009-52010号公报等中所记载的嵌段型高分子。

[0709] 可用于本发明的颜料分散剂也可作为市售品而获得,作为这种具体例,可列举:Kusumoto Chemicals,Ltd.制造的“DA-7301”,BYK Chemie公司制造的“Disperbyk-101(聚酰胺胺磷酸盐)、Disperbyk-107(羧酸酯)、Disperbyk-110、Disperbyk-111(含有酸基的共聚物)、Disperbyk-130(聚酰胺)、Disperbyk-161、Disperbyk-162、Disperbyk-163、Disperbyk-164、Disperbyk-165、Disperbyk-166、Disperbyk-170(高分子共聚物)”、“BYK-P104、BYK-P105(高分子量不饱和聚羧酸)”,EFKA公司制造的“EFKA4047、EFKA4050~EFKA4010~EFKA4165(聚氨基甲酸酯类)、EFKA4330~EFKA4340(嵌段共聚物)、EFKA4400~EFKA4402(改性聚丙烯酸酯)、EFKA5010(聚酯酰胺)、EFKA5765(高分子量聚羧酸盐)、EFKA6220(脂肪酸聚酯)、EFKA6745(酞菁衍生物)、EFKA6750(偶氮颜料衍生物)”,Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制造的“AjisperPB821、Ajisper PB822、Ajisper PB880、Ajisper PB881”,KYOEISHA CHEMICAL CO.,LTD.制造的“FloreneTG-710(氨基甲酸酯低聚物)”、“PolyflowNo.50E、Polyflow No.300(丙烯酸类共聚物)”,Kusumoto Chemicals,Ltd.制造的“DisparlonKS-860、Disparlon 873SN、Disparlon 874、Disparlon#2150(脂肪族多元羧酸)、Disparlon#7004(聚醚酯)、Disparlon DA-703-50、Disparlon DA-705、Disparlon DA-

725”,Kao Corporation.制造的“DemolRN、Demol N(萘磺酸福马林缩聚物)、Demol MS、Demol C、Demol SN-B(芳香族磺酸福马林缩聚物)”,“HomogenolL-18(高分子聚羧酸)”,“Emalgen920、Emalgen930、Emalgen935、Emalgen985(聚氧乙烯壬基苯基醚)”,“Acetamin86(硬脂基氨乙酸酯)”,Lubrizol Japan Limited.制造的“Solsperse5000(酞菁衍生物)、Solsperse22000(偶氮颜料衍生物)、Solsperse13240(聚酯胺)、Solsperse3000、Solsperse17000、Solsperse27000(末端部具有功能部的高分子)、Solsperse24000、Solsperse28000、Solsperse32000、Solsperse38500(接枝型高分子)”,Nikko Chemicals Co.,Ltd.制造的“NikkolT106(聚氧乙烯脱水山梨糖醇单油酸酯)、MYS-1EX(聚氧乙烯单硬脂酸酯)”,Kawaken Fine Chemicals Co.,Ltd.制造的“HinoactT-8000E”等,Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造的“有机硅氧烷聚合物KP341”,Yusho Co.,Ltd.制造的“W001:阳离子类表面活性剂”、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯等非离子类表面活性剂、“W004、W005、W017”等阴离子类表面活性剂,MORISHITA CO.,LTD.制造的“EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKA Polymer100、EFKA Polymer400、EFKA Polymer401、EFKA Polymer450”,San Nopco Co.,Ltd.制造的“Disperse Aid6、Disperse Aid8、Disperse Aid15、Disperse Aid9100”等高分子分散剂,ADEKA CORPORATION.制造的“Adeka PluronicL31、Adeka Pluronic F38、Adeka Pluronic L42、Adeka Pluronic L44、Adeka Pluronic L61、Adeka Pluronic L64、Adeka Pluronic F68、Adeka Pluronic L72、Adeka Pluronic P95、Adeka Pluronic F77、Adeka Pluronic P84、Adeka Pluronic F87、Adeka Pluronic P94、Adeka Pluronic L101、Adeka Pluronic P103、Adeka Pluronic F108、Adeka Pluronic L121、Adeka Pluronic P-123”,以及Sanyo Chemical Industries, Ltd.制造的“Ionet(商品名)S-20”等。

[0710] 这些颜料分散剂可单独使用,也可将2种以上组合使用。在本发明中,尤其优选为将颜料衍生物与高分子分散剂组合使用。并且,颜料分散剂也可以与具有针对颜料表面的固定部位的末端改性型高分子、接枝型高分子、嵌段型高分子一起并用碱可溶性树脂来使用。作为碱可溶性树脂,可列举(甲基)丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、顺丁烯二酸共聚物、部分酯化顺丁烯二酸共聚物等、以及侧链上具有羧酸的酸性纤维素衍生物,尤其优选为(甲基)丙烯酸共聚物。并且,日本特开平10-300922号公报中所记载的N位取代顺丁烯二酰亚胺单体共聚物、日本特开2004-300204号公报中所记载的醚二聚体共聚物、日本特开平7-319161号公报中所记载的含有聚合性基团的碱可溶性树脂也优选。具体而言,可例示碱可溶性树脂:甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物。

[0711] 在着色组合物中,当含有颜料分散剂时,作为颜料分散剂的总含量,相对于颜料100质量份,优选为1质量份~80质量份,更优选为5质量份~70质量份,进一步优选为10质量份~60质量份。着色组合物中所含有的分散剂成分之中,特定分散树脂优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上。

[0712] 本发明的组合物分别可仅含有1种颜料分散剂,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0713] 具体而言,若为使用高分子分散剂的情况,则其使用量相对于颜料100质量份,以质量换算优选为5质量份~100质量份的范围,更优选为10质量份~80份的范围。

[0714] 并且,当并用颜料衍生物时,作为颜料衍生物的使用量,相对于颜料100质量份,以质量换算优选为处于1质量份~30质量份的范围内,更优选为处于3质量份~20质量份的范围内,尤其优选为处于5质量份~15质量份的范围内。

[0715] 在着色组合物中,从固化灵敏度、色浓度的观点考虑,相对于构成着色组合物的总固体成分,着色剂及分散剂成分的含量的总和优选为50质量%以上且90质量%以下,更优选为55质量%以上且85质量%以下,进一步优选为60质量%以上且80质量%以下。

[0716] 并且,在本发明中,也可含有由通式(1)表示的色素化合物以外的染料。例如可使用:日本特开昭64-90403号公报、日本特开昭64-91102号公报、日本特开平1-94301号公报、日本特开平6-11614号公报、日本特登2592207号、美国专利4808501号说明书、美国专利5667920号说明书、美国专利505950号说明书、美国专利5667920号说明书、日本特开平5-333207号公报、日本特开平6-35183号公报、日本特开平6-51115号公报、日本特开平6-194828号公报等中所公开的色素。作为化学结构,可使用:吡唑偶氮类、苯胺基偶氮类、三苯基甲烷类、蒽醌类、亚苄基类、氧杂菁类、吡唑并三唑偶氮类、吡啶酮偶氮类、花青类、啡噻嗪类、吡咯并吡唑甲亚胺类等染料。

[0717] <其他成分>

[0718] 除上述各成分以外,本发明的着色组合物也可在无损本发明的效果的范围内,进一步含有聚合抑制剂、表面活性剂、有机羧酸、有机羧酸酐等其他成分。

[0719] <<聚合抑制剂>>

[0720] 在本发明的着色组合物中,为了在着色组合物的制造过程中或保存过程中,阻止聚合性化合物的不需要的热聚合,理想的是添加少量的聚合抑制剂。

[0721] 作为可用于本发明的聚合抑制剂,可列举:对苯二酚、对甲氧基苯酚、二-叔丁基-对甲酚、邻苯三酚(pyrogallol)、叔丁基儿茶酚、苯醌、4,4'-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟基胺三价铈盐等。

[0722] 当在本发明的着色组合物中含有聚合抑制剂时,相对于所有组合物的质量,聚合抑制剂的添加量优选为约0.01质量%~约5质量%。

[0723] 本发明的组合物可仅含有1种聚合抑制剂,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0724] <<表面活性剂>>

[0725] 在本发明的着色组合物中,从进一步提高涂布性的观点考虑,也可添加各种表面活性剂。作为表面活性剂,可使用氟类表面活性剂、非离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂、硅酮类表面活性剂等各种表面活性剂。

[0726] 尤其,本发明的着色组合物通过含有氟类表面活性剂,作为涂布液来制备时的液体特性(特别是流动性)进一步提高,因此可进一步改善涂布厚度的均匀性或省液性。

[0727] 即,当使用应用了含有氟类表面活性剂的着色组合物的涂布液来形成膜时,使被涂布面与涂布液的界面张力下降,由此对于被涂布面的润湿性得到改善,且对于被涂布面的涂布性提高。因此,从即使在以少量的液量形成几 $\mu\text{m}$ 左右的薄膜的情况下,也可更适宜地进行厚度不均小的厚度均匀的膜形成的观点考虑有效。

[0728] 氟类表面活性剂中的氟含有率适宜的是3质量%~40质量%,更优选为5质量%~30质量%,尤其优选为7质量%~25质量%。氟含有率为该范围内的氟类表面活性剂从涂布

膜的厚度的均匀性或省液性的观点考虑有效,在着色组合物中的溶解性也良好。

[0729] 作为氟类表面活性剂,例如可列举:Megafac F171、Megafac F172、Megafac F173、Megafac F176、Megafac F177、Megafac F141、Megafac F142、Megafac F143、Megafac F144、Megafac R30、Megafac F437、Megafac F475、Megafac F479、Megafac F482、Megafac F554、Megafac F780、Megafac F781(以上,DIC Corporation.制造),Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171(以上,Sumitomo 3M Limited.制造),Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40(以上,ASAHI GLASS CO., LTD.制造),PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(OMNOVA公司制造)等。

[0730] 作为氟类表面活性剂,也可使用嵌段聚合物,作为具体例,例如可列举日本特开 2011-89090号公报中所记载的化合物。

[0731] 作为非离子类表面活性剂,具体而言,可列举:甘油(glycerol)、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷以及这些的乙氧基化物及丙氧基化物(例如甘油(glycerol)丙氧基化物、甘油(glycerin)乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯(BASF公司制造的Pluronic L10、Pluronic L31、Pluronic L61、Pluronic L62、Pluronic 10R5、Pluronic 17R2、Pluronic 25R2、Tetronic 304、Tetronic 701、Tetronic 704、Tetronic 901、Tetronic 904、Tetronic 150R1)、Solspense 20000 (Lubrizol Japan Limited.)等。

[0732] 作为阳离子类表面活性剂,具体而言,可列举:酞菁衍生物(商品名:EFKA-745, MORISHITA CO., LTD.制造),有机硅氧烷聚合物KP341(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制造),(甲基)丙烯酸类(共)聚合物Polyflow No.75、Polyflow No.90、Polyflow No.95 (KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.制造),W001(Yusho Co., Ltd.制造)等。

[0733] 作为阴离子类表面活性剂,具体而言,可列举:W004、W005、W017(Yusho Co., Ltd.社制造)等。

[0734] 作为硅酮类表面活性剂,例如可列举:Dow Corning Toray Co., Ltd.制造的“Toray Silicone DC3PA”、“Toray Silicone SH7PA”、“Toray Silicone DC11PA”、“Toray Silicone SH21PA”、“Toray Silicone SH28PA”、“Toray Silicone SH29PA”、“Toray Silicone SH30PA”、“Toray Silicone SH8400”,Momentive Performance Materials Inc.制造的“TSF-4440”、“TSF-4300”、“TSF-4445”、“TSF-4460”、“TSF-4452”,Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制造的“KP341”、“KF6001”、“KF6002”,BYK Co., LTD.制造的“BYK307”、“BYK323”、“BYK330”等。

[0735] 当在本发明的着色组合物中含有表面活性剂时,相对于着色组合物的总质量,表面活性剂的添加量优选为0.001质量%~2.0质量%,更优选为0.005质量%~1.0质量%。

[0736] 本发明的组合物可仅含有1种表面活性剂,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0737] <<有机羧酸、有机羧酸酐>>

[0738] 本发明的着色组合物也可含有分子量为1000以下的有机羧酸、和/或有机羧酸酐。

[0739] 作为有机羧酸化合物,具体而言,可列举脂肪族羧酸或芳香族羧酸。作为脂肪族羧

酸,例如可列举:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、三甲基乙酸、己酸、乙醇酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等一元羧酸,草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、环己烷二羧酸、环己烯二羧酸、衣康酸、柠康酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸等二羧酸,1,2,3-丙三甲酸、鸟头酸等三羧酸等。并且,作为芳香族羧酸,例如可列举:苯甲酸、邻苯二甲酸等羧基直接键合于苯基上而成的羧酸,以及从苯基经碳键而键合有羧基的羧酸类。这些之中,尤其优选分子量为600以下,尤其是分子量为50~500,具体而言,例如优选顺丁烯二酸、丙二酸、丁二酸、衣康酸。

[0740] 作为有机羧酸酐,例如可列举脂肪族羧酸酐、芳香族羧酸酐,具体而言,例如可列举:乙酸酐、三氯乙酸酐、三氟乙酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、顺丁烯二酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐、戊二酸酐、1,2-环己烯二羧酸酐、正十八基丁二酸酐、5降冰片烯2,3二羧酸酐等脂肪族羧酸酐。作为芳香族羧酸酐,例如可列举:邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、萘二甲酸酐等。这些之中,尤其优选分子量为600以下,尤其是分子量为50~500,具体而言,例如优选为顺丁烯二酸酐、丁二酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐。

[0741] 当在本发明的着色组合物中含有有机羧酸、有机羧酸酐时,在总固体成分中,有机羧酸和/或有机羧酸酐的添加量通常为0.01~10重量%,优选为0.03~5重量%,更优选为0.05~3重量%的范围。

[0742] 本发明的组合物可分别仅含有1种有机羧酸和/或有机羧酸酐,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0743] 通过添加这些分子量为1000以下的有机羧酸、和/或有机羧酸酐,可一边保持高图案密合性,一边进一步减少着色组合物的未溶解物的残存。

[0744] 除上述以外,在着色组合物中,根据需要可调配各种添加物,例如填充剂、密合促进剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗凝聚剂等。作为这些添加物,可列举日本特开2004-295116号公报的段落0155~0156中所记载的添加物,这些内容可被编入至本申请说明书中。

[0745] 在本发明的着色组合物中,可含有日本特开2004-295116号公报的段落0078中所记载的光稳定剂、该公报的段落0081中所记载的热聚合抑制剂。

[0746] 本发明的组合物可分别仅含有1种上述成分,也可含有2种以上。当含有2种以上时,优选其合计量成为上述范围。

[0747] <着色组合物的制备方法>

[0748] 本发明的着色组合物是通过将前述成分混合来制备。

[0749] 当制备着色组合物时,可一次性调配构成着色组合物的各成分,也可将各成分溶解、分散于溶剂中后依次调配。并且,进行调配时的投入顺序或作业条件并无特别限制。例如,可将所有成分同时溶解、分散于溶剂中来制备组合物,根据需要,也可先将各成分适宜制成2种以上的溶液、分散液,在使用时(涂布时)将这些溶液、分散液混合来作为组合物制备。

[0750] 为了去除异物或减少缺陷等,本发明的着色组合物优选利用过滤器进行过滤。作为过滤器,只要是以往以来用于过滤用途等的过滤器,则可无特别限定地使用。例如可列举利用聚四氟乙烯(PTFE)等氟树脂;尼龙6、尼龙6,6等聚酰胺类树脂;聚乙烯、聚丙烯(PP)等聚烯烃树脂(高密度、含有超高分子量)等的过滤器。这些原材料之中,优选聚丙烯(包含高密度聚丙烯)。



[0751] 过滤器的孔径适宜的是0.01~7.0 $\mu\text{m}$ 左右,优选为0.01~3.0 $\mu\text{m}$ 左右,进一步优选为0.05~0.5 $\mu\text{m}$ 左右。通过设为该范围,可确实地去除在后续工序中阻碍均匀及平滑的着色组合物的制备的微细的异物。

[0752] 当使用过滤器时,也可将不同的过滤器加以组合。此时,利用第1过滤器的过滤可仅进行1次,也可进行2次以上。

[0753] 并且,也可在上述范围内将孔径不同的第1过滤器加以组合。这里的孔径可参照过滤器生产商的标称值。作为市售的过滤器,例如可从NIHON PALL LTD.、ADVANTECH TOYO KAISHA,LTD.、NIHON ENTEGRIS K.K.(以前的Mykrolis Corporation)或KITZ MICROFILTER CORPORATION等所提供的各种过滤器中进行选择。

[0754] 第2过滤器可使用与上述第1过滤器相同的材料等所形成的过滤器。

[0755] 例如,利用第1过滤器的过滤可仅在分散液中进行,在混合其他成分后,进行第2次过滤。

[0756] 本发明的着色组合物可优选地用作彩色滤光片的着色层形成用着色组合物。更具体而言,本发明的着色组合物因可形成耐热性及颜色特性优异的固化膜,因此可适宜地用于形成彩色滤光片的着色图案(着色层)。并且,本发明的着色组合物可适宜地用作固体成像元件(例如,CCD、CMOS等)、或者液晶显示装置(LCD)或有机EL显示装置等图像显示装置中所使用的彩色滤光片等的着色图案形成用着色组合物。并且,也可适宜地用作印刷墨水、喷墨墨水及涂料等的制作用途。其中,可适宜地用作CCD及CMOS等固体成像元件用的彩色滤光片的制作用途。

[0757] <固化膜、图案形成方法、彩色滤光片及彩色滤光片的制造方法>

[0758] 接着,针对本发明中的固化膜、图案形成方法及彩色滤光片,通过其制造方法而进行详述。

[0759] 本发明的固化膜是使本发明的着色组合物固化而形成。上述固化膜可优选地用于彩色滤光片。

[0760] 本发明的图案形成方法将本发明的着色组合物应用于支撑体上来形成着色组合物层,并将不需要的部分去除,从而形成着色图案。

[0761] 本发明的图案形成方法可适宜地应用于彩色滤光片所具有的着色图案(像素)的形成。

[0762] 本发明的组合物可利用所谓的光刻法并通过图案形成来制造彩色滤光片,也可通过干式蚀刻法来形成图案。

[0763] 即,作为本发明的彩色滤光片的第一种制造方法,可例示如下的彩色滤光片的制造方法,其包括:将着色组合物应用于支撑体上来形成着色组合物层的工序;将着色组合物层曝光成图案状的工序;以及对未曝光部进行显影去除来形成着色图案的工序。

[0764] 并且,作为本发明的彩色滤光片的第二种制造方法,可例示如下的彩色滤光片的制造方法,其包括:将着色组合物应用于支撑体上来形成着色组合物层,并进行固化而形成着色层的工序;在着色层上形成光阻剂层的工序;通过进行曝光及显影来对光阻剂层进行图案化而获得抗蚀剂图案的工序;以及将抗蚀剂图案作为蚀刻掩模对着色层进行干式蚀刻的工序。

[0765] 在本发明中,更优选为通过光刻法来制造。

[0766] 以下对这些进行详细叙述。

[0767] 以下,针对本发明的图案形成方法中的各工序,通过固体成像元件用彩色滤光片的制造方法而进行详细说明,但本发明并不限于该方法。以下,有时将固体成像元件用彩色滤光片简称为“彩色滤光片”。

[0768] <<形成着色组合物层的工序>>

[0769] 在形成着色组合物层的工序中,将本发明的着色组合物应用于支撑体上来形成着色组合物层。

[0770] 作为可用于本工序的支撑体,例如可使用于基板(例如硅基板)上设置有CCD(Charge Coupled Device)或CMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor)等成像元件(受光元件)的固体成像元件用基板。

[0771] 本发明中的着色图案可形成于固体成像元件用基板的成像元件形成面侧(表面),也可形成于非成像元件形成面侧(背面)。

[0772] 也可在固体成像元件中的着色图案之间、或固体成像元件用基板的背面设置遮光膜。

[0773] 并且,为了改良与上部的层的密合、防止物质的扩散、或者为了基板表面的平坦化,根据需要也可在支撑体上设置底涂层。在底涂层中可调配溶剂、碱可溶性树脂、聚合性化合物、聚合抑制剂、表面活性剂、光聚合引发剂等,这些各成分优选为从调配至上述本发明的组合物中的成分中适宜选择。

[0774] 作为向支撑体上赋予本发明的着色组合物方法,可应用狭缝涂布、喷墨法、旋转涂布、流延涂布、辊涂、网版印刷法等各种涂布方法。

[0775] 涂布于支撑体上的着色组合物层的干燥(预烘烤)可通过加热板、烘箱等,在50℃~140℃的温度下进行10秒~300秒。

[0776] <通过光刻法来形成图案的工序>

[0777] <<曝光工序>>

[0778] 在曝光工序中,例如使用步进机等曝光装置,隔着具有规定的掩模图案的掩模对着色组合物层形成工序中所形成的着色组合物层进行图案曝光。由此,可获得固化膜。

[0779] 作为可在曝光时使用的放射线(光),尤其可优选地使用g射线、i射线等紫外线(尤其优选为i射线)。照射量(曝光量)优选为30mJ/cm<sup>2</sup>~1500mJ/cm<sup>2</sup>,更优选为50mJ/cm<sup>2</sup>~1000mJ/cm<sup>2</sup>,尤其优选为80mJ/cm<sup>2</sup>~500mJ/cm<sup>2</sup>。

[0780] 固化膜(着色膜)的膜厚优选为1.0μm以下,更优选为0.1μm~0.9μm,进一步优选为0.2μm~0.8μm。

[0781] 通过将膜厚设为1.0μm以下,可获得高分辨性、高密合性,因此优选。

[0782] 并且,在本工序中,也可适宜地形成具有0.7μm以下的较薄的膜厚的固化膜,通过后述的图案形成工序来对所获得的固化膜进行显影处理,由此可获得不仅为薄膜,而且显影性、抑制表面粗糙、及图案形状优异的着色图案。

[0783] <<显影工序>>

[0784] 接着,进行碱显影处理,由此曝光工序中的光未照射部分的着色组合物层溶出至碱性水溶液中,而仅残留经光固化的部分。

[0785] 作为显影液,理想的是不对基底的成像元件或电路等造成损害的有机碱性显影

液。显影温度通常为20℃~30℃,显影时间以往为20秒~90秒。为了进一步去除残渣,近年来也存在实施120秒~180秒的情况。并且,为了进一步提高残渣去除性,有时也将如下的工序重复多次:每隔60秒抖落显影液,进一步重新供给显影液。

[0786] 作为显影液中所使用的碱剂,例如可列举氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化苄基三甲基铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-7-十一烯等有机碱性化合物,作为显影液,优选地使用以浓度成为0.001质量%~10质量%,优选成为0.01质量%~1质量%的方式,利用纯水进行稀释而成的碱性水溶液。

[0787] 另外,在显影液中也可使用无机碱,作为无机碱,例如优选氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠等。

[0788] 另外,当使用了包含这种碱性水溶液的显影液时,通常在显影后,利用纯水进行清洗(淋洗)。

[0789] 接着,优选在实施干燥后进行加热处理(后烘烤)。若形成多种颜色的着色图案,则可针对各种颜色依次重复上述工序来制造固化皮膜。由此,可获得彩色滤光片。

[0790] 后烘烤是用于实现完全固化的显影后的加热处理,且进行通常为100℃~240℃,优选为200℃~240℃的热固化处理。

[0791] 可使用加热板或对流烘箱(热风循环式干燥机)、高频加热机等加热装置,以成为上述条件的方式,通过连续式或分批式来对显影后的涂布膜进行该后烘烤处理。

[0792] <通过干式蚀刻法来形成图案的情况>

[0793] 当通过干式蚀刻来形成图案时,可参考日本特开2013-64993号公报的记载,这些内容可被编入至本申请说明书中。

[0794] 另外,根据需要,本发明的制造方法也可具有作为固体成像元件用彩色滤光片的制造方法而公知的工序来作为上述以外的工序。例如在进行上述着色组合物层形成工序、曝光工序及图案形成工序后,根据需要,也可包含通过加热和/或曝光来对所形成的着色图案进行固化的固化工序。

[0795] 并且,当使用本发明所涉及的着色组合物时,例如存在如下的情况,即产生涂布装置喷出部的喷嘴或配管部的堵塞、或者由着色组合物或颜料在涂布机内的附着、沉淀、干燥所引起的污染等。因此,为了高效地清洗由本发明的着色组合物所造成的污染,优选将上述与本组合物相关的溶剂用作清洗液。并且,日本特开平7-128867号公报、日本特开平7-146562号公报、日本特开平8-278637号公报、日本特开2000273370号公报、日本特开200685140号公报、日本特开2006291191号公报、日本特开20072101号公报、日本特开2007-2102号公报、日本特开2007-281523号公报等中所记载的清洗液也可作为本发明所涉及的着色组合物的清洗去除而适宜地使用。

[0796] 上述之中,优选亚烷基二醇单烷基醚羧酸酯及亚烷基二醇单烷基醚。

[0797] 这些溶剂可单独使用,也可将2种以上混合使用。当将2种以上混合时,优选将具有羟基的溶剂与不具有羟基的溶剂混合。具有羟基的溶剂与不具有羟基的溶剂的质量比为1/99~99/1,优选为10/90~90/10,进一步优选为20/80~80/20。尤其优选为丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)与丙二醇单甲醚(PGME)的混合溶剂,且其比率为60/40。另外,为了提高清洗液对于污染物的渗透性,也可向清洗液中添加上述与本组合物相关的表面活性剂。

[0798] 本发明的彩色滤光片因使用本发明的着色组合物,因此可进行曝光极限(Exposure margin)优异的曝光,并且所形成的着色图案(着色像素)的图案形状优异,图案表面的粗糙或显影部中的残渣得到抑制,因此颜色特性优异。

[0799] 本发明的彩色滤光片可适宜地用于CCD、CMOS等固体成像元件,特别适合如超过100万像素的高分辨率的CCD或CMOS等。本发明的固体成像元件用彩色滤光片例如可用作配置于构成CCD或CMOS的各像素的受光部、与用于聚光的微透镜之间的彩色滤光片。

[0800] 另外,作为本发明的彩色滤光片中的着色图案(着色像素)的膜厚,优选 $2.0\mu\text{m}$ 以下,更优选 $1.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选 $0.7\mu\text{m}$ 以下。

[0801] 并且,作为着色图案(着色像素)的尺寸(图案宽度),优选 $2.5\mu\text{m}$ 以下,更优选 $2.0\mu\text{m}$ 以下,尤其优选 $1.7\mu\text{m}$ 以下。

[0802] <固体成像元件>

[0803] 本发明的固体成像元件具备已述的本发明的彩色滤光片。作为本发明的固体成像元件的结构,只要是具备本发明中的彩色滤光片、且作为固体成像元件发挥功能的结构,则并无特别限定,例如可列举如下的结构。

[0804] 该结构如下:在支撑体上具有构成固体成像元件(CCD影像传感器、CMOS影像传感器等)的受光区域的多个光电二极管、及包含多晶硅等的转移电极,在光电二极管及转移电极上具有仅对光电二极管的受光部开口的包含钨等的遮光膜,在遮光膜上具有以覆盖遮光膜的整个面及光电二极管受光部的方式形成的包含氮化硅等的元件保护膜,在元件保护膜上具有本发明的固体成像元件用彩色滤光片。

[0805] 并且,也可为如下的结构等:在元件保护层上、且在彩色滤光片下(靠近支撑体之侧)具有聚光机构(例如,微透镜等。以下相同)的结构,或者在彩色滤光片上具有聚光机构的结构。

[0806] <图像显示装置>

[0807] 本发明的彩色滤光片不仅可用于固体成像元件,而且可用于液晶显示装置或有机EL显示装置等图像显示装置,特别适合液晶显示装置的用途。具备本发明的彩色滤光片的液晶显示装置可显示高画质图像,该高画质图像的显示图像的色调良好且显示特性优异。

[0808] 关于显示装置的定义或各显示装置的详细情况,在例如“电子显示元件(佐佐木昭夫著,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1990年发行)”、“显示元件(伊吹顺章著,Sangyo-Tosho,Co.Ltd.1989年发行)”等中有记载。并且,关于液晶显示装置,在例如“下一代液晶显示技术(内田龙男编辑,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1994年发行)”中有记载。本发明可应用的液晶显示装置并无特别限制,例如可应用上述“下一代液晶显示技术”中所记载的各种方式的液晶显示装置。

[0809] 本发明的彩色滤光片也可用于彩色TFT方式的液晶显示装置。关于彩色TFT方式的液晶显示装置,在例如“彩色TFT液晶显示器(KYORITSU SHUPPAN CO.,LTD.1996年发行)”中有记载。并且,本发明也可应用于IPS等横向电场驱动方式、MVA等像素分割方式等的视角被扩大的液晶显示装置,或者STN、TN、VA、OCS、FFS、以及R-OCB等。

[0810] 并且,本发明中的彩色滤光片也可供于明亮且高精度的COA(Color-filter On Array)方式。在COA方式的液晶显示装置中,对于彩色滤光片层的要求特性除如前述的通常的要求特性以外,有时需要对于层间绝缘膜的要求特性,即低介电常数及耐剥离液性。在本

发明的彩色滤光片中,因使用色相优异的色素多聚体,因此色纯度、透光性等良好且着色图案(像素)的色调优异,因此可提供分辨率高且长期耐久性优异的COA方式的液晶显示装置。另外,为了满足低介电常数的要求特性,也可在彩色滤光片层上设置树脂被膜。

[0811] 关于这些图像显示方式,在例如“EL、PDP、LCD显示器-技术与市场的最新动向(TORAY RESEARCH CENTER调查研究部门2001年发行)”的第43页等中有记载。

[0812] 具备本发明中的彩色滤光片的液晶显示装置除本发明中的彩色滤光片以外,也包含电极基板、偏振膜、相位差膜、背光源、间隔物、视角补偿膜等各种构件。本发明的彩色滤光片可应用于包含这些公知的构件的液晶显示装置中。关于这些构件,在例如“’94液晶显示器周边材料、化学品的市场(岛健太郎CMC corporation.1994年发行)”、“2003液晶相关市场的现状与未来展望(下卷)(表良吉Fuji Chimera Research Institute,Inc.,2003年发行)”中有记载。

[0813] 关于背光源,在SIDmeeting Digest1380(2005)(A.Konno et.al)、或Monthly Display2005年12月号的18~24页(岛康裕)、Monthly Display2005年12月号的25~30页(八木隆明)等中有记载。

[0814] 若将本发明中的彩色滤光片用于液晶显示装置,则当与以往公知的冷阴极管的三波长管组合时可实现高对比度,并且,通过将红、绿、蓝的LED光源(RGB-LED)作为背光源,而可提供亮度高、色纯度高且颜色再现性良好的液晶显示装置。

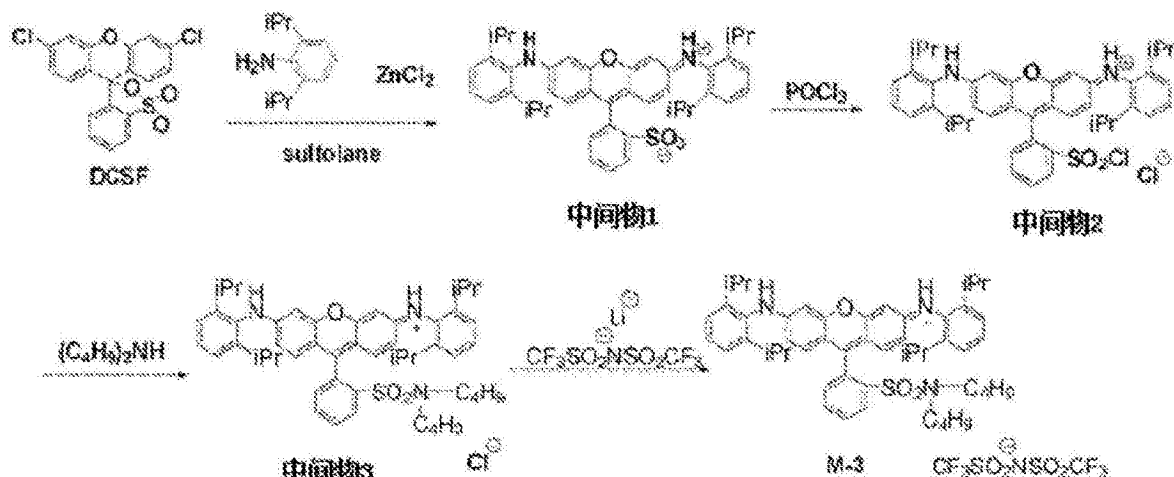
[0815] 实施例

[0816] 以下,通过实施例来更具体地对本发明进行说明,但本发明只要不超出其主旨,则并不限定于以下的实施例。另外,只要事先无特别说明,则“%”及“份”为质量基准。

[0817] <色素化合物M-3的合成例>

[0818] [化学式98]

[0819]



[0820] <<中间物1的合成>>

[0821] 将上述所示的化合物DCSF(Chugai kasei Co.,Ltd.制造)20份、2,6-二异丙基苯胺43.9份、氯化锌11.05份、环丁砜80份加入至烧瓶中,并在外温200℃下进行4小时搅拌。之后,放置冷却至60℃为止,然后滴加至2N盐酸5( )0份中,并滤取所析出的结晶。使用乙腈240份,在45℃下对结晶进行分散清洗,然后滤取,并进行10小时吹风干燥,而获得29.6份的中间物1(产率:88%)。

[0822] <<中间物2的合成>>

[0823] 将20份的中间物1及氧氯化磷200份加入至烧瓶中,并在60℃下搅拌4小时。放置冷却至室温为止,然后将反应液滴加至冰水1300份中,并搅拌30分钟。滤取所获得的结晶,并利用水3000份进行清洗,然后进行10小时吹风干燥,而获得21.6份的中间物2(产率:100%)。

[0824] <<中间物3的合成>>

[0825] 使二丁胺33.6份溶解于二氯甲烷100份中,并冷却至0℃为止。向其中添加3.85份的中间物2,恢复成室温后搅拌4小时。放置冷却至室温为止,然后将反应液滴加至冰水1300份中,并搅拌30分钟。反应结束后,添加水100份进行分液精制后,对有机层进行浓缩,然后通过硅胶柱色谱法对所获得的固体进行精制,由此获得3.0份的中间物3(产率:70%)。

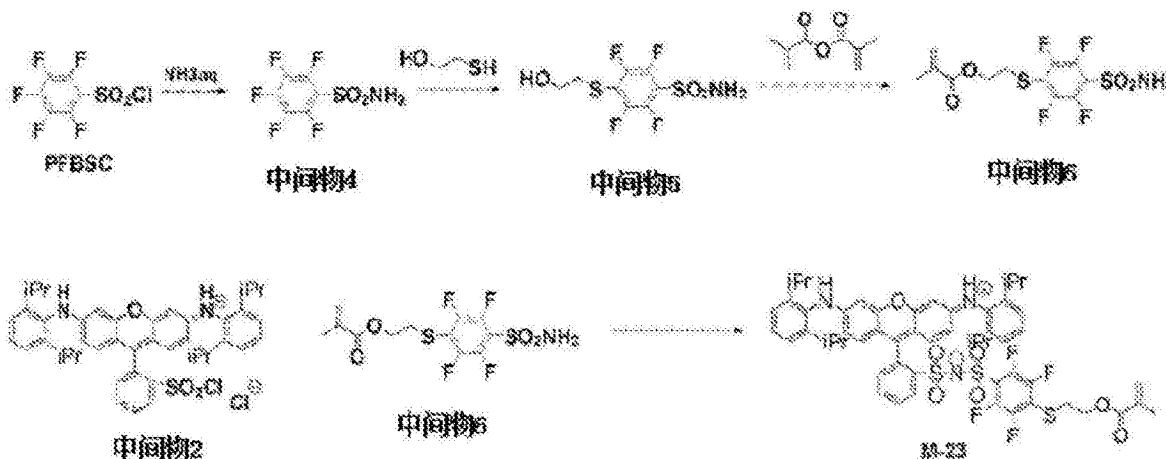
[0826] <<色素化合物M-3的合成>>

[0827] 使1.67份的中间物3、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺锂盐0.63份溶解于甲醇50份中,并在室温下搅拌4小时。反应结束后,将甲醇馏去后,溶解于氯仿50份中,然后使用水50份进行分液精制。对所获得的有机层进行浓缩,由此获得1.74份的色素化合物M-3(产率:81%)。

[0828] <色素化合物M-23的合成例>

[0829] [化学式99]

[0830]



[0831] <<中间物4的合成>>

[0832] 将上述所示的化合物PFBSO<sub>2</sub>Cl(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)175份、四氢呋喃3500份加入至烧瓶中,冷却至-10℃后,缓慢地滴加氨水80份。滴加后,在0℃下搅拌1小时。反应结束后,滤取所析出的固体,然后对滤液进行浓缩,而获得结晶。利用水2L对所获得的结晶进行再浆化清洗后,滤取固体,然后进行10小时吹风干燥,由此获得148份的中间物4(产率:91%)。

[0833] <<中间物5的合成>>

[0834] 使12.4份的中间物5溶解于甲醇80份中,接着,添加2-巯基乙醇4.3份,并在室温下进行搅拌。向其中缓慢地滴加三乙胺后,在室温下接着搅拌4小时。反应结束后,将甲醇馏去后,添加乙酸乙酯100份、水100份来进行分液精制。对所获得的有机层进行浓缩,由此获得14.3份的中间物5(产率:94%)。

[0835] <<中间物6的合成>>

[0836] 添加40份的中间物5、甲基丙烯酸酐60份、甲磺酸3.15份,并在50℃下搅拌1小时。反应结束后,通过硅胶柱色谱法对反应液进行精制,由此获得41.5份的中间物6(产率:85%)。

[0837] <<色素化合物M-23的合成>>

[0838] 使18.67份的中间物6、三乙胺15.2份溶解于二氯甲烷200份中,添加55.6份的中间物2后,在室温下搅拌3小时。之后,加入水200份进行水洗,利用硫酸钠使有机层干燥并进行浓缩后,通过硅胶柱色谱法来进行精制,然后进行减压浓缩而获得34份的色素化合物M-23(产率:65%)。

[0839] 关于除此以外的色素化合物M-1、M-2、M-4~M-22、M-24~M-37,也通过参考色素化合物M-3、M-23,并通过变更原材料来合成。

[0840] <色素化合物P-6的合成>

[0841] 在90℃下对N-乙基吡咯烷酮12.14份进行搅拌,对于该溶液,历时1小时滴加添加有15份的M-23、3.7份的甲基丙烯酸、0.35份的十二烷基硫醇、0.79份的Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造的V601、31.5份的N-乙基吡咯烷酮的溶液。之后,在90℃下搅拌3小时。将反应液放置冷却至室温为止,对于乙酸乙酯360份、乙腈40份的混合溶剂滴加反应液。滤取所获得的结晶,并利用乙酸乙酯270份、乙腈30份进行清洗,然后在40℃下进行减压干燥,而获得15.5份的P-6。

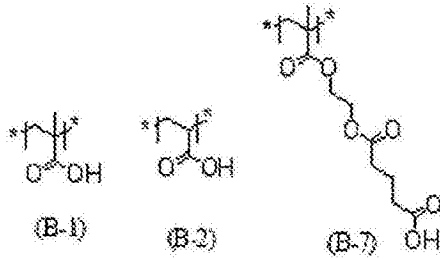
[0842] <色素化合物P-1~P-19的合成例>

[0843] 除将色素化合物P-6中的重复单元变更为下述表中所记载的重复单元以外,进行相同的操作而合成色素化合物P-1~P-19。

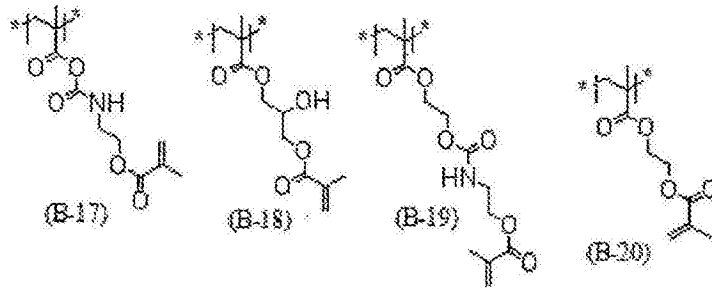
[0844] [表2]

色素化合物(名称)	重复单元	产率	重复单元	产率	重复单元	产率	重复单元	产率
P-1	M-23	85%	M-23	85%				100%
P-2	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%		100%
P-3	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%		100%
P-4	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%		100%
P-5	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%		100%
P-6	M-23	85%	M-23	85%				100%
P-7	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%		100%
P-8	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%		100%
P-9	M-23	85%	M-23	85%				100%
P-10	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%		100%
P-11	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-12	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-13	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-14	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-15	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-16	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-17	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-18	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%
P-19	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%	M-23	85%

[0845] [化学式100]



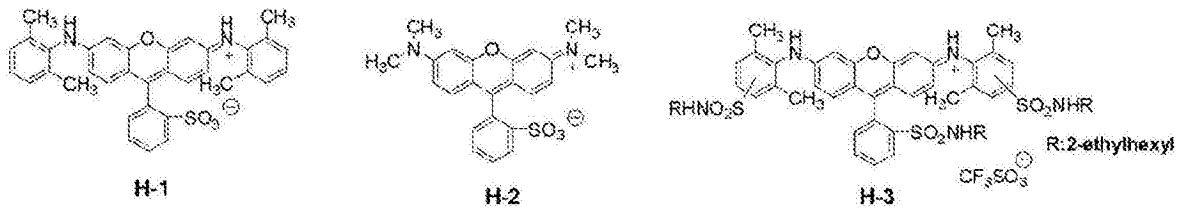
[0847]



[0848] <比较用色素化合物>

[0849] [化学式101]

[0850]



[0851] <影像传感器用图案的形成>

[0852] 1.底涂层的形成

[0853] 将下述组成的成分混合并溶解,制备底涂层用抗蚀液。

[0854] (底涂层用抗蚀液的组成)

[0855] • 溶剂:丙二醇单甲醚乙酸酯19.20份

[0856] • 溶剂:乳酸乙酯36.67份

[0857] • 碱可溶性树脂:甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸/甲基丙烯酸-2-羟基乙酯共聚物(摩尔比=60/22/18,重均分子量为15,000,数均分子量为9,000)的40%PGMEA溶液30.51份

[0858] • 含有乙烯性不饱和双键的化合物:二季戊四醇六丙烯酸酯12.20份

[0859] • 聚合抑制剂:对甲氧基苯酚0.0061份

[0860] • 氟类表面活性剂:F-475,DIC Corporation.制造0.83份

[0861] • 光聚合引发剂:三卤甲基三嗪类的光聚合引发剂

[0862] (TAZ-107,Midori Kagaku Co.,Ltd.制造)0.586份

[0863] 2.带有底涂层的硅晶片基板的制作

[0864] 在烘箱中以200℃对150mm(6英寸)的硅晶片进行30分钟加热处理。接着,将上述抗蚀液以干燥膜厚成为1.5μm的方式涂布于该硅晶片上,在220℃的烘箱中进一步进行1小时加热干燥而形成底涂层,从而获得带有底涂层的硅晶片基板。

[0865] 3.着色组合物的制备



[0866] 3-1.蓝色颜料分散液的制备

[0867] 以如下方式制备蓝色颜料分散液1。

[0868] 利用珠磨机(beads mill)(氧化锆珠,直径为0.3mm),对包含13.0份的C.I.Pigment Blue 15:6(蓝色颜料,平均粒径为55nm)、及5.0份的作为颜料分散剂的Disperbyk111、82.0份的PGMEA的混合液进行3小时混合、分散,而制备颜料分散液。之后,进一步使用带有减压机构的高压分散机NANO-3000-10(日本BEE公司制造),在2000kg/cm<sup>3</sup>的压力下以500g/min的流量进行分散处理。将该分散处理重复10次,而获得实施例或比较例的着色组合物中所使用的蓝色用颜料分散液1(C.I.Pigment Blue 15:6分散液,颜料浓度为13%)。

[0869] 针对所获得的蓝色颜料分散液,利用动态光散射法(Microtrac Nanotrac UPA-EX150(日机装公司(Nikkiso Co.,Ltd.)制造))测定颜料的粒径,结果为24nm。

[0870] 设为下述表中所示的颜料与分散树脂剂Disperbyk111的组合来代替上述“3-1.蓝色颜料分散液的制备”中作为蓝色颜料而用于蓝色颜料分散液1中的C.I.Pigment Blue 15:6与分散树脂剂Disperbyk111的组合,除此之外,以与上述蓝色颜料分散液1的制备相同的方式制备红色颜料分散液、绿色颜料分散液、及黄色颜料分散液。

[0871] • C.I.颜料红254(PR254)

[0872] • C.I.颜料黄(PY139)

[0873] 3-2.着色组合物的制备

[0874] 将下述的各成分混合后分散、溶解,而获得实施例及比较例的各着色组合物。

[0875] • (A)色素化合物(下述表中所记载的化合物)色素固体成分为0.04份

[0876] • 溶剂(PGMEA)1.133份

[0877] • 碱可溶性树脂(下述J1或J2的化合物)0.03份

[0878] • 分散剂(Solsperse20000:(1%环己烷溶液,Lubrizol Japan Limited.制造)0.125份

[0879] • 光聚合引发剂(下述C-4~C-13的化合物)0.012份

[0880] • 上述颜料分散液(颜料浓度为13质量%)0.615份

[0881] • 固化性化合物0.07份

[0882] • 表面活性剂(甘油丙氧基化物:(1%环己烷溶液))0.048份

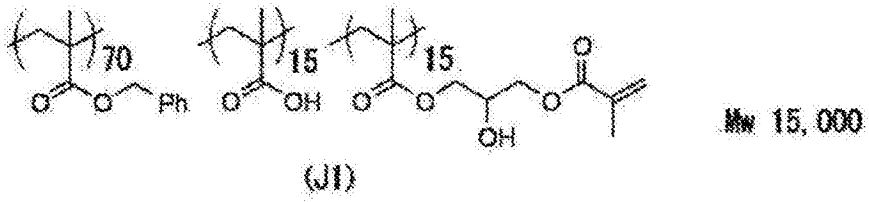
[0883] 固化性化合物采用以下的任一个。

[0884] DPHA(二季戊四醇六丙烯酸酯,KAYARAD DPHA,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)

[0885] A-DPH-12E(亚乙氧基改性二季戊四醇六丙烯酸酯,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)

[0886] DPHA/1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷(DPHA 0.062份与1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷0.008份的混合物)

[0887] [化学式102]

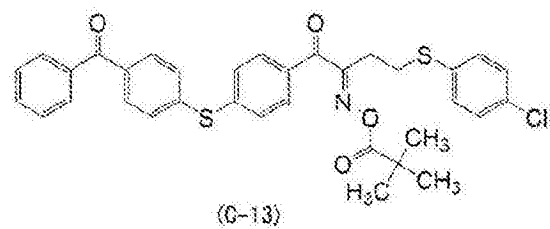
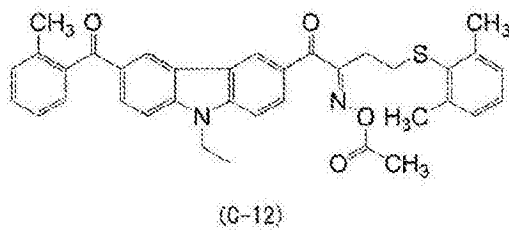
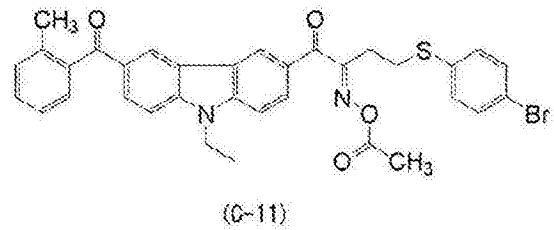
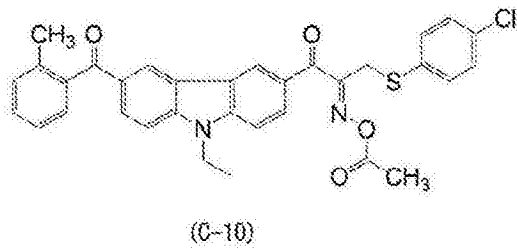
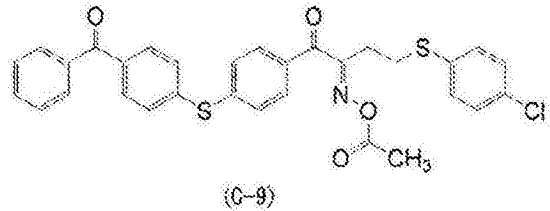
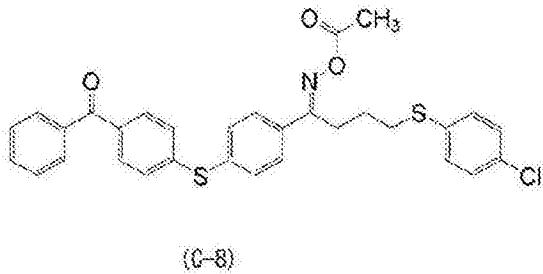
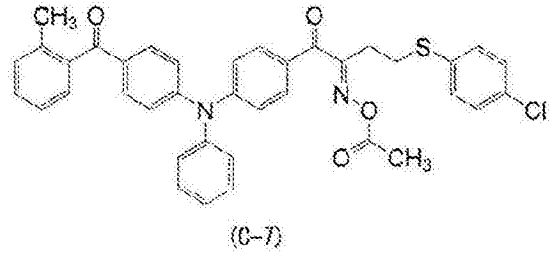
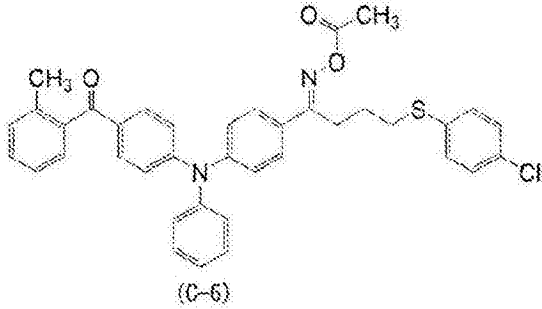
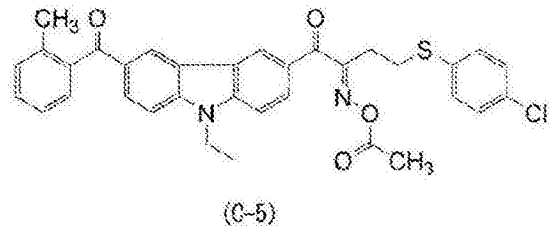
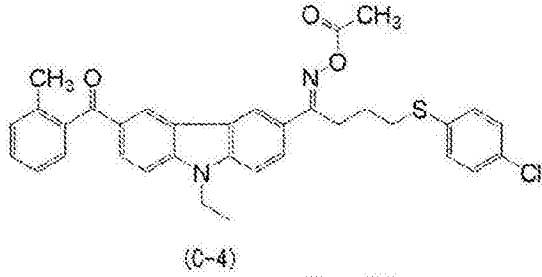


[0888]



[0889] [化学式103]

[0890]



[0891] 4. 利用着色组合物的彩色滤光片的制作

[0892] &lt;图案形成&gt;

[0893] 将以上述方式制备的实施例及比较例的各着色组合物涂布于上述2.中所获得的带有底涂层的硅晶片基板的底涂层上,而形成着色组合物层(涂布膜)。然后,使用100℃的加热板,以该涂布膜的干燥膜厚成为0.6μm的方式进行120秒加热处理(预烘烤)。

[0894] 接着,使用i射线步进式曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造),在365nm的波长下,透过图案为各边1.0μm的正方形的岛(Island)图案掩模,以50~1200mJ/cm<sup>2</sup>的各种曝光量进行曝光。

[0895] 之后,将形成有经照射的涂布膜的硅晶片基板载置于旋转、喷淋显影机(DW-30型, Chemitronics Co.,Ltd.制造)的水平旋转台上,使用CD-2000(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造)在23℃下进行60秒覆液式显影,而在硅晶片基板上形成着色图案。

[0896] 通过真空夹盘方式来将形成有着色图案的硅晶片固定在上述水平旋转台上,利用旋转装置以50r.p.m.的转速使上述硅晶片基板旋转,并从其旋转中心的上方,从喷出喷嘴呈喷淋状地供给纯水来进行淋洗处理,之后进行喷雾干燥。

[0897] 以上述方式,制作具有通过实施例或比较例的着色组合物所形成的着色图案的单色的彩色滤光片。

[0898] 之后,使用测长SEM“S-9260A”(Hitachi High-Technologies Corporation制造),测定着色图案的尺寸。将图案尺寸变成1.0μm的曝光量设为最佳曝光量。

[0899] <性能评价>

[0900] 1.耐热性

[0901] 将上述所获得的彩色滤光片以利用上述基板面来接触的方式载置于230℃的加热板上,进行1小时加热后,利用色度计MCPD-1000(OTSUKA ELECTRONIC S Co.,LTD.制造),测定加热前后的色差(ΔE\*ab值),并将其作为评价热牢固性的指标,根据下述判定基准进行评价。ΔE\*ab值的值越小,表示耐热性越良好。另外,ΔE\*ab值为根据利用CIE1976(L\*,a\*,b\*)空间表色系统的以下的色差公式所求出的值(The Color Science Association of Japan.编新编色彩科学手册(1985年)p.266)。

[0902] 
$$\Delta E^*_{ab} = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

[0903] 通过以下的基准来进行评价。

[0904] A: ΔE\*ab的值为0以上且小于1.0

[0905] B: ΔE\*ab的值为1.0以上且小于3.0

[0906] C: ΔE\*ab的值为3.0以上

[0907] 2.耐光性

[0908] 针对彩色滤光片,以5万lux照射氙灯20小时(相当于100万lux·h)来作为耐光试验后,测定耐光试验前后的色差的ΔE\*ab值。ΔE\*ab值越小,表示耐光性越良好。

[0909] 通过以下的基准来进行评价。

[0910] A: ΔE\*ab值<3

[0911] B: 3≤ΔE\*ab值<10

[0912] C: 10≤ΔE\*ab值<20

[0913] D: 20≤ΔE\*ab值

[0914] 3.溶解性

[0915] 通过以下的基准来评价色素化合物对于PGMEA/环己酮=1/1(质量比)溶剂的溶剂溶解性。

[0916] A: 显示出20质量%以上的溶解性的情况

[0917] B: 10质量%以上且小于20质量%的情况

[0918] C: 5质量%以上且小于10质量%的情况

[0919] D: 小于5质量%的情况

[0920] 4. 面状不均评价

[0921] 利用旋涂法,以着色膜的膜厚成为 $2.5\mu\text{m}$ 的方式,将上述所制备的着色组合物涂布于玻璃(EAGLE XG;CORNING公司制造)上,使挥发成分干燥后,在 $100^{\circ}\text{C}$ 下进行80秒加热,由此形成着色膜。

[0922] 对上述所获得的着色膜进行冷却后,照射i射线(波长 $365\text{nm}$ ),而使着色膜固化。i射线的光源使用超高压汞灯,此时,将照射光量设为 $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。接着,在 $25^{\circ}\text{C}$ 下,利用 $0.05\%$  KOH水溶液进行40秒显影处理后,通过利用纯水的淋洗处理来冲走显影液。

[0923] 接着,在 $230^{\circ}\text{C}$ 下,对该着色膜进行30分钟后烘烤处理,针对处理后的着色膜,使用光学显微镜(Olympus Corporation.制造MX-61L),以200倍的明视场观察着色膜中是否有不均。当利用光学显微镜未确认到不均而成为均匀的膜时,判断对于后烘烤时的热应力的耐受性优异。

[0924] A:利用光学显微镜看不到不均。

[0925] B:利用光学显微镜略微看到不均。

[0926] C:利用光学显微镜明显地看到不均。

[0927] [表3]

[0928]

	色素化合物	固化性化合物	光聚合引发剂	碱可溶性树脂
实施例1-1	M-1	DPHA	C-4	J1
实施例1-2	M-3	A-DPH-12E	C-5	J1
实施例1-3	M-5	DPHA	C-4	J2
实施例1-4	M-9	DPHA	C-6	J1
实施例1-5	M-14	DPHA	C-7	J1
实施例1-6	M-16	DPHA	C-13	J1
实施例1-7	M-17	DPHA	C-9	J1
实施例1-8	M-19	A-DPH-12E	C-10	J1
实施例1-9	M-21	DPHA	C-11	J1
实施例1-10	M-22	DPHA	C-12	J1
实施例1-11	M-23	A-DPH-12E	C-13	J1
实施例1-12	M-30	DPHA	C-4	J1
实施例1-13	P-1	DPHA	C-9	J1
实施例1-14	P-2	DPHA	C-5	J1
实施例1-15	P-3	A-DPH-12E	C-13	J2
实施例1-16	P-4	DPHA	C-10	J1
实施例1-17	P-5	DPHA	C-6	J2
实施例1-18	P-6	DPHA	C-6	J1
实施例1-19	P-7	A-DPH-12E	C-11	J1
实施例1-20	P-8	DPHA	C-9	J1
实施例1-21	P-9	A-DPH-12E	C-12	J1
实施例1-22	P-10	A-DPH-12E	C-10	J1
实施例1-23	P-11	DPHA	C-4	J1
实施例1-24	P-12	DPHA	C-9	J2
实施例1-25	P-13	DPHA	C-10	J1
实施例1-26	P-14	DPHA	C-4	J1
实施例1-27	P-15	A-DPH-12E	C-13	J1
实施例1-28	M-38	DPHA	C-4	J1
实施例1-29	M-40	DPHA	C-11	J1
实施例1-30	F-16	DPHA	C-4	J1
实施例1-31	F-17	A-DPH-12E	C-5	J1
实施例1-32	F-18	DPHA	C-7	J1
实施例1-33	F-19	DPHA	C-9	J1
实施例1-34	F-16	DPHA/ 1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷	C-9	J1
实施例1-35	F-19	DPHA/ 1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷	C-9	J1
比较例1-1	H-1	DPHA	C-9	J1
比较例1-2	H-2	DPHA	C-9	J1
比较例1-3	H-3	DPHA	C-9	J1

[0929] [表4]

[0930]

	耐热性	耐光性	溶解性	面状不均
实施例1-1	B	A	B	B
实施例1-2	B	A	B	B
实施例1-3	B	B	B	B
实施例1-4	B	A	B	B
实施例1-5	B	A	B	B
实施例1-6	B	B	B	B
实施例1-7	B	A	A	B
实施例1-8	B	A	A	B
实施例1-9	B	A	A	B
实施例1-10	A	A	B	B
实施例1-11	A	A	B	B
实施例1-12	A	A	B	B
实施例1-13	B	A	A	A
实施例1-14	B	A	A	A
实施例1-15	B	A	A	A
实施例1-16	B	A	A	A
实施例1-17	B	A	A	A
实施例1-18	A	A	A	A
实施例1-19	A	A	A	A
实施例1-20	A	A	A	A
实施例1-21	A	A	A	A
实施例1-22	A	A	A	A
实施例1-23	A	A	A	A
实施例1-24	A	A	A	A
实施例1-25	A	A	A	A
实施例1-26	A	A	A	A
实施例1-27	A	A	A	A
实施例1-28	B	C	B	B
实施例1-29	B	B	C	B
实施例1-30	A	A	A	A
实施例1-31	A	A	A	A
实施例1-32	A	A	A	A
实施例1-33	A	A	A	A
实施例1-34	A	A	A	A
实施例1-35	A	A	A	A
比较例1-1	C	C	D	C
比较例1-2	C	D	D	C

比较例1-3	C	C	C	C
--------	---	---	---	---

[0931] 从上述结果明确可知实施例的组合物的色素化合物的溶剂溶解性优异。并且,可知在使用实施例的组合物并通过光阻剂来制作彩色滤光片的情况下,其结果,当使用实施例的组合物时,面状不均优异。进而,可知耐热性及耐光性也优异。

[0932] 并且,可知该倾向在使用低亲核性的阴离子的情况、由通式(1)所表示的色素化合物为聚合物或聚合性单体的情况、由通式(1)所表示的色素化合物在分子内具有阳离子与阴离子的情况下,特别有效。

[0933] <LCD用图案的形成>

[0934] (S-1)将12.8份的C.I. 颜料蓝15:6、丙烯酸类颜料分散剂7.2份、及丙二醇单甲醚乙酸酯80.0份混合,并利用珠磨机使颜料充分地分散而获得的颜料分散液

[0935] (T-1)聚合性化合物:KAYARAD DPHA(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造,二季戊四醇六丙烯酸酯)

[0936] (U-1)碱可溶性树脂:甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(75/25[质量比])共聚物(重均分子量:12,000)的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液(固体成分为40.0%)

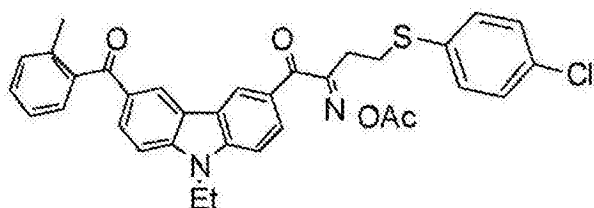
[0937] (V-1)光聚合引发剂:2-(苯甲酰氧基亚氨基)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1-辛酮(BASF制造)

[0938] (V-2)光聚合引发剂:2-(乙酰氧基亚氨基)-4-(4-氯苯硫基)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-丁酮(BASF制造)

[0939] (V-3)光聚合引发剂:下述结构的脒类化合物(Ac表示乙酰基)

[0940] [化学式104]

[0941]



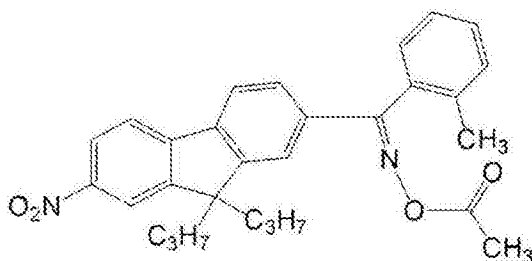
[0942] (V-4)光聚合引发剂:Irgacure369(BASF制造)

[0943] (V-5)2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑(B-CIMHODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.制造)

[0944] (V-6)光聚合引发剂:下述结构的脒类化合物

[0945] [化学式105]

[0946]



[0947] (W-1)敏化剂:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮

[0948] (W-2)敏化剂:2-巯基苯并噻唑(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0949] (X-1)有机溶剂:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0950] (X-2)有机溶剂:3-乙氧基丙酸乙酯



- [0951] (Y-1)表面活性剂:Megafac F781(DIC Corporation.制造)
- [0952] -着色组合物(涂布液)的制备-
- [0953] 将下述组成中的成分混合,制备着色组合物1(实施例2-1)。
- [0954] <组成>
- [0955] • 色素化合物:下述表的化合物…作为色素固体成分6.9份
  - [0956] • 颜料分散液:(S-1)…43.0份
  - [0957] • 聚合性化合物:(T-1)…103.4份
  - [0958] • 碱可溶性树脂:(U-1)…212.2份(固体成分换算值:84.9份)
  - [0959] • 光聚合引发剂:(V-1)…21.2份
  - [0960] • 光敏化剂:(W-1)…3.5份
  - [0961] • 有机溶剂:(X-1)…71.9份
  - [0962] • 有机溶剂:(X-2)…3.6份
  - [0963] • 表面活性剂:(Y-1)…0.06份
- [0964] -利用着色组合物的彩色滤光片的制作及评价-
- [0965] 以成为色浓度的指标的x值成为0.150的方式,将所获得的着色组合物(彩色抗蚀液)涂布于100mm×100mm的玻璃基板(1737,CORNING公司制造)上,并利用90℃的烘箱进行60秒干燥(预烘烤)。之后,隔着分辨率评价用的具有10~100μm的掩模孔宽度的光罩,利用高压汞灯以200mJ/cm<sup>2</sup>(照度为20mW/cm<sup>2</sup>)进行曝光,利用碱性显影液CDK-1(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造)的1%水溶液对曝光后的涂膜进行显影,然后呈喷淋状地撒纯水来冲走显影液。然后,利用220℃的烘箱对如上述实施了曝光及显影的涂膜进行1小时加热处理(后烘烤),而在玻璃基板上形成彩色滤光片用的着色图案(着色层),从而制成着色滤光片基板1(彩色滤光片1)。
- [0966] -评价-
- [0967] 对上述所获得的彩色滤光片1进行下述的评价。
- [0968] 1.耐热性
- [0969] 将彩色滤光片以利用基板面来接触的方式载置于230℃的加热板上,进行1小时加热后,利用色度计MCPD-1000(OTSUKA ELECTRONICS Co.,LTD.制造),测定加热前后的色差(ΔE\*ab值),并将其作为评价热牢固性的指标,根据下述判定基准进行评价。ΔE\*ab值的值越小,表示耐热性越良好。另外,ΔE\*a b值为根据利用CIE1976(L\*,a\*,b\*)空间表色系统的以下的色差公式所求出的值(The Color Science Association of Japan.编新编色彩科学手册(1985年)p.266)。
- $$[0970] \quad \Delta E^*_{ab} = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$
- [0971] 通过以下的基准来进行评价。
- [0972] A: ΔE\*ab值<3
- [0973] B: 3≤ΔE\*ab值<5
- [0974] C: 5≤ΔE\*ab值<10
- [0975] D: 10≤ΔE\*ab值
- [0976] 2.耐光性
- [0977] 针对彩色滤光片,以5万lux照射氙灯20小时(相当于100万lux·h)来作为耐光试

验后,测定耐光试验前后的色差的  $\Delta E^*_{ab}$  值。 $\Delta E^*_{ab}$  值越小,表示耐光性越良好。

[0978] 通过以下的基准来进行评价。

[0979] A:  $\Delta E^*_{ab}$  值 < 3

[0980] B:  $3 \leq \Delta E^*_{ab}$  值 < 5

[0981] C:  $5 \leq \Delta E^*_{ab}$  值 < 10

[0982] D:  $10 \leq \Delta E^*_{ab}$  值

[0983] 3. 电压保持率

[0984] 以干燥后的膜厚成为  $2.0\mu\text{m}$  的方式,将着色组合物1涂布于带有ITO电极的玻璃基板(商品名:1737CORNING公司制造)上,并利用  $90^\circ\text{C}$  的烘箱进行60秒干燥(预烘烤)。之后,不隔着掩模而进行  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$  的曝光(照度为  $20\text{mW}/\text{cm}^2$ ),使用碱性显影液(商品名:CDK-1, FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd. 制造)的1质量%水溶液在  $25^\circ\text{C}$  下进行显影,然后利用  $230^\circ\text{C}$  的烘箱对水洗、干燥后的涂布膜实施30分钟加热处理(后烘烤)。接着,利用混合有  $5\mu\text{m}$  的玻璃珠的密封剂将形成有该像素的基板与仅将ITO电极蒸镀成规定形状的基板贴合后,注入Merck Japan公司制造的液晶MJ971189(商品名),而制成液晶单元。

[0985] 接着,将液晶单元放入至  $70^\circ\text{C}$  的恒温层中48小时后,通过TOYO Corporation制造的液晶电压保持率测定系统VHR-1A型(商品名)来测定液晶单元的电压保持率。分数越高,表示电压保持率越良好。

[0986] 液晶单元的电压保持率较低意味着液晶单元无法在  $16.7\text{msec}$  的时间内将施加电压保持在规定水准,而无法使液晶充分地取向。分数越高,表示电压保持率越良好。

[0987] 测定条件

[0988] • 电极间距离:  $5 \sim 15\mu\text{m}$

[0989] • 施加电压脉冲振幅:  $5\text{V}$

[0990] • 施加电压脉冲频率:  $60\text{Hz}$

[0991] • 施加电压脉冲宽度:  $16.67\text{msec}$

[0992] • 电压保持率:  $16.7\text{msec}$  后的液晶单元电位差/在  $0\text{msec}$  内施加的电压的值通过以下的基准来进行评价。

[0993] A: 90%以上

[0994] B: 80%以上且小于90%

[0995] C: 小于80%

[0996] (溶解性)

[0997] 对制作着色组合物时的色素化合物对于溶剂的溶解性进行目视观察,以完全溶解的色素化合物为A,一部分溶解残留的色素化合物为B,一半以上不溶解的色素化合物为C的3个阶段进行评价。

[0998] 在实施例2-1(着色组合物1)中,如下述表所示变更色素化合物、光聚合引发剂、敏化剂的种类,除此以外,对其他实施例及比较例以同样的方式进行并加以评价。

[0999] [表5]

[1000]

	色素化合物	光重合引发剂	敏化剂	耐热性	耐光性	电压保持率	溶解性	面状不均
实施例2-1	M-1	V-5		B	A	B	B	B
实施例2-2	M-3	V-1	W-1	B	A	B	B	B
实施例2-3	M-5	V-3		B	B	B	B	B
实施例2-4	M-9	V-1	W-1	B	A	B	B	B
实施例2-5	M-14	V-5	W-2	B	A	B	B	B
实施例2-6	M-16	V-1	W-1	B	B	B	B	B
实施例2-7	M-17	V-3		B	A	A	A	B
实施例2-8	M-19	V-2		B	A	A	A	B
实施例2-9	M-21	V-1	W-1	B	A	A	A	B
实施例2-10	M-22	V-3		A	A	A	B	B
实施例2-11	M-23	V-3		A	A	A	B	B
实施例2-12	M-30	V-5	W-2	A	A	A	B	B
实施例2-13	P-1	V-3		B	A	A	A	A
实施例2-14	P-2	V-1	W-1	B	A	A	A	A
实施例2-15	P-3	V-3		B	A	A	A	A
实施例2-16	P-4	V-4		B	A	A	A	A
实施例2-17	P-5	V-5	W-1	B	A	A	A	A
实施例2-18	P-6	V-3		A	A	A	A	A
实施例2-19	P-7	V-1	W-1	A	A	A	A	A
实施例2-20	P-8	V-3		A	A	A	A	A
实施例2-21	P-9	V-2		A	A	A	A	A
实施例2-22	P-10	V-5	W-2	A	A	A	A	A
实施例2-23	P-11	V-3		A	A	A	A	A
实施例2-24	P-12	V-1	W-1	A	A	A	A	A
实施例2-25	P-13	V-3		A	A	A	A	A
实施例2-26	P-14	V-5	W-1	A	A	A	A	A
实施例2-27	P-15	V-6	W-2	A	A	A	A	A
实施例2-28	M-39	V-3		B	C	B	B	B
实施例2-29	M-40	V-3		B	B	C	B	B
实施例2-30	P-16	V-3		A	A	A	A	A
实施例2-31	P-17	V-6	W-2	A	A	A	A	A
实施例2-32	P-18	V-5	W-1	A	A	A	A	A
实施例2-33	P-19	V-6	W-1	A	A	A	A	A
比较例2-1	H-1	V-1	W-1	C	C	C	C	C
比较例2-2	H-2	V-1	W-1	D	D	C	C	C
比较例2-3	H-3	V-1	W-1	C	C	C	B	C

[1001] 从上述结果明确可知实施例的组合物的色素化合物的溶剂溶解性优异。并且,可知当使用实施例的组合物时,面状不均优异。进一步可知耐热性、耐光性及电压保持率也优异。并且,可知该倾向在使用低亲核性的阴离子的情况、由通式(1)表示的色素化合物为聚合物或聚合性单体的情况、由通式(1)表示的色素化合物在分子内具有阳离子与阴离子的

情况下,特别有效。

[1002] <使用干式蚀刻法的影像传感器用图案的形成>

[1003] -着色组合物的制备-

[1004] 将下述的各成分混合后分散、溶解,而获得实施例及比较例的各着色组合物。

[1005] • (A)色素化合物(记载于表6中)…作为色素固体成分1.0份

[1006] • 溶剂:PGMEA…5.0份

[1007] • 固化性组合物(记载于表6中)…5.0份

[1008] • 蓝色颜料分散液(颜料浓度为13质量%)…15.4份

[1009] • 表面活性剂(甘油丙氧基化物)(1%环己烷溶液)…1.0份

[1010] <<着色组合物的评价>>

[1011] 使用旋转涂布机,以膜厚成为 $0.6\mu\text{m}$ 的方式,将上述着色组合物涂布于玻璃基板上,并使用 $100^{\circ}\text{C}$ 的加热板进行120秒加热处理(预烘烤)。接着,使用 $220^{\circ}\text{C}$ 的加热板进行300秒加热处理(后烘烤),而形成固化膜。

[1012] 1.耐热性

[1013] 将形成有固化膜的玻璃基板以利用基板面来接触的方式载置于 $260^{\circ}\text{C}$ 的加热板上,进行5分钟加热后,利用色度计MCPD-1000(OTSUKA ELECTRONICS Co., LTD.制造),测定加热前后的色差( $\Delta E^*_{ab}$ 值),并将其作为评价热牢固性的指标,根据下述判定基准进行评价。

[1014] 
$$\Delta E^*_{ab} = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$$

[1015] 通过以下的基准来进行评价。

[1016] A:  $\Delta E^*_{ab}$ 的值为0以上且小于1.0

[1017] B:  $\Delta E^*_{ab}$ 的值为1.0以上且小于3.0

[1018] C:  $\Delta E^*_{ab}$ 的值为3.0以上

[1019] 2.耐光性

[1020] 针对固化膜,以10万lux照射氙灯12小时(相当于120万lux·h)来作为耐光试验后,测定耐光试验前后的色差的 $\Delta E^*_{ab}$ 值。 $\Delta E^*_{ab}$ 值越小,表示耐光性越良好。

[1021] 通过以下的基准来进行评价。

[1022] A:  $\Delta E^*_{ab}$ 值 $<3$

[1023] B:  $3 \leq \Delta E^*_{ab}$ 值 $<10$

[1024] C:  $10 \leq \Delta E^*_{ab}$ 值 $<20$

[1025] D:  $20 \leq \Delta E^*_{ab}$ 值

[1026] 3.溶解性

[1027] 对制作着色组合物时的色素化合物对于溶剂的溶解性进行目视观察,以完全溶解的色素化合物为A,一部分溶解残留的色素化合物为B,一半以上不溶解的色素化合物为C的3个阶段进行评价。

[1028] 4.面状不均评价

[1029] 针对耐热性试验后的玻璃基板,使用光学显微镜(Olympus Corporation.制造的MX-61L),以200倍的明视场观察着色膜中有无不均。当利用光学显微镜未确认到不均而成为均匀的膜时,判断对于后烘烤时的热应力的耐受性优异。

[1030] A:利用光学显微镜看不到不均。

[1031] B:利用光学显微镜略微看到不均。

[1032] C:利用光学显微镜明显地看到不均。

[1033] [表6]

[1034]

	色素化合物	固化性化合物	耐热性	耐光性	溶解性	面状不均
实施例3-1	M-1	K-3	B	B	B	B
实施例3-2	M-3	K-4	B	B	B	B
实施例3-3	M-5	K-3	B	B	B	B
实施例3-4	M-9	K-5	B	A	B	B
实施例3-5	M-14	K-3	B	A	B	B
实施例3-6	M-16	K-6	B	B	B	B
实施例3-7	M-17	K-3	B	B	A	A
实施例3-8	M-19	K-3	B	B	A	A
实施例3-9	M-21	K-3	B	B	A	A
实施例3-10	M-22	K-1	A	B	B	A
实施例3-11	M-23	K-2	A	B	B	A
实施例3-12	M-30	K-1	A	A	B	A
实施例3-13	P-1	K-5	B	B	A	A
实施例3-14	P-2	K-6	B	B	A	A
实施例3-15	P-3	K-4	B	B	A	A
实施例3-16	P-4	K-3	B	B	A	A
实施例3-17	P-5	K-4	B	B	A	A
实施例3-18	P-6	K-1	A	A	A	A
实施例3-19	P-7	K-2	A	A	A	A
实施例3-20	P-8	K-2	A	A	A	A
实施例3-21	P-9	K-1	A	A	A	A
实施例3-22	P-10	K-1	A	A	A	A
实施例3-23	P-11	K-1	A	A	A	A
实施例3-24	P-12	K-2	A	A	A	A
实施例3-25	P-13	K-2	A	A	A	A
实施例3-26	P-14	K-1	A	A	A	A
实施例3-27	P-15	K-1	A	A	A	A
实施例3-28	M-38	K-6	B	C	B	C
实施例3-29	M-40	K-6	B	A	B	A
实施例3-30	P-16	K-1	A	A	A	A
实施例3-31	P-17	K-2	A	A	A	A
实施例332	P-18	K-2	A	A	A	A
实施例3-33	P-19	K-1	A	A	A	A

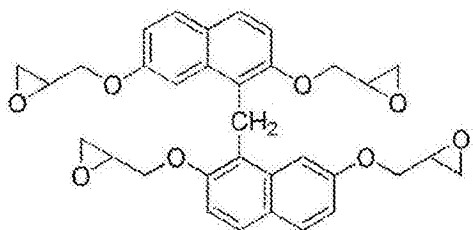
实施例334	P-1	K-1	A	B	A	A
实施例3-35	P-1	K-6	B	B	A	A
比较例3-1	H-1	K-1	C	C	C	C
比较例32	H-2	K-1	D	D	C	C
比较例3-3	H-3	K-1	C	C	B	C

[1035] 从上述结果明确可知实施例的着色组合物的色素化合物的溶剂溶解性优异。并且,当使用实施例的组合物时,面状不均优异。进一步可知耐热性及耐光性也优异。尤其,可知当将环氧化合物用于固化性组合物时,耐热性优异,在分子内具有阳离子与阴离子的色素化合物的耐光性优异,通过为具有色素化合物作为重复单元的聚合物型结构、或为具有聚合性基团的色素化合物,面状不均优异。

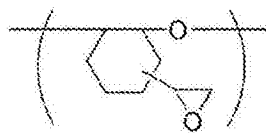
[1036] 表6中所记载的固化性化合物K-1~K-6为以下所示的结构的化合物。

[1037] [化学式106]

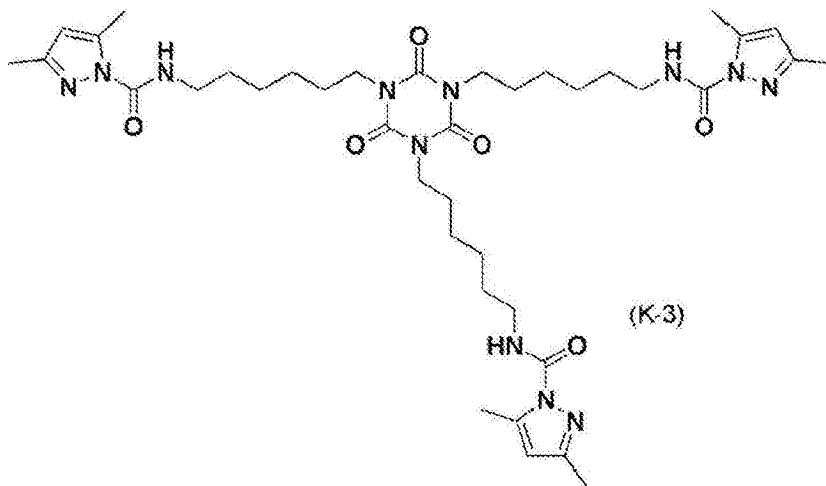
[1038]



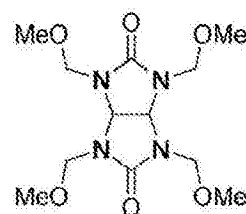
(K-1)



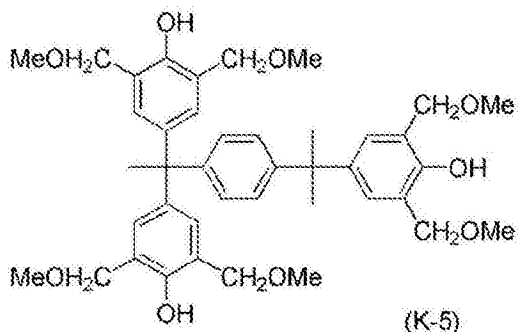
(K-2)



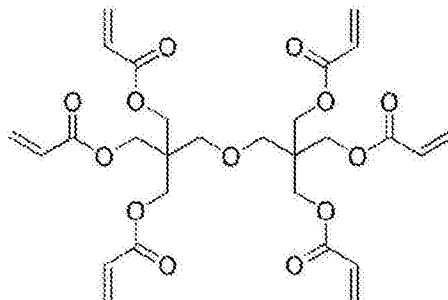
(K-3)



(K-4)



(K-5)



(K-6)

[1039] <利用干式蚀刻的蓝色图案(蓝色像素)形成工序>

[1040] (蓝色层的形成)

[1041] 使用旋转涂布机,以成为膜厚为 $0.6\mu\text{m}$ 的涂布膜的方式,将实施例(3-20)及比较例(3-1)的蓝色滤光片形成用着色组合物涂布于玻璃晶片上后,在 $100^{\circ}\text{C}$ 下,利用加热板进行180秒干燥,干燥后,进一步使用 $200^{\circ}\text{C}$ 的加热板进行300秒加热处理(后烘烤),由此形成绿色层。该绿色层的膜厚为 $0.6\mu\text{m}$ 。

[1042] (掩模用抗蚀剂的涂布)

[1043] 接着,将正型光阻剂“FHi622BC”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造)涂布于蓝色层上,并实施预烘烤,而形成膜厚为 $0.8\mu\text{m}$ 的光阻剂层。

[1044] (掩模用抗蚀剂的图案曝光与显影)

[1045] 接着,使用i射线步进机(Canon Inc.制造),以 $350\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量对光阻剂层进行图案曝光,然后在光阻剂层的温度或环境温度成为 $90^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行1分钟加热处理。之后,利用显影液“FHD-5”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造)进行1分钟的显影处理,进一步在 $110^{\circ}\text{C}$ 下实施1分钟的后烘烤处理,而形成抗蚀剂图案。考虑到蚀刻变换差(由蚀刻所引起的图案宽度的缩小),该抗蚀剂图案为将以一边 $1.25\mu\text{m}$ 所形成的正方形的抗蚀剂膜排列成棋盘格状而成的图案。

[1046] (干式蚀刻)

[1047] 接着,将抗蚀剂图案作为蚀刻掩模,通过以下的顺序来进行蓝色层的干式蚀刻。

[1048] 利用干式蚀刻装置(Hitachi High-Technologies Corporation,U-621),将RF功率设为800W,将天线偏压设为400W,将晶片偏压设为200W,将反应室的内部压力设为 $4.0\text{Pa}$ ,将基板温度设为 $50^{\circ}\text{C}$ ,将混合气体的气体种类及流量设为 $\text{CF}_4:80\text{mL}/\text{min}.$ 、 $\text{O}_2:40\text{mL}/\text{min}.$ 、 $\text{Ar}:800\text{mL}/\text{min}.$ ,而实施80秒的第1阶段的蚀刻处理。

[1049] 该蚀刻条件下的蓝色层的削去量达到 $521\text{nm}$ (89%的蚀刻量),变成具有约 $59\text{nm}$ 的残膜的状态。

[1050] 接着,在同一个蚀刻反应室内,将RF功率设为600W,将天线偏压设为100W,将晶片偏压设为250W,将反应室的内部压力设为 $2.0\text{Pa}$ ,将基板温度设为 $50^{\circ}\text{C}$ ,将混合气体的气体种类及流量设为 $\text{N}_2:500\text{mL}/\text{min}.$ 、 $\text{O}_2:50\text{mL}/\text{min}.$ 、 $\text{Ar}:500\text{mL}/\text{min}.$ ( $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{Ar}=10/1/10$ ),将总体蚀刻中的过度蚀刻率设为20%,而实施第2阶段蚀刻处理、过度蚀刻处理。

[1051] 第2阶段的蚀刻条件下的蓝色层的蚀刻速率为 $600\text{nm}/\text{min}$ 以上,对蓝色层的残膜进行蚀刻需要约10秒的时间。将使第1阶段的蚀刻时间80秒与第2阶段的蚀刻时间10秒相加而成的时间算成蚀刻时间。其结果,变成蚀刻时间: $80+10=90$ 秒、过度蚀刻时间: $90\times 0.2=18$ 秒,将总蚀刻时间设定成 $90+18=108$ 秒。

[1052] 在以上述条件进行干式蚀刻后,使用光阻剂剥离液“MS230C”(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造)实施120秒剥离处理来将抗蚀剂图案去除,进一步实施利用纯水的清洗、旋转干燥。之后,在 $100^{\circ}\text{C}$ 下进行2分钟的脱水烘烤处理。通过以上方式,获得将一边为 $1.2\mu\text{m}$ 的正方形的绿色像素排列成棋盘格状而成的蓝色图案。

[1053] 由实施例(3-20)的着色组合物所形成的蓝色图案的表面状态平滑,且在蚀刻部中无残渣,而为良好的图案。

[1054] 另一方面,由比较例(3-1)所形成的蓝色图案的表面状态粗糙,且在蚀刻部中也看到残渣。