

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5247093号

(P5247093)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月19日 (2013. 4. 19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 B 43/40 (2006.01)

C O 9 B 43/40

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 O 5

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

請求項の数 9 (全 67 頁)

(21) 出願番号 特願2007-239683 (P2007-239683)
 (22) 出願日 平成19年9月14日 (2007. 9. 14)
 (65) 公開番号 特開2009-67748 (P2009-67748A)
 (43) 公開日 平成21年4月2日 (2009. 4. 2)
 審査請求日 平成22年2月1日 (2010. 2. 1)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 水川 裕樹
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フ
 イルム株式会社内

最終頁に続く

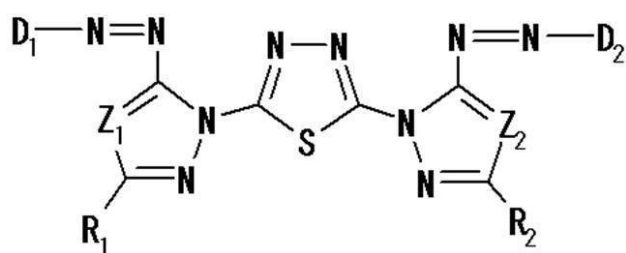
(54) 【発明の名称】 アゾ化合物、硬化性組成物、カラーフィルタ及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

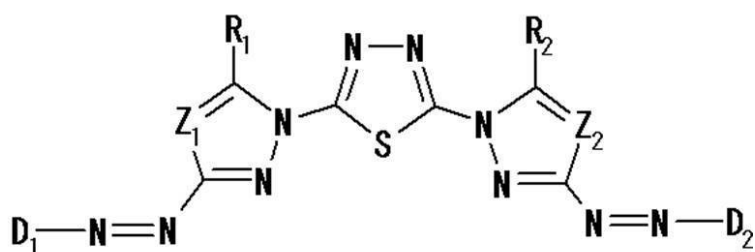
下記一般式 (I)、一般式 (II)、又は一般式 (III) で表されるアゾ化合物。

【化 1】
一般式 (I)



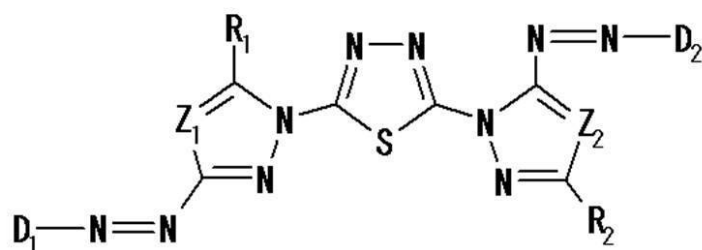
10

一般式 (II)



20

一般式 (III)



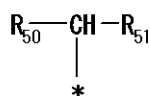
30

(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に、水素原子、又はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、若しくはスルファモイル基である置換基を表し、 D_1 及び D_2 は各々独立に、下記一般式 (d-1) ~ 一般式 (d-8) のいずれかで表されるカプラー残基を表す。 Z_1 及び Z_2 は各々独立に、 $-C(R_3)=$ 、又は $-N=$ を表し、 R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す)

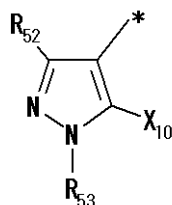
40

【化 2】

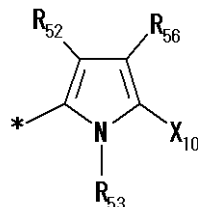
d-1



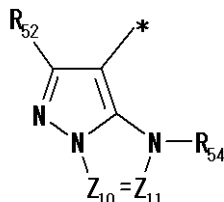
d-2



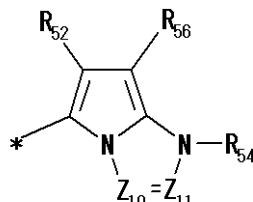
d-3



d-4

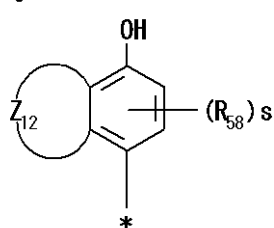


d-5

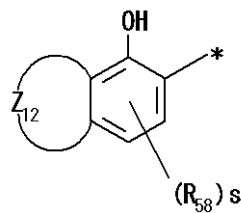


10

d-6

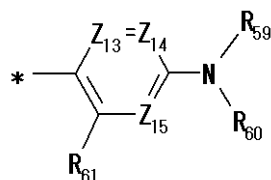


又は

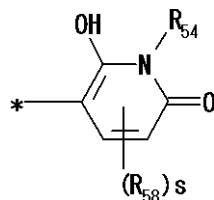


20

d-7



d-8



30

(式中、 R_{50} 及び R_{51} は各々独立に、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。 R_{52} は、水素原子又は置換基を表し、 R_{53} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。 X_{10} は、 $-OH$ 、又は $-N(R_{54})$ (R_{55}) を表し、 R_{54} 及び R_{55} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。 R_{56} は水素原子又は、置換基を表す。 Z_{10} 及び Z_{11} は、各々独立に $=C(R_{57})-$ 、又は $=N-$ を表し、 R_{57} は、水素原子、又は置換基を表す。 R_{58} は置換基を表し、 s は 0、1 又は 2 の整数を表す。 Z_{12} は、隣接するベンゼン環に縮環する 5 員又は 6 員の環を形成するのに必要な原子群であって、炭素原子、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる原子からなる原子群を表す。 R_{59} 及び R_{60} は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。 R_{61} は水素原子、又は置換基を表す。 Z_{13} 、 Z_{14} 及び Z_{15} は、各々独立に $=C(R_{62})-$ 又は $=N-$ を表し、 R_{62} は水素原子、又は置換基を表す。また、* はアゾ基との結合位置を表す。 R_{52} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{61} 及び R_{62} における置換基は R_1 及び R_2 における置換基と同義である)

40

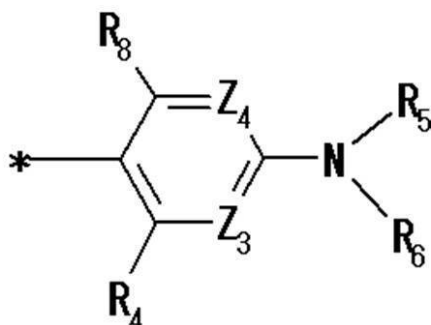
50

【請求項 2】

一般式 (I)、一般式 (II)、及び一般式 (III) における D_1 及び D_2 は、各々独立に下記一般式 (A) で表されるカプラー残基であることを特徴とする請求項 1 に記載のアゾ化合物。

【化 3】

一般式 (A)



10

(式中、 R_4 及び R_8 は、各々独立に水素原子、又は置換基を表し、 R_5 及び R_6 は各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表し、 Z_3 及び Z_4 は各々独立に、 $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ を表し、 R_7 は水素原子又は置換基を表す。また、* はアゾ基との結合位置を表す。 R_4 、 R_8 及び R_7 における置換基は R_1 及び R_2 における置換基と同義である)

20

【請求項 3】

一般式 (I)、一般式 (II)、及び一般式 (III) における R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であり、一般式 (A) における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4 が $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ であって、 R_7 が、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基で表されることを特徴とする請求項 2 に記載のアゾ化合物。

30

【請求項 4】

請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のアゾ化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 5】

前記アゾ化合物は、可視部の最大吸収波長が $500\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

前記アゾ化合物は、可視部の最大吸収波長が $400\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬化性組成物。

40

【請求項 7】

前記アゾ化合物は、可視部の最大吸収波長が $500\text{ nm} \sim 600\text{ nm}$ であり、可視部の第二吸収波長が $400\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

請求項 4～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタ。

【請求項 9】

請求項 4～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を支持体上に塗布して硬化性

50

組成物層を形成する工程と、形成された硬化性組成物層をマスクを介して露光、現像してパターンを形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アゾ化合物、該アゾ化合物を含有する硬化性組成物、並びに該硬化性組成物を用いたカラーフィルタ及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示素子や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを作成する方法の一つに顔料分散法が用いられている。顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感放射線性組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法がある。この方法は顔料を使用しているために光や熱に対して安定であるとともに、フォトリソ法によってパターンニングするため位置精度も十分に確保でき、大画面、高精細カラーディスプレイ用カラーフィルタの作製に好適な方法として広く利用されてきた。

【0003】

顔料分散法によりカラーフィルタを作製するには、基板上に感放射線性組成物をスピンコーターやロールコーター等により塗布し、乾燥させて塗布膜を形成し、該塗布膜をパターン露光し現像することによって、着色された画素を得る。この操作を色相分だけ繰り返すことでカラーフィルタを作製することができる。

【0004】

しかしながら、近年、固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては、更なる高精細化が望まれており、従来の顔料分散系では、解像度をさらに向上させることは困難であり、顔料の粗大粒子による色ムラが発生する等の問題のために、固体撮像素子のような微細パターンが要求される用途には適さない。

【0005】

上記の高解像度を達成するために、従来から着色材として染料を用いることが検討されている。（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、染料含有の硬化性組成物は、以下の問題点を有することがわかっている。

（1）染料は、一般に顔料に比べて、耐光性、耐熱性に劣る。

（2）通常の色素は、アルカリ水溶液又は有機溶剤（以下単に溶剤ともいう）に対する溶解度が低いため、所望のスペクトルを有する液状の硬化性組成物を得るのが困難である。

（3）染料は、硬化性組成物中の他の成分との相互作用を示すことが多く、硬化部、非硬化部の溶解性（現像性）の調節が難しい。

（4）染料のモル吸光係数（ ϵ ）が低い場合には多量の染料を添加しなければならず、そのために硬化性組成物中の重合性化合物（モノマー）やバインダー、光重合開始剤等の他の成分を減らさざるを得ず、組成物の硬化性、硬化後の耐熱性、硬化部又は非硬化部の現像性等が低下する等の問題を生じる。

【0006】

これらの問題のために、これまで高精細カラーフィルタ用の微細かつ薄膜に構成された着色パターンを形成することは困難であった。また、半導体作製用途などとは異なり、固体撮像素子用のカラーフィルタ作製用途の場合においては、1 μm 以下の薄膜にすることが要求される。したがって、薄膜であっても所望の吸収が得られるモル吸光係数（ ϵ ）が大きい染料が要望されていた。

【0007】

また、一般にさまざまな用途で使用されている染料には、共通して次のような性質を具備していることが求められる。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば、耐熱性、耐光性、耐湿性等が良好であること、モル吸光係数が大きいこと等が必要とされている。

かかる問題点を解決するために、従来から多くのアゾ染料が広く検討されている（例え

10

20

30

40

50

ば、特許文献2～10参照)。

- 【特許文献1】特開平6-75375号公報
- 【特許文献2】特開昭59-30509号公報
- 【特許文献3】特開平11-209673号公報
- 【特許文献4】特許第3020660号公報
- 【特許文献5】特開昭49-74718号公報
- 【特許文献6】特公平7-11485
- 【特許文献7】特開2002-14220号公報
- 【特許文献8】特開2002-14223号公報
- 【特許文献9】特開2007-41050号公報
- 【特許文献10】特開2007-41076号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献2～10に記載されたアゾ染料では、分光特性と堅牢性において未だ十分であるとは言い難く、更なる改良が望まれていた。

更に、カラーフィルタの製造工程においては、通常、マスク等を介して露光・現像工程を経てパターンが形成される。かかる露光・現像工程においては、露光により硬化したパターン部分から現像液中への染料の溶出が問題となっていた。すなわち、分子量が小さい染料では、現像液中へ溶出しやすいため形成されたパターン部の濃度低下を来す問題点があった。一方、分子量が大きい染料では薄膜化には不利であり、現像適性と薄膜化とを両立することが可能な染料が望まれていた。

20

【0009】

本発明は、堅牢性に優れるとともに、現像適性(耐溶出性)を有し、モル吸光係数が高いアゾ化合物及び該アゾ化合物を含む硬化性組成物を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

更に、該硬化性組成物を用いた、堅牢性に優れると共に薄層化が可能なカラーフィルタ及びその製造方法を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

30

本発明は、各種色素を詳細に検討した結果、1, 3, 4-チアジアゾリル基を連結基に有する色素が、良好な色相、及び高い吸光係数を有し、且つ、熱及び光に対して良好な堅牢性を有していると共に、添加量の削減に伴う薄膜化が可能となるとの知見を得、更に、現像時における色抜けが抑制されとの知見を得、かかる知見に基づいて達成されたものである。

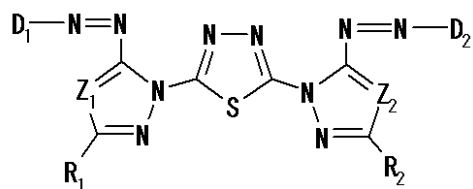
前記の課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 下記一般式(I)、一般式(II)、又は一般式(III)で表されるアゾ化合物。

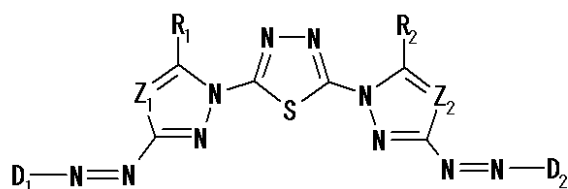
【0011】

【化 1】

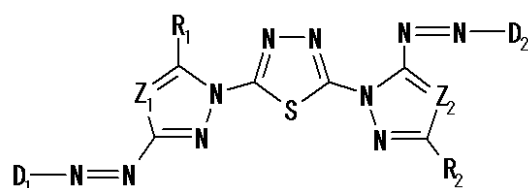
一般式 (I)



一般式 (II)



一般式 (III)



【0012】

(式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子、又はハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、若しくはスルファモイル基である置換基を表し、 D_1 及び D_2 は各々独立に下記一般式 (d-1) ~ 一般式 (d-8) のいずれかで表されるカプラー残基を表す。 Z_1 及び Z_2 は各々独立に、 $-C(R_3)=$ 、又は $-N=$ を表し、 R_3 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基を表す)

【0014】

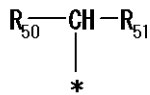
10

20

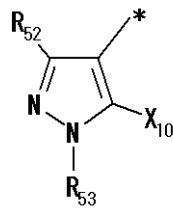
30

【化 2】

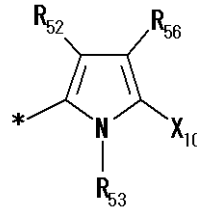
d-1



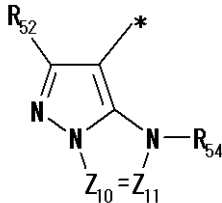
d-2



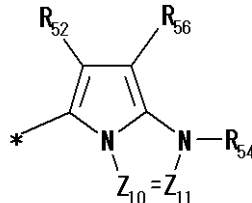
d-3



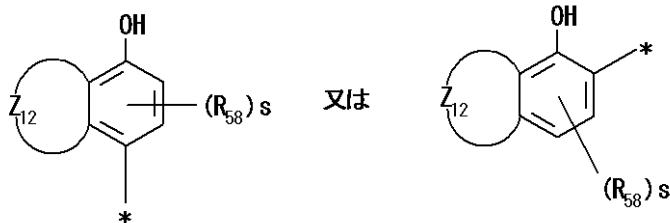
d-4



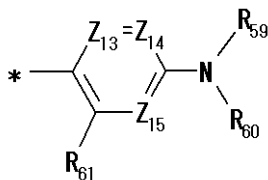
d-5



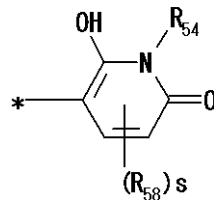
d-6



d-7



d-8



【0015】

(式中、 R_{50} 及び R_{51} は、各々独立にアリール基、ヘテロ環基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。 R_{52} は、水素原子又は置換基を表し、 R_{53} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。 X_{10} は、 $-OH$ 、又は $-N(R_{54})(R_{55})$ を表し、 R_{54} 及び R_{55} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。 R_{56} は水素原子又は、置換基を表す。 Z_{10} 及び Z_{11} は、各々独立に $=C(R_{57})-$ 、又は $=N-$ を表し、 R_{57} は、水素原子、又は置換基を表す。 R_{58} は置換基を表し、 s は 0、1 又は 2 の整数を表す。 Z_{12} は、隣接するベンゼン環に縮環する 5 員又は 6 員の環を形成するのに必要な原子群であって、炭素原子、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれる原子からなる原子群を表す。 R_{59} 及び R_{60} は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基を表す。 R_{61} は水素原子又は置換基を表す。 Z_{13} 、 Z_{14} 及び Z_{15} は、各々独立に $=C(R_{62})-$ 、又は $=N-$ を表し、 R_{62} は水素原子又は置換基を表す。また、* はアゾ基との結合位置を表す。 R_{52} 、 R_{56} 、 R_{57} 、 R_{58} 、 R_{61} 及び R_{62} における置換基は R_1 及び R_2 における置換基と同義である)

【0016】

10

20

30

40

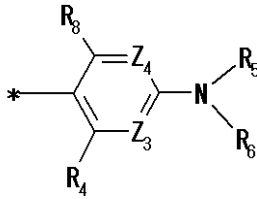
50

< 2 > 一般式 (I)、一般式 (II)、及び一般式 (III) における D_1 及び D_2 は、各々独立に下記一般式 (A) で表されるカップラー残基であることを特徴とする前記 < 1 > に記載のアゾ化合物。

【0017】

【化3】

一般式 (A)



10

【0018】

(式中、 R_4 及び R_8 は、各々独立に水素原子、又は置換基を表し、 R_5 及び R_6 は各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表し、 Z_3 及び Z_4 は各々独立に、 $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ を表し、 R_7 は水素原子又は置換基を表す。また、* はアゾ基との結合位置を表す。 R_4 、 R_8 及び R_7 における置換基は R_1 及び R_2 における置換基と同義である)

< 3 > 一般式 (I)、一般式 (II)、及び一般式 (III) における R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であり、一般式 (A) における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4 が $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ であって、 R_7 が、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基で表されることを特徴とする前記 < 2 > に記載のアゾ化合物。

20

【0019】

< 4 > 前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載のアゾ化合物の少なくとも 1 種を含有することを特徴とする硬化性組成物。

30

【0020】

< 5 > 前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載のアゾ化合物は、可視部の最大吸収波長が 500 nm ~ 600 nm であることを特徴とする前記 < 4 > に記載の硬化性組成物。

【0021】

< 6 > 前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載のアゾ化合物は、可視部の最大吸収波長が 400 nm ~ 500 nm であることを特徴とする前記 < 4 > に記載の硬化性組成物。

【0022】

< 7 > 前記 < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載のアゾ化合物は、可視部の最大吸収波長が 500 nm ~ 600 nm であり、可視部の第二吸収波長が 400 nm ~ 500 nm であることを特徴とする前記 < 4 > に記載の硬化性組成物。

40

【0023】

< 8 > 前記 < 4 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を用いてなるカラーフィルタ。

< 9 > 前記 < 4 > ~ < 7 > のいずれか 1 項に記載の硬化性組成物を支持体上に塗布する工程と、マスクを介して露光、現像してパターンを形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、堅牢性に優れるとともに、現像適性 (耐溶出性) を有し、モル吸光係数が大きいアゾ化合物及び該アゾ化合物を含む硬化性組成物を提供することができる。更

50

に、該硬化性組成物を用いた、堅牢性に優れると共に薄層化が可能なカラーフィルタ及びその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下に、本発明のアゾ化合物、硬化性組成物、カラーフィルタ、及びカラーフィルタの製造方法について詳述する。

【0026】

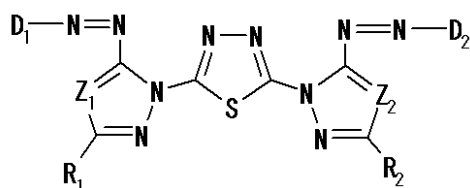
《アゾ化合物》

本発明のアゾ化合物は下記一般式（I）、一般式（II）、又は一般式（III）で表されることを特徴とする。1，3，4-チアジアゾリル基を連結基に有することにより、良好な色相と高い吸光係数を有し、熱及び光に対して良好な堅牢性を有していると共に、該アゾ化合物を含む硬化性組成物を用いたカラーフィルタを作製において、現像時における色抜けを効果的に抑制することができる。

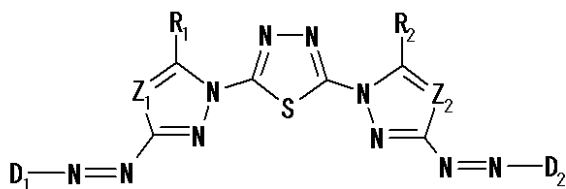
【0027】

【化4】

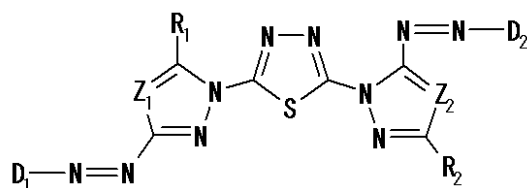
一般式（I）



一般式（II）



一般式（III）



【0028】

式中、 R_1 及び R_2 は各々独立に水素原子、又は置換基を表し、 D_1 及び D_2 は各々独立にカプラー残基を表す。 Z_1 及び Z_2 は各々独立に、 $-C(R_3)-$ 、又は $-N=$ を表し、 R_3 は、水素原子、又は置換基を表す。

【0029】

一般式（I）、一般式（II）、及び一般式（III）における R_1 又は R_2 で表される置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、アルキル基（炭素数1～36、好ましくは1～12の直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ノルボルニル基、1-アダマンチル基等）、アルケニル基（炭素数2～36、好ましくは2～12のアルケニル基で、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン

ー1-イル基等)、アリール基(好ましくは炭素数6~36、より好ましくは炭素数6~12のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基等)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~24、より好ましくは炭素数1~12のヘテロ環基で、例えば、2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、1-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基等)、

【0030】

シリル基(好ましくは炭素数3~24、より好ましくは炭素数3~12のシリル基で、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ヘキシルジメチルシリル基等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基で、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ドデシルオキシ基等、またシクロアルキルオキシ基で、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~36、より好ましくは炭素数6~12のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基等)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは炭素数1~12のヘテロ環オキシ基で、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~12のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~36、より好ましくは炭素数2~12のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基等)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~36、より好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニルオキシ基で、例えば、エトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基等、またシクロアルキルオキシカルボニルオキシ基で、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基等)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~12のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基等)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~36、よりこの好ましくは炭素数1~12のカルバモイルオキシ基で、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N-ブチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ基等)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~12のスルファモイルオキシ基で、例えば、N, N-ジエチルスルファモイルオキシ基、N-プロピルスルファモイルオキシ基等)、アルキルスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1~38、より好ましくは炭素数1~12のアルキルスルホニルオキシ基で、例えば、メチルスルホニルオキシ基、ヘキサデシルスルホニルオキシ基、シクロヘキシルスルホニルオキシ基等)、アリールスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは炭素数6~12のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ基等)、アシル基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは炭素数1~12のアシル基で、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、テトラデカノイル基、シクロヘキサノイル基等)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~36、より好ましくは炭素数2~12のアルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2, 6-*tert*-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~18のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル基等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは炭素数1~12のカルバモイル基で、例えば、カルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、N-エチル-N-オクチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基、N-プロピルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-メチルN-フ

10

20

30

40

50

ェニルカルバモイル基、N，N－ジシクロヘキシルカルバモイル基等）、

【0031】

アミノ基（好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数12以下のアミノ基で、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、N，N－ジブチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、2－エチルヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等）、アニリノ基（好ましくは炭素数6～32、より好ましくは6～12のアニリノ基で、例えば、アニリノ基、N－メチルアニリノ基等）、ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは1～12のヘテロ環アミノ基で、例えば、4－ピリジルアミノ基等）、カルボンアミド基（好ましくは炭素数2～36、より好ましくは2～12のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、ピバロイルアミド基、シクロヘキササンカルボキサミド基等）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～12のウレイド基で、例えば、ウレイド基、N，N－ジメチルウレイド基、N－フェニルウレイド基等）、イミド基（好ましくは炭素数36以下、より好ましくは炭素数12以下のイミド基で、例えば、N－スクシンイミド基、N－フタルイミド基等）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～36、より好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t－ブトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ基等）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～32、より好ましくは炭素数7～18のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1～36、より好ましくは炭素数1～12のスルホンアミド基で、例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基等）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数1～36、より好ましくは炭素数1～12のスルファモイルアミノ基で、例えば、N，N－ジプロピルスルファモイルアミノ基、N－エチル－N－ドデシルスルファモイルアミノ基等）、アゾ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ基、3－ピラゾリルアゾ基等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～36、より好ましくは炭素数1～12のアルキルチオ基で、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、オクチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～36、より好ましくは炭素数6～18のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ基等）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～12のヘテロ環チオ基で、例えば、2－ベンゾチアゾリルチオ基、2－ピリジルチオ基、1－フェニルテトラゾリルチオ基等）、アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～12のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル基等）、アリールスルフィニル基（好ましくは炭素数6～32、より好ましくは炭素数6～12のアリールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～36、より好ましくは炭素数1～12のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、2－エチルヘキシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～36、より好ましくは炭素数6～12のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル基、1－ナフチルスルホニル基等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数12以下のスルファモイル基で、例えば、スルファモイル基、N，N－ジプロピルスルファモイル基、N－エチル－N－ドデシルスルファモイル基、N－エチル－N－フェニルスルファモイル基、N－シクロヘキシルスルファモイル基等）、

【0032】

スルホ基、ホスホニル基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～12のホスホニル基で、例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基等）、ホスフィノイルアミノ基（好ましくは炭素数1～32、より好ま

10

20

30

40

50

しくは炭素数1～12のホスフィノイルアミノ基で、例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ基、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基等)を表す。

【0033】

R₁及びR₂の置換基が、更に置換可能な基である場合には、前記置換基を更に有していてもよく、2個以上の置換基を有している場合にはそれらの置換基は同一であっても異なっているもよい。

【0034】

本発明においてR₁及びR₂は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基である。

【0035】

またR₁及びR₂は、更に好ましくは、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基である。

【0036】

一般式(I)、一般式(II)、及び一般式(III)におけるZ₁及びZ₂は各々独立に、 $-C(R_3)=$ 、又は $-N=$ を表し、R₃は水素原子又は置換基を表す。

R₃の置換基は、前記R₁及びR₂の置換基で説明した基と同義である。R₃の置換基は、可能であれば更にR₁及びR₂の置換基で説明した基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なっているもよい。

【0037】

本発明においてZ₁及びZ₂は好ましくは、 $-C(R_3)=$ で表され、R₃は好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基である。

【0038】

またR₃はより好ましくは、水素原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基である。

【0039】

更にR₃は最も好ましくは、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基である。

【0040】

一般式(I)、一般式(II)、及び一般式(III)におけるD₁及びD₂は各々独立にカプラー残基を表す。前記カプラー残基は芳香族ジアゾニウム化合物とカップリング可能なカプラーに由来するカプラー残基であることが好ましい。

D₁及びD₂は好ましくは、一般式(I)、一般式(II)、又は一般式(III)のいずれかで表されるアゾ化合物の可視部における最大吸収波長が500nm～600nmであるために必要なカプラー残基、最大吸収波長が400nm～500nmであるために必要なカプラー残基、又は、最大吸収波長が500nm～600nmであって、第二吸収波長が400nm～500nmであるために必要なカプラー残基である。

【0041】

ここで可視部とは、360nm～780nmの波長領域を意味する。また最大吸収波長は、一般式(I)、一般式(II)、又は一般式(III)のいずれかで表されるアゾ化合物の酢酸エチル中におけるモル吸光係数が極大かつ最大となる波長を意味する。また、第二吸収波長は、前記アゾ化合物の酢酸エチル中におけるモル吸光係数が極大であって、最大吸収波長におけるモル吸光係数の次に大きいモル吸光係数を示す吸収波長を意味する。

尚、可視部の最大吸収波長、及び第二吸収波長は、通常の可視分光光度計を用いて常法により測定することができる。

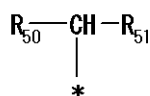
【0042】

一般式(I)、一般式(II)、及び一般式(III)における D_1 及び D_2 は、各々独立に下記一般式(d-1)～一般式(d-8)のいずれかで表されるカプラー残基であることが、更に好ましい。 D_1 及び D_2 が下記一般式(d-1)～一般式(d-8)のいずれかで表される基であることより、一般式(II)、又は一般式(III)のいずれかで表されるアゾ化合物の可視部における最大吸収波長を500nm～600nm又は400nm～500nmとすることができる。また、可視部の最大吸収波長を500nm～600nmとし、第二吸収波長を400nm～500nmとすることができる。

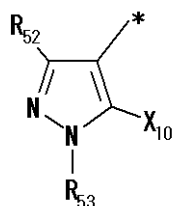
【0043】

【化5】

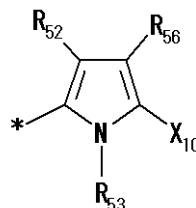
d-1



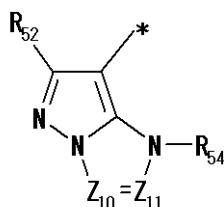
d-2



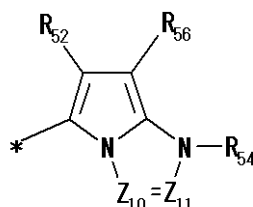
d-3



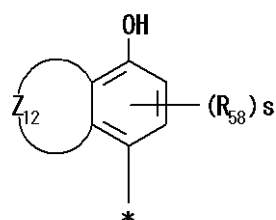
d-4



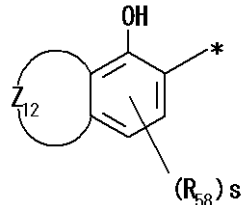
d-5



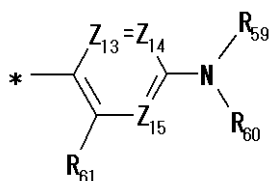
d-6



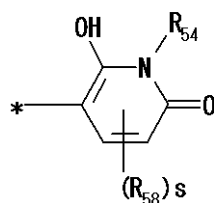
又は



d-7



d-8



【0044】

一般式(d-1)～一般式(d-8)において、*はアゾ基との結合位置を表す。

一般式(d-1)中、 R_{50} 及び R_{51} は、各々独立にアリール基、ヘテロ環基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル

10

20

30

40

50

基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。

一般式 (d-1) 中の R_{50} と R_{51} とが互いに結合して、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子から選ばれる原子と共に 5 員又は 6 員の環を形成していてもよい。

【0045】

R_{50} 又は R_{51} で表されるアリール基、ヘテロ環基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、及び R_{50} と R_{51} とが互いに結合して形成される 5 員又は 6 員の環は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

10

【0046】

一般式 (d-2) ~ 一般式 (d-5) 中の、 R_{52} は、水素原子又は置換基を表し、 R_{52} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の置換基を表す。

【0047】

R_{53} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。

R_{52} 及び R_{53} の各基が、更に置換可能な基である場合には、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

20

【0048】

一般式 (d-2) 及び一般式 (d-3) 中の、 X_{10} は、 $-OH$ 、又は $-N(R_{54})$ (R_{55}) を表す。 R_{54} 及び R_{55} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。

【0049】

一般式 (d-2) 及び一般式 (d-3) 中の R_{53} と R_{54} 、又は R_{54} と R_{55} はそれぞれ互いに結合して、炭素原子、窒素原子から選ばれる元素と共に 5 員又は 6 員の環を形成していてもよい。

30

R_{54} 及び R_{55} の各置換基、並びに R_{54} と R_{55} とが互いに結合して形成される 5 員又は 6 員の環は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0050】

一般式 (d-3) 中、 R_{56} は水素原子又は置換基を表す。 R_{56} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の基を表す。

R_{56} に置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

40

【0051】

一般式 (d-4) 及び一般式 (d-5) 中の R_{52} 、 R_{54} 、 R_{56} は、前記一般式 (d-2) 又は一般式 (d-3) の R_{52} 、 R_{54} 、 R_{56} とそれぞれ同義である。

一般式 (d-4) 及び一般式 (d-5) 中の、 Z_{10} 及び Z_{11} は、各々独立に $=C(R_{57})-$ 、又は $=N-$ を表す。

R_{57} は、水素原子、又は置換基を表し、 R_{57} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の基を表す。

R_{57} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

50

【0052】

一般式(d-6)中の、 R_{58} は置換基を表す。 R_{58} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の基を表す。

R_{58} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0053】

一般式(d-6)中の s は、0、1、又は2の整数を表す。

一般式(d-6)中の Z_{12} は、隣接するベンゼン環に縮環する5員又は6員の環を形成するのに必要な原子群であって、炭素原子、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれた原子からなる原子群を表す。

10

【0054】

一般式(d-7)中の R_{59} 及び R_{60} は、各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。

R_{59} 又は R_{60} で表される各基は、更に、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

20

【0055】

一般式(d-7)中の R_{61} は水素原子又は置換基を表し、 R_{61} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の置換基を表す。

R_{61} で表される置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0056】

一般式(d-7)中の Z_{13} 、 Z_{14} 、 Z_{15} は、各々独立に $=C(R_{62})-$ 又は $=N-$ を表す。

R_{62} は水素原子又は置換基を表す。 R_{62} の置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の置換基を表す。

30

R_{62} で表される置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0057】

一般式(d-7)中の、 R_{59} と Z_{14} 、 R_{59} と R_{60} 、 R_{60} と Z_{15} 、 R_{61} と Z_{15} は、それぞれ互いに結合して5員又は6員の環を形成してもよい。

これらの形成される5員又は6員の環は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

40

【0058】

一般式(d-8)中の R_{54} は、一般式(d-2)中の R_{54} と同じ意味の基を表す。

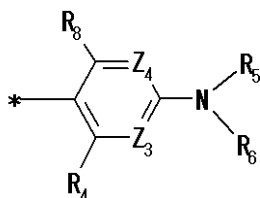
一般式(d-8)中の R_{58} 及び s は、一般式(d-6)中の R_{58} 及び s と同じ意味の基を表す。

【0059】

一般式(I)、一般式(II)、及び一般式(III)における D_1 及び D_2 は、高い盛る吸光係数を有し、且つ、耐熱性及び耐光性に優れることから、より好ましくは下記一般式(A)で表されるカプラー残基である。

【0060】

【化 6】
一般式 (A)



【0061】

10

式中、 R_4 及び R_8 は各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 R_5 及び R_6 は各々独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表し、 Z_3 及び Z_4 は各々独立に、 $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ を表し、 R_7 は水素原子又は置換基を表す。また、* はアゾ基との結合位置を表す。

【0062】

一般式 (A) における R_4 及び R_8 は各々独立に、水素原子又は置換基を表し、 R_4 及び R_8 で表される置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の置換基を表す。 R_4 及び R_8 の置換基が、更に置換可能な基である場合には、
2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なっ
ていてもよい。

20

【0063】

R_4 及び R_8 は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はホスフィノイルアミノ基である。

30

【0064】

R_5 及び R_6 は各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。また、 R_5 と R_6 とが互いに結合して 5 員、又は 6 員の環を形成していてもよい。

R_5 及び R_6 のこれらの各置換基、及び、 R_5 と R_6 とが互いに結合して形成される 5 員又は 6 員の環は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一
であっても異なってもよい。

40

【0065】

一般式 (A) における Z_3 及び Z_4 は各々独立に、 $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ を表し、 R_7 は水素原子又は置換基を表す。

R_7 で表される置換基は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基と同じ意味の基を表し、 R_7 に置換基が更に置換可能な基である場合には、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で更に置換されていてもよく、2 個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一
であっても異なってもよい。

【0066】

R_7 と、 R_5 又は R_6 と、が互いに結合して 5 員、又は 6 員の環を形成していてもよく

50

、この形成される5員、6員の環は、前記 R_1 又は R_2 で表される置換基として説明した置換基で置換されていてもよい。2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0067】

本発明においては、一般式(A)における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4 が、 $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ であることがより好ましい。

【0068】

次に、一般式(I)、一般式(II)、又は一般式(III)で表されるアゾ化合物の好ましい態様について説明する。

【0069】

一般式(I)、一般式(II)、又は一般式(III)で表されるアゾ化合物は、好ましくは、

R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 D_1 及び D_2 が、一般式(d-1)〜一般式(d-7)のいずれかで表されるカプラー残基であることを特徴とするアゾ化合物である。

【0070】

より好ましくは、

R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 D_1 及び D_2 が、一般式(A)で表されるカプラー残基であることを特徴とするアゾ化合物である。

【0071】

より好ましくは、

R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、ス

ルホンアミド基、スルファモイルアミノ基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 D_1 及び D_2 が、一般式 (A) で表されるカプラー残基であって、前記一般式 (A) における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4 が $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ で表されることを特徴とするアゾ化合物である。

10

【0072】

より好ましくは、 R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、ハロゲン原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基であって、 D_1 及び D_2 が、一般式 (A) で表されるカプラー残基であって、一般式 (A) における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4 が $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ で表されることを特徴とするアゾ化合物である。

20

【0073】

より好ましくは、 R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はヘテロ環チオ基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であって、 D_1 及び D_2 が、一般式 (A) で表されるカプラー残基であって、一般式 (A) における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4 が $-C(R_7)=$ 又は $-N=$ であって、 R_7 が、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基で表されることを特徴とするアゾ化合物である。

30

【0074】

更に好ましくは、

R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 が、水素原子、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基であって、 D_1 及び D_2 が、一般式 (A) で表されるカプラー残基であって、一般式 (A) における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4 が $-C(R_7)=$ 、又は $-N=$ であって、 R_7 が、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、又はカルバモイル基で表されることを特徴とするアゾ化合物である。

40

【0075】

最も好ましくは、

R_1 及び R_2 が各々独立に、水素原子、又はアルキル基であって、 Z_1 及び Z_2 が各々独立に、 $-C(R_3)=$ であって、 R_3 がシアノ基であって、 D_1 及び D_2 が、一般式 (A) で表されるカプラー残基であって、一般式 (A) における Z_3 が $-N=$ であって、 Z_4

50

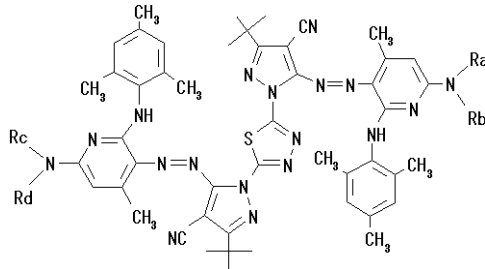
$_4$ が $-C(R_7)=$ 又は $-N=$ であって、 R_7 が水素原子、又はシアノ基であって、 R_8 がアルキル基又はアニリノ基であって、 R_5 及び R_6 がそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又はアリール基で表されることを特徴とするアゾ化合物である

【0076】

次に、一般式 (I)、一般式 (II)、及び一般式 (III) で表される化合物の具体例として、例示化合物 I-1 ~ I-31、IIa-1 ~ IIa-16、IIb-1 ~ IIb-17、II Ia-1 ~ IIIa-18、IIIb-1 ~ IIIb-38、IV-1 ~ IV-31 を示すが、本発明はこれらによって限定されるわけではない。

【0077】

【化7】



例示化合物	Ra	Rb	Rc	Rd
I-1		-H		-H
I-2		$-(CH_2)_3COOC_2H_5$		$-(CH_2)_3COOC_2H_5$
I-3		$-(CH_2)_3COOH$		$-(CH_2)_3COOH$
I-4		$-(CH_2)_3COOC_2H_5$		-H
I-5		$-(CH_2)_3COOC_2H_5$		$-CH_3$
I-6		$-(CH_2)_3COOH$		$-CH_3$
I-7		$-(CH_2)_4CO-N \begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix}$		$-C_4H_9$
I-8		$-(CH_2)_4CO-N \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$		$-C_4H_9$
I-9		$-CH_2CO-N \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$		$-C_4H_9$
I-10		$-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-COOH$		$-CH_2-\text{C}_6\text{H}_4-COOH$

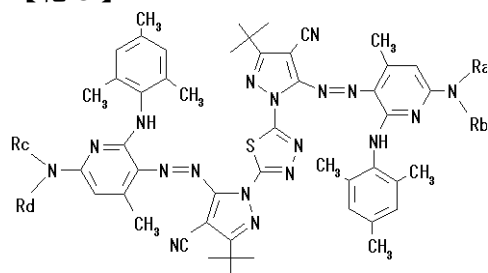
【0078】

10

20

30

【化 8】



例示化合物	Ra	Rb	Rc	Rd
I - 1 1		$-(CH_2)_4CO-N(CH_2COOH)_2$		$-CH_2-$
I - 1 2		$-(CH_2)_3SO_2-N(CH_2COOCH_3)_2$		$-CH_3$
I - 1 3		$-(CH_2)_3SO_2-N(CH_2COOH)_2$		$-C_3H_7(i)$
I - 1 4		$-CH_2COOH$		$-(CH_2)_2OC_2H_5$
I - 1 5		$-(CH_2)_4CO-N(CH_2COOH)_2$		
I - 1 6		$-(CH_2)_4CO-N(CH_2COOH)_2$		
I - 1 7				
I - 1 8				
I - 1 9		$-SCH_2COOH$		$-CH_3$
I - 2 0		$-(CH_2)_2OC_2H_5$		$-(CH_2)_2OC_2H_5$

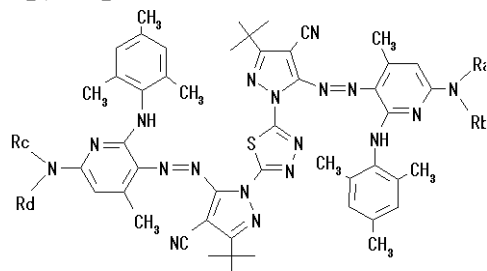
【 0 0 7 9 】

10

20

30

【化 9】



例示化合物	Ra	Rb	Rc	Rd
I - 2 1		$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_3$
I - 2 2				
I - 2 3	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$
I - 2 4	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$
I - 2 5		$-\text{COCH}_3$		$-\text{COCH}_3$
I - 2 6		$-\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$		$-\text{COCH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$
I - 2 7		$-\text{SO}_2\text{CH}_3$		$-\text{SO}_2\text{CH}_3$
I - 2 8		$-\text{COOC}_2\text{H}_5$		$-\text{COOC}_2\text{H}_5$
I - 2 9		$-(\text{CH}_2)_2\text{NHSO}_2\text{CH}_3$		$-(\text{CH}_2)_2\text{NHSO}_2\text{CH}_3$
I - 3 0		$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{CH}_3$		$-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{CH}_3$
I - 3 1		$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_3$

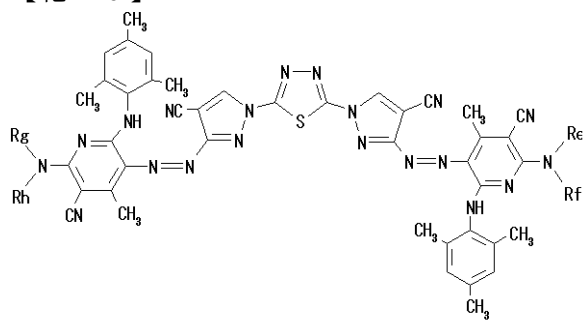
【 0 0 8 0 】

10

20

30

【化 1 0】



10

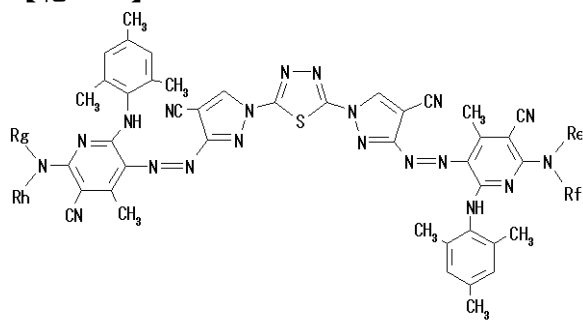
例示化合物	R e	R f	R g	R h
Ⅱ a - 1		—H		—H
Ⅱ a - 2		—CH ₃		—CH ₃
Ⅱ a - 3		—(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅		—CH ₃
Ⅱ a - 4		—(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅		—(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅
Ⅱ a - 5		—(CH ₂) ₃ COOH		—(CH ₂) ₃ COOH
Ⅱ a - 6				—H
Ⅱ a - 7				
Ⅱ a - 8				—H

20

【 0 0 8 1】

30

【化 1 1】



10

例示化合物	R e	R f	R g	R h
Ⅱ a - 9		$-(CH_2)_4CO-N(CH_2COOH)_2$		$-C_4H_9$
Ⅱ a - 1 0		$-COCH_3$		$-COCH_3$
Ⅱ a - 1 1		$-SO_2CH_3$		$-SO_2CH_3$
Ⅱ a - 1 2		$-C_4F_9$		$-C_4F_9$
Ⅱ a - 1 3		$-CH_2O-C_6H_4-COOH$		$-CH_2O-C_6H_4-COOH$
Ⅱ a - 1 4				
Ⅱ a - 1 5				
Ⅱ a - 1 6		$-H$		$-H$

20

【 0 0 8 2 】

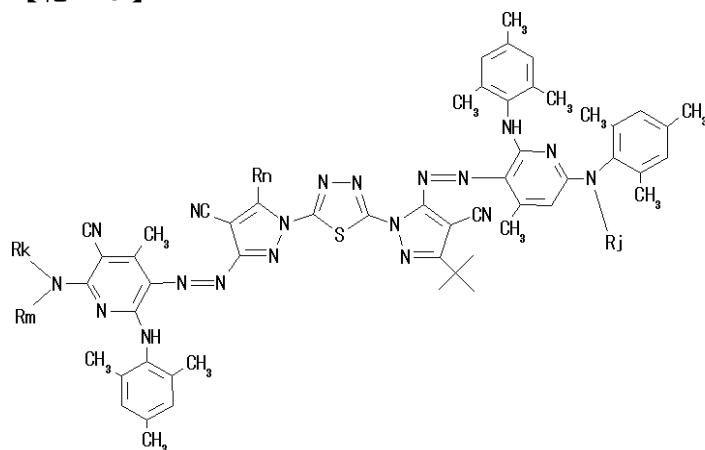
30

c1nc()nc(*)c1N=[N+]#Nc2nc(*)c(*)c2N=[N+]#Nc3nc(*)c(*)c3N=[N+]#Nc4nc(*)c(*)c4N=[N+]#N

例示化合物	R o	R p	R q	R s	R t	R u
II b - 1	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-\text{NHCH}_3$		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 2	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13}$	$-\text{NHCH}_3$		$-\text{NHC}_6\text{H}_{13}$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 3	$-\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{iso})$	$-\text{NHCH}_3$		$-\text{NHC}_3\text{H}_7(\text{iso})$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 4		$-\text{NHCH}_3$			$-\text{NHCH}_3$	
II b - 5		$-\text{NHCH}_3$			$-\text{NHCH}_3$	
II b - 6	$-\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{NHCH}_3$		$-\text{NHCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 7	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$	$-\text{NHCH}_3$		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 8	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 9	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 10	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 11		$-\text{NHC}_2\text{H}_5$			$-\text{NHCH}_3$	
II b - 12		$-\text{NHC}_2\text{H}_5$			$-\text{NHCH}_3$	
II b - 13		$-\text{NHC}_2\text{H}_5$		$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-\text{NHCH}_3$	
II b - 14	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$	$-\text{NHC}_2\text{H}_5$
II b - 15	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$			$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$		
II b - 16						
II b - 17						

【 0 0 8 3 】

【化 1 3】



10

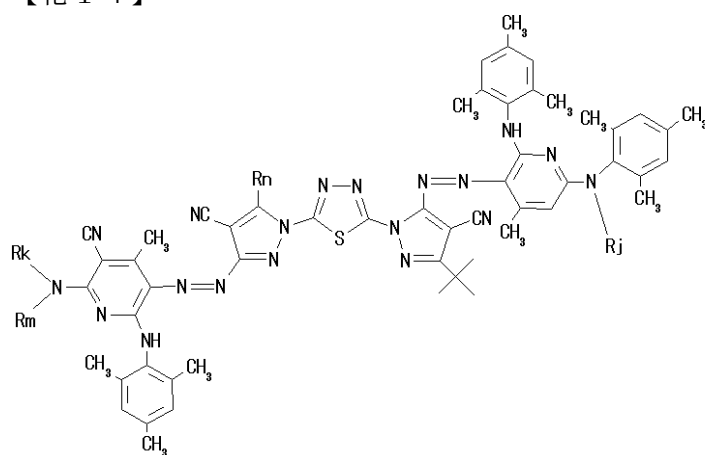
例示化合物	R j	R k	R m	R n
Ⅲ a - 1	—H		—H	—H
Ⅲ a - 2	—(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅		—H	—H
Ⅲ a - 3	—(CH ₂) ₃ COOH		—H	—H
Ⅲ a - 4	—CH ₂ COOCH ₃		—H	—H
Ⅲ a - 5	—CH ₂ COOH		—H	—H
Ⅲ a - 6	—CH ₃		—H	—H
Ⅲ a - 7	—CH ₂ CO—N ⁺ ₁ CH ₂ COOC ₂ H ₅ CH ₂ COOC ₂ H ₅		—H	—H
Ⅲ a - 8	—CH ₂ CO—N ⁺ ₁ CH ₂ COOH CH ₂ COOH		—H	—H

20

30

【 0 0 8 4】

【化 1 4】



10

例示化合物	R j	R k	R m	R n
III a - 9	$-\text{CH}_2\text{CONHSO}_2\text{CH}_3$		$-\text{H}$	$-\text{H}$
III a - 10	$-\text{CH}_2\text{CONHSO}_2$		$-\text{H}$	$-\text{H}$
III a - 11			$-\text{H}$	$-\text{H}$
III a - 12	$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$
III a - 13	$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$
III a - 14	$-\text{CH}_3$		$-\text{CH}_3$	
III a - 15	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{H}$

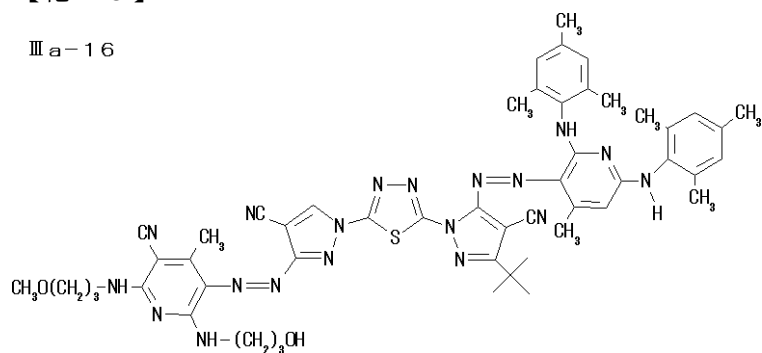
20

30

【0085】

【化 1 5】

III a-16

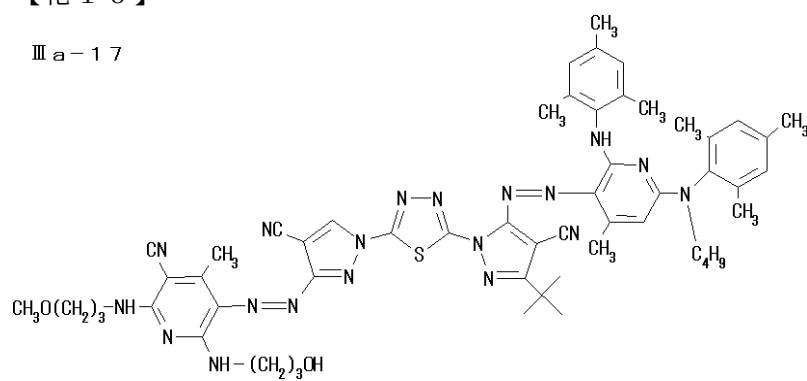


40

【0086】

【化 1 6】

Ⅲ a-17

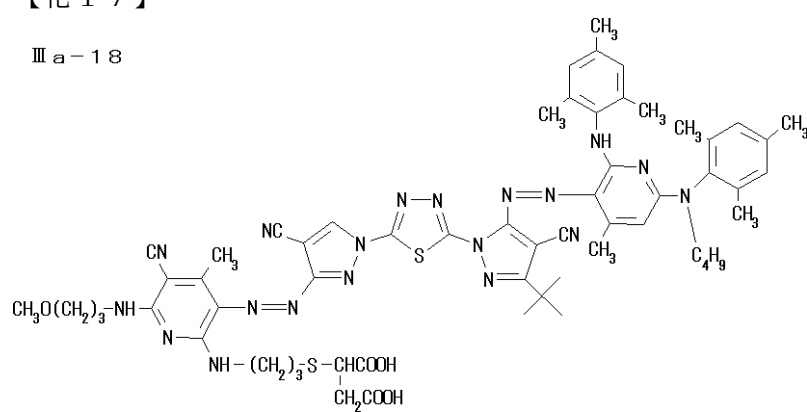


10

【 0 0 8 7】

【化 1 7】

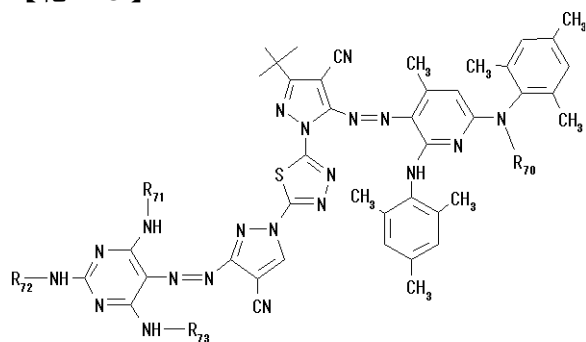
Ⅲ a-18



20

【 0 0 8 8】

【化 1 8】



10

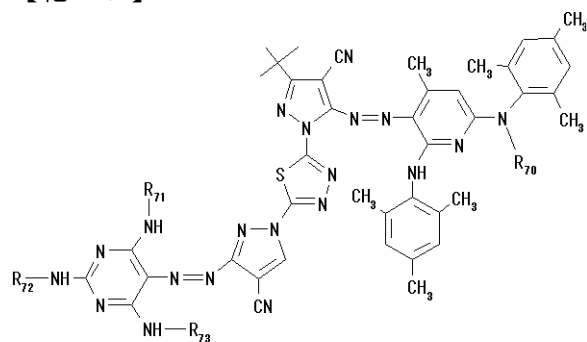
例示化合物	R ₇₀	R ₇₁	R ₇₂	R ₇₃
Ⅲ b - 1	—H		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OCH ₃
Ⅲ b - 2	—C ₄ H ₉		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OCH ₃
Ⅲ b - 3	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OCH ₃
Ⅲ b - 4	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
Ⅲ b - 5	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂		—CH ₃	—C ₆ H ₁₃
Ⅲ b - 6	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₄ H ₉
Ⅲ b - 7	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOC ₂ H ₅) ₂		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OH
Ⅲ b - 8	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOH) ₂		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OCH ₃
Ⅲ b - 9	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOH) ₂		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
Ⅲ b - 10	—(CH ₂) ₄ CO—N(CH ₂ COOH) ₂		—CH ₃	—C ₆ H ₁₃

20

30

【0089】

【化 1 9】



10

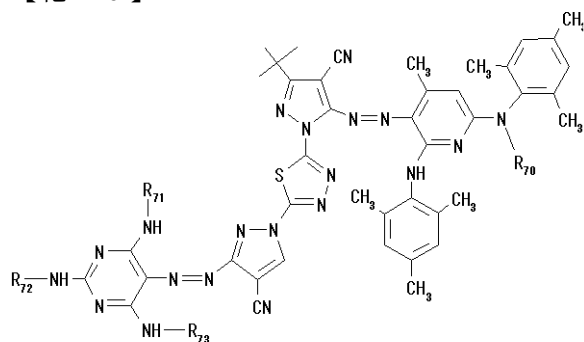
例示化合物	R ₇₀	R ₇₁	R ₇₂	R ₇₃
Ⅲ b - 1 1	$-(CH_2)_4CO-N\begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$		-CH ₃	-(CH ₂) ₃ OH
Ⅲ b - 1 2	$-(CH_2CO-N\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix})$		-CH ₃	-C ₆ H ₁₃
Ⅲ b - 1 3	$-(CH_2CO-N\begin{matrix} CH_2COOC_2H_5 \\ CH_2COOC_2H_5 \end{matrix})$		-CH ₃	-(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
Ⅲ b - 1 4	$-(CH_2CO-N\begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix})$		-CH ₃	-C ₆ H ₁₃
Ⅲ b - 1 5	$-(CH_2CO-N\begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix})$		-CH ₃	-(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
Ⅲ b - 1 6	-H		-CH ₃	-(CH ₂) ₃ OH
Ⅲ b - 1 7	-CH ₃		-CH ₃	-(CH ₂) ₃ OH
Ⅲ b - 1 8	-(CH ₂) ₃ COOH		-CH ₃	-(CH ₂) ₃ OCH ₃
Ⅲ b - 1 9	-(CH ₂) ₃ COOC ₂ H ₅	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -CHC_2H_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -CHC_2H_5 \end{matrix}$	-(CH ₂) ₃ OH
Ⅲ b - 2 0	-(CH ₂) ₃ COOH	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -CHC_2H_5 \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ -CHC_2H_5 \end{matrix}$	-(CH ₂) ₃ OH

20

30

【0090】

【化 20】



10

例示化合物	R ₇₀	R ₇₁	R ₇₂	R ₇₃
III b - 2 1	—(CH ₂) ₃ OH			—(CH ₂) ₃ OH
III b - 2 2	—(CH ₂) ₃ OCOCH ₂ OCH ₂ COOH			—(CH ₂) ₃ OCOCH ₂ OCH ₂ COOH
III b - 2 3		—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₃ OH
III b - 2 4		—C ₂ H ₅	—C ₂ H ₅	—(CH ₂) ₃ OH
III b - 2 5	—CH ₃		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ Cl
III b - 2 6	—CH ₃		—CH ₃	—(CH ₂) ₂ O
III b - 2 7	—(CH ₂) ₃ SCH ₂ COOC ₂ H ₅		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
III b - 2 8	—(CH ₂) ₃ SCH ₂ COOH		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
III b - 2 9			—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
III b - 3 0			—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅
III b - 3 1	—CH ₃		—CH ₃	—(CH ₂) ₃ OC ₂ H ₅

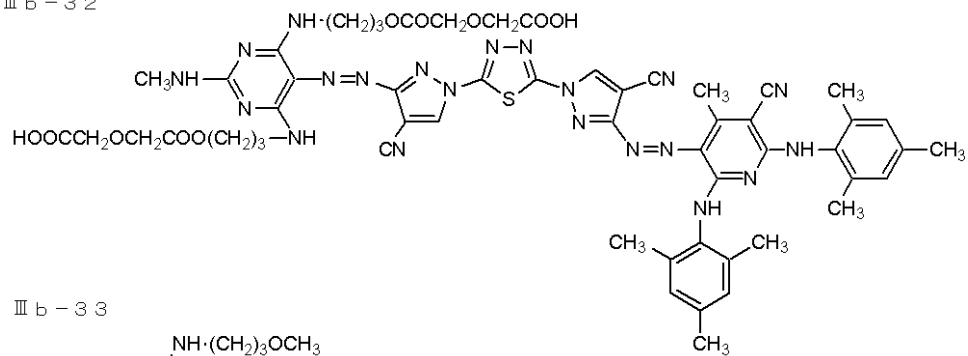
20

30

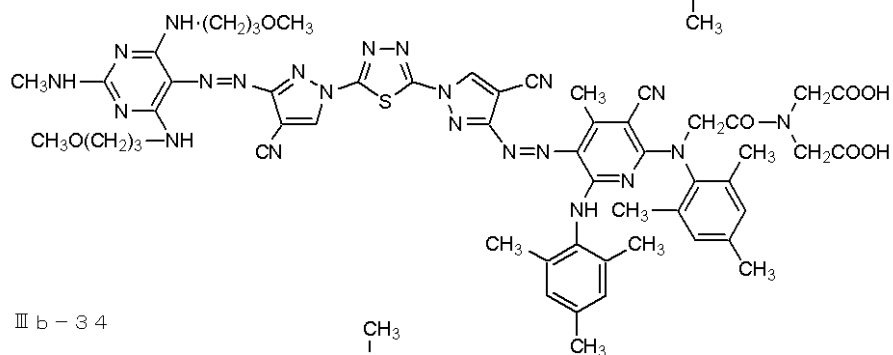
【0091】

【化 2 1】

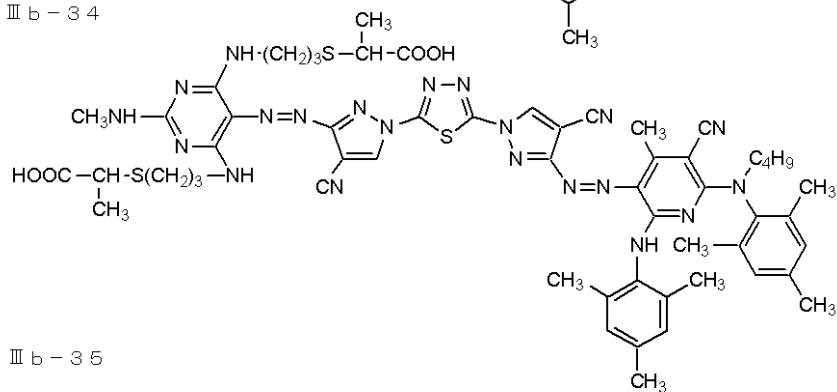
Ⅲ b - 3 2



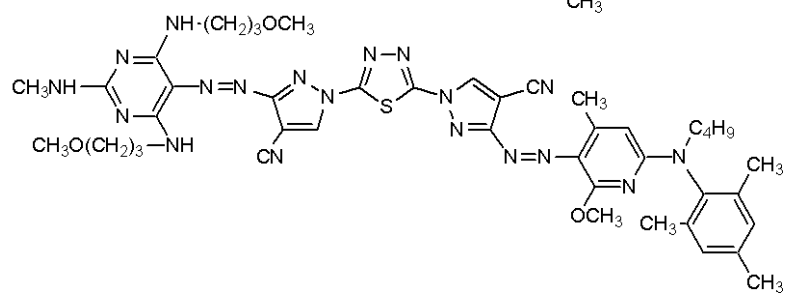
Ⅲ b - 3 3



Ⅲ b - 3 4



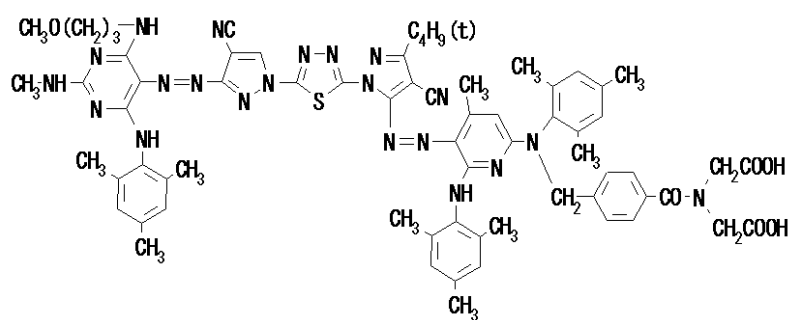
Ⅲ b - 3 5



【 0 0 9 2 】

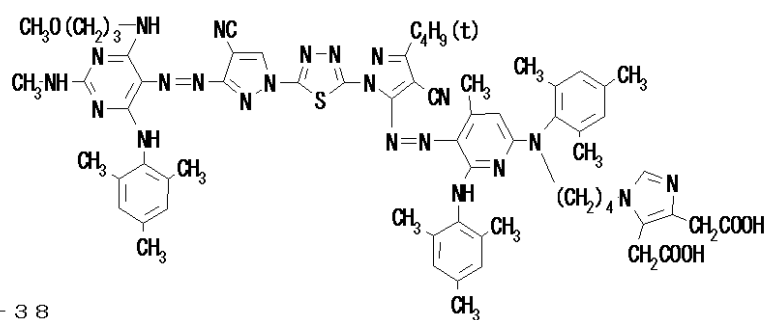
【化 2 2】

Ⅲ b - 3 6



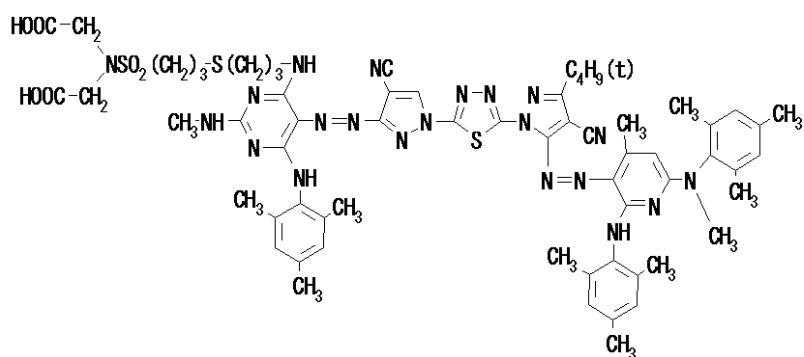
10

Ⅲ b - 3 7



20

Ⅲ b - 3 8

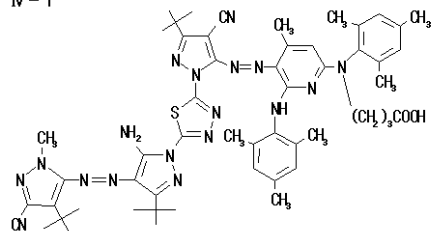


30

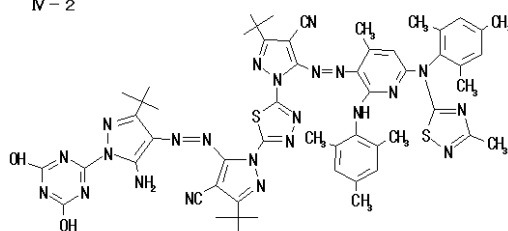
【 0 0 9 3】

【化 2 3】

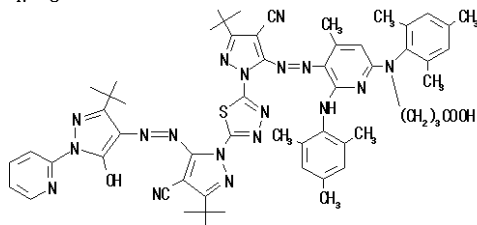
IV-1



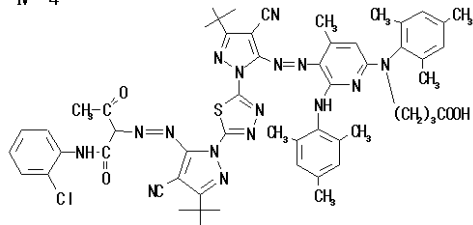
IV-2



IV-3

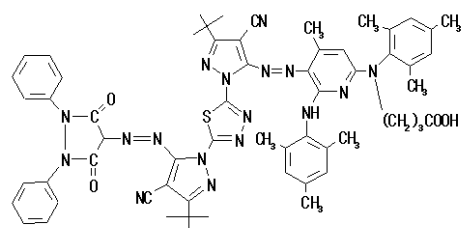


IV-4

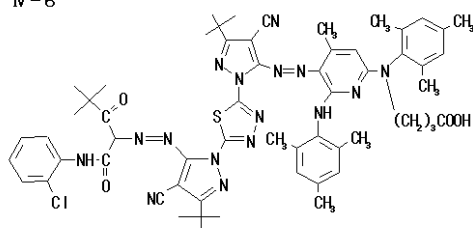


10

IV-5

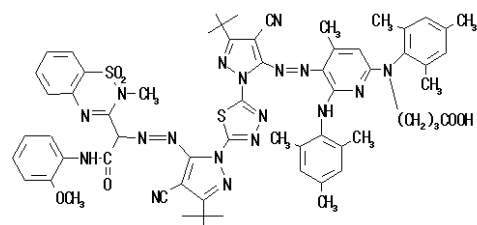


IV-6

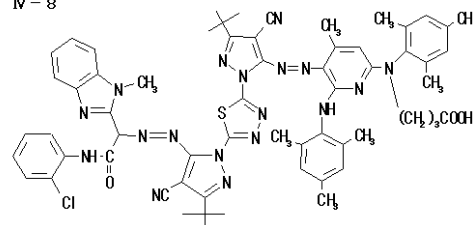


20

IV-7



IV-8

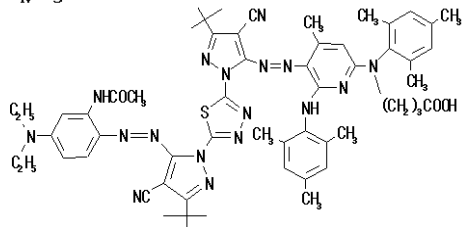


30

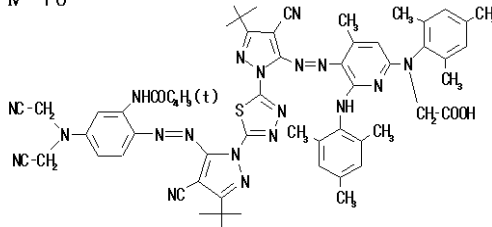
【0094】

【化 2 4】

IV-9



IV-10

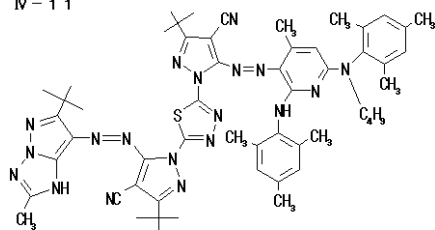


40

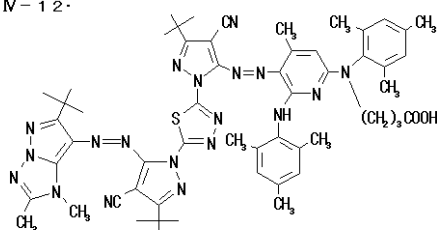
【0095】

【化 2 5】

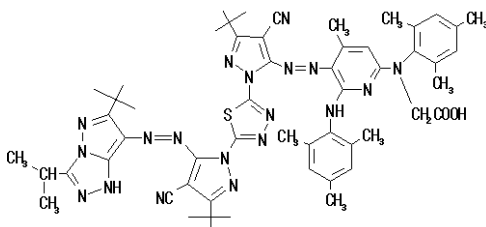
IV-11



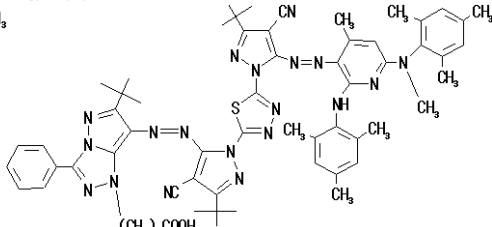
IV-12



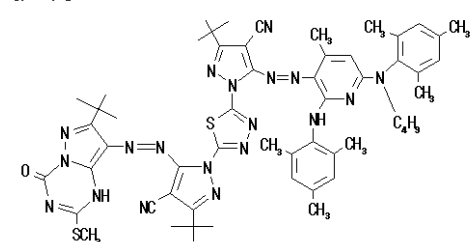
IV-13



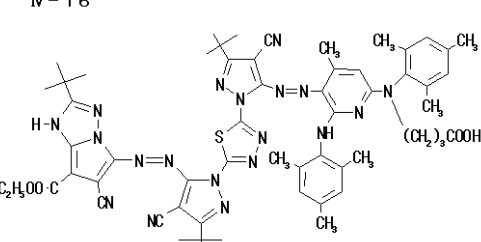
IV-14



IV-15



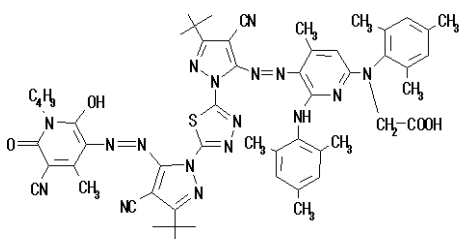
IV-16



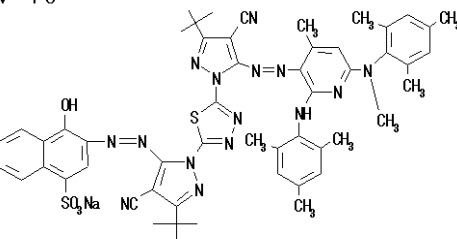
【0096】

【化 2 6】

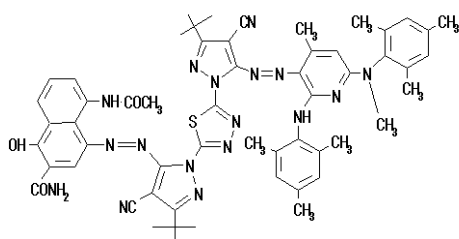
IV-17



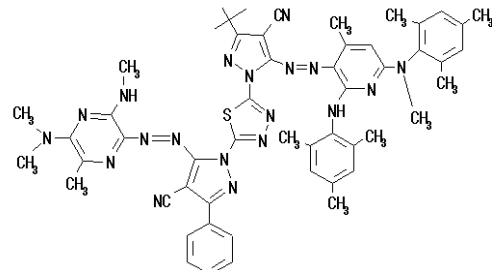
IV-18



IV-19



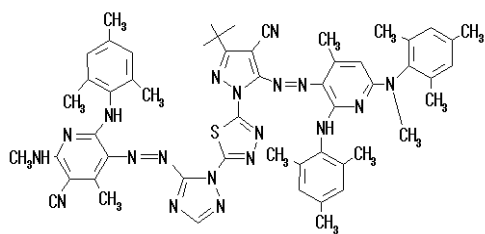
IV-20



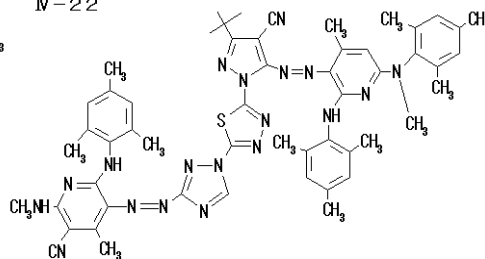
【0097】

【化 27】

IV-21



IV-22

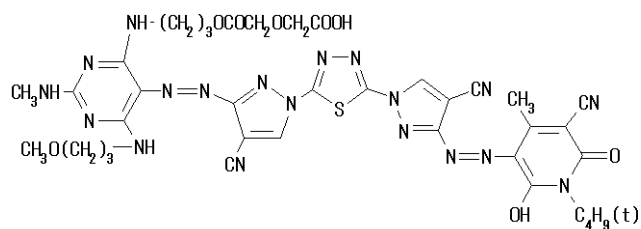


10

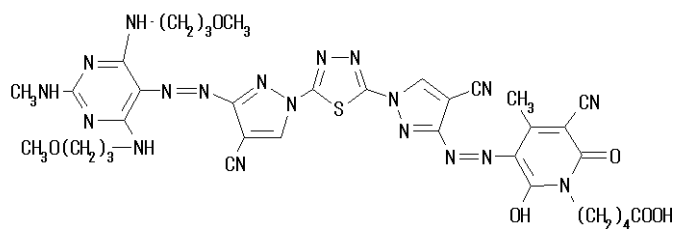
【0098】

【化 28】

IV-23

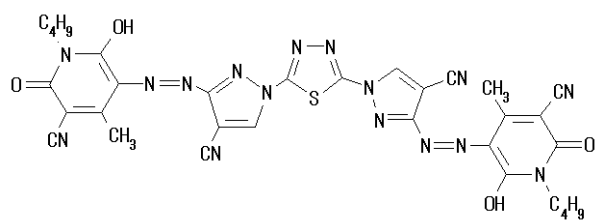


IV-24



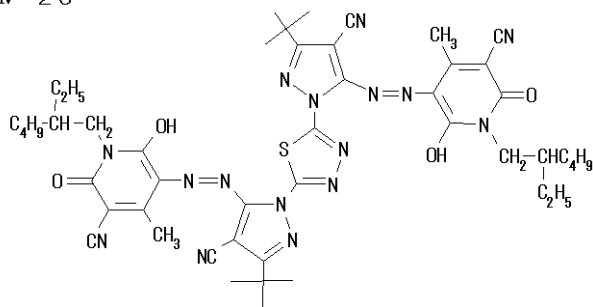
20

IV-25



30

IV-26

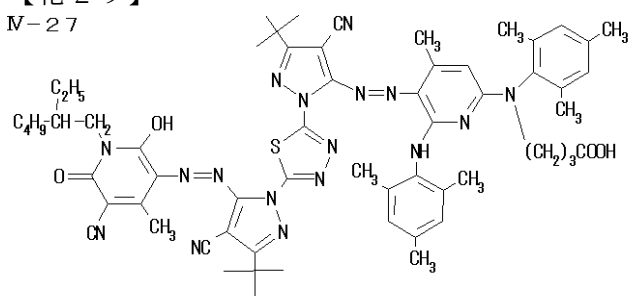


40

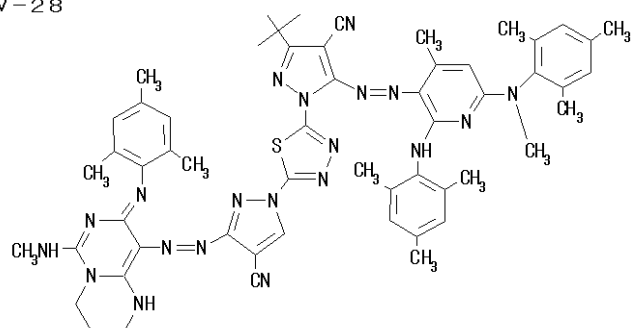
【0099】

【化 2 9】

IV-27

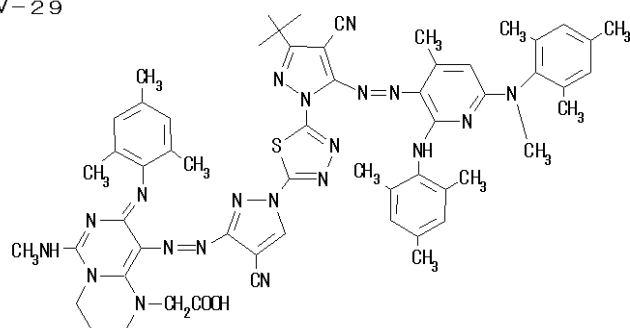


IV-28



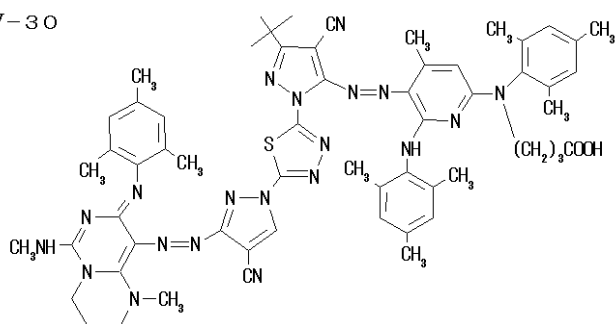
10

IV-29



20

IV-30

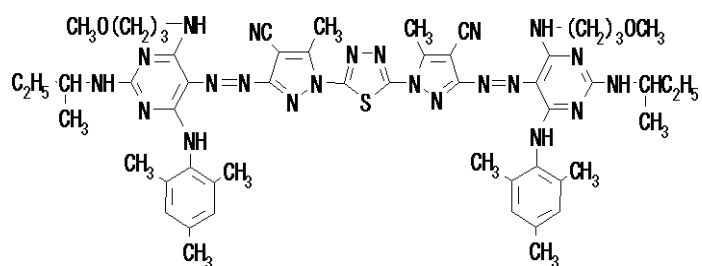


30

【 0 1 0 0 】

【化 3 0】

IV-31



40

【 0 1 0 1 】

50

《硬化性組成物》

本発明の硬化性組成物は、着色剤（色素）として、上記一般式（I）、一般式（II）、又は一般式（III）で表されるアゾ化合物の少なくとも1種を含んでなり、好ましくは重合性モノマーと、感放射線性化合物とを更に含んでなる。また、一般には更に溶剤を含んで構成することができる。また、必要に応じて更にバインダー、架橋剤などの他の成分を用いて構成することができる。

本発明の硬化性組成物は、上記一般式（I）、一般式（II）、又は一般式（III）で表されるアゾ化合物を含有することにより、堅牢性に優れるとともに、現像適性（耐溶出性）を有し、カラーフィルタの薄層化が可能な硬化性組成物である。また、更に、高感度で、高解像度、高透過率特性をも達成し得る硬化性組成物である。

10

【0102】

本発明の硬化性組成物における、一般式（I）、一般式（II）、又は一般式（III）で表されるアゾ化合物の含有率は、アゾ化合物のモル吸光係数や、求められる分光特性、膜厚等により異なるが、本発明の硬化性組成物の全固形分に対して、1質量%～80質量%であることが好ましく、10質量%～70質量%であることがより好ましい。

本発明の化合物は、本発明における硬化性組成物中に、単独で含有されていてもよく、また2種以上が併用されて含有されていてもよい。

【0103】

本発明の硬化性組成物、及び該硬化性組成物を用いたカラーフィルタには色素として、本発明のアゾ化合物以外に加えて、400nm～600nmに λ_{max} （最大吸収波長）を有する他の色素を、本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。併用することができる他の色素としては、公知のアゾ色素、メチン色素、アゾメチン色素、キノフタロン系色素、キサンテン系色素、ジオキサジン系色素等を挙げることができる。

20

【0104】

＜バインダー＞

本発明の硬化性組成物は、バインダーの少なくとも1種を含有することができる。本発明に係わるバインダーとしては、アルカリ可溶性であれば特に限定されないが、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選ばれることが好ましい。

アルカリ可溶性のバインダーとしては、線状有機高分子重合体で、有機溶剤に可溶性であって弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号等の明細書に記載されているようなメタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等があり、特に、側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。この他に水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等やポリヒドロキシシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、ポリ（2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール等も有用である。

30

【0105】

また、親水性基を有するモノマーを共重合してもよく、この例としては、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級及び3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート、モルホリノ（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、分岐又は直鎖のプロピル（メタ）アクリレート、分岐又は直鎖のブチル（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

40

【0106】

50

その他親水性基を有するモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル基、燐酸部位、燐酸エステル部位、4級アンモニウム塩部位、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸及びその塩の部位、モルホリノエチル基等を含んだモノマー等も有用である。

【0107】

また、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有したポリマー等も有用である。

これらの重合性基を有するポリマーの例としては、KSレジストー106(大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ(ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。

又、硬化被膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロルヒドリンとのポリエーテル等も有用である。

【0108】

前記各種バインダーの中で、本発明におけるバインダーとしては、耐熱性の観点で、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。又、現像性制御の観点では、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。上記アクリル系樹脂としては、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体、及びKS-レジストー106(大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーP-シリーズ等が好ましい。

【0109】

また、本発明に用いるバインダーとしては、アルカリ可溶性フェノール樹脂を用いることができる。該アルカリ可溶性フェノール樹脂は、本発明の硬化性組成物をポジ型の組成物とする場合に好適に用いることができる。アルカリ可溶性フェノール樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、又はビニル重合体等が挙げられる。

上記ノボラック樹脂としては、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に縮合させて得られるものが挙げられる。上記フェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、キシレノール、フェニルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、ナフトール、又はビスフェノールA等が挙げられる。

上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、又はベンズアルデヒド等が挙げられる。

上記フェノール類及びアルデヒド類は、単独若しくは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0110】

上記ノボラック樹脂の具体例としては、例えば、メタクレゾール、パラクレゾール又はこれらの混合物とホルマリンとの縮合生成物が挙げられる。

【0111】

上記ノボラック樹脂は分別等の手段を用いて分子量分布を調節してもよい。又、ビスフェノールCやビスフェノールA等のフェノール系水酸基を有する低分子量成分を上記ノボラック樹脂に混合してもよい。

【0112】

上記バインダーは、重量平均分子量(GPC法で測定されたポリスチレン換算値)が1000~ 2×10^5 の重合体が好ましく、2000~ 1×10^5 の重合体が更に好ましく、5000~ 5×10^4 の重合体が特に好ましい。

本発明の硬化性組成物中の上記バインダーの使用量は、本発明の硬化性組成物の全固形分に対して、10質量%~90質量%が好ましく、20質量%~80質量%が更に好ましく、30質量%~70質量%が特に好ましい。

【0113】

<架橋剤>

本発明の硬化性組成物は、従来との比較において、薄層化可能な高い吸光係数を有し、且つ堅牢性に優れる発明の主旨であるが、これに更に補足的に架橋剤を用いることによって、より高度に硬化させた膜が得られるように構成することも可能である。

【0114】

架橋剤としては、架橋反応によって膜硬化を行なえるものであれば特に限定はなく、例えば、(a) エポキシ化合物、(b) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、またはウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換されたフェノール化合物、ナフトール化合物、またはヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも特に、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

10

【0115】

前記(a) エポキシ化合物としては、エポキシ基を有し、かつ架橋性を有するものであればいずれでもよく、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、N, N-ジグリシジルアニリン等の2価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリメチロールフェノールトリグリシジルエーテル、T r i s P - P Aトリグリシジルエーテル等に代表される3価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、テトラメチロールビスフェノールAテトラグリシジルエーテル等に代表される4価のグリシジル基含有低分子化合物、同様に、ジペンタエリスリトールペンタグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサグリシジルエーテル等の多価グリシジル基含有低分子化合物、ポリグリシジル(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等に代表されるグリシジル基含有高分子化合物、等が挙げられる。

20

【0116】

前記架橋剤(b)に含まれるメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基が置換している数としては、メラミン化合物の場合は2~6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は2~4であるが、好ましくはメラミン化合物の場合は5~6、グリコールウリル化合物、グアナミン化合物、ウレア化合物の場合は3~4である。

30

【0117】

以下、前記(b)のメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物およびウレア化合物を総じて、(b)に係る化合物(メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物、またはアシロキシメチル基含有化合物)ということがある。

【0118】

前記(b)に係るアルコキシメチル基含有化合物は、(b)に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒存在下、加熱することにより得られる。前記(b)に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(b)に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒存在下、アシルクロリドと混合攪拌することにより得られる。

40

【0119】

以下、前記置換基を有する(b)に係る化合物の具体例を挙げる。

前記メラミン化合物として、例えば、ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~5個がメトキシメチル化した化合物またはその混合物、ヘキサメトキシエチルメラミン、ヘキサアシロキシメチルメラミン、ヘキサメチロールメラミンのメチロール基の1~5個がアシロキシメチル化した化合物またはその混合物、などが挙げられる。

50

【0120】

前記グアナミン化合物として、例えば、テトラメチロールグアナミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルグアナミン、テトラアシロキシメチルグアナミン、テトラメチロールグアナミンの1～3個のメチロール基をアシロキシメチル化した化合物またはその混合物などが挙げられる。

【0121】

前記グリコールウリル化合物としては、例えば、テトラメチロールグリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラメチロールグリコールウリルのメチロール基の1～3個をメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメチロールグリ

10

【0122】

前記ウレア化合物として、例えば、テトラメチロールウレア、テトラメトキシメチルウレア、テトラメチロールウレアの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物またはその混合物、テトラメトキシエチルウレア、などが挙げられる。

(b)に係る化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0123】

前記架橋剤(c)、即ち、メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも一つの基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物、またはヒドロキシアントラセン化合物は、前記架橋剤(b)の場合と同様、熱架橋により上塗りフォトレジストとのインターミキシングを抑制すると共に、膜強度を更に高めるものである。

20

以下、これら化合物を総じて、(c)に係る化合物(メチロール基含有化合物、アルコキシメチル基含有化合物、またはアシロキシメチル基含有化合物)ということがある。

【0124】

前記架橋剤(c)に含まれるメチロール基、アシロキシメチル基、アルコキシメチル基の数としては、一分子当たり最低2個必要であり、熱架橋性および保存安定性の観点から、骨格となるフェノール化合物の2位、4位が全て置換されている化合物が好ましい。また、骨格となるナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物も、OH基のオルト位、パラ位が全て置換されている化合物が好ましい。骨格となるフェノール化合物の3位または5位は、未置換であっても置換基を有していてもよい。また、骨格となるナフトール化合物においても、OH基のオルト位以外は、未置換であっても置換基を有していてもよい。

30

【0125】

前記(c)に係るメチロール基含有化合物は、フェノール性OH基のオルト位またはパラ位(2位または4位)が水素原子である化合物を原料に用い、これを水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド等の、塩基性触媒の存在下でホルマリンと反応させることにより得られる。

40

前記(c)に係るアルコキシメチル基含有化合物は、(c)に係るメチロール基含有化合物をアルコール中で塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸等の酸触媒の存在下で加熱することにより得られる。

前記(c)に係るアシロキシメチル基含有化合物は、(c)に係るメチロール基含有化合物を塩基性触媒の存在下アシルクロリドと反応させることにより得られる。

【0126】

架橋剤(c)における骨格化合物としては、フェノール性OH基のオルト位またはパラ位が未置換の、フェノール化合物、ナフトール化合物、ヒドロキシアントラセン化合物等が挙げられ、例えば、フェノール、クレゾールの各異性体、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、ビスフェノールAな

50

どのビスフェノール類、4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、T r i s P - P A（本州化学工業（株）製）、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシアントラセン、等が使用される。

【0127】

前記架橋剤（c）の具体例としては、トリメチロールフェノール、トリ（メトキシメチル）フェノール、トリメチロールフェノールの1～2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、トリメチロール-3-クレゾール、トリス（メトキシメチル）-3-クレゾール、トリメチロール-3-クレゾールの1～2個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、2, 6-ジメチロール-4-クレゾール等のジメチロールクレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、テトラキス（メトキシメチル）ビスフェノールA、テトラメチロールビスフェノールAの1～3個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、テトラメチロール-4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、テトラキス（メトキシメチル）-4, 4'-ビスヒドロキシビフェニル、T r i s P - P Aのヘキサメチロール体、T r i s P - P Aのヘキサメトキシメチル体、T r i s P - P Aのヘキサメチロール体の1～5個のメチロール基をメトキシメチル化した化合物、ビス（ヒドロキシメチル）ナフタレンジオール、等が挙げられる。

10

【0128】

また、ヒドロキシアントラセン化合物として、例えば、1, 6-ビス（ヒドロキシメチル）-2, 7-ジヒドロキシアントラセン等が挙げられる。

また、アシロキシメチル基含有化合物として、例えば、上記メチロール基含有化合物のメチロール基を、一部または全部アシロキシメチル化した化合物等が挙げられる。

20

【0129】

これらの化合物の中で好ましいものとしては、トリメチロールフェノール、ビス（ヒドロキシメチル）-p-クレゾール、テトラメチロールビスフェノールA、T r i s P - P A（本州化学工業（株）製）のヘキサメチロール体またはそれらのメチロール基がアルコキシメチル基およびメチロール基とアルコキシメチル基の両方で置換されたフェノール化合物が挙げられる。

これら（c）に係る化合物は、単独で使用してもよく、2種以上を組合わせて使用してもよい。

【0130】

30

架橋剤を含有する場合、前記架橋剤（a）～（c）の硬化性組成物中における含有量は、素材により異なるが、該組成物の全固形分（質量）に対して、1～70質量％が好ましく、5～50質量％がより好ましく、7～30質量％が特に好ましい。該含有量が前記範囲内であると、十分な硬化度と未露光部の溶出性を保持でき、露光部の硬化度が不足したり、未露光部の溶出性が著しく低下したりすることもない。

【0131】

<重合性モノマー>

本発明の硬化性組成物は、重合性モノマーの少なくとも1種を含有することによって好適に構成することができる。重合性モノマーは、硬化性組成物をネガ型に構成する場合に主として含まれる。

40

尚、後述のナフトキノンジアジド化合物を含有するポジ型の系に、後述の光重合開始剤と共に含有することができ、この場合には形成されるパターンの硬化度をより促進させることができる。以下、重合性モノマーについて説明する。

【0132】

上記重合性モノマーとしては、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物が好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリ

50

スリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリス（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリス（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。

10

【0133】

更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300～308頁に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものが挙げられる。

【0134】

上記重合性モノマーの硬化性組成物中における含有量は、該硬化性組成物中の固形分に対して0.1質量%～90質量%が好ましく、1.0質量%～80質量%がさらに好ましく、2.0質量%～70質量%が特に好ましい。

20

【0135】

<感放射線性化合物>

本発明の硬化性組成物は、感放射線性化合物の少なくとも1種を含有することにより好適に構成することができる。本発明に係わる感放射線性化合物は、ラジカル発生、酸発生、塩基発生などの化学反応を起こし得る化合物であるが、上記のバインダーを架橋、重合、酸性基の分解などの反応により不溶化させたり、塗膜中に共存する重合性モノマーやオリゴマーの重合、架橋剤の架橋などを起こすことで塗膜をアルカリ現像液に対して不溶化させる目的で用いられる。

【0136】

硬化性組成物が、特に、ネガ型に構成される場合には光重合開始剤を含有するのが好適であり、ポジ型を構成する場合にはナフトキノンジアジド化合物を含有することが好適である。

30

【0137】

<光重合開始剤>

次に、本発明の硬化性組成物が、ネガ型の組成物である場合に含まれる光重合開始剤について説明する。

光重合開始剤は前記重合性モノマーを重合させられるものであれば特に限定されないが、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれることが好ましい。

尚、上記のナフトキノンジアジド化合物を含有するポジ型の系に更に含有してもよく、この場合には形成されるパターン硬化度をより促進させることができる。

上記光重合開始剤としては、ハロメチルオキサジアゾール化合物、ハロメチル-s-トリアジン化合物から選択される少なくとも一つの活性ハロゲン化合物、3-アリール置換クマリン化合物、ロフィン2量体、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、オキシム系化合物等が挙げられる。

40

【0138】

ハロメチルオキサジアゾール等の活性ハロゲン化合物としては、特公昭57-6096号公報に記載の2-ハロメチル-5-ビニル-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物等や、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等が挙げられ

50

る。

【0139】

ハロメチル－s－トリアジン系化合物としては、特公昭59-1281号公報に記載のビニル－ハロメチル－s－トリアジン化合物、特開昭53-133428号公報に記載の2－（ナフト－1－イル）－4，6－ビス－ハロメチル－s－トリアジン化合物および4－（p－アミノフェニル）－2，6－ジ－ハロメチル－s－トリアジン化合物が挙げられる。

【0140】

その他の例としては、2，4－ビス（トリクロロメチル）－6－p－メトキシチリル－s－トリアジン、2，6－ビス（トリクロロメチル）－4－（3，4－メチレンジオキシフェニル）－1，3，5－トリアジン、2，6－ビス（トリクロロメチル）－4－（4－メトキシフェニル）－1，3，5－トリアジン、2，4－ビス（トリクロロメチル）－6－（1－p－ジメチルアミノフェニル－1，3－ブタジエニル）－s－トリアジン、2－トリクロロメチル－4－アミノ－6－p－メトキシチリル－s－トリアジン、2－（ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（4－メトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（4－エトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（4－ブトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－〔4－（2－メトキシエチル）－ナフト－1－イル〕－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－〔4－（2－エトキシエチル）－ナフト－1－イル〕－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－〔4－（2－ブトキシエチル）－ナフト－1－イル〕－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（2－メトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（6－メトキシ－5－メチル－ナフト－2－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（6－メトキシ－ナフト－2－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（5－メトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（4，7－ジメトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（6－エトキシ－ナフト－2－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、2－（4，5－ジメトキシ－ナフト－1－イル）－4，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔p－N，N－ビス（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔o－メチル－p－N，N－ビス（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔p－N，N－ビス（クロロエチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔o－メチル－p－N，N－ビス（クロロエチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－（p－N－クロロエチルアミノフェニル）－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－（p－N－エトキシカルボニルメチルアミノフェニル）－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔p－N，N－ジ（フェニル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－（p－N－クロロエチルカルボニルアミノフェニル）－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔p－N－（p－メトキシフェニル）カルボニルアミノフェニル〕2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、

【0141】

4－〔m－N，N－ビス（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔m－ブromo－p－N，N－ビス（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔m－クロロ－p－N，N－ビス（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリクロロメチル）－s－トリアジン、4－〔m－フロロ－p－N，N－ビス（エトキシカルボニルメチル）アミノフェニル〕－2，6－ビス（トリク

10

20

30

40

50

ロロメチル) -s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ビス(エトキシカルボ
 ニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、
 4-[o-クロロ-p-N, N-ビス(エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2,
 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ビス
 (エトキシカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)
 -s-トリアジン、4-[o-ブロモ-p-N, N-ビス(クロロエチル)アミノフェニ
 ル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[o-クロロ-p-N
 , N-ビス(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s
 -トリアジン、4-[o-フロロ-p-N, N-ビス(クロロエチル)アミノフェニル]
 -2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-ブロモ-p-N, N
 -ビス(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-ト
 リアジン、4-[m-クロロ-p-N, N-ビス(クロロエチル)アミノフェニル]-2
 , 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-[m-フルオロ-p-N, N-
 ビス(クロロエチル)アミノフェニル]-2, 6-ジ(トリクロロメチル)-s-トリ
 アジン、4-(m-ブロモ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6
 -ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-クロロ-p-N-エトキシカ
 ルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ
 アジン、4-(m-フルオロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2, 6
 -ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-ブロモ-p-N-エトキシカル
 ボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ
 アジン、4-(o-クロロ-p-N-エトキシカルボニルメチルアミノフェニル)-2,
 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-フルオロ-p-N-エトキシカル
 ボニルメチルアミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ
 アジン、4-(m-ブロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ビス(トリ
 クロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-クロロ-p-N-クロロエチルアミノ
 フェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(m-フル
 オロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメ
 チル)-s-トリアジン、4-(o-ブロモ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2,
 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-(o-クロロ-p-N-クロ
 ロエチルアミノフェニル)-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ
 アジン、4-(o-フルオロ-p-N-クロロエチルアミノフェニル)-2, 6-ビス
 (トリクロロメチル)-s-トリアジン等が挙げられる。

【0142】

その他、みどり化学社製TAZシリーズ、TAZ-107、TAZ-110、TAZ-
 104、TAZ-109、TAZ-140、TAZ-204、TAZ-113、TAZ-
 123、PANCHIM社製Tシリーズ、T-OMS、T-BMP、T-R、T-B、チ
 バ・スペシャルティ・ケミカルズ社製イルガキュアシリーズ、イルガ
 キュア369、イルガキュア784、イルガキュア651、イルガキュア184、
 イルガキュア500、イルガキュア1000、イルガキュア149、イルガ
 キュア819、イルガキュア261、ダロキュアシリーズ、ダロキュア11734、
 4'-ビス(ジエチルアミノ)-ベンゾフェノン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-
 1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタジオン、1-(O-アセチル
 オキシム)-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-
 3-イル]エタノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノ
 ブチロフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、
 2-(o-クロルフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、
 2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、
 2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、
 2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、
 2-(p-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、
 2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二
 量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニル

イミダゾリル二量体、ベンゾインイソプロピルエーテル等も有用に用いられる。

特に好ましくは、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタジオン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン等のオキシム-O-アシル系の化合物が挙げられる。

【0143】

本発明の硬化性組成物には、前記光重合開始剤以外にも他の公知の光重合開始剤を併用することができる。

具体的には、米国特許第2, 367, 660号明細書に開示されているビシナルポリケトルアルドニル化合物、米国特許第2, 367, 661号及び第2, 367, 670号明細書に開示されている α -カルボニル化合物、米国特許第2, 448, 828号明細書に開示されているアシロインエーテル、米国特許第2, 722, 512号明細書に開示されている α -炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3, 046, 127号及び第2, 951, 758号明細書に開示されている多核キノン化合物、米国特許第3, 549, 367号明細書に開示されているトリアリルイミダゾールダイマー/p-アミノフェニルケトンの組み合わせ、特公昭51-48516号公報に開示されているベンゾチアゾール系化合物/トリハロメチール-s-トリアジン系化合物等を挙げることができる。

【0144】

上記光重合開始剤の硬化性組成物中における含有量は、前記重合性モノマー固形分に対して0.01~50質量%が好ましく、1~30質量%がより好ましく、1~20質量%が特に好ましい。該含有量が前記範囲内であると重合が良好に進み、また、良好な膜強度が得られる。

【0145】

前記光重合開始剤には、増感剤や光安定剤を併用することができる。

その具体例として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、9-フルオレノン、2-クロロ-9-フルオレノン、2-メチル-9-フルオレノン、9-アントロン、2-ブロモ-9-アントロン、2-エチル-9-アントロン、9, 10-アントラキノン、2-エチル-9, 10-アントラキノン、2-*t*-ブチル-9, 10-アントラキノン、2, 6-ジクロロ-9, 10-アントラキノン、キサントン、2-メチルキサントン、2-メトキシキサントン、2-エトキシキサントン、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、アクリドン、10-*t*-ブチル-2-クロロアクリドン、ベンジル、ジベンザルアセトン、*p*-(ジメチルアミノ)フェニルスチリルケトン、*p*-(ジメチルアミノ)フェニル-*p*-メチルスチリルケトン、ベンゾフェノン、*p*-(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(またはミヒラーケトン)、*p*-(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾアントロン等や特公昭51-48516号公報記載のベンゾチアゾール系化合物等や、チヌビン1130、同400等が挙げられる。

【0146】

また、以上の他に更に、熱重合防止剤を加えておくことが好ましく、例えば、ハイドロキノン、*p*-メトキシフェノール、ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が有用である。

【0147】

ーナフトキノンジアジド化合物ー

次に、本発明の硬化性組成物がポジ型の場合に含まれるナフトキノンジアジド化合物について説明する。

該ナフトキノンジアジド化合物は、少なくとも1つの α -キノンジアジド基を有する化合物であり、例えば、 α -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、 α -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸アミド、 α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エ

ステル、 α -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド等が挙げられる。これらのエステルやアミド化合物は、例えば特開平2-84650号公報、特開平3-49437号公報において一般式(1)で記載されているフェノール化合物等を用いて公知の方法により製造することができる。

【0148】

本発明の硬化性組成物をポジ型に構成する場合には、上記アルカリ可溶性フェノール樹脂及び上記架橋剤は、通常、有機溶剤中にそれぞれ2~50質量%程度および2~30質量%程度の割合で溶解させるのが好ましい。上記ナフトキノンジアジド化合物および上記色素の各含有量は、通常、上記バインダー及び架橋剤を溶解した溶液に対して、各々2質量%~30質量%および2質量%~50質量%程度の割合で添加するのが好ましい。

10

【0149】

<溶剤>

本発明の硬化性組成物の調製の際には、一般に溶剤を含有することができる。使用される溶剤は、該組成物の各成分の溶解性や硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的に特に限定されないが、特に上記バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

前記溶剤の具体例としては、エステル類、例えば酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等；

20

30

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（メチルセロソルブアセテート）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（エチルセロソルブアセテート）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（メチルカルビトールアセテート）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（エチルカルビトールアセテート）、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（ブチルカルビトールアセテート）、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；

40

ケトン類、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等；

芳香族炭化水素類、例えばトルエン、キシレン等を挙げることができる。

【0150】

前記の中でも、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチ

50

ルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等がより好ましい。

【0151】

＜各種添加物＞

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて各種添加物、例えば充填剤、上記以外的高分子化合物、界面活性剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することかできる。

【0152】

前記各種添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリフロロアルキルアクリレート等の結着樹脂以外的高分子化合物；ノニオン系、カチオン系、アニオン系等の界面活性剤；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、N－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－（３，４－エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルメチルジメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の密着促進剤；２，２－チオビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチルフェノール等の酸化防止剤；２－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－２－ヒドロキシフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等の紫外線吸収剤；およびポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

【0153】

また、現像除去をしようとする領域（例えばネガ型の場合は未硬化部）のアルカリ溶解性を促進し、本発明の硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、該組成物に有機カルボン酸、好ましくは分子量１０００以下の低分子量有機カルボン酸の添加を行うことができる。具体的には、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

【0154】

本発明の硬化性組成物は、液晶表示素子（LCD）や固体撮像素子（例えば、CCD、CMOS等）に用いられるカラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、印刷インキ、インクジェットインキ、及び塗料などの作製用途として好適に用いることができる。特に、CCD、及びCMOS等の固体撮像素子用の着色画素形成用として好適に用いることが出来る。

【0155】

＜カラーフィルタ及びその製造方法＞

本発明のカラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

本発明のカラーフィルタの製造方法においては、既述の本発明の硬化性組成物が用いられる。本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明の硬化性組成物を支持体上に回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布して硬化性組成物層を形成する工程と、形成された硬化性組成物層を所定のマスクパターンを介して露光し、現像液で現像する

ことによって、ネガ型もしくはポジ型の着色されたパターン（レジストパターン）を形成する画像形成工程とを含む。

【0156】

本発明の硬化性組成物に適用し得る露光光源は、400nm以下の波長を有する光源であって、特に限定されるものではないが、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源や、Arイオンレーザ（364nm、351nm、10mW～1W）、Krイオンレーザ（356nm、351nm、10mW～1W）、固体レーザとして、Nd:YAG（YVO₄）とSHG結晶×2回の組み合わせ（355nm、5mW～1W）、導波型波長変換素子とAlGaAs、導波型波長変換素子とAlGaInP、AlGaAs半導体の組み合わせ（300nm～350nm、5mW～100mW）、その他パルスレーザとしてN₂レーザ（337nm、パルス0.1～10mJ）、XeF（351nm、パルス10～250mJ）などが利用でき、特定の波長のみを使用する場合には光学フィルターを利用することもできる。

10

【0157】

さらにはArFエキシマレーザ（波長193nm）、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、i線（波長365nm）などの紫外線が利用できる。コストと露光エネルギーの観点で特に好ましい露光光源は、紫外線であり、i線が挙げられる。

更に、形成されたパターンは、必要に応じて加熱及び／又は露光により、より硬化させる硬化工程を設けることができる。この際に使用される光もしくは放射線としては、特にi線等の放射線が好ましく用いられる。

20

【0158】

本発明のカラーフィルタの作製においては、ネガ型の場合には、前記画像形成工程（及び必要に応じて硬化工程）を所望の色数に合わせて繰り返すことにより、ポジ型の場合には前記画像形成工程及び硬化工程を所望の色数に合わせて繰り返すことにより、所望数の色相に構成されたカラーフィルタを作成することができる。

【0159】

上記支持体として、例えば液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラスおよびこれらに透明導電膜を付着させたものや、撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。これらの支持体は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

30

【0160】

また、これらの支持体上には、必要により上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは支持体表面の平坦化の為に、下塗り層を設けてもよい。

【0161】

本発明のカラーフィルタの製造方法に用いる現像液としては、本発明の硬化性組成物の現像除去しようとする領域（ネガ型の場合は未硬化部）を溶解する一方、それ以外の領域（ネガ型の場合は硬化部）を溶解しない組成よりなるものであればいかなるものも用いることができる。具体的には種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。該有機溶剤としては、本発明の組成物を調製する際に使用される前述の溶剤が挙げられる。

40

【0162】

前記アルカリ性の水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に

50

、現像後、水で洗浄する。

【0163】

本発明のカラーフィルタは、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子に用いることができ、例えば、CCDを構成する各画素の受光部と集光するためのマイクロレンズとの間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS素子等には、本発明のアゾ化合物を用いることによりカラーフィルタの膜厚をより薄くすることが可能であり、より好適に用いることができる。

【実施例】

【0164】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。 10

【0165】

[実施例1]

一般式(I)、一般式(II)又は一般式(III)で表される化合物の合成例について以下に説明する。

(合成例1)

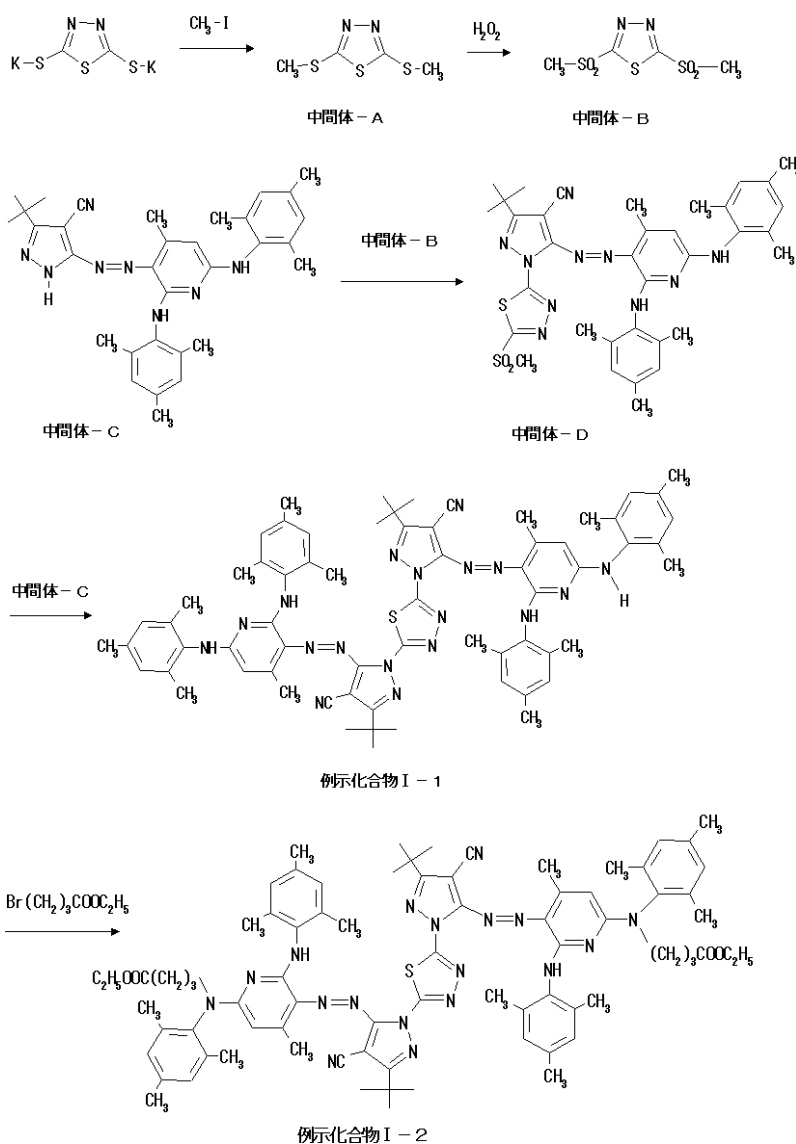
ー例示化合物I-1、I-2、I-3の合成ー

以下に示す反応スキームAに従って合成した。

【0166】

【化 3 1】

反応スキーム A



10

20

30

【0167】

(中間体-Aの合成)

2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-ジカリウム塩 100 g (0.442 モル) を N-メチルピロリジン 400 ml を加えて窒素気流中で 10℃ に冷却し、攪拌した。この溶液にヨウ化メチル 150.5 g (1.06 モル) を滴下した。温度は 10℃ ~ 15℃ に保った。滴下終了後、室温で 2 時間攪拌を行い、反応を完結させた。この反応液に水 1000 ml と酢酸エチル 600 ml を加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮した液体状の中間体-A を 72.0 g (収率: 91.5%) 得た。

40

【0168】

(中間体-Bの合成)

上記の方法で得た中間体-A 68.2 g (0.383 モル) に、酢酸 1 ml とタングステン酸ナトリウム・2水和物 2 g とエタノール 350 ml を加えて加熱還流攪拌した。この溶液に過酸化水素水溶液 (30%) 175 g を滴下した。滴下終了後、3 時間過熱還流攪拌し、反応を完結させた。反応終了後、室温に冷却して、水 350 ml を加えて結晶を析出させた。この結晶を濾別して水洗し、乾燥した。中間体-B を 72.

50

0 g (収率: 77.6%) 得た。

【0169】

(中間体-Dの合成)

特開2002-371079号公報に記載の方法に従って合成した中間体-C 80.2 g (0.15モル)と、前記の方法で得た中間体-B 45.4 g (0.188モル)と、炭酸カリウム 41.4 gと、二酸化マンガン 26.1 gに、スルホラン 250 mlを加えて、40℃～50℃に加熱して攪拌した。12時間加熱攪拌を行って、反応を完結させた。この反応液にアセトニトリル250 mlを加えて室温で攪拌した後、濾過して不溶解物を濾別した。この濾液を35%塩酸水を水3000 mlで希釈した水溶液中に攪拌しながら注ぎ結晶を析出させた。この結晶を濾別し、水洗して乾燥した。この結晶に酢酸エチル 800 mlを加えて攪拌し、結晶を分散洗浄した。この結晶を濾別して乾燥した。中間体-Dを 84.0 g (収率: 80.4%) 得た。

10

【0170】

(例示化合物I-1の合成)

前記の方法で得た中間体-D 20.9 g (0.03モル)と、中間体-C 16.0 g (0.03モル)、炭酸カリウム 8.28 g (0.06モル)に、N-メチルピロリドン 100 mlを加えて、95℃～98℃に加熱して、8時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水1500 mlに攪拌しながら注ぎ、次いで35%塩酸水を加えて、pH=3に調整して結晶を析出させた。この結晶を濾別して、水洗し乾燥した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル=4/1) で精製した。溶出物を減圧下で濃縮、乾固して例示化合物I-1を31.0 g (収率: 89.9%) 得た。

20

酢酸エチル溶液中の最大吸収波長 ($\lambda_{\max}$) は516.3 nmで、最大吸収波長におけるモル吸光係数 (ϵ) は54200であった。

【0171】

(例示化合物I-2の合成)

前記の方法で得た例示化合物I-1 26.0 g (0.0226)と、4-ブロモブタン酸エチルエステル 13.2 g (0.0678モル)、炭酸カリウム 15.6 g (0.113モル)、に、N-メチルピロリドン 120 mlを加えて、80℃～85℃に加熱して、5時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水 2000 mlに攪拌しながら注いで、結晶を析出させた。この結晶を濾別して、水洗して乾燥した。この結晶を、メタノール750 mlで再結晶して精製した。例示化合物I-2を 27.9 g (収率: 75.2%) 得た。

30

融点は、200℃～203℃であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =520.3 nm、 ϵ =85400であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 6.94 (s, 4H)、6.79 (s, 4H)、5.52 (s, 2H)、4.05 (q, 4H)、3.39～3.25 (br, 4H)、2.41 (s, 6H)、2.32 (s, 6H)、2.07 (s, 22H)、1.67 (s, 9H)、1.58 (s, 3H)、1.47 (s, 18H)、1.22 (t, 6H)。

【0172】

40

(例示化合物I-3の合成)

前記の方法で得た例示化合物I-2 26.5 g (0.0192モル)に、テトラヒドロフラン 80 mlと2-プロパノール 80 mlとを加えて、室温で攪拌した。この溶液に、水酸化リチウム1水和物 6.45 g (0.154モル)を水 70 mlに溶解させた水溶液を添加して、室温で10時間攪拌し加水分解を行った。反応終了後、この反応液を水 2000 mlに35%塩酸水 20 mlを加えた希塩酸水溶液中に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。この結晶を濾別し、水洗して乾燥した。この結晶を酢酸エチル150 mlで再結晶して精製し、例示化合物I-3を 17.1 g (収率: 67.3%) 得た。

融点は、246℃～248℃であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =520.1

50

nm、 $\epsilon = 84000$ であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 6.95 (s, 4H)、6.78 (s, 6H)、5.50 (s, 2H)、3.40~3.25 (br, 4H)、2.39 (s, 6H)、2.31 (s, 6H)、2.20 (s, 4H)、2.05 (s, 25H)、1.78~1.58 (br, 9H)、1.57 (s, 18H)。

【0173】

(合成例2) ~ (合成例4)

前記の合成例1と同様な方法に従って、例示化合物I-4、I-5、I-6をそれぞれ合成した。酢酸エチル溶液中の λ_{max} と ϵ を以下に示した。

(例示化合物I-4) $\lambda_{\text{max}} = 517.1 \text{ nm}$ $\epsilon = 81000$

(例示化合物I-5) $\lambda_{\text{max}} = 520.3 \text{ nm}$ $\epsilon = 82500$

(例示化合物I-6) $\lambda_{\text{max}} = 520.3 \text{ nm}$ $\epsilon = 82500$

【0174】

(合成例5)

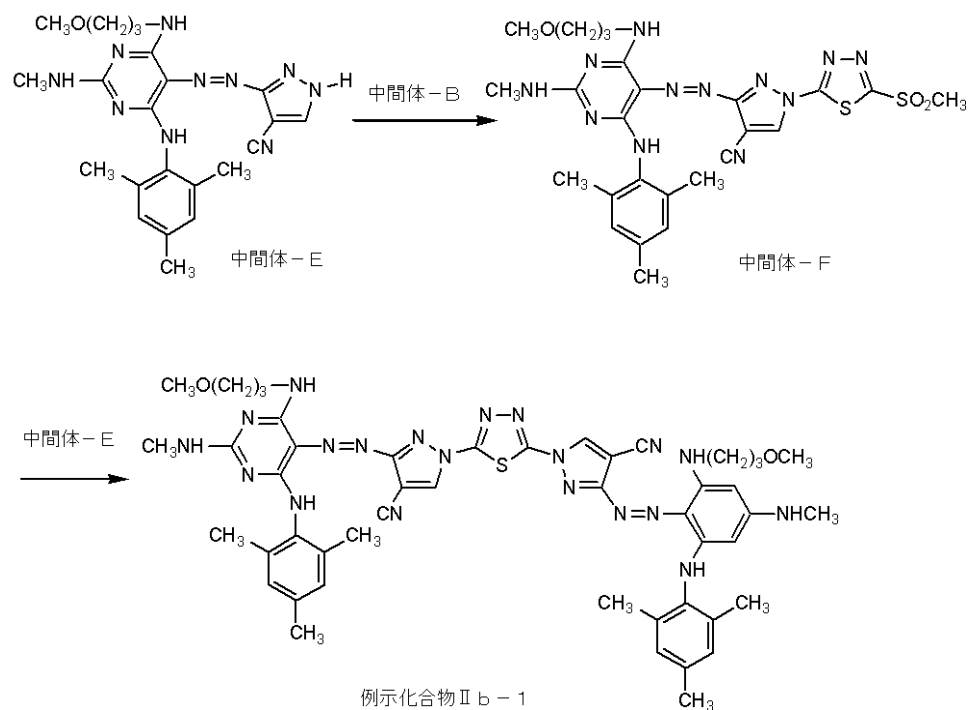
—例示化合物IIb-1の合成—

以下の反応スキームBに従って合成した。

【0175】

【化32】

反応スキームB



【0176】

前記の合成例1の方法に従って合成した中間体-B 8.72 g (0.036モル)、特開2007-39478号に記載の方法に従って合成した中間体-E 13.5 g (0.03モル)、トリエチルアミン 5.0 ml、二酸化マンガン 4.0 g、にN-メチルピロリドン 50 mlを加えて室温で7時間攪拌した。反応終了後、反応液を濾過して不溶解物を除去した。この濾液を35%塩酸水を水 500 mlで希釈した希塩酸水溶液中に攪拌しながら注いで、結晶を析出させた。この結晶を濾別し、水洗して乾燥した。この結晶をアセトニトリル450 mlから再結晶して精製した。中間体-Fを 16.0 g (収率：87.4%) 得た。

【0177】

(例示化合物IIb-1の合成)

前記の方法で得た中間体-F 9.2 g (0.015モル)、中間体-E 6.73 g (0.015モル)に炭酸水素ナトリウム 5 gとN-メチルピロリドン 50 mlを加えて40℃～50℃に加熱して、8時間攪拌した。反応終了後、反応液を水 500 ml中に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。この結晶をろ過し、水洗して乾燥した。この結晶をアセトン 200 mlから再結晶して精製した。例示化合物IIb-1を10.8 g (収率: 73.5%) 得た。

融点は、276℃～280℃であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max} = 462.7$ nm、 $\epsilon = 83300$ であった。

【0178】

(合成例6～8)

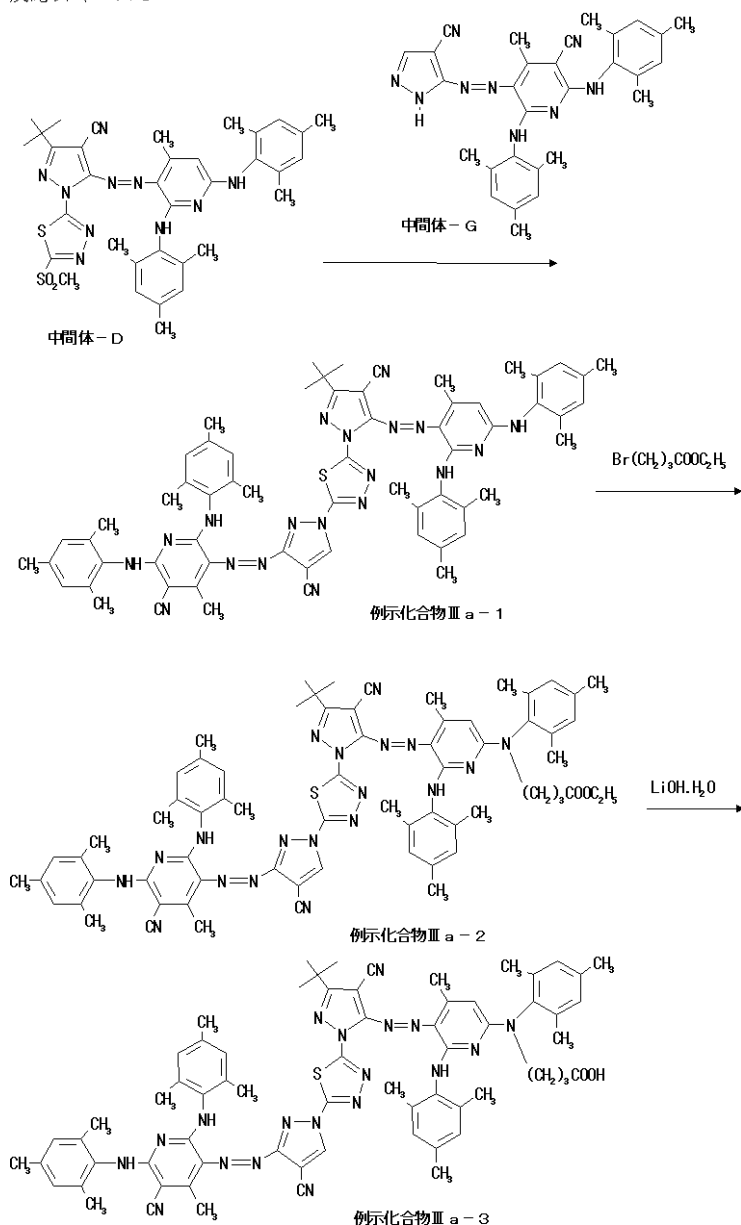
－例示化合物IIIa-1、IIIa-2、IIIa-3の合成－

以下の反応スキームCに従って合成した。

【0179】

【化33】

反応スキームC



【0180】

10

20

30

40

50

(例示化合物IIIa-1の合成)

特開2007-31616号公報に記載の方法に従って合成した中間体-G 5.04 g (0.01モル)、前記の合成例1の方法で得た中間体-D 6.97 g (0.01モル)、炭酸水素ナトリウム 2.52 gに、ジメチルアセトアミド 50 mlを加えて、75℃～80℃に加熱して、5時間攪拌した。反応終了後、反応液を、35%塩酸 5.0 mlを水 500 mlで希釈した希塩酸水溶液中に攪拌しながら注ぎ、次いで酢酸エチル 200 mlを加えて抽出した。この酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄して、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮し、残留物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=4/1)で精製した。溶出液を濃縮して残留物にアセトニトリル 200 mlを添加して結晶を析出させた。この結晶を濾別して乾燥し、例示化合物IIIa-1を7.7 g(収率:68.8%)得た。

10

融点は、268℃～270℃であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =537.5 nm、 ϵ =61100であった。

【0181】

(例示化合物IIIa-2の合成)

前記の方法で得た例示化合物IIIa-1 11.2 g (0.01モル)に4-ブロモブタン酸エチルエステル 2.34 g (0.012モル)、炭酸カリウム 4.15 g、テトラブチルアンモニウムブロマイド 2 gに、N-メチルピロリドン 150 mlを加えて75℃～85℃に加熱して、5時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水 1000 mL中に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。この結晶を濾別して水洗し乾燥した。この結晶をアセトニトリル 300 mlから再結晶して精製した。例示化合物IIIa-2を 9.1 g(収率:73.7%)得た。

20

融点は、216℃～218℃であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =542.4 nmで、 ϵ =68500であった。

【0182】

(例示化合物IIIa-3の合成)

前記の方法で得た例示化合物IIIa-2 5.5 g (0.0045モル)に2-プロパノール 55 mlとテトラヒドロフラン 25 mlとを加えて室温で攪拌した。この分散液に、水酸化リチウム1水和物 0.93 gを水 10 mlに溶解した水溶液を添加した。室温で8時間攪拌したエステル基を加水分解した。この反応液を35%塩酸 5 mlを水 700 mlで希釈した水溶液中に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。この結晶を濾別して水洗し、乾燥した。この結晶をアセトニトリル 200 mlと酢酸エチル 50 mlの混合溶媒から再結晶して精製した。例示化合物IIIa-3を 4.1 g(収率:76.4%)得た。

30

融点は、277℃～278℃であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =542.6 nm、 ϵ =68700であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 11.5 (br, 1H)、8.62 (s, 1H)、7.02～6.94 (br, 4H)、6.78 (s, 1H)、6.63 (s, 4H)、5.54 (s, 1H)、3.45～3.30 (br, 2H)、2.90 (s, 3H)、2.42 (s, 3H)、2.38 (s, 3H)、2.33 (s, 3H)、2.26 (s, 6H)、2.20 (s, 6H)、2.09 (s, 6H)、1.92 (s, 6H)、1.84 (s, 6H)、1.75 (br, 4H)、1.45 (s, 9H)。

40

【0183】

(合成例9～10)

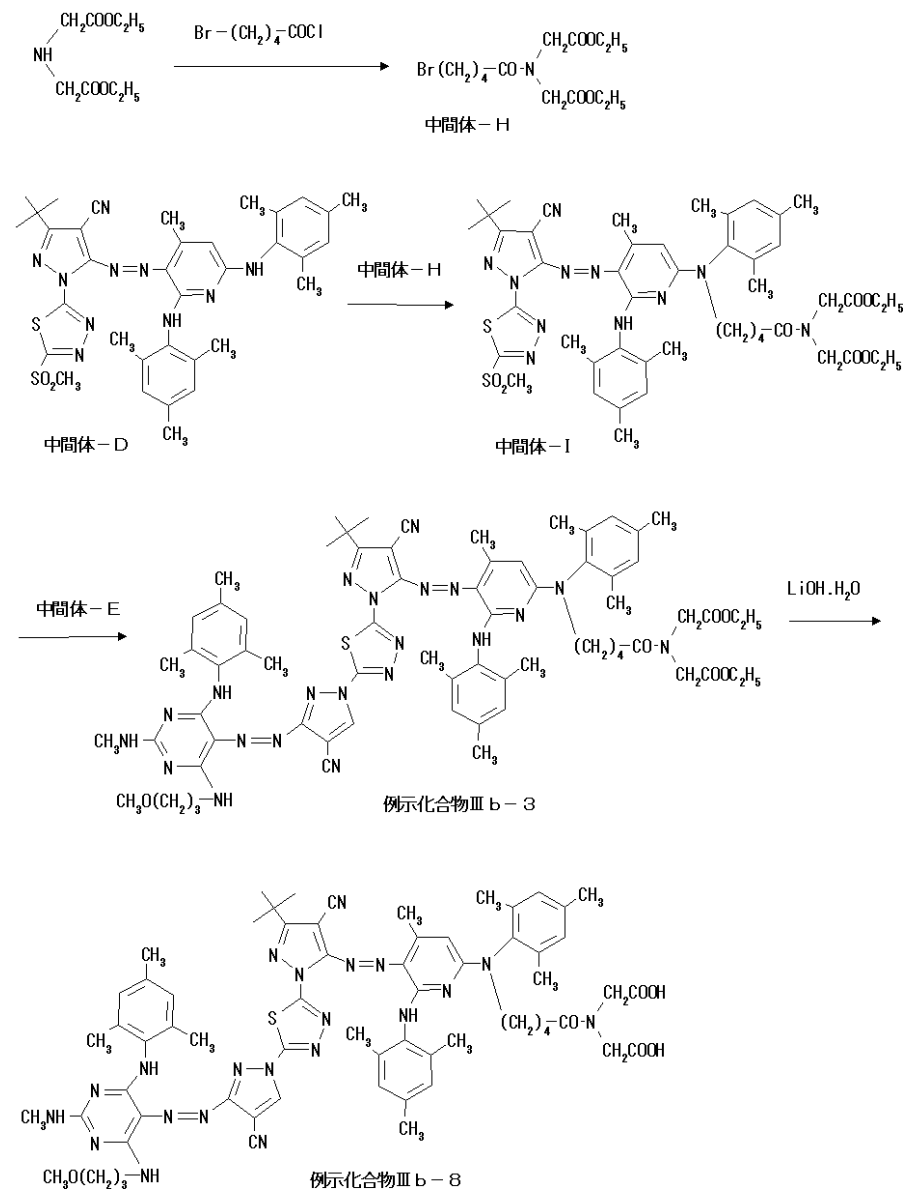
—例示化合物IIIb-3、IIIb-8の合成—

以下の反応スキームDに従って合成した。

【0184】

【化 3 4】

反応スキームD



10

20

30

【0185】

(例示化合物IIIb-3の合成)

(中間体-Hの合成)

イミノ二酢酸ジエチルエステル 28.5 g (0.15 mol) にアセトニトリル 150 ml を加えて $0^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ に冷却して攪拌した。この溶液に、5-ブロモペンタン酸クロライド 25.0 g (0.125 mol) を滴下した。反応温度は 5°C 以下に保つようにした。滴下終了後、次いで、トリエチルアミン 17.5 ml を滴下した。反応温度は 5°C 以下に保つようにした。滴下終了後、室温で2時間攪拌して反応を完結させた。この反応液を水 500 ml 中に攪拌しながら注ぎ、次いで、35%塩酸水で pH を 3~5 に調整した、次いで、酢酸エチル 300 ml を添加して抽出した。この酢酸エチル溶液を、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この酢酸エチル溶液を減圧下で濃縮した。油状の中間体-Hを 43.0 g (収率; 97.7%) 得た。

40

【0186】

(中間体-Iの合成)

中間体-D 13.9 g (0.02 mol)、炭酸カリウム 5.52 g、テトラブチル

50

アンモニウムブロマイド 3, 27 g、前記の方法で得た中間体-H 6.91 g (0.026 モル) に、ジメチルスルホキシド 70 ml を加えて 45℃～50℃ に加熱して、6 時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水 800 ml 中に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。次いで、35% 塩酸を加えて pH を 2～4 になるように調整した。この析出した結晶をろ過し、水洗して乾燥した。この結晶をアセトニトリル 300 ml から再結晶して精製した。中間体-I を 10.5 g (収率: 56.8%) 得た。

【0187】

(例示化合物 IIIb-3 の合成)

前記の方法で得た中間体-I 15.0 g (0.0155 モル)、中間体-E 6.95 g (0.0155 モル)、炭酸水素ナトリウム 3.91 g に N-メチルピロリドン 75 ml を加えて、70℃～80℃ に加熱して 5 時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水 1500 ml に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。この結晶を濾別して水洗し、乾燥した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶離液: n-ヘキサン/酢酸エチル = 2/1) で精製した。溶出物を濃縮して、残留物にアセトニトリル 200 ml を添加して結晶を析出させた、この結晶を濾別して乾燥し、例示化合物 IIIb-3 を 10.2 g (収率: 49.3%) 得た。

融点は、173℃～175℃ であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max} = 542.8$ nm、 $\epsilon = 65700$ であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 8.55 (d, 1H)、7.03～6.85 (m, 7H)、5.55 (s, 1H)、5.49～5.20 (br, 1H)、4.30～4.04 (m, 8H)、3.85～3.65 (m, 2H)、3.60～3.48 (m, 2H)、3.46 (s, 1H)、3.40～3.25 (m, 2H)、2.98 (t, 2H) 2.83 (br, 1H)、2.41 (s, 3H)、2.38～2.27 (m, 9H)、2.25～2.13 (m, 12H)、2.12～1.94 (m, 9H)、1.65 (s, 4H) 1.50 (s, 3H)、1.45 (s, 6H)、1.38～1.18 (m, 6H)、1.15～1.00 (br, 3H)。

【0188】

(例示化合物 IIIb-8 の合成)

前記の方法で得た例示化合物 IIIb-3 9.0 g (0.00673 モル) に 2-プロパノール 130 ml を加えて室温で攪拌した。この分散液に、水酸化リチウム 1 水和物 1.68 g を水 20 ml に溶解した水溶液を添加した。添加終了後、室温で 1.5 時間攪拌してエステル基の加水分解を完結させた。この反応液を、35% 塩酸水 5 ml を水 700 ml で希釈した水溶液中に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。この分散液に酢酸エチル 300 ml を添加して抽出した。

この酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄して無水硫酸ナトリウムで乾燥した。次いで、この酢酸エチル溶液を減圧下で、濃縮し結晶を析出させた。析出した結晶を濾別して乾燥した。例示化合物 IIIb-8 を 7.6 g (収率: 88.2%) 得た。

融点は、223℃～229℃ であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max} = 542.9$ nm、 $\epsilon = 63500$ であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 8.65 (m, 1H)、7.05～6.80 (m, 6H)、5.53 (s, 1H)、4.00～3.85 (br, 4H)、3.85～3.40 (m, 7H)、3.30 (br, 4H)、3.00～2.88 (m, 2H)、2.80～2.60 (m, 2H) 2.45～1.84 (m, 35H)、1.52～1.30 (m, 11H)、1.05 (br, 3H)。

【0189】

(合成例 11～19)

合成例 9 と同様な方法に従って以下に示す例示化合物をそれぞれ合成した。酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ と ϵ を以下に示す。

【0190】

(例示化合物 IIIb-4) $\lambda_{\max} = 542.8$ nm $\epsilon = 65200$

10

20

30

40

50

(例示化合物IIIb-5)	$\lambda_{\max} = 542.9 \text{ nm}$	$\varepsilon = 65300$
(例示化合物IIIb-7)	$\lambda_{\max} = 543.0 \text{ nm}$	$\varepsilon = 59000$
(例示化合物IIIb-9)	$\lambda_{\max} = 542.8 \text{ nm}$	$\varepsilon = 64000$
(例示化合物IIIb-10)	$\lambda_{\max} = 542.9 \text{ nm}$	$\varepsilon = 64200$
(例示化合物IIIb-11)	$\lambda_{\max} = 543.1 \text{ nm}$	$\varepsilon = 60100$
(例示化合物IIIb-12)	$\lambda_{\max} = 542.4 \text{ nm}$	$\varepsilon = 59300$
(例示化合物IIIb-13)	$\lambda_{\max} = 542.4 \text{ nm}$	$\varepsilon = 61600$
(例示化合物IIIb-14)	$\lambda_{\max} = 542.9 \text{ nm}$	$\varepsilon = 64200$
(例示化合物IIIb-15)	$\lambda_{\max} = 541.9 \text{ nm}$	$\varepsilon = 58700$

【0191】

10

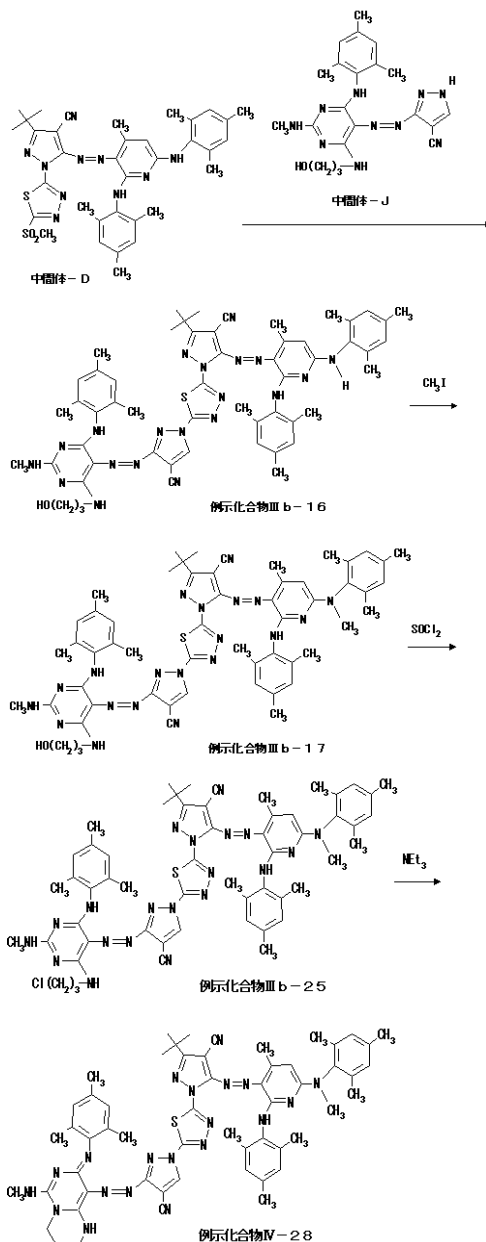
(合成例20~23)

－例示化合物IIIb-16、IIIb-17、IIIb-25、IV-28の合成－
 以下の反応スキームEに従って合成した。

【0192】

【化35】

反応スキームE



20

30

40

50

【0193】

(例示化合物IIIb-16の合成)

中間体-D 6.97 g (0.01モル)、特開2007-39478に記載の方法に従って合成した中間体-J 4.5 g (0.01モル)、炭酸水素イナトリウム 2.52 gに、N-メチルピロリドン 35 mlを加えて80℃~85℃に加熱して、6時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水1000 ml中に攪拌しながら注いで結晶を析出させた。この結晶を濾別して、水洗し乾燥した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶離液:n-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)で精製した。溶出物を濃縮し残留物に酢酸エチル10 mlとアセトニトリル100 mlを添加して結晶を析出させた。この結晶を濾別して乾燥した。例示化合物IIIb-16を 6.0 g (収率:57.1%)得た。融点は、238℃~242℃であった。

10

酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =537.5 nm、 ϵ =56800であった。

【0194】

(例示化合物IIIb-17の合成)

前記の方法で得た例示化合物IIIb-16 6.0 g (0.00571モル)、炭酸カリウム 2.4 gにジメチルスルホキシド 50 mlを加えて45℃~50℃に加熱して攪拌した。この溶液にヨウ化メチル 1.62 g (0.0114モル)を滴下した。滴下終了後、35℃~40℃に加熱して7時間攪拌して反応を完結させた。反応終了後、この反応液を水600 ml中に攪拌しながら注ぎ結晶を析出させた。この結晶を濾別して水洗し乾燥した。この結晶を酢酸エチル/アセトニトリル=1/4の混合溶媒から再結晶して精製した。例示化合物IIIb-17を 5.3 g (収率:87.2%)得た。

20

酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =540.9 nm、 ϵ =59200であった。

【0195】

(例示化合物IIIb-25の合成)

前記の方法で得た例示化合物IIIb-17 6.0 g (0.00563モル)にアセトニトリル60 mlを加えて室温で攪拌した。この分散液に塩化チオニル5.0 mlを滴下した。滴下終了後、室温で5時間攪拌し反応を完結させた。この反応液を水700 ml中に攪拌しながら注ぎ、次いで、炭酸水素ナトリウムを加えて中和して結晶を析出させた。この結晶を濾別して水洗し乾燥した。この結晶をn-ヘキサン/酢酸エチル=4/1の混合溶媒で再結晶し精製した。例示化合物IIIb-25を 4.1 g (収率:67.2%)得た。融点は、259℃~265℃であった。

30

酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =541.5 nm、 ϵ =58700であった。

【0196】

(例示化合物IV-28の合成)

前記の方法で得た例示化合物IIIb-25 3.4 g (0.00314モル)にジメチルアセトアミド15 mlを添加して80℃~100℃に過熱した。次いでトリエチルアミン1.0 mlを滴下して、更に85℃~100℃に加熱して、5時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水500 ml中に攪拌しながら注ぎ、結晶を析出させた。この結晶をろ過して水洗し、乾燥した。この結晶をアセトニトリル 100 mlで再結晶して精製した。例示化合物IV-28を2.9 g (収率:88.1%)得た。

40

融点は、270℃~273℃であった。また酢酸エチル溶液中の $\lambda_{\max}$ =542.1 nm、 ϵ =53700であった。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 11.40 (s, 1H), 10.40 (br, 1H), 8.66 (s, 1H), 7.00~6.90 (m, 7H), 5.60 (s, 1H), 4.54 (br, 2H), 3.65 (br, 2H), 3.20~2.95 (m, 13H), 2.88 (br, 3H), 2.48~2.27 (m, 13H), 2.26~2.07 (m, 9H), 1.45 (s, 9H)。

【0197】

前述した反応スキームによって、以下に示す例示化合物をそれぞれ合成し、それぞれの酢酸エチル溶液中のモル吸光係数を測定した(分光光度計UV-2400PC(島津製作

50

所社製)を使用)。下記表 1 に最大吸収波長 (λ_{max}) と最大吸収波長におけるモル吸光係数 (ϵ) を示す。

【0198】

【表 1】

例示化合物	最大吸収波長 (λ_{max}) (nm)	モル吸光係数 (ϵ)
I-1	516.3	54200
I-2	520.3	85400
I-3	520.1	84000
I-4	517.1	81000
I-5	52.0	82500
I-6	520.3	82500
IIb-1	452.7	83300
IIIa-1	537.5	61100
IIIa-2	542.4	68500
IIIa-3	542.6	68700
IIIa-17	542.8	66700
IIIb-2	542.6	64900
IIIb-3	542.8	65700
IIIb-4	542.8	65200
IIIb-5	542.9	65300
IIIb-7	543.0	59000
IIIb-8	542.9	63500
IIIb-9	542.8	64000
IIIb-10	542.9	64200
IIIb-11	543.1	60100
IIIb-12	542.2	59300
IIIb-13	542.4	61600
IIIb-14	541.9	58600
IIIb-15	541.9	58700
IIIb-16	537.5	56800
IIIb-17	540.9	59200
IIIb-18	542.4	63500
IIIb-20	542.2	63700
IIIb-23	542.8	62800
IIIb-25	541.5	58700
IV-28	542.1	58700

10

20

30

【0199】

次に、本発明の化合物を用いた硬化性組成物、該組成物を用いるカラーフィルタ、及びその製造方法について説明する。

【0200】

[実施例 2]

1) レジスト溶液の調製

以下に示す組成物を混合して溶解し、レジスト溶液を調製した。

- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)
 - … 5.20 部
- ・シクロヘキサノン
 - … 52.6 部
- ・バインダー：(メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル) 共重合体 (モル比=60:20:20) 41% EL 溶液
 - … 30.5 部
- ・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
 - … 10.2 部

40

50

- ・重合禁止剤（*p*-メトキシフェノール） … 0.006部
 - ・フッ素系界面活性剤（F475、大日本インキ化学工業（株）製） … 0.80部
 - ・光重合開始剤TAZ-107（みどり化学社製） … 0.58部
- 尚、ELは乳酸エチルを表す。

【0201】

2) 下塗り層付ガラス基板の作製

ガラス基板（コーニング1737）を0.5%NaOH水で超音波洗浄した後、水洗、脱水ベーク（200℃/20分）を行った。

ついで、上記1)のレジスト溶液を洗浄したガラス基板上に膜厚0.6μmになるようにスピncerターを用いて塗布し、220℃で1時間加熱乾燥し、硬化膜（下塗り層）を得た。

10

【0202】

3) 着色レジスト溶液（硬化性組成物A-1〔ネガ型〕）の調製

上記1)で得られたレジスト溶液9.4gと本発明のアゾ化合物である既述の例示化合物I-1 1.0gとを混合、溶解して着色レジスト溶液（硬化性組成物A-1〔ネガ型〕の溶液）を調製した。

【0203】

4) レジスト膜の形成

上記3)で得られた着色レジスト溶液を、2)で得られた下塗り層付ガラス基板の下塗り層の上に膜厚が1.0μmになるようにスピncerターを用いて塗布し、100℃で120秒間プリベークして、カラーフィルタを得た。

20

【0204】

C) 評価

上記で調製された硬化性組成物A-1の保存安定性、及びガラス基板上に塗布された塗布膜の耐熱性、耐光性を下記のように評価した。結果を表2に示す。

【0205】

<保存安定性>

硬化性組成物A-1を室温で1ヶ月保存した後、異物の析出度合いを目視により観察し、下記判定基準に従って評価した。

～ 判定基準 ～

○：析出は認められなかった。

△：僅かに析出が認められた。

×：析出が認められた。

30

【0206】

<耐熱性>

前記硬化性組成物A-1を塗布したガラス基板を、ホットプレートにより200℃で1時間加熱した後、色度計MCPD-1000（大塚電子製）にて、耐熱テスト前後の色差のΔEab値を測定して、下記基準に従って評価した。ΔEab値の小さい方が、耐熱性が良好であることを示す。

～ 判定基準 ～

○：ΔEab値<5以下

△：5≤ΔEab値≤10

×：10<ΔEab値

40

【0207】

<耐光性>

硬化性組成物A-1を塗布したガラス基板に対し、キセノンランプを5万luxで20時間照射（100万lux・h相当）したのち、耐光テスト前後の色差のΔEab値を測定した。ΔEab値の小さいほうが、耐光性が良好である。

～ 判定基準 ～

○：ΔEab値<3

50

Δ : $3 \leq \Delta E_{ab} \text{ 値} \leq 10$

$\times$: $10 < \Delta E_{ab} \text{ 値}$

【0208】

[実施例3～16]

実施例2において例示化合物I-1の代わりに、表2に示した化合物（本発明のアゾ化合物の例示化合物）を等モル用いた以外は、実施例2と同様な方法に従って、それぞれ硬化性組成物を作製し、作製した硬化性組成物を下塗り層付きガラス基板に塗布してカラーフィルタを得た。得られた硬化性組成物、カラーフィルタについて実施例2と同様の評価を行った。結果を表2に示した。

【0209】

10

[実施例17～39]

実施例2において例示化合物I-1の代わりに、表2に示した化合物（本発明のアゾ化合物の例示化合物）を、例示化合物I-1の2倍モル用いた以外は、実施例2と同様な方法に従って、それぞれ硬化性組成物を作製し、作製した硬化性組成物を下塗り層付きガラス基板に塗布してカラーフィルタを得た。得られた硬化性組成物、カラーフィルタについて実施例2と同様の評価を行った。結果を表2に示した。

【0210】

[比較例1～4]

実施例2において例示化合物I-1の代わりに、表2に示した化合物（染料）を、例示化合物I-1の2倍モル用いた以外は、実施例2と同様な方法に従って、それぞれ硬化性組成物を作製し、作製した硬化性組成物を下塗り層付きガラス基板に塗布してカラーフィルタを得た。得られた硬化性組成物、カラーフィルタについて実施例2と同様の評価を行った。結果を表2に示した。

20

【0211】

【表 2】

	化合物番号	保存安定性	耐熱性	耐光性	備考
実施例2	I - 1	○	○	△	本発明
実施例3	I - 2	○	○	○	本発明
実施例4	I - 3	○	○	○	本発明
実施例5	I - 4	○	○	○	本発明
実施例6	I - 5	○	○	○	本発明
実施例7	I - 6	○	○	○	本発明
実施例8	I - 7	○	○	○	本発明
実施例9	I - 8	○	○	○	本発明
実施例10	I - 15	○	○	○	本発明
実施例11	II a - 1	○	△	○	本発明
実施例12	II a - 2	○	○	○	本発明
実施例13	II a - 5	○	○	○	本発明
実施例14	II a - 6	○	○	○	本発明
実施例15	II a - 9	○	○	○	本発明
実施例16	II b - 1	△	○	○	本発明
実施例17	III a - 1	○	○	△	本発明
実施例18	III a - 2	○	○	○	本発明
実施例19	III a - 3	○	○	○	本発明
実施例20	III a - 7	○	○	○	本発明
実施例21	III a - 8	○	○	○	本発明
実施例22	III a - 17	○	○	○	本発明
実施例23	III b - 1	○	△	△	本発明
実施例24	III b - 2	○	○	○	本発明
実施例25	III b - 3	○	○	○	本発明
実施例26	III b - 4	○	○	○	本発明
実施例27	III b - 5	○	○	○	本発明
実施例28	III b - 8	○	○	○	本発明
実施例29	III b - 9	○	○	○	本発明
実施例30	III b - 10	○	○	○	本発明
実施例31	III b - 11	○	○	○	本発明
実施例32	III b - 12	○	○	○	本発明
実施例33	III b - 13	○	○	○	本発明
実施例34	III b - 14	○	○	△	本発明
実施例35	III b - 15	○	○	△	本発明
実施例36	III b - 18	○	○	△	本発明
実施例37	III b - 22	○	○	○	本発明
実施例38	III b - 23	○	△	△	本発明
実施例39	IV - 28	○	○	△	本発明
比較例 1	C.I.ソルベント・イエロー162	×	×	×	比較例
比較例 2	C.I.ソルベント・イエロー82	×	×	×	比較例
比較例 3	比較染料 Y - 1	○	○	○	比較例
比較例 4	比較染料 Y - 2	○	○	○	比較例

【0212】

10

20

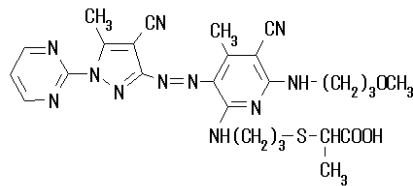
30

40

【化 3 6】

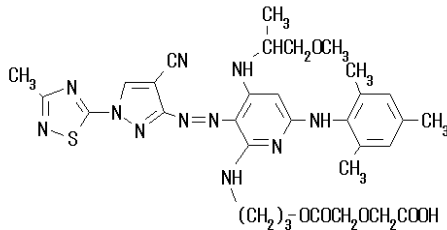
比較染料 Y-1

特開 2007-41076 号公報記載の染料



比較染料 Y-2

特開 2007-41050 号公報記載の染料



【0213】

[実施例 40]

— 露光・現像（画像形成工程） —

実施例 3 で作製したカラーフィルタ（レジスト塗布膜が形成されたガラス基板）を、露光装置を用いて塗布膜に 365 nm 波長で線幅 20 μm のマスクを通して 500 mJ/cm² の露光量で照射した。露光後、現像液（商品名：CD-2000、富士フイルムエレクトロマテリアルズ（株）製）を使用して 25℃、60 秒間の条件で現像した。その後、流水で 20 秒間リンスした後、スプレー乾燥して、ガラス基板上に着色パターンを形成した。

【0214】

— 評価 —

（パターン形成性）

露光部の残色率は色度計（商品名：MCPD-1000、大塚電子（株）製）で測定した。残色率は現像前後における露光部（着色パターン）の吸光度の変化率として求めた。

【0215】

～判定基準～

○：95% < 残色率

△：90% ≤ 残色率 ≤ 95%

×：残色率 < 90%

【0216】

[実施例 41～55]

実施例 40 において、実施例 3 で作製したカラーフィルタの代わりに、実施例 6、実施例 8、実施例 9、実施例 12、実施例 14、実施例 18、実施例 20、実施例 27、実施例 28、実施例 29、実施例 30、実施例 33、実施例 34、実施例 35、実施例 36 で作製したカラーフィルタをそれぞれ用いた以外は実施例 40 と同様にして、ガラス基板上に着色パターンを形成し、露光部の残色率を求めた。

【0217】

[比較例 5～8]

実施例 40 において、実施例 3 で作製したカラーフィルタの代わりに、比較例 1～4 で作製したカラーフィルタをそれぞれ用いた以外は実施例 40 と同様にして、ガラス基板上に着色パターンを形成し、露光部の残色率を求めた。

【0218】

10

20

30

40

50

本発明の実施例40～55においては、現像後のパターン部分の残色率は、いずれも98%以上の残色率を示した。それに対して比較例5～8においては、いずれも現像後の残色率が90%以下であった。

【0219】

以上から、本発明のアゾ化合物を含有する硬化性組成物は保存性に優れ、該硬化性組成物を用いて作製したカラーフィルタは、耐熱性、耐光性に優れ、且つ現像処理の前後における着色パターン部分の濃度変化が少ないことが分かる。

【0220】

[実施例56～71]

1) 下塗り層付シリコンウエハー基板の作製

6 inchシリコンウエハーをオーブン中で200℃のもと30分加熱処理した。次いで、このシリコンウエハー上に、前記の実施例2においてガラス基板の下塗り層に用いたレジスト液を、乾燥膜厚1μmになるように塗布し、220℃のオーブン中で1時間加熱乾燥させて下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハー基板を得た。

【0221】

ーカラーフィルタの形成ー

前記1)で得られた下塗り層付シリコンウエハー基板の下塗り層上に、実施例3、実施例6、実施例8、実施例9、実施例12、実施例14、実施例18、実施例20、実施例27、実施例28、実施例29、実施例30、実施例33、実施例34、実施例35、実施例36で用いた硬化性組成物を、各々、塗布膜の乾燥膜厚が0.6μmになるように塗布し、硬化性組成物の塗布膜を形成した。そして、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリバーク）を行った。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して365nmの波長でパターンが1.2μm四方のアイランドパターンマスクを通して100～2500mJ/cm²の範囲で露光量を100mJ/cm²ずつ変化させて照射した。その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハー基板をスピン・シャワー現像機（DW-30型；（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の50%水溶液を用いて23℃で60秒間パドル現像を行って、シリコンウエハー基板に着色パターンを形成した。

【0222】

着色パターンが形成されたシリコンウエハー基板を真空チャック方式で前記水平回転テーブルに固定し、回転装置によって該シリコンウエハー基板を回転数50rpmで回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行った。その後スプレー乾燥して、カラーフィルタを作製した。

【0223】

形成されたイエロー着色パターン画像（実施例60、61）、若しくは赤色着色パターン画像（実施例56～59、実施例62～71）は、撮像素子用に好適な、正方系正方形の断面が矩形状の良好なプロファイルを示した。

【0224】

[実施例72]

1) 硬化性組成物〔ポジ型〕の調製

- | | | |
|-------------------------|---|---------|
| ・乳酸エチル（EL） | … | 30部 |
| ・樹脂P-1 | … | 3.0部 |
| ・ナフトキノンジアジド化合物N-1 | … | 1.8部 |
| ・架橋剤：ヘキサメトキシメチロール化メラミン | … | 0.6部 |
| ・光酸発生剤：TAZ-107（みどり化学社製） | … | 1.2部 |
| ・フッ素系界面活性剤 | … | 0.0005部 |
| （F-475、大日本インキ化学工業（株）製） | | |
| ・例示化合物IIIb-15 | … | 0.4部 |

以上の処方からなる組成物を混合して溶解し、硬化性組成物〔ポジ型〕を得た。

【0225】

上記樹脂P-1、及びナフトキノンジアジド化合物(N-1)は、以下のようにして合成した。

【0226】

2) 樹脂P-1の合成

ベンジルメタクリレート70.0g、メタクリル酸13.0g、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル17.0g、及び2-メトキシプロパノール600gを三口フラスコに仕込み、攪拌装置と還流冷却管、温度計を取り付け窒素気流下65℃にて重合開始剤V-65(和光純薬工業製)を触媒量添加して10時間攪拌した。得られた樹脂溶液を20Lのイオン交換水に激しく攪拌しながら滴下し、白色粉体を得た。この白色粉体を40℃で24時間真空乾燥し145gの樹脂P-1を得た。分子量をGPCにて測定したところ、重量平均分子量 $M_w = 28,000$ 、数平均分子量 $M_n = 11,000$ であった。

10

【0227】

3) ナフトキノンジアジド化合物N-1の合成

Tri s p-PA(本州化学製)42.45g、o-ナフトキノンジアジド-5-スルホンクロリド61.80g、アセトン300mlを三口フラスコに仕込み、室温下トリエチルアミン24.44gを1時間かけて滴下した。滴下終了後、更に2時間攪拌した後、反応液を大量の水に攪拌しながら注いだ。沈殿したナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを、吸引ろ過により集め、40℃で24時間真空乾燥して、ナフトキノンジアジド化合物N-1を得た。

20

【0228】

4) 硬化性組成物の塗布、露光、現像(画像形成工程)

実施例40と同様にして、下塗り層つきのガラス基板に上記のようにして調製した硬化性組成物を塗布し、プリベーク、照射、現像及びリンス、乾燥を行って画像パターンを得た。その後このパターン画像を180℃で5分間加熱し(ポストベーク)、カラーフィルタを得た。形成された赤色パターン画像の断面は矩形状の良好なプロファイルを示した。

【0229】

本発明のアゾ化合物を用いた硬化性組成物[ポジ型]の保存安定性、カラーフィルタの耐熱性、耐光性を実施例40と同様の方法で評価したところ、保存安定性に優れ、耐熱性、耐光性が良好であることがわかった。

30

フロントページの続き

(72)発明者 高桑 英希

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 藤森 亨

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

審査官 深谷 良範

(56)参考文献 特開2007-041076 (JP, A)

特開2007-041050 (JP, A)

特開2002-371079 (JP, A)

特開2006-143989 (JP, A)

特開昭63-142357 (JP, A)

特開昭63-121056 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09B 43／

C07D417／, 487／

G02B 5／

G03F 7／

REGISTRY／CAPLUS (STN)