

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-36796

(P2015-36796A)

(43) 公開日 平成27年2月23日(2015.2.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 5/22 (2006.01)	G02B 5/22	2H148
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 101	2H191
C09B 67/22 (2006.01)	C09B 67/22 Z	
G02F 1/1335 (2006.01)	G02F 1/1335 505	
G02F 1/1337 (2006.01)	G02F 1/1337	

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 68 頁)

(21) 出願番号	特願2013-168928 (P2013-168928)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成25年8月15日 (2013.8.15)		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	100099025
			弁理士 福田 浩志
		(72) 発明者	岡部 孝太郎
			静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	加藤 隆志
			静岡県富士宮市大中里200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】 光学基材、及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】色純度向上の効果が大きく、かつ、輝度低下の少ない色材を含む光学基材、及びそれを用いた表示装置を提供する。

【解決手段】複数色の着色層の配列により構成されるカラーフィルタと、光源と、を含む表示装置における前記光源から前記カラーフィルタへの光路上に配置される光学基材であって、特定構造式で表される金属錯体化合物及び特定構造式で表されるシアニン色素のJ会合体からなる群より選ばれる少なくとも1種の色材を含有し、580nm以上610nm以下の吸収極大波長を有する光学基材、及びそれを用いた表示装置。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

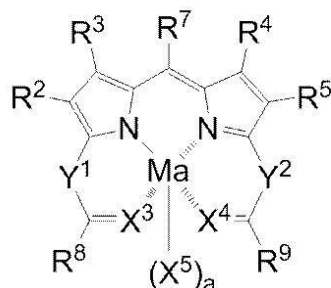
【請求項 1】

複色色の着色層の二次元方向への配列により構成されるカラーフィルタと、光源と、を含む表示装置における前記光源から前記カラーフィルタへの光路上に配置される光学基材であって、下記一般式 (I) で表される金属錯体化合物、下記一般式 (II) で表されるシアニン色素の J 会合体、及び下記一般式 (III) で表されるシアニン色素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の色材を含有し、580 nm 以上 610 nm 以下の吸収極大波長を有する光学基材。

【化 1】

一般式 (I)

10



20

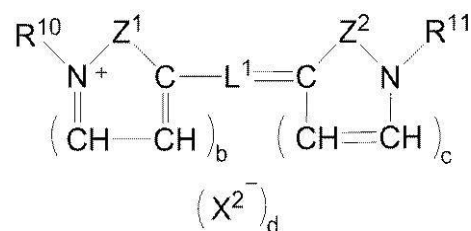
(一般式 (I) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子又は金属化合物を表す。 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 NR^a (R^a は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR^b (R^b 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、アルキルカルボニル基、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。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。

30

X^5 は、 Ma と結合可能な基を表す。 a は、0、1、又は 2 を表す。 R^8 と Y^1 とは互いに結合して 5 員、6 員、又は 7 員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは互いに結合して 5 員、6 員、又は 7 員の環を形成していてもよい。

【化 2】

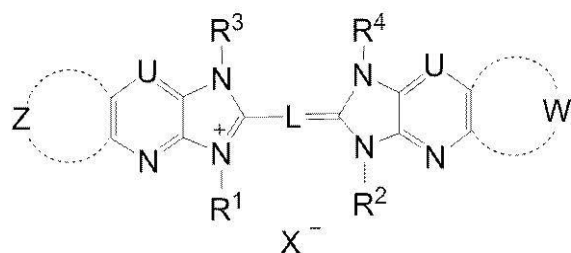
一般式 (II)



40

(一般式 (II) 中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、縮環してもよい 5 員または 6 員の含窒素複素環を形成する非金属原子群を表す。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、脂肪族基を表す。 L^1 は、炭素数 1、3 又は 5 のメチン鎖を表す。 X^2 はアニオンを表す。 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に、0 又は 1 を表す。)

【化 3】
一般式(III)



10

(一般式(III)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基又は炭素数6～8のアリール基を表す。Uは、N又はCHを表す。W及びZは、それぞれ独立に、芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。Lは、3個又は5個のメチンからなるメチン鎖を表す。Xは、対イオンを表す。)

【請求項2】

前記色材として、前記一般式(I)で表される金属錯体化合物より選ばれる少なくとも1種の色材を含有する請求項1に記載の光学基材。

【請求項3】

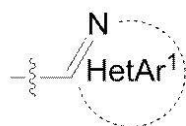
前記一般式(I)において、 R^2 及び R^5 が、ヘテロアリール基を表す請求項2に記載の光学基材。

20

【請求項4】

前記ヘテロアリール基が、下記一般式(Ia)で表される請求項3に記載の光学基材。

【化 4】
一般式(Ia)



(一般式(Ia)中、HetAr¹はヘテロアリール環を表す。)

30

【請求項5】

前記一般式(I)中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y^1 及び Y^2 は、NHを表し、 X^3 及び X^4 は、酸素原子を表し、 R^8 及び R^9 は、アルキル基を表し、Maは、金属原子を表す請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の光学基材。

【請求項6】

更に、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、及び光重合開始剤を含む請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の光学基材。

【請求項7】

複数色の着色層の配列により構成されるカラーフィルタと、光源と、前記光源から前記カラーフィルタへの光路上に配置された請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の光学基材と、を含む表示装置。

40

【請求項8】

前記光学部材が拡散フィルムを兼ねる請求項7に記載の表示装置。

【請求項9】

前記光学部材が接着層を兼ねる請求項7又は請求項8に記載の表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、光学基材、及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、テレビジョン受像器に加え、パソコン用のモニタなどのカラー表示ディスプレイとして、カラーフィルタを有する表示装置が広く普及している。それに伴い、表示装置の大型化、薄型化及び軽量化に向けた開発が進むと同時に、より鮮明な画像、より美しい画像を実現するための技術の検討も盛んに行われている。

このような表示装置は、例えば、白色光を発する光源と、光源から発せられた光を変調することにより映像を表示する、複数の画素を有する表示パネルとを備えている。この表示パネルでは、フルカラー表示するために各画素が、赤色（R）、緑色（G）及び青色（B）の三色のうちのいずれか1色の光を透過するカラーフィルタを備えている。これにより、光源から液晶表示パネルに入射した光が画像データに基づいて各画素に変調され、変調された光は、カラーフィルタによって、それぞれR、G、Bの光として取り出され、取り出された光により表示が行われる。

ところが、このようにして表現される映像には、カラーフィルタの特性上、カラーフィルタを透過しやすいR、G、Bの光の他に、透過量は少ないが、R、G、Bの中間色の波長の光も含まれてしまう。

図5は、上記カラーフィルタのR、G、Bの各光の分光相対透過率スペクトルを示した特性図であり、図中の曲線R、G、Bが、R、G、B各色の光の透過率を示している。図5から理解されるように、カラーフィルタを通過した光には、R、G、Bの中間色の波長の光も含まれている。このようなカラーフィルタを通過したR、G、B各色は、光の色純度が低くなり、十分な色再現性が得られにくいという問題がある。

【0003】

液晶表示装置に用いる白色光源は、冷陰極傾向ランプ（CCFL）のほか、近年の薄型化や省電力ニーズに対応した青色LEDまたは紫外線発光LEDに黄色、又は赤色と緑色の蛍光体を組み合わせた白色LED方式が上市されている。これら光源はRとGの中間色、又はGとBの中間色に相当する副スペクトルを含むことや、スペクトル自体がブロードであるため、中間色に相当する波長の光も多く発光するため、色純度低下の原因となっている。例えば、青色LEDから発光された青色の分光相対発光強度スペクトルには、図5に示した曲線LED-BLのように、RとGの中間色に相当する580nm以上610nm以下の波長の光も含まれている。

【0004】

液晶ディスプレイなどの表示装置に表示される映像の色純度を向上させるには、カラーフィルタの色純度を向上する方法が一般的である。そこで、カラーフィルタの各画素を形成するために使用される着色感光性組成物を改善する方法があるが、パターン形成性や信頼性等の特性を維持するため、含有する色材量には限度があり、大幅な色純度向上は望めない。

そこで、この問題を解決するために、バックライトの光源に含まれるR、G、Bの光の色純度を高くし、色再現範囲を拡大することが検討されている。例えば、不要な光の波長領域（R、G、Bの中間色の波長領域）を吸収する色材を含む光学基材を用いる技術が提案されている。具体的には、バックライトユニットを備えた液晶表示装置において、バックライトユニット中に拡散フィルムとして420nm～530nm、あるいは530nm～630nmの波長域に吸収極大ピークを有する色材を含むシートを用いる方法が提案されている。特に、光源としてのYAG-LEDから発せられるバックライトに含まれるGとRの中間色に相当する530nm～630nmの波長範囲の光を吸収する光学基材に含まれる色材として、570nm～605nmに吸収ピーク波長を有するテトラアザポリフィリンが提案されている（特許文献1～3参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 6 - 0 6 3 1 9 5 号公報

【特許文献 2】特許第 4 2 5 0 0 2 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 1 0 - 1 3 4 3 4 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

テトラアザポリフィリンは R と G の中間色の発光のみを吸収するにはスペクトルがブロードであり、中間色以外の光も多く吸収してしまい色純度向上の効果を十分に引き出すことができないことに加えて、輝度低下が大きく、実用には至っていない。

テトラアザポリフィリン以外の色材として、キサンテン、スクアリリウム、シアニン、オキソノール、アゾ、ピロメテンなどの色材についても検討されているが、満足のいく特性を有するものは見出されておらず、より理想的な極大吸収波長と、中間色以外の光を吸収しないシャープな分光特性を持つ色材が望まれている。

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、良好な輝度を保持しながら優れた色純度を有する光学基材、及び表示装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

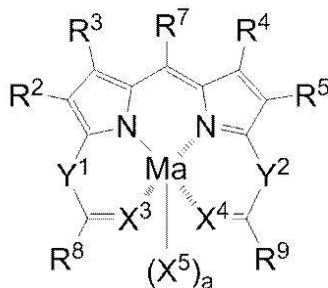
前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > 複数色の着色層の二次元方向への配列により構成されるカラーフィルタと、光源と、を含む表示装置における前記光源から前記カラーフィルタへの光路上に配置される光学基材であって、下記一般式 (I) で表される金属錯体化合物、下記一般式 (II) で表されるシアニン色素の J 会合体、及び下記一般式 (III) で表されるシアニン色素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の色材を含有し、580nm 以上 610nm 以下の吸収極大波長を有する光学基材。

【0008】

【化 1】

一般式(I)



【0009】

(一般式 (I) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子又は金属化合物を表す。 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 NR^a (R^a 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、アルキルカルボニル基、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。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR^b (R^b 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、アルキルカルボニル基、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。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。

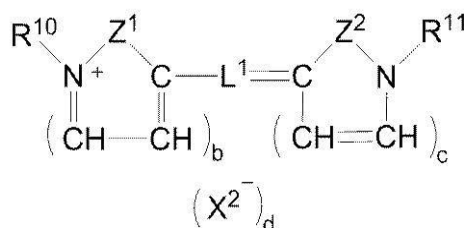
X^5 は、 Ma と結合可能な基を表す。 a は、0、1、又は 2 を表す。 R^8 と Y^1 とは互いに結合して 5 員、6 員、又は 7 員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは互いに結

合して 5 員、6 員、又は 7 員の環を形成していてもよい。)

【0010】

【化2】

一般式(II)



10

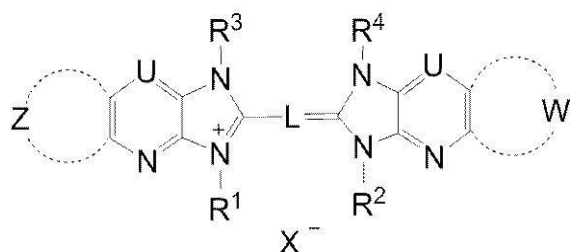
【0011】

(一般式(II)中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する非金属原子群を表す。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、脂肪族基を表す。 L^1 は、炭素数1、3又は5のメチン鎖を表す。 X^2 はアニオンを表す。 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に、0又は1を表す。)

【0012】

【化3】

一般式(III)



20

【0013】

(一般式(III)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素1~8のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基又は炭素数6~8のアリール基を表す。 U は、 N 又は CH を表す。 W 及び Z は、それぞれ独立に、芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。 L は、3個又は5個のメチンからなるメチン鎖を表す。 X は、対イオンを表す。)

30

【0014】

<2> 色材として、一般式(I)で表される金属錯体化合物より選ばれる少なくとも1種の色材を含有する<1>に記載の光学基材。

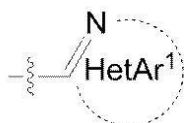
<3> 一般式(I)において、 R^2 及び R^5 が、ヘテロアリール基を表す<2>に記載の光学基材。

<4> ヘテロアリール基が、下記一般式(Ia)で表される<3>に記載の光学基材。

【0015】

【化4】

一般式(Ia)



40

【0016】

(一般式(Ia)中、 $HetAr^1$ はヘテロアリール環を表す。)

【0017】

<5> 一般式(I)中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、アルキル基又はアリール基を表し、 Y^1 及び Y^2 は、 NH を表し、 X^3 及び X^4 は、酸素原子を表し、 R^8 及び R^9 は、アルキル基を表し、 Ma は、金属原子を表す<1>~<4>のいずれか一項に記載の光学

50

基材。

< 6 > 更に、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物、及び光重合開始剤を含む < 1 > ~ < 5 > のいずれか一項に記載の光学基材。

< 7 > 複数色の着色層の配列により構成されるカラーフィルタと、光源と、前記光源から前記カラーフィルタへの光路上に配置された < 1 > ~ < 6 > のいずれか一項に記載の光学基材と、を含む表示装置。

< 8 > 光学部材が拡散フィルムを兼ねる < 7 > に記載の表示装置。

< 9 > 光学部材が接着層を兼ねる < 7 > 又は < 8 > に記載の表示装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、良好な輝度を保持しながら優れた色純度を有する光学基材及び表示装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 】

【図 1】本発明に係る 4 種類の光学基材の分光透過率スペクトル図である。

【図 2】本発明に係る別の二種類の光学基材、及び従来の 2 種類の光学基材の分光透過率スペクトル図である。

【図 3】青色 LED からの発光される光の相対輝度スペクトル、並びに、当該光が本発明に係る 4 種類の光学基材のいずれか一つを通過した光の相対輝度のスペクトルを示したスペクトル図である。

【図 4】青色 LED からの発光される光の相対輝度スペクトル、並びに、当該光が本発明に係る別の二種類の光学基材及び従来の 2 種類の光学基材のいずれか一つを通過した光の相対輝度のスペクトルを示したスペクトル図である。

【図 5】カラーフィルタの R、G、B の各光の分光相対透過率スペクトル、及び青色 LED から発光された青色の分光相対発光強度スペクトルを示した特性図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

本発明に係る光学基材は、複数色の着色層の配列により構成されるカラーフィルタと、光源と、を含む表示装置における前記光源から前記カラーフィルタへの光路上に配置されるものであり、前述の一般式 (I) で表される金属錯体化合物、一般式 (II) で表されるシアニン色素の J 会合体、及び下記一般式 (III) で表されるシアニン色素の J 会合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の色材 (以下、「特定色材」とも呼ぶ。) を含有する光学基材であり、且つ当該光学基材は、580nm 以上 610nm 以下の吸収極大波長を有するものである。

ここで、特定色材を含有する光学基材とは、具体的には、支持体としての基礎体に含有させる態様、基礎体とは別に、基礎体に付加して設けられる層 (例えば、基礎体の表面に形成された粘着層、着色層、二枚の基礎体の間に挟まれた層等) に含有させる態様を意味し、包含する。

【 0 0 2 1 】

< 特定色材 >

本発明に係る特定色材は、下記一般式 (I) で表される金属錯体化合物、下記一般式 (II) で表されるシアニン色素の J 会合体、及び下記一般式 (III) で表されるシアニン色素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の色材である。

【 0 0 2 2 】

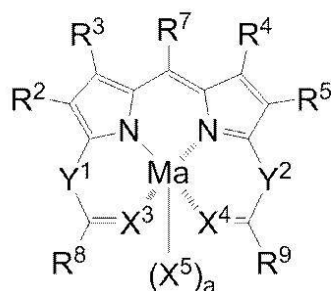
10

20

30

40

【化 5】
一般式(I)



10

【0023】

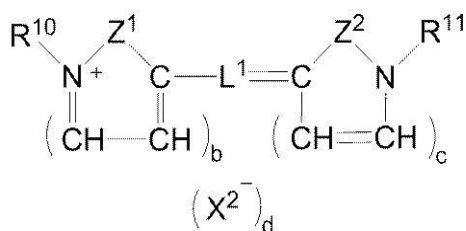
(一般式(I-3)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及び R^5 は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子又は金属化合物を表す。 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 NR^a (R^a は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR^b (R^b 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、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。

20

X^5 は、 Ma と結合可能な基を表す。 a は、0、1、又は2を表す。 R^8 と Y^1 とは互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよい。)

【0024】

【化 6】
一般式(II)



30

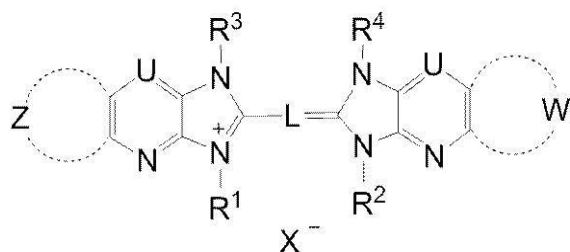
【0025】

(一般式(II)中、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に、縮環してもよい5員または6員の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表す。 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、脂肪族基を表す。 L^1 は、1個、3個又は5個のメチンからなるメチン鎖を表す。 X^2 はアニオンを表す。 b 、 c 及び d は、それぞれ独立に、0又は1を表す。)

40

【0026】

【化 7】
一般式(III)



50

【 0 0 2 7 】

(一般式 (I I I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基又は炭素数 6 ~ 8 のアリール基を表す。U は、N 又は CH を表す。W 及び Z は、それぞれ独立に、芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。L は、3 個又は 5 個のメチンからなるメチン鎖を表す。X は、対イオンを表す。)

【 0 0 2 8 】

以下、一般式 (I) について詳細に説明する。

一般式 (I) 中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。

一般式 (I) 中、 $R^2 \sim R^5$ で表される 1 価の置換基としては、例えば、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。)、アルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 の、直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n - プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、n - ブチル基、i - ブチル基、t - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2 - エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、ベンジル基、1 - ノルボルニル基、1 - アダマンチル基などが挙げられる。)、

10

【 0 0 2 9 】

アルケニル基 (好ましくは炭素数 2 ~ 48、より好ましくは炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、3 - ブテン - 1 - イル基などが挙げられる。)、アリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 48、より好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリール基であり、例えば、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基などが挙げられる。)、ヘテロ環基 (好ましくは炭素数 1 ~ 32、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のヘテロ環基であり、例えば、2 - チエニル基、4 - ピリジル基、3 - ピリジル基、2 - ピリジル基、1 - ピリジル基、2 - フリル基、2 - ピリミジニル基、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 - イル基などが挙げられる。)、

20

【 0 0 3 0 】

シリル基 (好ましくは炭素数 3 ~ 38、より好ましくは炭素数 3 ~ 18 のシリル基であり、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などが挙げられる。)、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアルコキシ基であり、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、シクロアルキルオキシ基 (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) などが挙げられる。)、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数 6 ~ 48、より好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリールオキシ基であり、例えば、フェノキシ基、1 - ナフトキシ基などが挙げられる。)、

30

【 0 0 3 1 】

ヘテロ環オキシ基 (好ましくは炭素数 1 ~ 32、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のヘテロ環オキシ基であり、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などが挙げられる。)、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 ~ 18 のシリルオキシ基であり、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などが挙げられる。)、アシルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 48、より好ましくは炭素数 2 ~ 24 のアシルオキシ基であり、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などが挙げられる。)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2 ~ 48、より好ましくは炭素数 2 ~ 24 のアルコキシカルボニルオキシ基であり、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、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基 (例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基など) などが挙げられる。)、

40

50

【0032】

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7～24のアリールオキシカルボニルオキシ基であり、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。）、カルバモイルオキシ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のカルバモイルオキシ基であり、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などが挙げられる。）、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1～24のスルファモイルオキシ基であり、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などが挙げられる。）、

10

【0033】

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1～24のアルキルスルホニルオキシ基であり、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などが挙げられる。）、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6～24のアリールスルホニルオキシ基であり、例えば、フェニルスルホニルオキシ基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のアシル基であり、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などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、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-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。）、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7～24のアリールオキシカルボニル基であり、例えば、フェノキシカルボニル基などが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のカルバモイル基であり、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などが挙げられる。）、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24以下のアミノ基であり、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などが挙げられる。）、アニリノ基（好ましくは炭素数6～32、より好ましくは6～24のアニリノ基であり、例えば、アニリノ基、N-メチルアニリノ基などが挙げられる。）、

20

30

【0034】

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1～18のヘテロ環アミノ基であり、例えば、4-ピリジルアミノ基などが挙げられる。）、カルボンアミド基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～24のカルボンアミド基であり、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、シクロヘキサナアミド基などが挙げられる。）、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1～24のウレイド基であり、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などが挙げられる。）、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24以下のイミド基であり、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニルアミノ基であり、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などが挙げられる。）、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7～24のアリールオキシカルボニル

40

50

アミノ基であり、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のスルホンアミド基であり、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などが挙げられる。)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のスルファモイルアミノ基であり、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などが挙げられる。)、アゾ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のアゾ基であり、例えば、フェニルアゾ基、3-ピラゾリルアゾ基などが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアルキルチオ基であり、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などが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる。)、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1~18のヘテロ環チオ基であり、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などが挙げられる。)、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1~24のアルキルスルフィニル基であり、例えば、ドデカンスルフィニル基などが挙げられる。)、

10

【0035】

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6~24のアリールスルフィニル基であり、例えば、フェニルスルフィニル基などが挙げられる。)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルホニル基であり、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などが挙げられる。)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルホニル基であり、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基などが挙げられる。)、

20

【0036】

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24以下のスルファモイル基であり、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などが挙げられる。)、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1~24のホスホニル基であり、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などが挙げられる。)、ホスフィノイルアミノ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のホスフィノイルアミノ基であり、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などが挙げられる。)等が挙げられる。

30

【0037】

一般式(I)中の $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基が、更に置換可能な基である場合には、該 $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基は、 $R^2 \sim R^5$ で説明した上述の置換基を更に有していてもよい。 $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基が、2個以上の1価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もよい。

40

【0038】

一般式(I)において、前記 R^3 及び R^4 としては、上記の中でも、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましい。

一般式(I)において、前記 R^2 及び R^5 としては、上記の中でも、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、ニトリル基、イミド基、カルバモイルスルホニル基、又はヘテロ環基が

50

好ましく、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトリル基、イミド基、カルバモイルスルホニル基、又はヘテロ環基がより好ましい。但し、 R^2 及び R^5 の少なくとも一方は後述するヘテロアリール基を表す。

上記好ましい態様に示す各基は、無置換であってもよいし、既述の置換基を有していてもよい。

【0039】

一般式 (I) において、 R^3 及び R^4 がアルキル基を表す場合、該アルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基であり、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基又はベンジル基が挙げられ、より好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、より具体的には、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基が挙げられ、更に好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の 2 級のアルキル基又は 3 級のアルキル基であり、より具体的には、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、シクロブチル基又はシクロヘキシル基が挙げられる。

上記好ましい態様に示す各アルキル基は、無置換であってもよいし、既述の置換基を有していてもよい。

【0040】

一般式 (I) において、 R^3 及び R^4 がアリール基を表す場合、該アリール基としては、好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基が挙げられ、より好ましくは置換又は無置換のフェニル基である。

一般式 (I) において、 R^3 及び R^4 がアリール基を表す場合、該アリール基としては、好ましくは、フェニル基又はナフチル基が挙げられ、より好ましくはフェニル基が挙げられる。

上記好ましい態様に示す各アリール基は、無置換であってもよいし、既述の置換基を有していてもよい。

【0041】

一般式 (I) において、 R^3 及び R^4 がヘテロ環基を表す場合、該ヘテロ環基としては、好ましくは、2-チエニル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、1-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基又はベンゾトリアゾール-1-イル基が挙げられ、より好ましくは 2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基又は 1-ピリジル基が挙げられる。

上記好ましい態様に示す各ヘテロ環基は、無置換であってもよいし、既述の置換基を有していてもよい。

【0042】

一般式 (I) 中、 R^2 又は R^5 は、上述の通り各々独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。但し、 R^2 又は R^5 の少なくとも一方は、ヘテロアリール基を表す。該ヘテロアリール基は置換基を有していてもよい。置換基としては、前記 R^2 ~ R^5 で説明した 1 価の置換基が挙げられる。 R^2 及び R^5 で表されるヘテロアリール基が 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。

【0043】

堅牢性の観点より、 R^2 及び R^5 がヘテロアリール基であることが好ましい。また、 R^2 及び R^5 の両方がヘテロアリール基である場合、そのヘテロアリール基の構造は同一であっても異なっても良いが、同一であるほうが合成適性の観点からより好ましい。

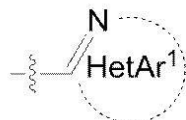
ヘテロアリール基としては、1 つ以上のヘテロ原子を環内に含んでいれば特に制限はされない。例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピラジン環、ピリダジン環等が挙げられるが、そ

の中でも、下記一般式 (I a) で表される構造が好ましい。

【0044】

【化8】

一般式 (Ia)



【0045】

HetAr¹ はヘテロアリール環を表す。該ヘテロアリール環は1以上の置換基を有していてもよい。置換基を有する場合には、該置換基が、該ヘテロアリール環を構成する炭素原子の少なくとも一つと結合し、該ヘテロアリール環とともに縮合環を形成してもよい。なお、一般式 (I a) で表される構造における波線より左側は、一般式 (I) における「R²」及び「R⁵」を除いた構造を意味する。

10

【0046】

HetAr¹ で表されるヘテロアリール環は、少なくとも1つの窒素原子を含むヘテロアリール環であればよい。窒素原子の他に、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子からなる群より選ばれるヘテロ原子を更に含んでもよい。

【0047】

HetAr¹ で表されるヘテロアリール環としては、5員、6員又は7員のヘテロアリール環が挙げられ、該ヘテロアリール環は飽和環又は不飽和環のいずれであってもよい。

20

HetAr¹ で表されるヘテロアリール環としては、例えば、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピラジン環、ピリダジン環が挙げられ、好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、トリアジン環、チアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアジアゾール環が挙げられる。

【0048】

ヘテロアリール環が有する置換基としては、前記 R² ~ R⁵ で説明した1価の置換基が挙げられる。

R² 及び R⁵ で表されるヘテロアリール基が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。

30

【0049】

置換基を有する場合には、該置換基が、該ヘテロアリール環を構成する炭素原子の少なくとも一つと結合し、5員、6員又は7員の環を形成していてもよい。

なお、形成される環としては、飽和環又は不飽和環がある。この5員、6員又は7員の飽和環又は不飽和環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環が挙げられる。

なお、形成される5員、6員及び7員の環が、更に置換可能な基である場合には、前記 R² ~ R⁵ で説明した1価の置換基が挙げられる。

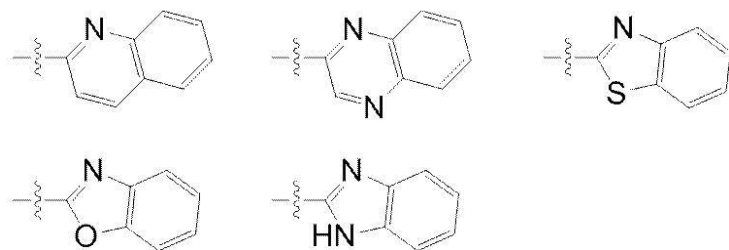
40

【0050】

一般式 (I a) で表される構造は、合成適性、耐熱性の観点より下記一般式 (I b) のいずれか一つで表される構造式であることが好ましい。

【0051】

【化 9】
一般式 (Ib)



【0052】

10

なお、上記一般式 (Ib) で表されるヘテロアリール環の置換可能な位置に、前記 $R^2 \sim R^5$ で表される 1 価の置換基として説明した置換基を有していてもよい。2 個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は互いに同一であっても異なってもよい。

また、置換基を有する場合には、該置換基が、該ヘテロアリール環を構成する炭素原子の少なくとも一つと結合し、5 員、6 員又は 7 員の環をさらに形成していてもよい。

なお、ここで形成される環としては、飽和環又は不飽和環がある。この 5 員、6 員若しくは 7 員の飽和環又は不飽和環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環が挙げられる。

20

【0053】

なお、形成される 5 員、6 員及び 7 員の環が、更に置換可能な基である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ で説明した 1 価の置換基が挙げられる。

【0054】

一般式 (I) 中、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

R^7 が、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基である場合、 R^7 は、前記 $R^2 \sim R^5$ で表される置換基で説明したハロゲン原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基と同じ基を表し、その好ましい範囲も同様である。

30

【0055】

一般式 (I) において R^7 で表されるアルキル基、アリール基又はヘテロ環基が更に置換可能な基である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ で表される 1 価の置換基として説明した置換基で置換されていてもよい。 R^7 で表されるアルキル基、アリール基又はヘテロ環基が 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 (I) 中の Ma は、金属又は金属化合物を表す。

Ma は、錯体を形成可能な金属原子又は金属化合物であればいずれであってもよく、2 価の金属原子、2 価の金属酸化物、2 価の金属水酸化物又は 2 価の金属塩化物が含まれる。

40

Ma で表される金属としては、例えば、 Zn 、 Mg 、 Si 、 Sn 、 Rh 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Pb 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Fe 、 B 等が挙げられる。

Ma で表される金属化合物としては、 $AlCl_3$ 、 $InCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 等の金属塩化物、 TiO_2 、 VO_2 等の金属酸化物、 $Si(OH)_4$ 等の金属水酸化物が挙げられる。

【0057】

これらの中でも、錯体の安定性、分光特性、耐熱、耐光性及び製造適性等の観点から、 Fe 、 Zn 、 Mg 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO_2 、 B 又は VO_2 が好ましく、 Fe 、 Zn 、 Mg 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 B 又は VO

50

が更に好ましく、Fe、Zn、Cu、Co、B又はVO (V=O) が最も好ましい。これらの中でも、Maとしては、特にZnが好ましい。

【0058】

一般式(I)中、R⁸及びR⁹は、各々独立に、アルキル基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは1~12の直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル、1,1-ジメチルプロピル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-アダマンチル基などが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~24、より好ましくは2~12のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル基などが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~36、より好ましくは6~18のアリール基であり、例えば、フェニル、ナフチル、トリル基などが挙げられる。)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~24、より好ましくは1~12のヘテロ環基であり、例えば、2-チエニル、4-ピリジル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-1-イル基などが挙げられる。)、

10

【0059】

アルコキシ基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは1~18のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ドデシルオキシ、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~24、より好ましくは1~18のアリールオキシ基であり、例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ基などが挙げられる。)、アルキルアミノ基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは1~18のアルキルアミノ基であり、例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ヘキシルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、イソプロピルアミノ、t-ブチルアミノ、t-オクチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、N,N-ジエチルアミノ、N,N-ジプロピルアミノ、N,N-ジブチルアミノ、N-メチル-N-エチルアミノ基などが挙げられる。)、アリールアミノ基(好ましくは炭素数6~36、より好ましくは6~18のアリールアミノ基であり、例えば、フェニルアミノ、ナフチルアミノ、N,N-ジフェニルアミノ、N-エチル-N-フェニルアミノ基などが挙げられる。)又はヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1~24、より好ましくは1~12のヘテロ環アミノ基であり、例えば、2-アミノピロール、3-アミノピラゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン基などが挙げられる。)を表す。

20

30

【0060】

一般式(I)中、R⁸又はR⁹で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又はヘテロ環アミノ基が、更に置換可能な基である場合には、R⁸又はR⁹は、前記R²~R⁵で説明した1価の置換基で置換されていてもよく、2個以上の1価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。

【0061】

一般式(I)中、X³及びX⁴は、各々独立に、NR^a(R^a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、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。

40

R^aのアルキル基としては、直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基が含まれ、好ましくは炭素数1~36、より好ましくは1~12のものである。具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基などが挙げられる。

R^aのアルケニル基としては、炭素数2~24のものが好ましく、炭素数2~12のものがより好ましい。具体例としては、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基などが挙げられる。

50

R^aのアリール基としては、炭素数6～36のものが好ましくは、炭素数6～18のみがより好ましい。具体例としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

【0062】

R^aのヘテロ環基としては、ヘテロ原子として、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれた少なくとも一つのヘテロ原子を含む、好ましくは炭素数1～24のもの、更に好ましくは炭素数が1～12のヘテロ環基である。具体例としては、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-イル基などが挙げられる。

10

R^aのアルキルカルボニル基としては、アルキル基の炭素数が1～24のものが好ましくは、アルキル基の炭素数が2～18のものがより好ましい。具体例としては、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-エチルヘキシル基、ベンゾイル基、シクロヘキサノイル基などが挙げられる。

R^aのアルキルスルホニル基としては、炭素数1～24のものが好ましく、炭素数1～18のものがより好ましい。具体例としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基などが挙げられる。

R^aのアリールスルホニル基としては、炭素数6～24のものが好ましく。炭素数6～18のものがより好ましい。具体例としては、例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基が挙げられる。

20

【0063】

R^aで表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基は、置換可能な位置が置換基で置換されていてもよい。更に、前記R²～R⁵の置換基で説明した1価の置換基で置換されていてもよく、複数の1価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。

【0064】

X³及びX⁴は、各々独立に、酸素原子又は硫黄原子であることが好ましく、ともに酸素原子であることが特に好ましい。

【0065】

一般式(I)中、Y¹及びY²は、各々独立に、NR^b、酸素原子、又は硫黄原子を表し、R^bは、前記X³及びX⁴におけるNR^aのR^aと同義である。

Y¹及びY²として好ましくは、各々独立に、NR^bであり、R^bは、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基であることが好ましい。Y¹及びY²は、ともにNHであることが特に好ましい。

【0066】

一般式(I)中、R⁸とY¹とは、互いに結合して、R⁸、Y¹及びこれらが結合する炭素原子と共に5員環(例えば、シクロペンタン環、ピロリジン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、テトラヒドロチオフェン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環などが挙げられる。)、6員環(例えば、シクロヘキサン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、ジオキサン環、ペンタメチレンスルフィド環、ジチアン環、ベンゼン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピリダジン環、キノリン環、キナゾリン環などが挙げられる。)又は7員環(例えば、シクロヘプタン環、ヘキサメチレンイミン環などが挙げられる。)を形成してもよい。

40

【0067】

一般式(I)中、R⁹とY²とは、互いに結合して、R⁹、Y²及び炭素原子と共に5員、6員又は7員の環を形成していてもよい。形成される5員、6員及び7員の環は、前記のR⁸、Y¹及び炭素原子で形成される環と同様のものが挙げられる。

一般式(I)中、R⁸及びY¹と、R⁹及びY²とが結合して形成される5員、6員及

50

び7員の環が、更に置換可能な環である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した1価の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1価の置換基は同一であっても異なってもよい。

【0068】

一般式(I)中、 X^5 は、Maと結合可能な基を表し、特にMaの電荷を中和するために必要な基を表す。例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、水酸基、脂肪族イミド(例えば、コハク酸イミド、マレイミド、グルタリイミド、ジアセトアミドなどが挙げられ、好ましくはコハク酸イミド、マレイミドが挙げられる)由来の一価の基、芳香族イミド基又は複素環イミド(例えば、フタルイミド、ナフタルイミド、4-ブロモフタルイミド、4-メチルフタルイミド、4-ニトロフタルイミド、ナフタレンカルボキシイミド、テトラブロモフタルイミドなどが挙げられ、好ましくはフタルイミド、4-ブロモフタルイミド、4-メチルフタルイミドが挙げられる)由来の一価の基、芳香族カルボン酸(例えば、安息香酸、2-メトキシ安息香酸、3-メトキシ安息香酸、4-メトキシ安息香酸、4-クロロ安息香酸、2-ナフトエ酸、サリチル酸、3,4,5-トリメトキシ安息香酸、4-ヘプチルオキシ安息香酸、4-t-ブチル安息香酸などが挙げられ、好ましくは安息香酸、4-メトキシ安息香酸、サリチル酸などが挙げられる)由来の一価の基、

10

【0069】

脂肪族カルボン酸(例えば、ギ酸、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタン酸、プロパン酸、乳酸、ピバリン酸、ヘキサノ酸、オクタン酸、2-エチルヘキサノ酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、2-ヘキサデシルオクタデカン酸、2-ヘキシルデカン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、1-アダマンタンカルボン酸などが挙げられ、好ましくは酢酸、メタクリル酸、乳酸、ピバリン酸、2-エチルヘキサノ酸、ステアリン酸などが挙げられる)由来の一価の基、ジチオカルバミン酸(例えば、ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸が挙げられる。)由来の一価の基、

20

【0070】

スルホンアミド(例えば、ベンゼンスルホンアミド、4-クロロベンゼンスルホンアミド、4-メトキシベンゼンスルホンアミド、4-メチルベンゼンスルホンアミド、2-メチルベンゼンスルホンアミド、メタンスルホンアミドが挙げられ、好ましくはベンゼンスルホンアミド、メタンスルホンアミドが挙げられる。)由来の一価の基、ヒドロキサム酸(例えば、アセトヒドロキサム酸、オクタノヒドロキサム酸、ベンゾヒドロキサム酸が挙げられる)由来の一価の基、含窒素環化合物(ヒダントイン、1-ベンジル-5-エトキシヒダントイン、1-アリルヒダントイン、5,5-ジフェニルヒダントイン、5,5-ジメチル-2,4-オキサゾリジンジオン、バルビツール酸、イミダゾール、ピラゾール、4,5-ジシアノイミダゾール、4,5-ジメチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、1H-イミダゾール-4,5-ジカルボン酸ジエチルなどが挙げられ、好ましくは1-ベンジル-5-エトキシヒダントイン、5,5-ジメチル-2,4-オキサゾリジンジオン、4,5-ジシアノイミダゾール、1H-イミダゾール-4,5-ジカルボン酸ジエチルが挙げられる)由来の一価の基を表す。

30

40

【0071】

Maは、ハロゲン原子、脂肪族カルボン酸基、芳香族カルボン酸基、脂肪族イミド基、芳香族イミド基、スルホン酸基、含窒素環化合物が好ましく、水酸基、脂肪族カルボン酸基、芳香族イミド基、含窒素環化合物がより好ましい。

【0072】

一般式(I)中、aは0、1又は2を表す。

aが2の場合、二つの X^5 は互いに同一であっても、異なってもよい。

【0073】

一般式(I)で表される金属錯体化合物は、互変異性体化合物であってもよい。本発明

50

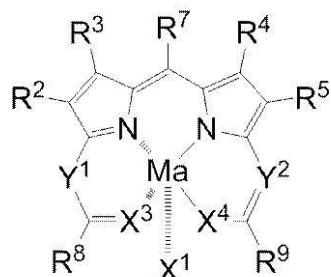
において互変異性体化合物とは、分子内の 1 個の水素原子が移動することにより形成し得る構造の化合物であり、例えば下記の一般式 (a) から一般式 (f) の構造が含まれる。

なお、一般式 (a) から一般式 (f) における R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X^3 、 X^4 、 X^1 、 Y^1 、 Y^2 及び Ma は、一般式 (I) における R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 Y^1 、 Y^2 及び Ma に対応する。

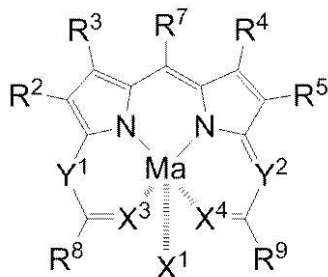
【0074】

【化10】

一般式(a)

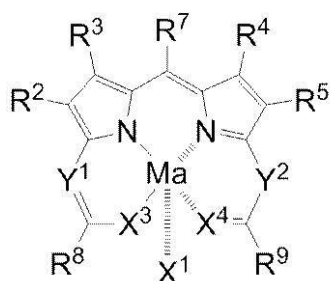


一般式(b)

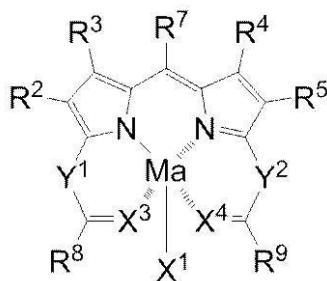


10

一般式(c)

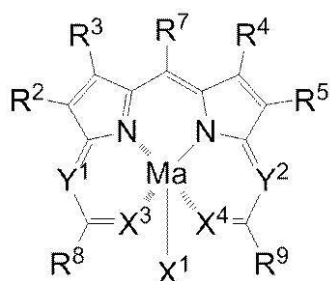


一般式(d)

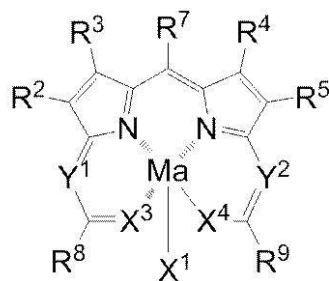


20

一般式(e)



一般式(f)



30

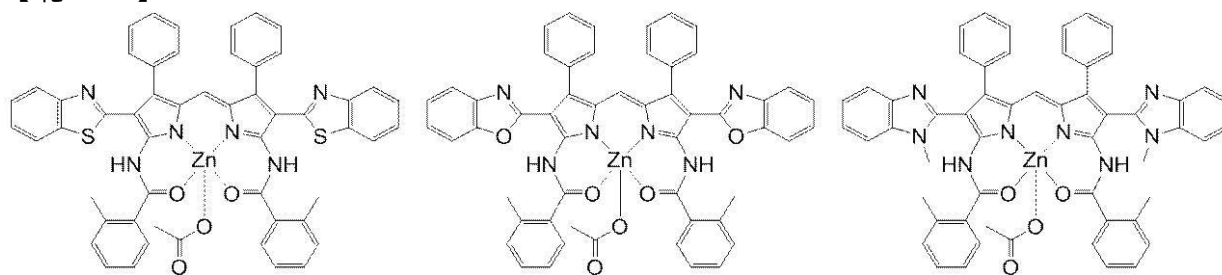
【0075】

一般式 (I) で表される金属錯体化合物の具体例を以下に示す。但し、本発明はこれらに限定されない。

40

【0076】

【化 1 1】

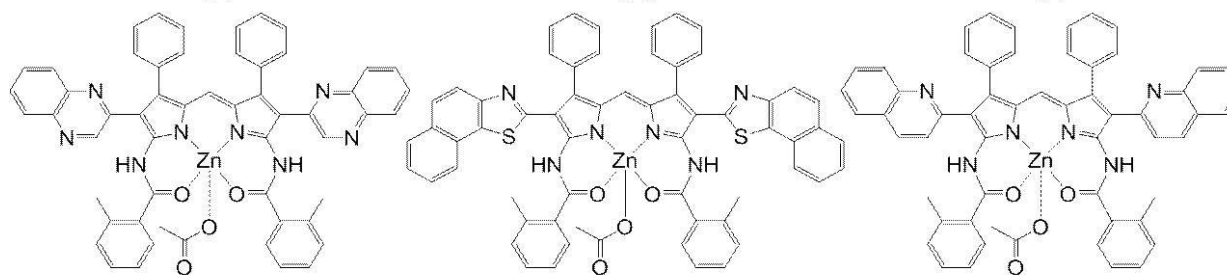


A-1

A-2

A-3

10

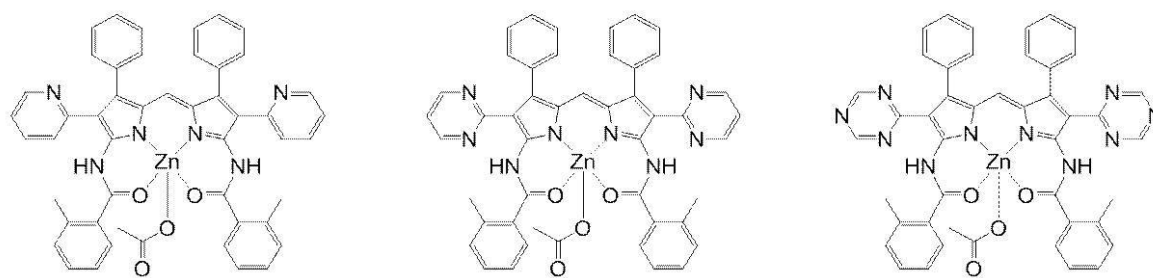


A-4

A-5

A-6

20

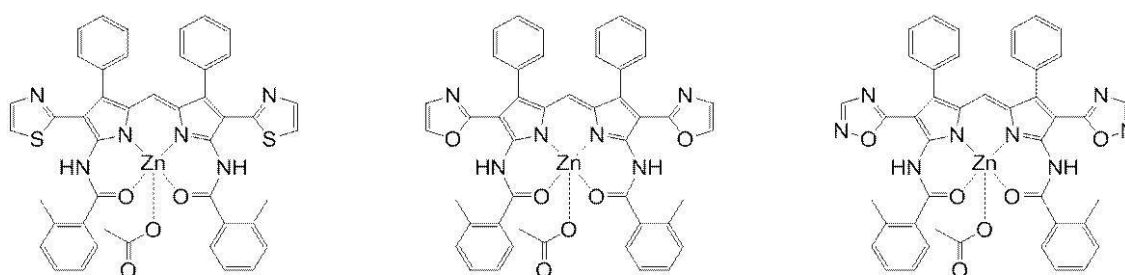


A-7

A-8

A-9

30

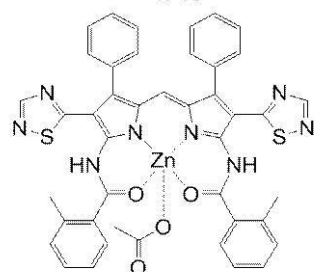


A-10

A-11

A-12

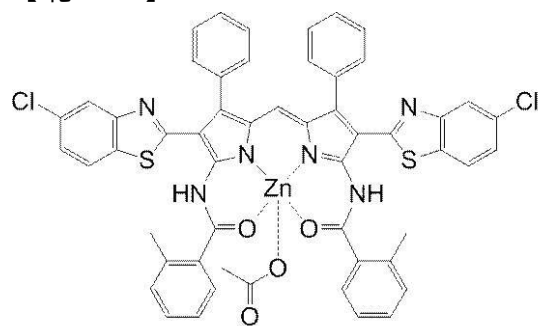
40



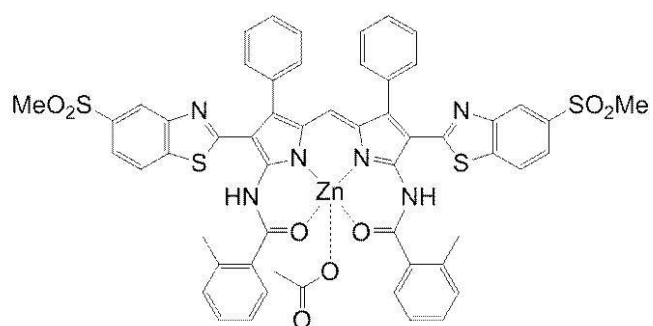
A-13

【 0 0 7 7 】

【化 1 2】

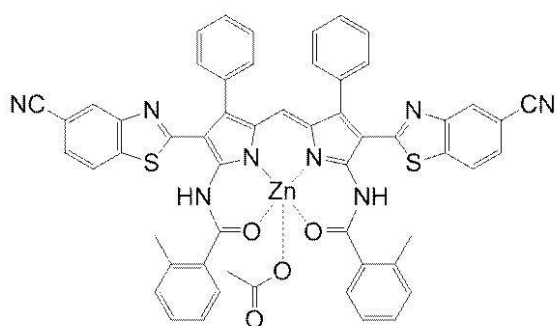


A-14

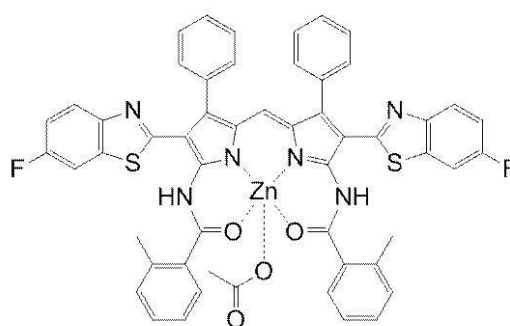


A-17

10

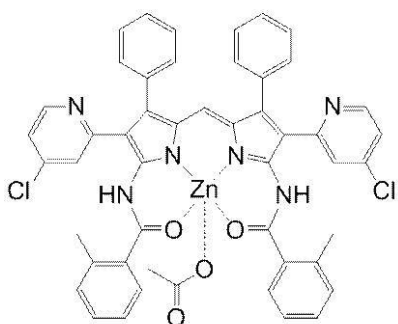


A-18

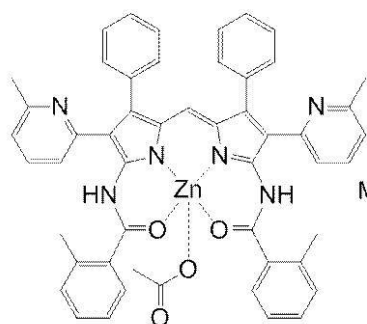


A-19

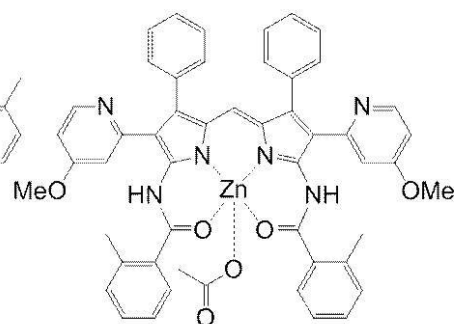
20



A-20

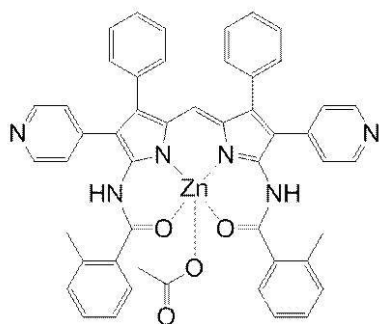


A-21

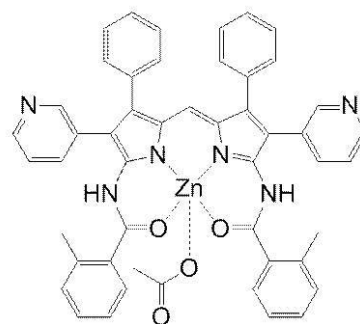


A-22

30



A-23

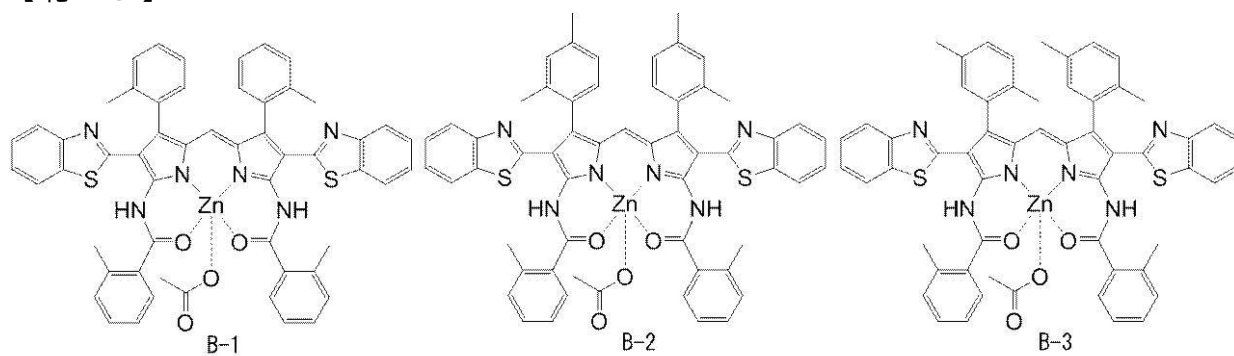


A-24

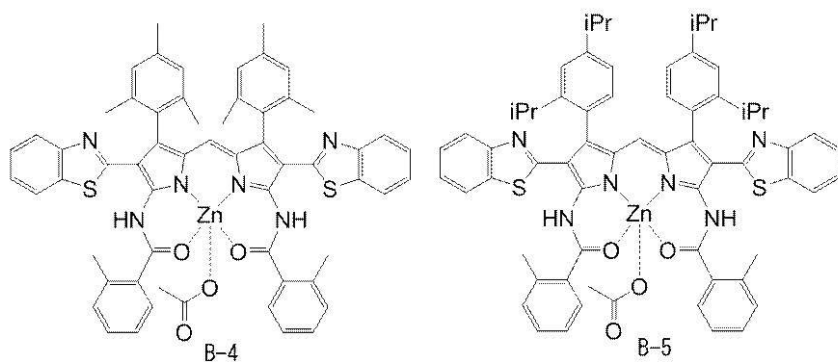
40

【 0 0 7 8 】

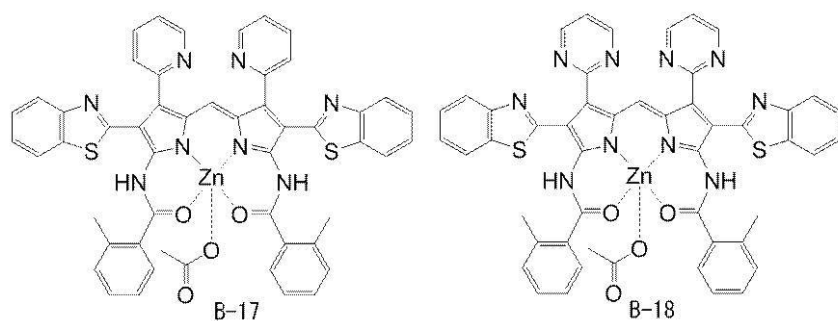
【化 1 3】



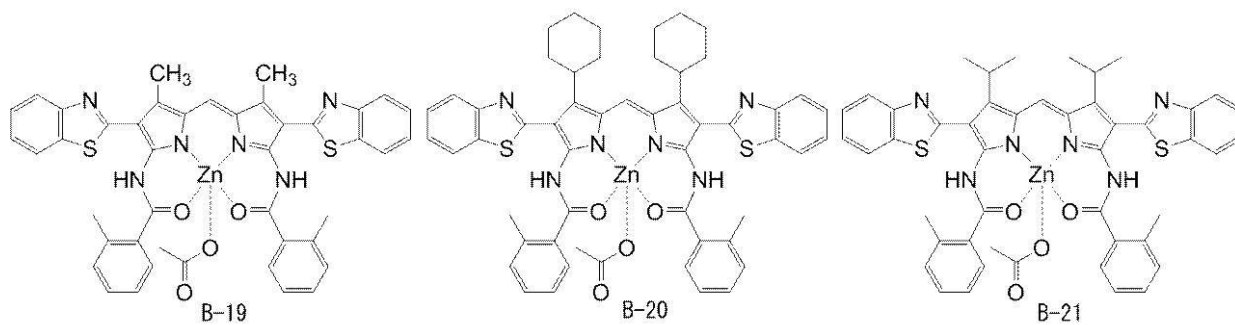
10



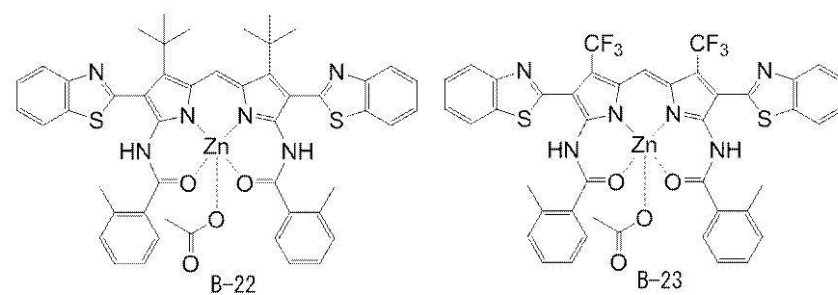
20



30

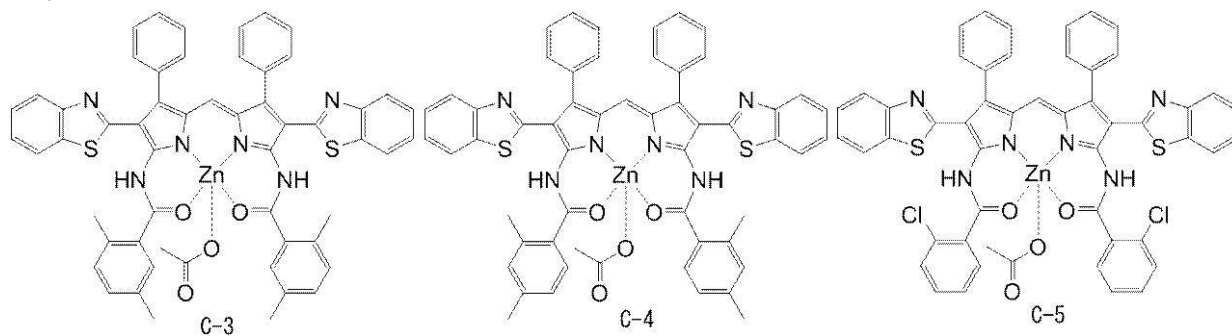


40

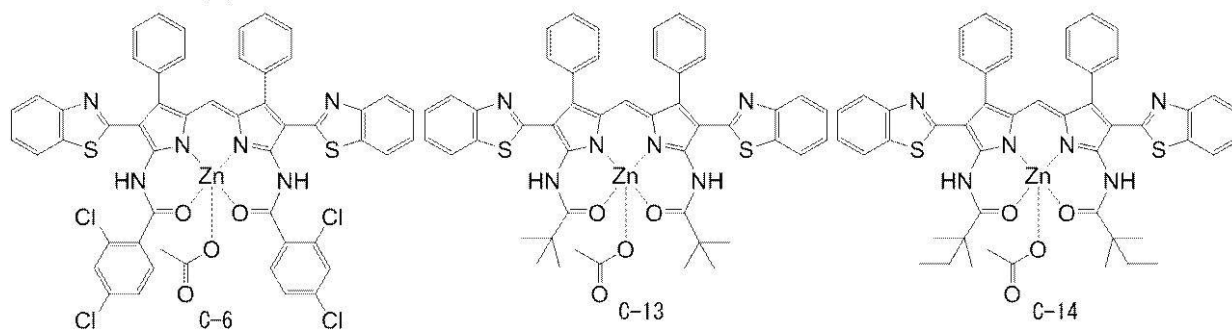


【 0 0 7 9 】

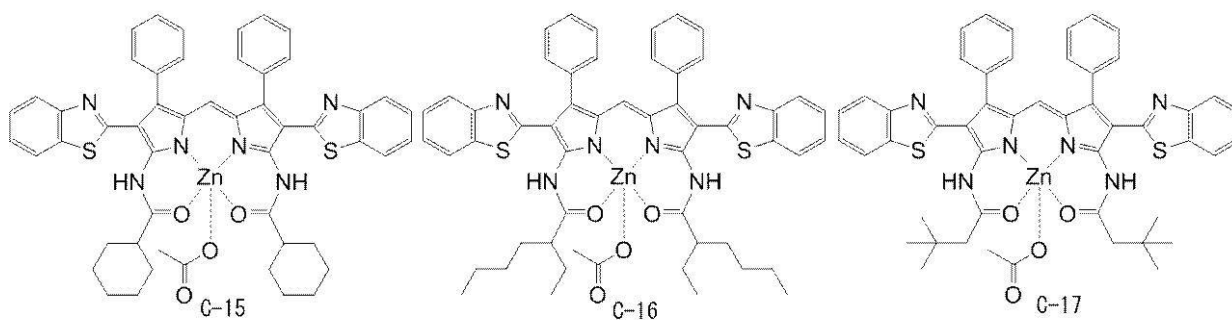
【化 1 4】



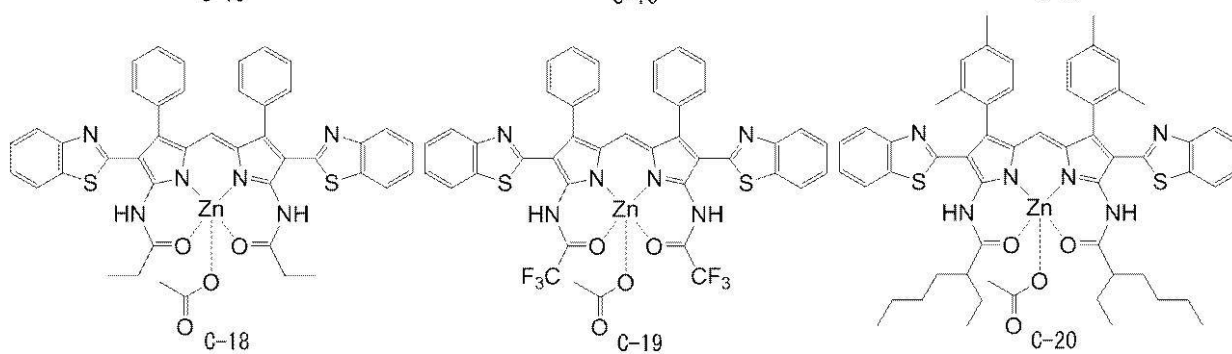
10



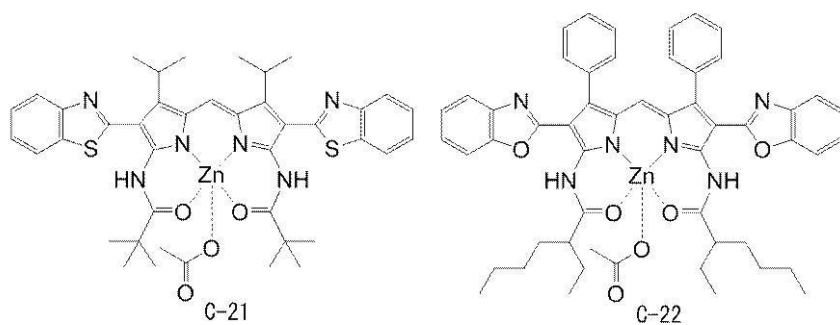
20



30

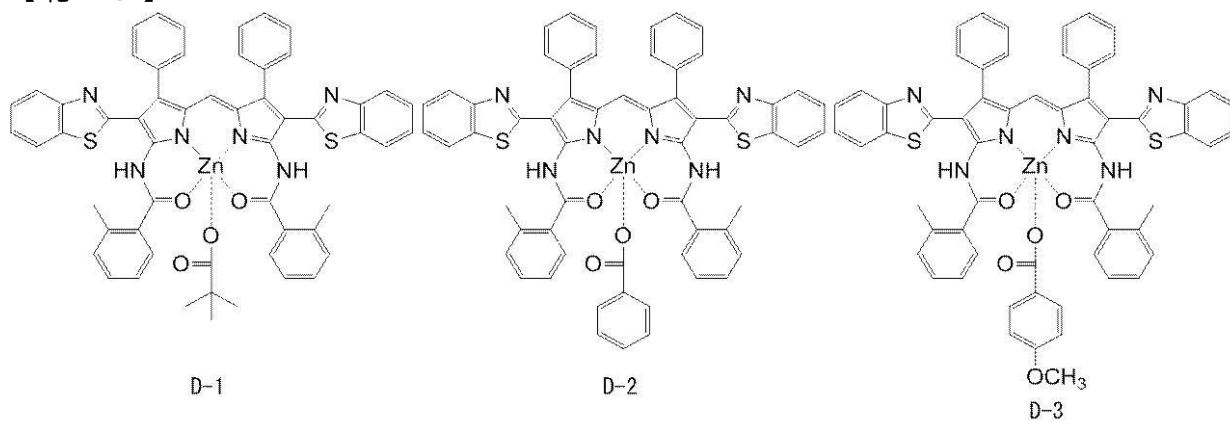


40

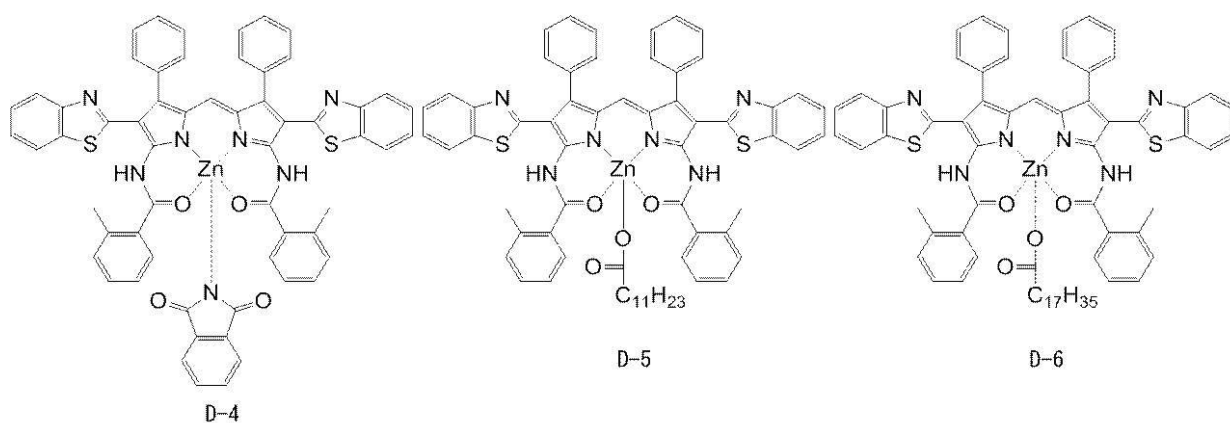


【 0 0 8 0 】

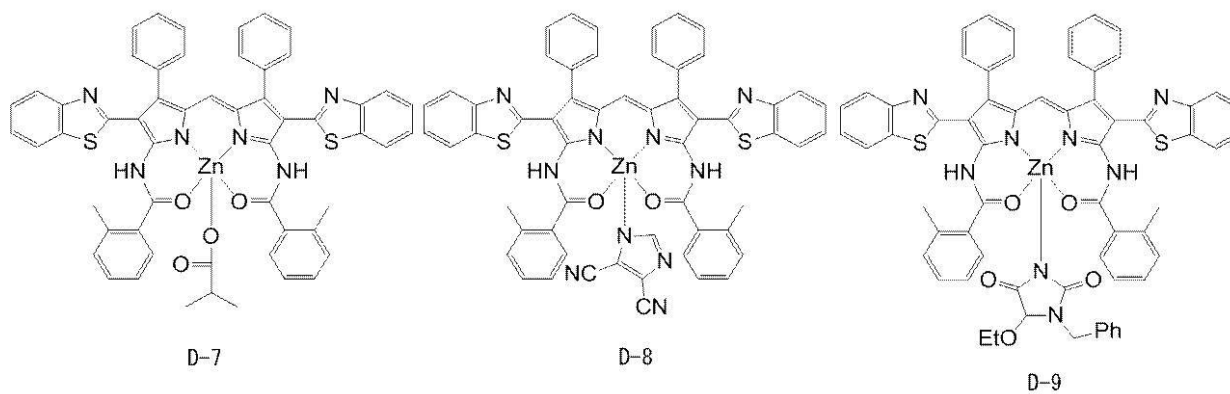
【化 1 5】



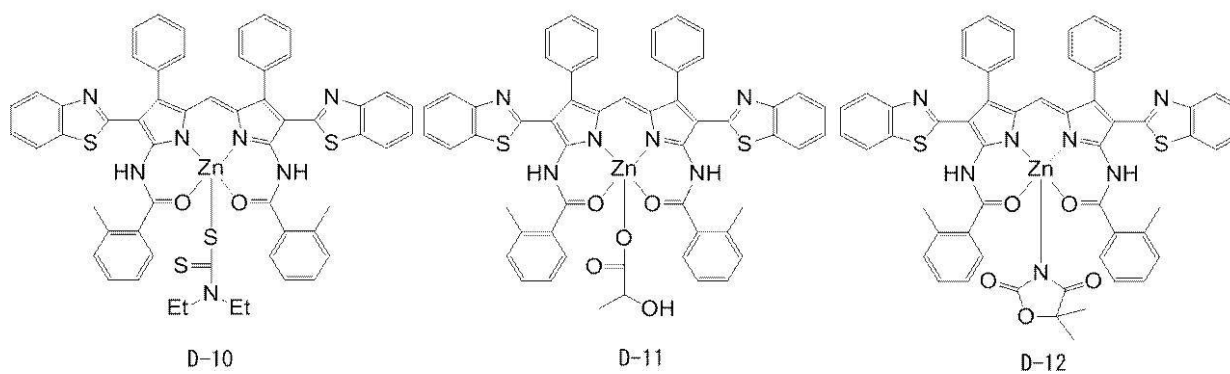
10



20



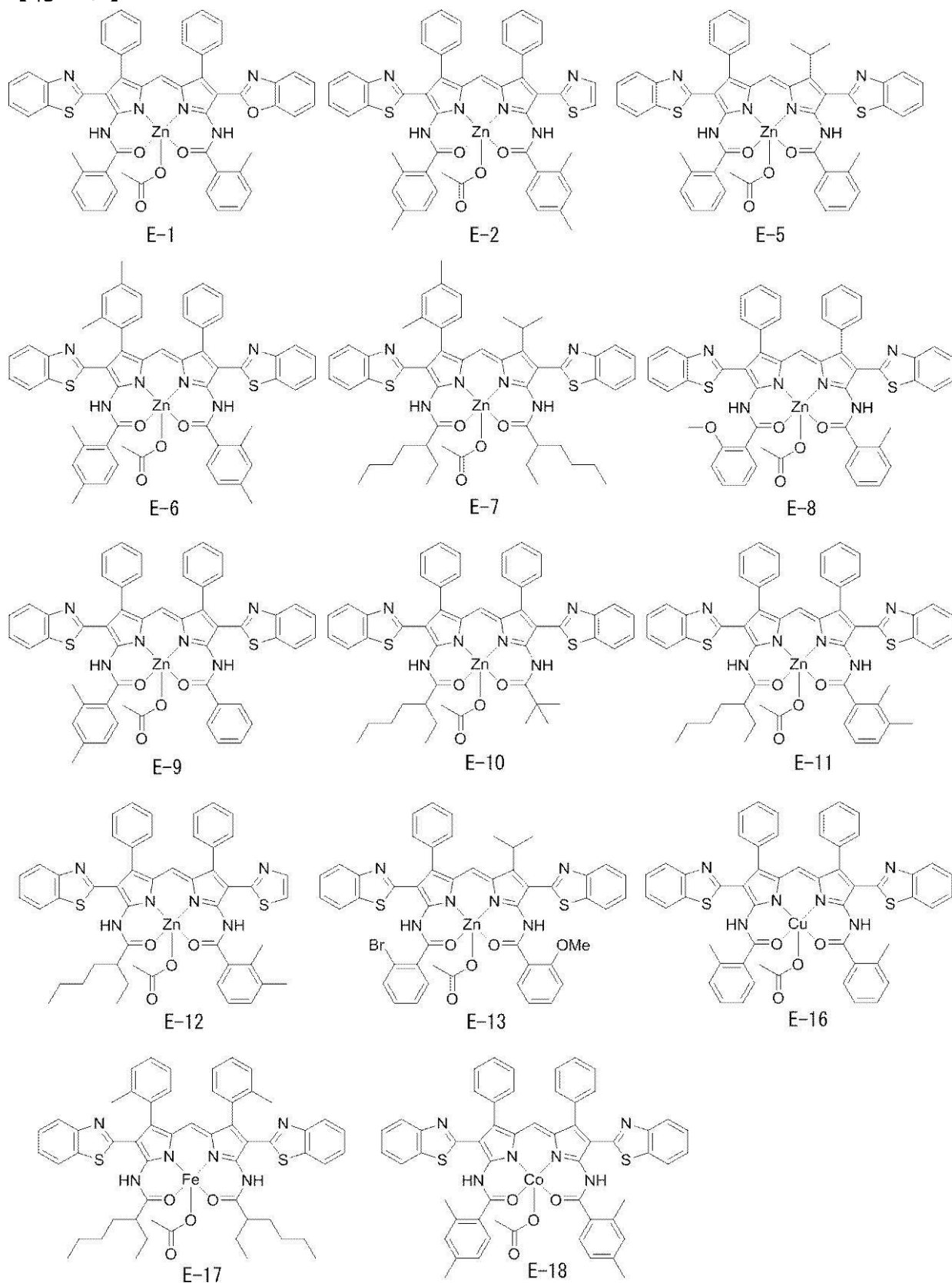
30



40

【 0 0 8 1 】

【化 16】



10

20

30

40

【0082】

一般式 (I) で表される金属錯体化合物は、米国特許第 4,774,339 号明細書、米国特許 5,433,896 号明細書、特開 2001-240761 号公報、特開 2002-155052 号公報、特開 2008-007604 号公報、特許第 3614586 号明細書、Aust. J. Chem., 1965, 11, 1835-1845、J. H. Boger et al., Heteroatom Chemistry, Vol

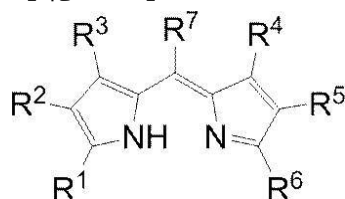
50

1, No. 5, 389 (1990) 等に記載の方法で合成することができる。

また、一般式 (I) で表される金属錯体化合物は、下記一般式で表されるジピロメテン化合物と、金属又は金属化合物とから得ることもできる。

【0083】

【化17】



10

【0084】

(一般式中、 $R^1 \sim R^6$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但し、 R^2 又は R^5 の少なくとも一方はヘテロアリール基を表す。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。)

【0085】

なお、上記一般式中、 $R^2 \sim R^5$ 及び R^7 は、上記一般式 (I) において説明した $R^2 \sim R^5$ 及び R^7 と同義であり、好ましい範囲等も同様である。

また、 R^1 及び R^6 は、水素原子又は1価の置換基を表す。1価の置換基としては、上記一般式 (I) において説明した $R^2 \sim R^5$ における1価の置換基と同義であり、好ましい範囲等も同様である。

20

【0086】

金属又は金属化合物としては、上記一般式 (I) において説明した $M a$ と同義であり、好ましい範囲等も同様である。

上記一般式で表されるジピロメテン化合物と、金属又は金属化合物とから特定金属錯体化合物を得る方法としては、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、米国特許第4,774,339号明細書、米国特許5,433,896号明細書、特開2001-240761号公報、特開2002-155052号公報、特開2008-0076044号公報、特許第3614586号明細書、Aust. J. Chem., 1965, 11, 1835-1845、J. H. Boger et al., Heteroatom Chemistry, Vol. 1, No. 5, 389 (1990) 等に

30

【0087】

以下、一般式 (II) について詳細に説明する。

一般式 (II) において、 Z^1 及び Z^2 は、それぞれ独立に5員または6員の含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群である。含窒素複素環には、他の複素環、芳香族環または脂肪族環が縮合してもよい。

含窒素複素環及びその縮合環の例には、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、ナフトオキサゾール環、オキサゾロカルバゾール環、オキサゾロジベンゾフラン環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、インドレニン環、ベンゾインドレニン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、ナフトイミダゾール環、キノリン環、ピリジン環、ピロロピリジン環、フロピロール環、インドリジン環、イミダゾキノキサリン環及びキノキサリン環が含まれる。含窒素複素環は、6員環より5員環の方が好ましい。5員の含窒素複素環にベンゼン環またはナフタレン環が縮合していることがより好ましい。オキサゾロカルバゾール環及びオキサゾロジベンゾフラン環がさらに好ましく、オキサゾロジベンゾフランが最も好ましい。

40

【0088】

含窒素複素環及びその縮合環は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、ハロゲン原子、シアノ、ニトロ、脂肪族基、芳香族基、複素環基、 $-O-R^{13}$ 、 $-CO-R^{14}$ 、 $-CO-O-R^{15}$ 、 $-O-CO-R^{16}$ 、 $-NR^{17}R^{18}$ 、 $-NH-CO-R^{19}$ 、 $-CO-NR^{20}R^{21}$ 、 $-NH-CO-NR^{22}R^{23}$ 、 $-NH-CO-O-R^{24}$

50

⁴、 $-S-R^{25}$ 、 $-SO_2-R^{26}$ 、 $-SO_2-O-R^{27}$ 、 $-NH-SO_2-R^{28}$ 及び $-SO_2-NR^{29}R^{30}$ が含まれる。 $R^{13} \sim R^{30}$ は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基である。なお、 $-CO-O-R^{15}$ の R^{15} が水素原子（すなわち、カルボキシル）の場合及び $-SO_2-O-R^{27}$ の R^{27} が水素原子（すなわち、スルホ）の場合は、水素原子が解離していても、塩の状態であってもよい。

【0089】

本明細書において、「脂肪族基」とは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基又アラルキル基を意味し、これらの基の置換可能な位置が置換基で置換されたものも含まれる。

アルキル基は、環状であっても鎖状であってもよい。鎖状アルキル基は、分岐を有していてもよい。アルキル基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがさらに好ましく、1～8であることが最も好ましい。アルキル基の具体例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、*t*-ブチル、シクロプロピル、シクロヘキシル及び2-エチルヘキシルが含まれる。アルキル基が置換を有する場合、アルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アルキル基の置換基の例は、上記含窒素複素環及びその縮合環の置換基の例と同様（ただし、シアノ、ニトロ及び脂肪族基を除く）である。アルキル基が置換基を有する場合、その具体例には、例えば、2-ヒドロキシエチル、2-カルボキシエチル、2-メトキシエチル、2-ジエチルアミノエチル、3-スルホプロピル及び4-スルホブチルが含まれる。

【0090】

アルケニル基は、環状であっても鎖状であってもよい。鎖状アルケニル基は、分岐を有していてもよい。アルケニル基の炭素数は、2～20であることが好ましく、2～12であることがさらに好ましく、2～8であることが最も好ましい。アルケニル基の例には、ビニル、アリル、1-プロペニル、2-ブテニル、2-ペンテニル及び2-ヘキセニルが含まれる。アルケニル基が置換を有する場合、アルケニル部分は、上記アルケニル基と同様である。アルケニル基の置換基には、アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。

【0091】

アルキニル基は、環状であっても鎖状であってもよい。鎖状アルキニル基は、分岐を有していてもよい。アルキニル基の炭素数は、2乃至20であることが好ましく、2乃至12であることがさらに好ましく、2乃至8であることが最も好ましい。アルキニル基の具体例としては、例えば、エチニル及び2-プロピニルが含まれる。アルキニル基が置換を有する場合、アルキニル部分は、上記アルキニル基と同様である。アルキニル基の置換基としては、アルキル基の置換基として挙げたものが含まれる。

【0092】

アラルキル基のアルキル部分は、上記アルキル基と同様である。アラルキル基のアリール部分は、後述するアリール基と同様のものが含まれる。アラルキル基の具体例としては、例には、ベンジル及びフェネチルが含まれる。アラルキル基が置換基を有する場合、アラルキル部分は、上記アラルキル基と同様である。アラルキル基のアルキル部分に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、上記アルキル基の置換基の例と同様のものが挙げられる。アラルキル基のアリール部分に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、前記含窒素複素環及びその縮合環の置換基として挙げたものが含まれる。

【0093】

本明細書において、「芳香族基」とは、炭素環式のアリール基（以下、単に「アリール基」ともいう。）を意味し、アリール基の置換可能な位置が置換基で置換されたものも含まれる。アリール基の炭素数は、6～25であることが好ましく、6～15であることがさらに好ましく、6～10であることが最も好ましい。アリール基の具体例としては、例えば、フェニル及びナフチルが含まれる。アリール基が置換基を有する場合、置換基には、前記含窒素複素環及びその縮合環の置換基として挙げたものが含まれる。

【0094】

本明細書において、「複素環基」とは、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選ばれた少なくとも一つのヘテロ原子と炭素原子とで構成された環状化合物から1個の水素原子を除いて得られる基であり、置換可能な位置が置換基で置換されたものも含まれる。

複素環基は、5員環または6員環の環状構造を有するものが好ましい。複素環に、脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

複素環基の複素環（縮合環を有するものも含む）の具体例としては、例えば、ピリジン環、ピペリジン環、フラン環、フルフラン環、チオフェン環、ピロール環、キノリン環、モルホリン環、インドール環、イミダゾール環、ピラゾール環、カルバゾール環、フェノチアジン環、フェノキサジン環、インドリン環、チアゾール環、ピラジン環、チアジアジン環、ベンゾキノリン環及びチアジアゾール環が含まれる。複素環基が置換基を有する場合、当該置換基としては、前記含窒素複素環及びその縮合環の置換基として挙げたものが含まれる。

10

【0095】

一般式(II)において、 R^{10} 及び R^{11} は、それぞれ独立に、脂肪族基又は芳香族基である。脂肪族基及び芳香族基としては、前述の含窒素複素環の置換基として記載したものが含まれる。

R^{10} 及び R^{11} が、ともに脂肪族基であることが好ましく、中でも炭素数1~4のアルキル基が更に好ましい。更に、アルキル基の末端がスルホ基で置換されたものも好ましい。この場合、スルホ基は、カリウム塩のようなアルカリ金属塩となったものも含まれる。

20

【0096】

一般式(II)において、 L^1 は、炭素数1、3又は5のメチン鎖を表す。メチン鎖は、置換基を有していてもよい。置換基は、中央の(メソ位の)メチンに結合することが好ましい。メチン鎖の置換基の例は、前記含窒素複素環及びその縮合環の置換基の例と同様である。メチン鎖の二つの置換基が結合して5または6員環を形成してもよい。

L^1 は、好ましくは3個のメチンからなるメチン鎖である。

一般式(II)において、 b 及び c は、それぞれ独立に、0または1である。 b 及び c は、ともに0であることが好ましい。

一般式(II)で表されるトリメチンシアニン染料は、置換基としてカルボキシル基及びスルホ基から選ばれた少なくとも一つの置換基を含むことが好ましい。この場合、カルボキシル基及び/又はスルホ基は、カリウム塩のようなアルカリ金属塩となったものであってもよい。

30

【0097】

一般式(II)において、 X^2 はアニオンである。 X^2 は、シアニン染料の電荷バランスを保つために必要とされる場合に含まれる。具体例としては、例えば、ハロゲンイオン(塩素イオン、臭素イオン、ヨ素イオン)、 p -トルエンスルホン酸イオン、エチル硫酸イオン、 PF_6^- 、 BF_4^- 及び ClO_4^- が含まれる。

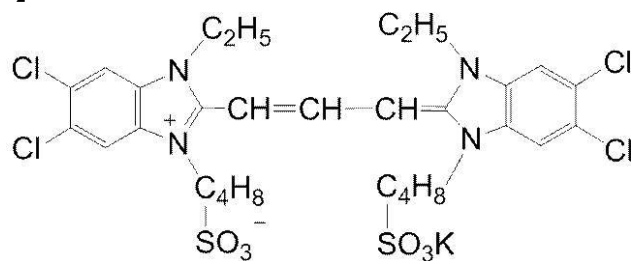
【0098】

以下に、一般式(II)で表されるシアニン染料の具体例を以下に示す。但し、本発明は、これらに限られない。

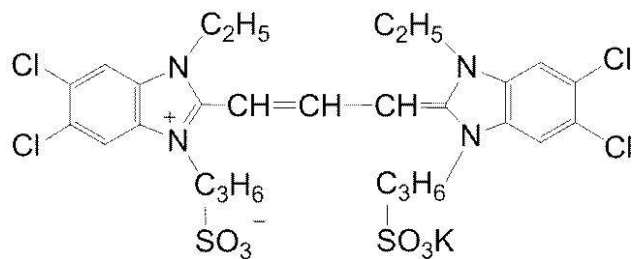
40

【0099】

(11-1)



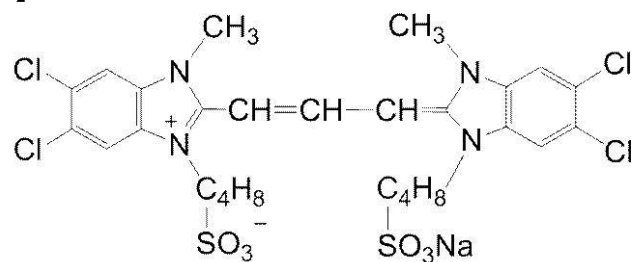
(11-2)



10

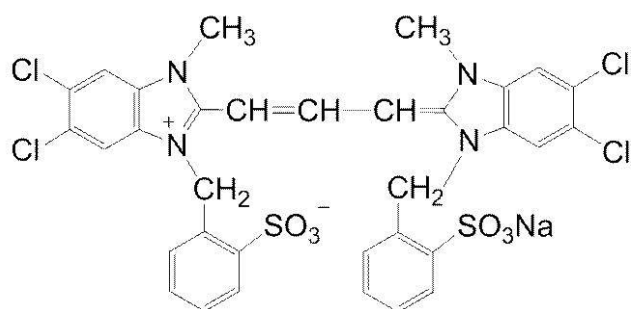
【化 1 9】

(11-3)



20

(11-4)

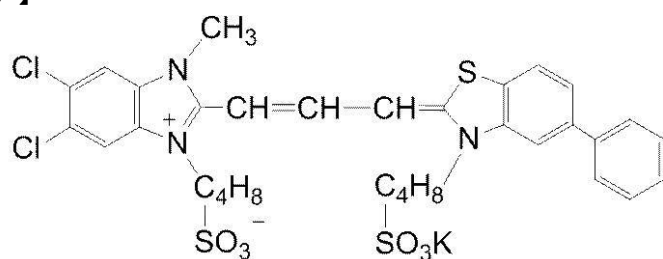


30

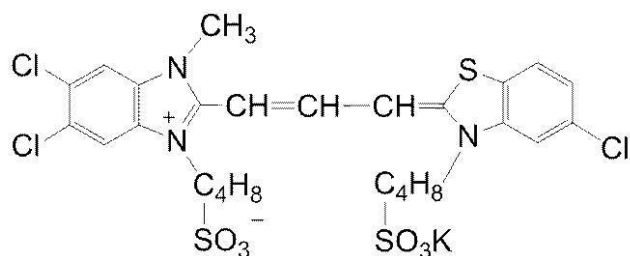
【 0 1 0 1 】

【化 2 0】

(II-5)



(II-6)

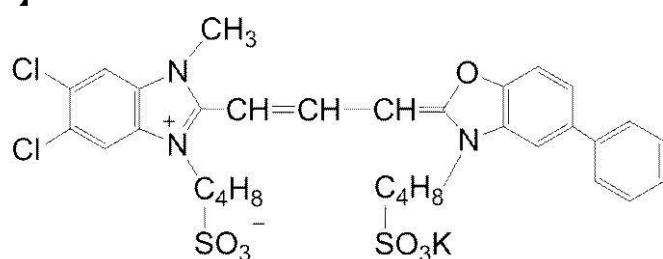


10

【 0 1 0 2】

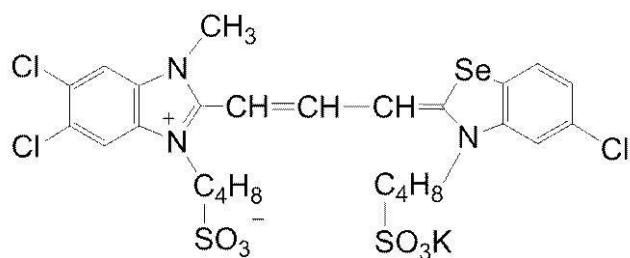
【化 2 1】

(II-7)



20

(II-8)

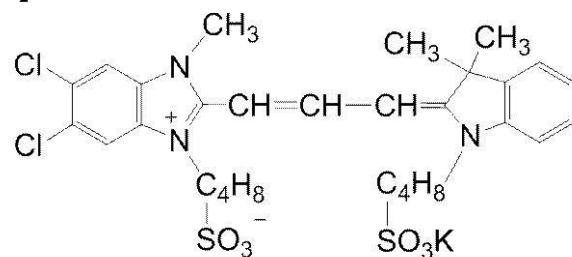


30

【 0 1 0 3】

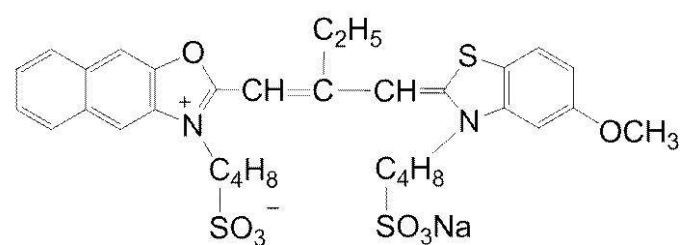
【化 2 2】

(II-9)



40

(II-10)

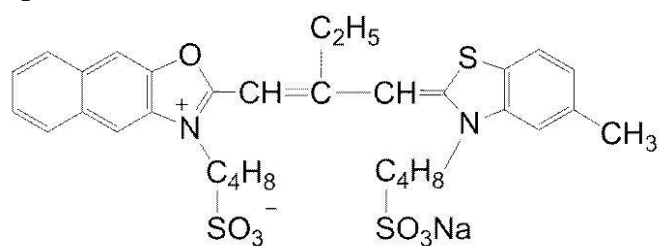


50

【 0 1 0 4 】

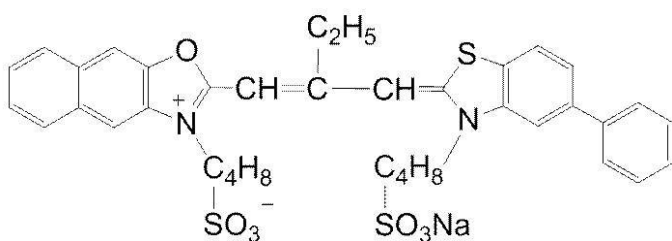
【 化 2 3 】

(II-11)



10

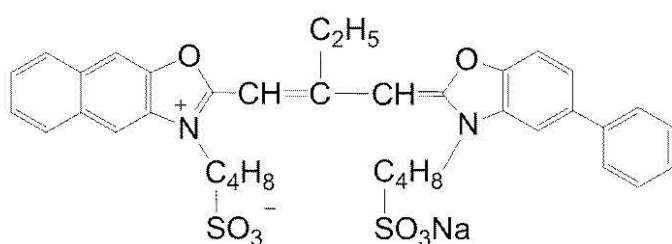
(II-12)



【 0 1 0 5 】

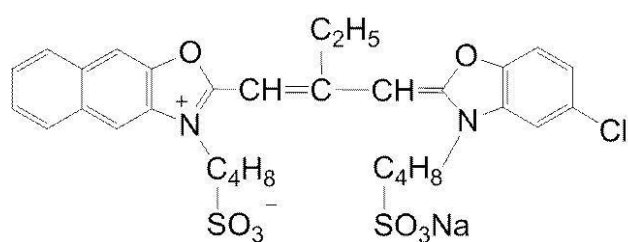
【 化 2 4 】

(II-13)



20

(II-14)

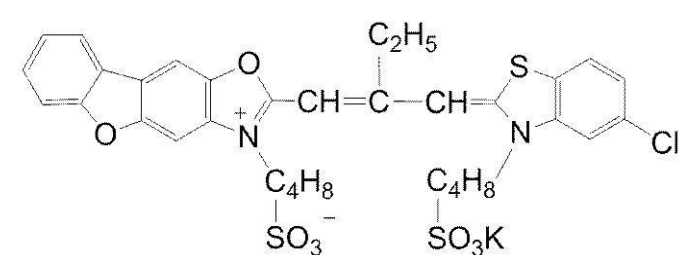


30

【 0 1 0 6 】

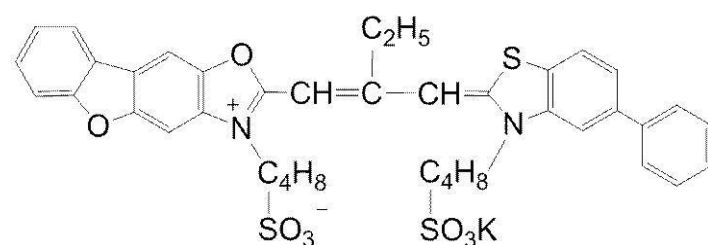
【 化 2 5 】

(II-15)



40

(II-16)

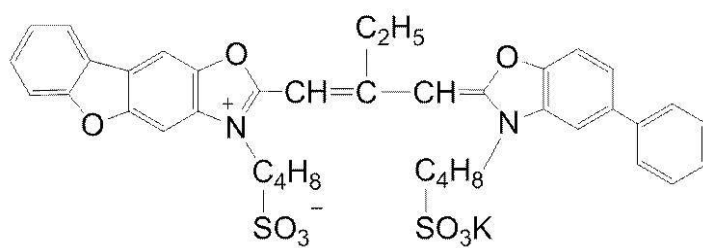


50

【 0 1 0 7 】

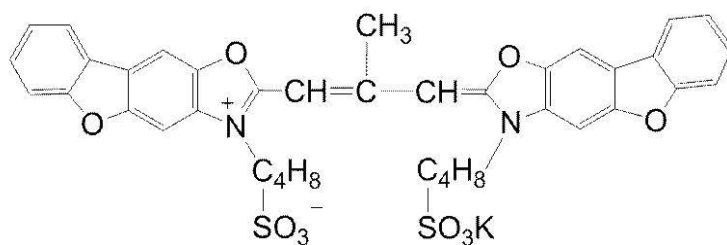
【 化 2 6 】

(II-17)



10

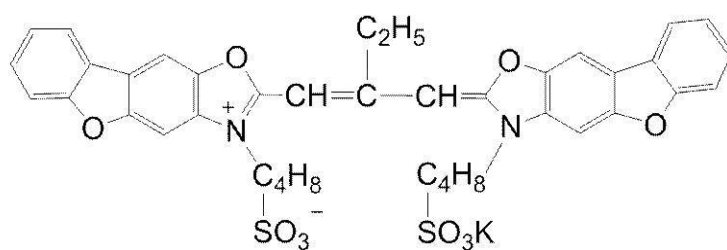
(II-18)



【 0 1 0 8 】

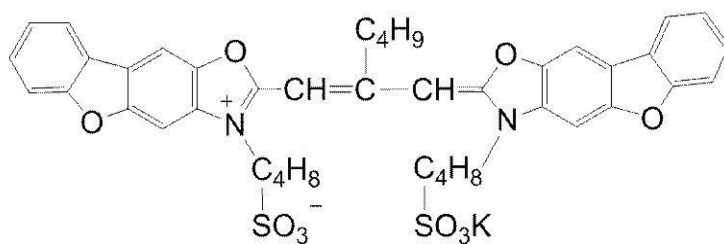
【 化 2 7 】

(II-19)



20

(II-20)

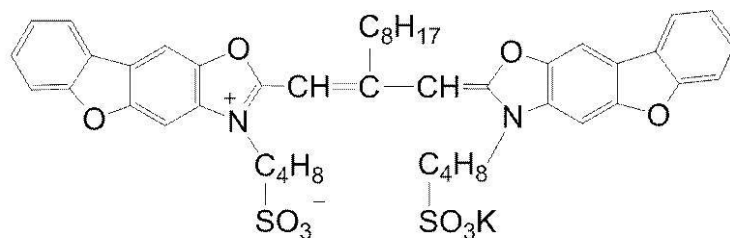


30

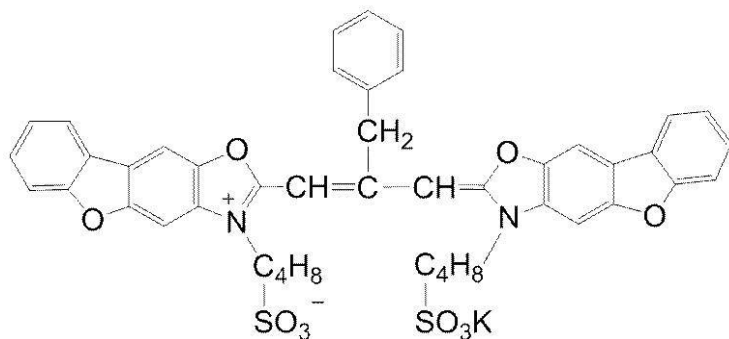
【 0 1 0 9 】

【化 2 8】

(II-21)



(II-22)

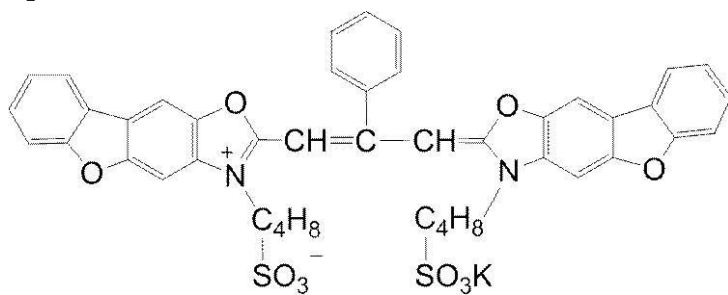


10

【 0 1 1 0】

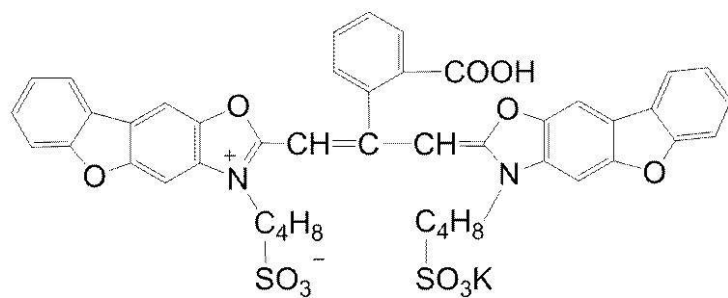
【化 2 9】

(II-23)



20

(II-24)

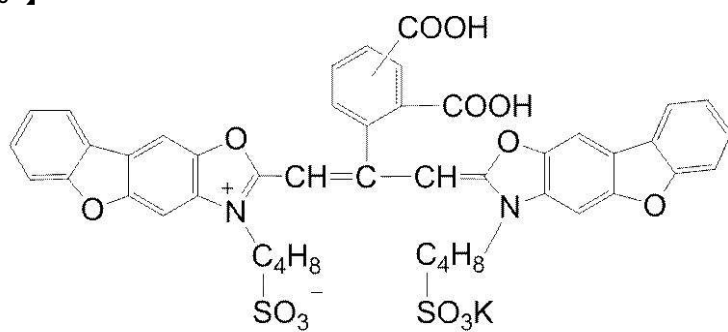


30

【 0 1 1 1】

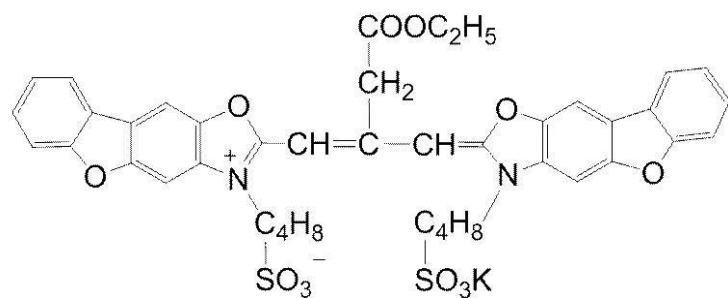
【化 3 0】

(II-25)



10

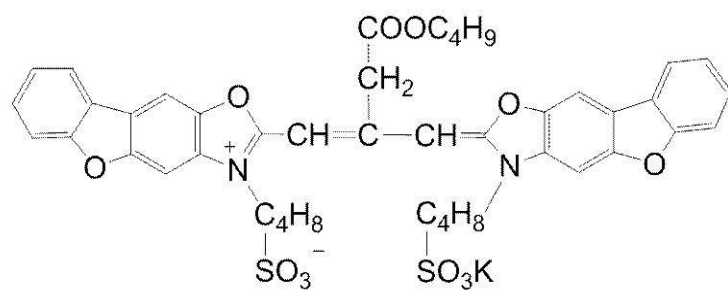
(II-26)



【 0 1 1 2 】

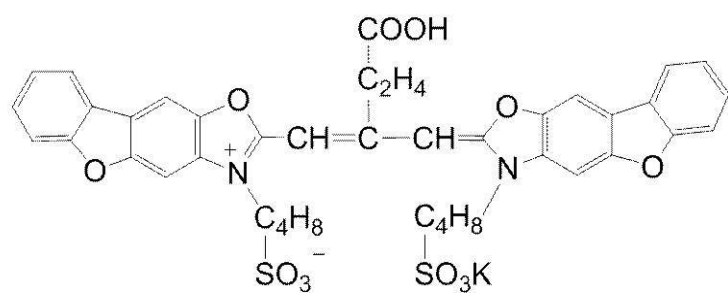
【化 3 1】

(II-27)



20

(II-28)

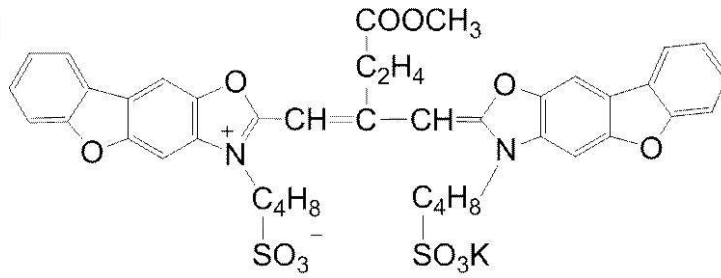


30

【 0 1 1 3 】

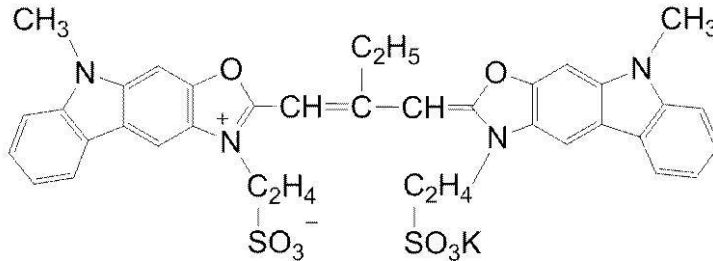
【化 3 2】

(II-29)



10

(II-30)

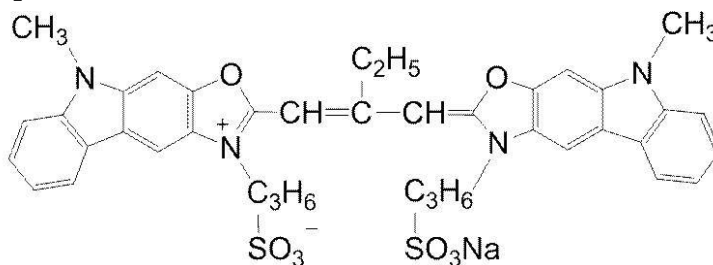


20

【 0 1 1 4】

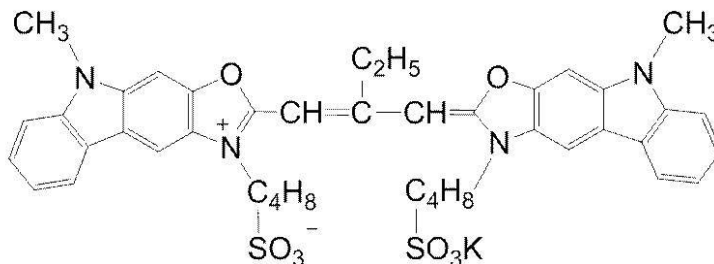
【化 3 3】

(II-31)



30

(II-32)



【 0 1 1 5】

本発明においては、一般式 (II) で表されるシアニン色素は、J 会合体のものが使用される。会合状態の染料は、いわゆる J バンドを形成するため、シャープな吸収スペクトルピークを示す。染料の会合と J バンドについては、文献 (例えば、Photographic Science and Engineering Vol 18, No 32 3 - 335 (1974)) に詳細がある。J 会合状態の染料の吸収極大は、溶液状態の染料の吸収極大よりも長波側に移動する。従って、フィルター層に含まれる染料が会合状態であるか、非会合状態であるかは、吸収極大を測定することで容易に判断できる。

40

【 0 1 1 6】

本明細書では、溶液状態の染料の吸収極大より 30 nm 以上長波長側に移動している状態を会合状態と称する。会合状態の染料では、吸収極大の移動が 30 nm 以上であることが好ましく、40 nm 以上であることがさらに好ましく、45 nm 以上であることが最も好ましい。染料には、水に溶解するだけで会合体を形成する化合物がある。ただし、一般には、染料の水溶液にゼラチンまたは塩 (例、塩化バリウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム) を添加して会合体を形成する。染料の水溶液にゼラチンを添加す

50

る方法が特に好ましい。染料の会合体は、染料の固体微粒子分散物として形成することもできる。固体微粒子分散物にするためには、公知の分散機を用いることが出来る。分散機の例には、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル及びローラミルが含まれる。分散機については、特開昭52-92716号公報及び国際特許88/074794号明細書に記載がある。縦型又は横型の媒体分散機が好ましい。

【0117】

分散は、適当な媒体（例、水、アルコール）の存在下で実施してもよい。分散用界面活性剤を用いることが好ましい。分散用界面活性剤としては、アニオン界面活性剤（特開昭52-92716号公報及び国際特許88/074794号明細書に記載）が好ましく用いられる。必要に応じてアニオン性ポリマー、ノニオン性界面活性剤あるいはカチオン性界面活性剤を用いてもよい。染料を適当な溶媒中に溶解した後、その貧溶媒を添加して、微粒子状の粉末を得てもよい。この場合も、上記の分散用界面活性剤を用いてもよい。あるいはpHを調整することによって溶解し、次にpHを変化させて染料の微結晶を析出させてもよい。この微結晶も染料の会合体である。会合状態の染料が微粒子（または微結晶）である場合、平均粒径は0.01乃至10 μ mであることが好ましい。

10

【0118】

以下、一般式（III）について詳細に説明する。

一般式（III）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、炭素1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基又は炭素数6～8のアリール基を表す。Uは、N又はCHを表す。W及びZは、それぞれ独立に、芳香族環を形成するに必要な原子群を表す。Lは、3個又は5個のメチンからなるメチン鎖を表す。Xは、対イオンを表す。

20

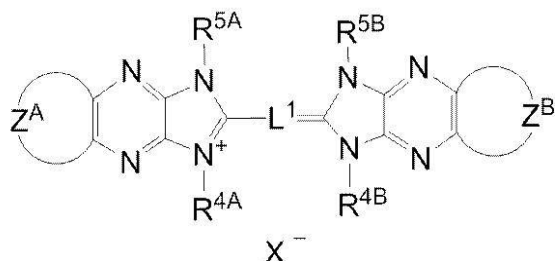
【0119】

この化合物の中でも下記一般式（IIIa）で表される化合物が特に好ましい。

【0120】

【化34】

一般式(IIIa)



30

【0121】

一般式（IIIa）中、 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 及び R^{5B} はアルキル基、アルケニル基又はアリール基であり、これらは互いに同一でも異なってもよい。 L^1 は置換されていてもよいメチン基又はこれらの3, 5もしくは7個かり共役二重結合を形成するように連結されてなる三価の基であり、 Z^A 及び Z^B は芳香族環を形成するための原子群、 X^- は陰イオンである。）

40

上記一般式（IIIa）において、 Z^A 、 Z^B 、 L^1 、 R^{4A} 、 R^{4B} 、 R^{5A} 及び R^{5B} はそれぞれ更に置換基を有していてもよい。これらの基中の置換基の中でも、シーハンシュ（C. Hansch）等によって提唱されている疎水性パラメーターであるが-1.0～1.5の範囲である置換基が好ましい。

【0122】

なお、疎水性パラメーターは下記の文献に従って算出することができる。

（1）シーハンシュ、ジャーナル オブ メディカル ケミストリー（C. Hansch, J. Med. Chem.）、第16巻、1207頁（1973年）

（2）シーハンシュ（C. Hansch）、同誌、第20巻、304頁（1977年）

50

上記一般式 (I I I a) 中の $R^4 A$ 、 $R^4 B$ 、 $R^5 A$ 及び $R^5 B$ は、置換もしくは非置換のフェニル基、置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 8 の低級アルキル基、又は、置換もしくは非置換の炭素原子 2 ~ 8 の低級アルケニル基が好ましく、これらの置換基は、上記疎水性パラメーター が - 1 . 0 ~ 1 5 の範囲であることが好ましい。

【 0 1 2 3 】

上記 $R^4 A$ 、 $R^4 B$ 、 $R^5 A$ 及び $R^5 B$ が有する置換基としては、ハロゲン原子 (F、C l、B r 及び I 等)、置換もしくは非置換のフェニル基 (例えば、フェニル基、m - クロロフェニル基及び p - メチルフェニル基等)、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基及びブチルチオ基等)、置換もしくは非置換のフェニルチオ基 (例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基及び m - メチルフェニルチオ基等) 及びアルコキシ基 (例え

10

【 0 1 2 4 】

一般式 (I I I a) 中の Z^A 又は Z^B で表される原子群としては、ベンゼン環、ナフタレン環又はアントラセン環を形成するための原子群が好ましく、中でもベンゼン環、ナフタレン環を形成するための原子群が特に好ましい。また、 Z 及び Z^A は、前記 $R^4 A$ 、 $R^4 B$ 、 $R^5 A$ もしくは $R^5 B$ 中の置換基として述べた前記置換基を有していてもよい。 Z^A 及び Z^B 中の置換基としては、ハロゲン原子 (例えば、F、C l、B r 及び I 等)、置換もしくは非置換のフェニル基 (例えば、フェニル基、m - クロロフェニル基及び p - メチルフェニル基等)、アルキルチオ基 (例えば、メチルチオ基及びブチルチオ基等)、置換もしくは非置換のフェニルチオ基 (例えば、フェニルチオ基、p - クロロフェニルチオ基及び m - メチルフェニルチオ基等)、置換もしくは非置換のアルキル基 (例

20

【 0 1 2 5 】

上記 Z^A 又は Z^B で表される原子群としては、ハメットのシグマ定数が - 0 . 2 ~ + 0 . 7 の範囲であるような、比較的電子供与性が弱い置換基を有するベンゼン環を形成するための原子群が好ましく、中でも F、C l、B r 及び I などのハロゲン原子で置換されたベンゼン環を形成するための原子群が特に好ましい。

30

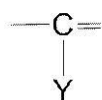
【 0 1 2 6 】

また、 L^1 は、三価の置換もしくは非置換のメチン基又は 3、5 もしくは 7 個の置換もしくは非置換のメチン基が共役二重結合により連結されて生じる共役系の連結基であることが好ましいが、特に下記 (L - 1) ~ (L - 9) で表される基が好ましい。

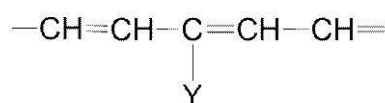
【 0 1 2 7 】

【化 3 5】

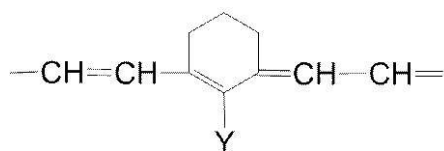
(L-1)



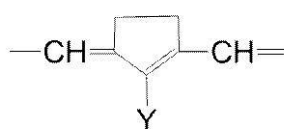
(L-2)



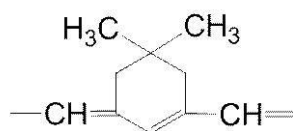
(L-3)



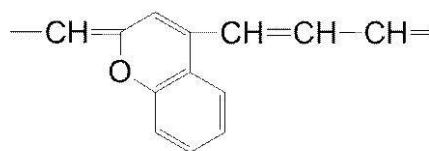
(L-4)



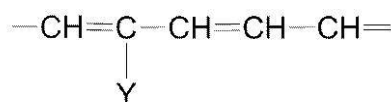
(L-5)



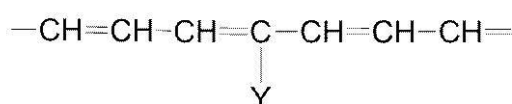
(L-6)



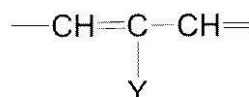
(L-7)



(L-8)



(L-9)



10

20

【0128】

式 (L-1) ~ (L-9) 中の Y は水素原子又は 1 価の基である。このような 1 価の基としては、メチル基等の低級アルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基及びベンジル基等のアラルキル基、メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリジノ基及びエトキシカルボニルピペラジノ基等のジ置換アミノ基、アセトキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基等のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基及び F、Cl、Br 等のハロゲン原子等が好ましい。

30

【0129】

一般式 (IIIa) 中の L¹ で表される連結基の中でも、(L-1)、(L-2)、(L-8) 及び (L-9) で表される基が最も好ましい。

【0130】

一般式 (IIIa) 中の X⁻ は、陽イオン部分の電荷を中和するのに必要な数の陰電荷を供給するためのものであって、1 価もしくは 2 価の陰イオンである。

40

【0131】

上記 X⁻ としては、Cl⁻、Br⁻ 及び I⁻ 等のハロゲンイオン、SO₃²⁻、HSO₃⁻ 及び CH₃OSO₃⁻ 等のアルキル硫酸イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、ナフタレン-1、5-ジスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、オクタンスルホン酸イオン、p-クロロ安息香酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、シュウ酸イオン及びコハク酸イオン等のカルボン酸イオン、PF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、IO₄⁻、タングステン酸イオン、タングストリン酸イオン等のヘテロポリ酸イオン、H₂PO₄⁻、NO₃⁻ 及

50

びピクリン酸イオン等のフェノレートイオン等が好ましい。

【 0 1 3 2 】

これらの中でも Cl^- 、 Br^- 及び I^- 等のハロゲンイオン、 $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3^-$ 、パラトルエンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、*p*-クロロベンゼンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、ブタンスルホン酸イオン、ナフタレン-1、5-ジスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等のパーフルオロスルホン酸イオン、 PF_6^- 、 BF_4^- 及び ClO_4^- 等が特に好ましく、これら中でも、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、 PF_6^- 及び ClO_4^- 等が更に好ましい。爆発の心配が無いという観点から、トリフルオロメタンスルホン酸イオン及び PF_6^- が最も好ましい。

10

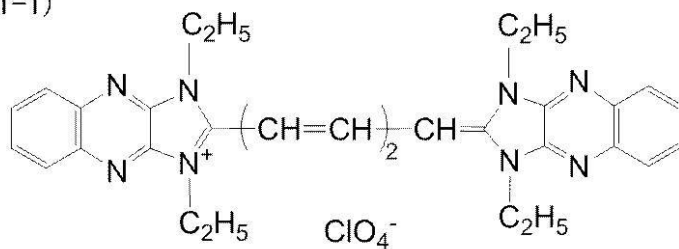
【 0 1 3 3 】

前記一般式 (I I I) で表されるイミダゾキノキサリン系化合物の好ましい具体例としては、下記に示す化合物を挙げることができるが、本発明は、これらによって限定されるものではない。

【 0 1 3 4 】

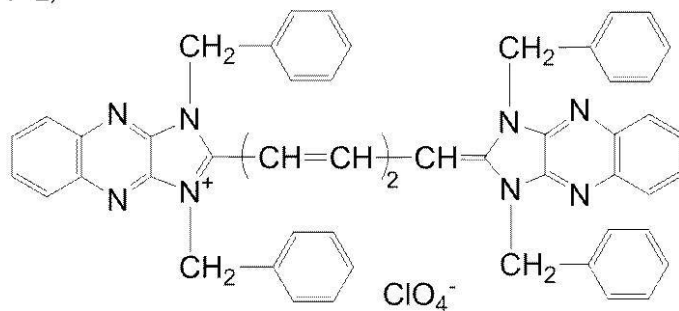
【 化 3 6 】

(III-1)



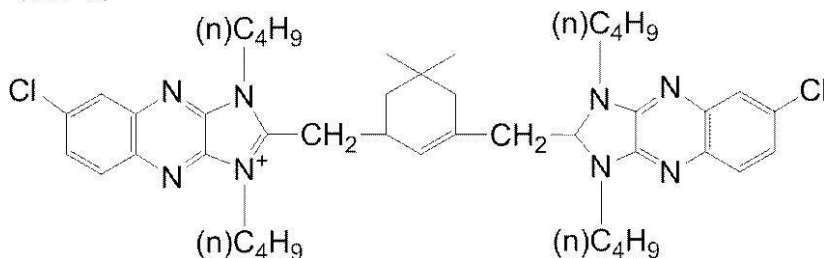
20

(III-2)



30

(III-3)

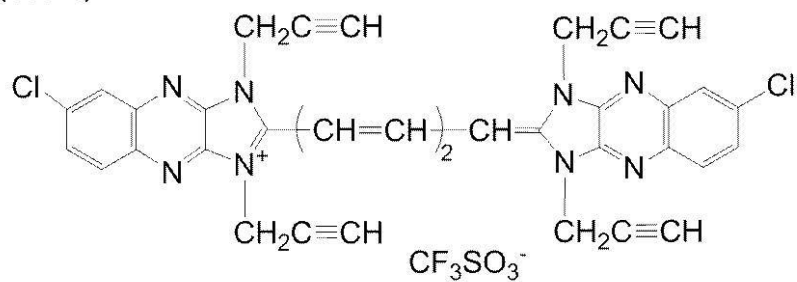


40

【 0 1 3 5 】

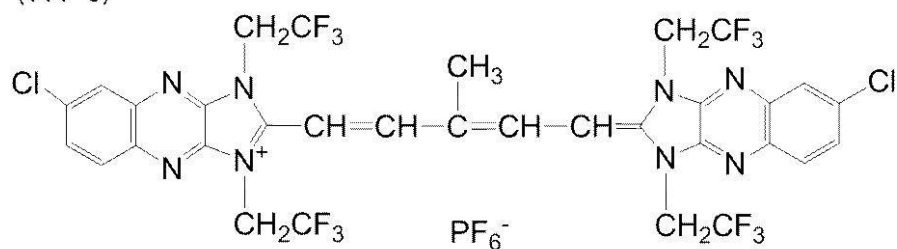
【化 3 7】

(III-4)



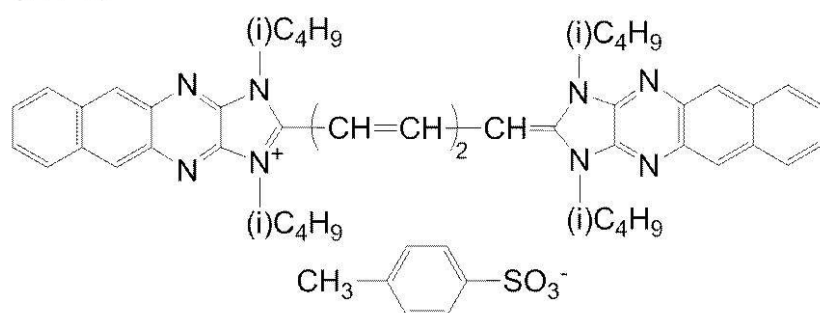
10

(III-5)



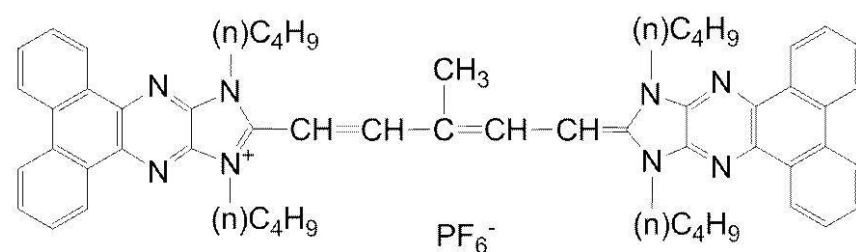
20

(III-6)



30

(III-7)

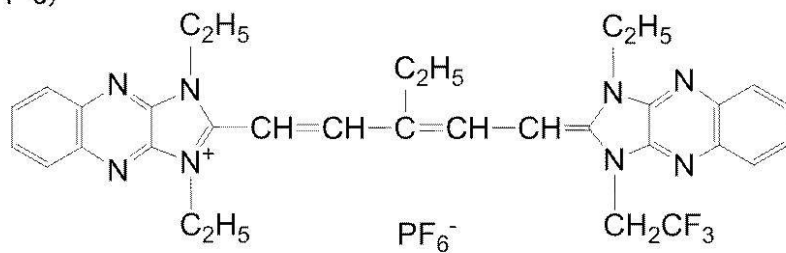


40

【 0 1 3 6 】

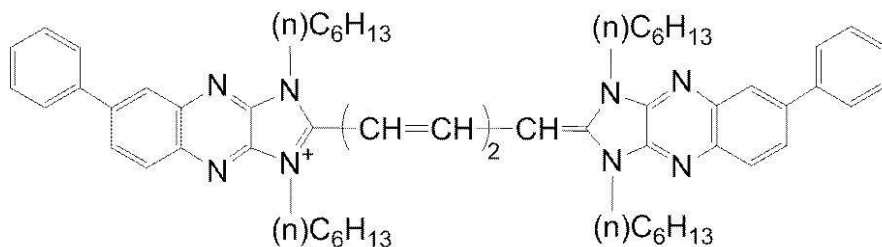
【化 3 8】

(III-8)



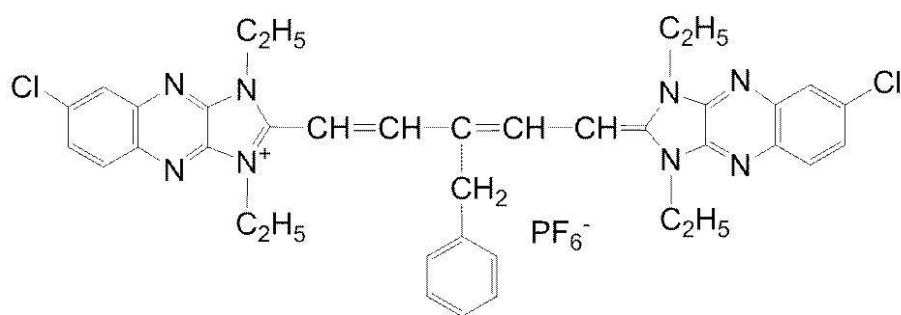
(III-9)

10



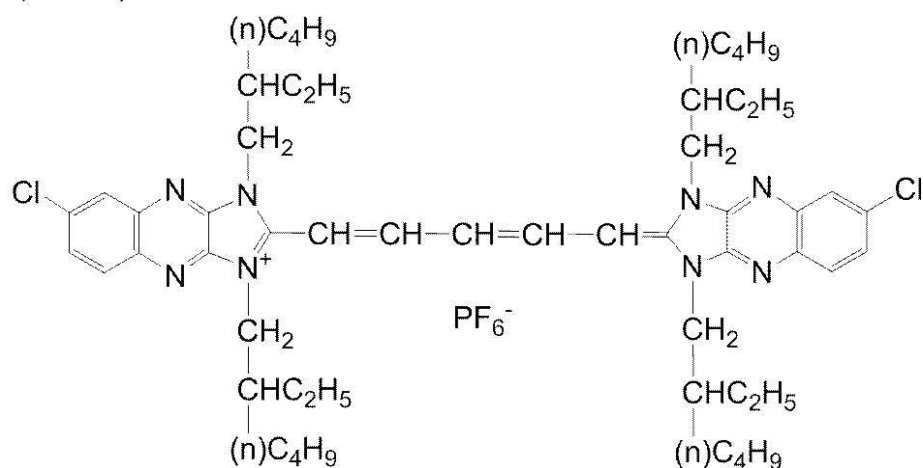
(III-10)

20



(III-11)

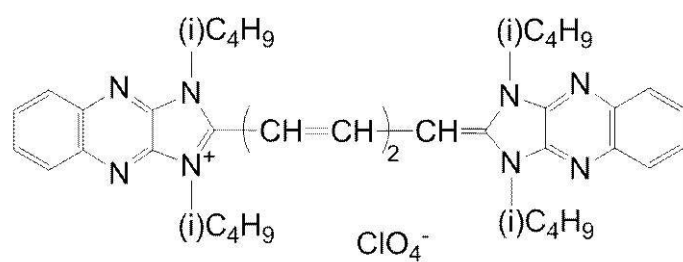
30



40

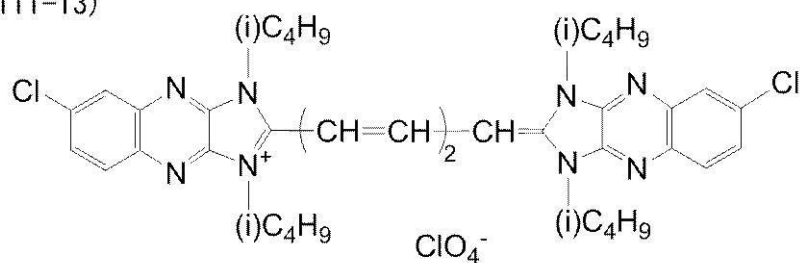
【 0 1 3 7 】

【化 3 9】
(III-12)



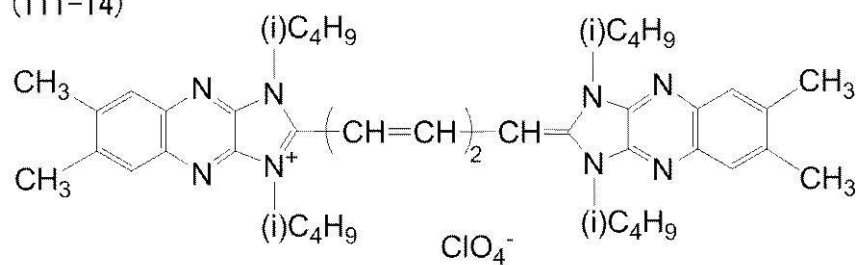
10

(III-13)

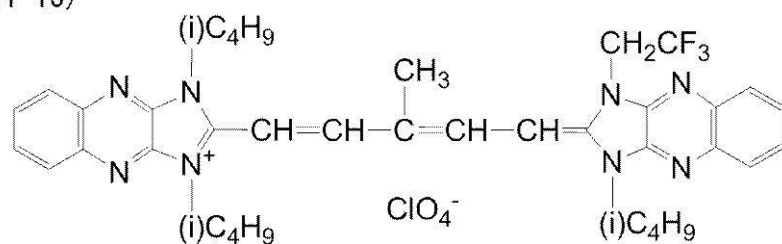


20

(III-14)



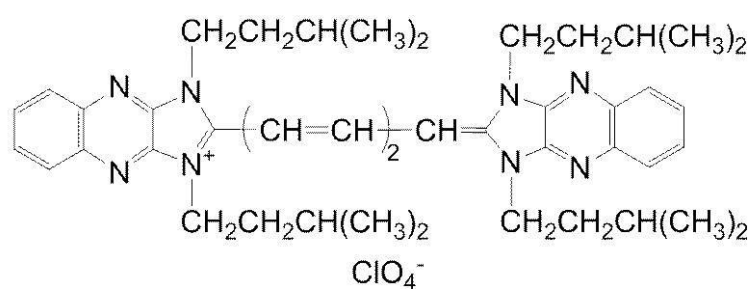
(III-15)



30

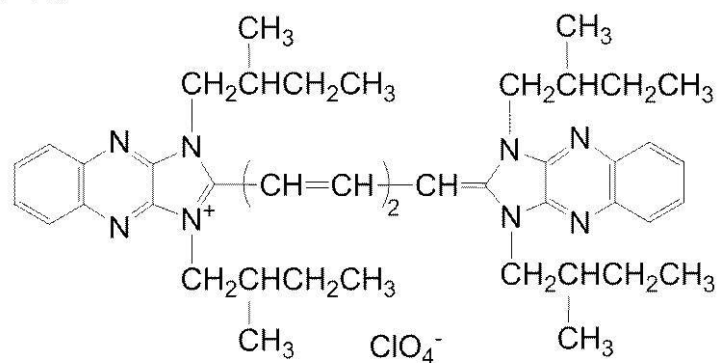
【 0 1 3 8 】

【化 4 0】
(III-16)



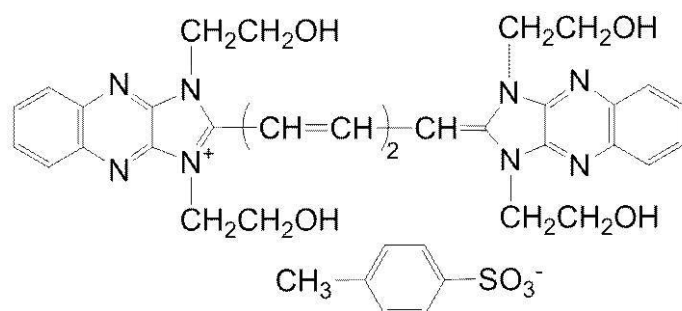
10

(III-17)



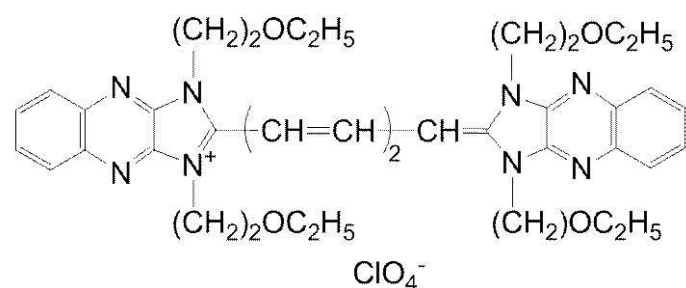
20

(III-18)



30

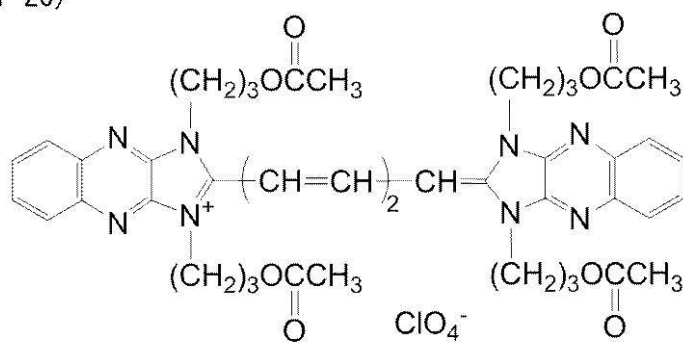
(III-19)



40

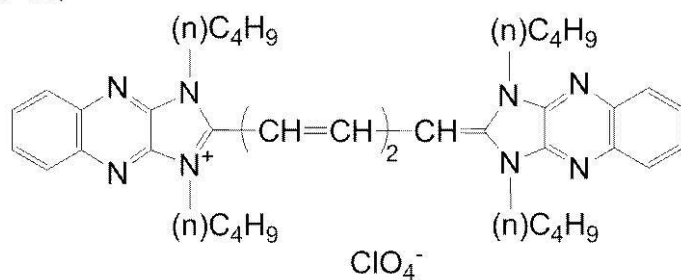
【 0 1 3 9 】

【化 4 1】
(III-20)



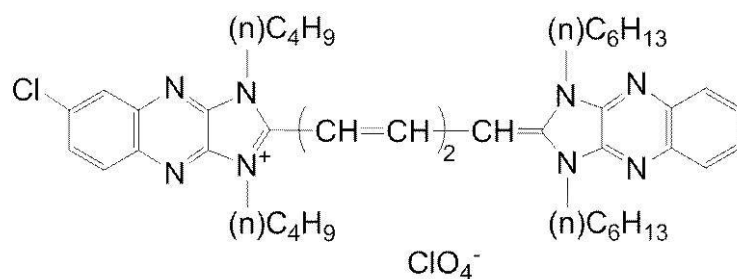
10

(III-21)



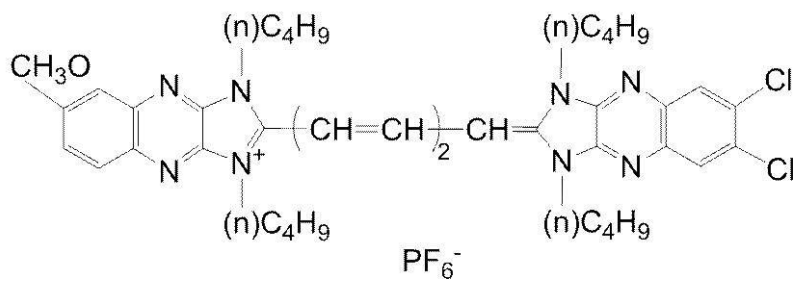
20

(III-22)



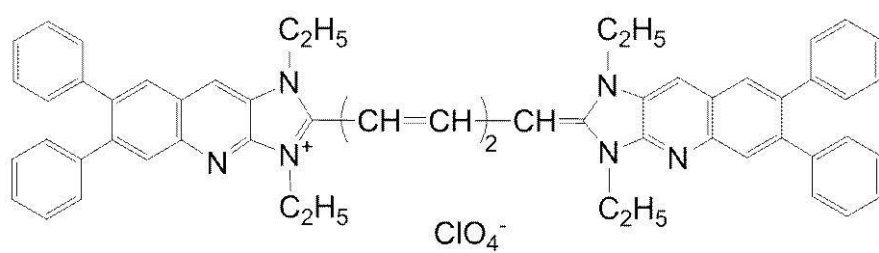
30

(III-23)



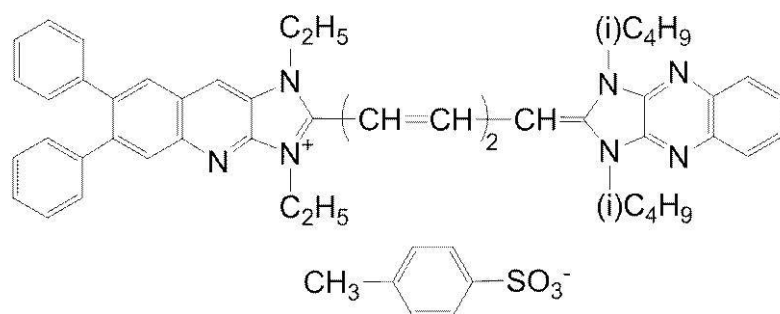
【 0 1 4 0 】

【化 4 2】
(III-24)



10

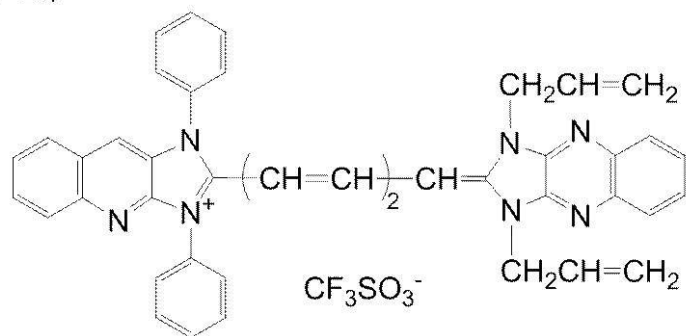
(III-25)



20

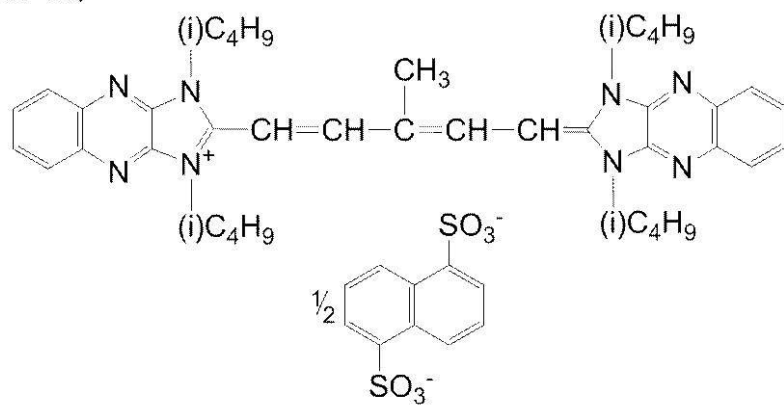
【 0 1 4 1 】

【化 4 3】
(III-26)



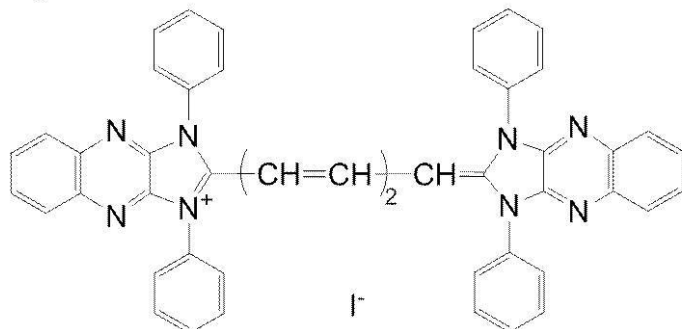
10

(III-27)



20

(III-28)

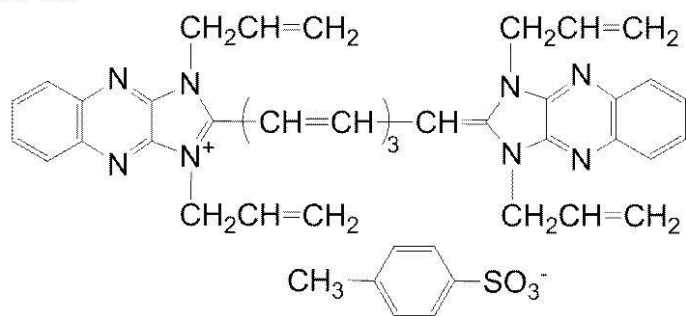


30

【 0 1 4 2 】

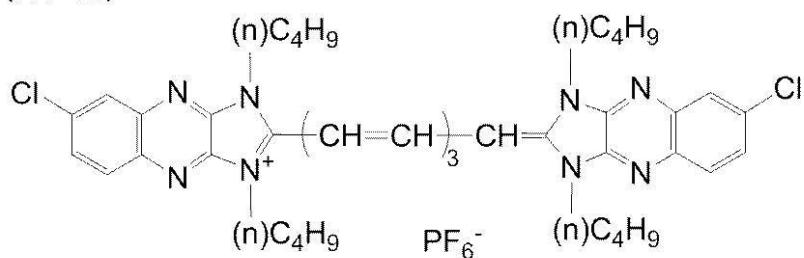
【化 4 4】

(III-29)



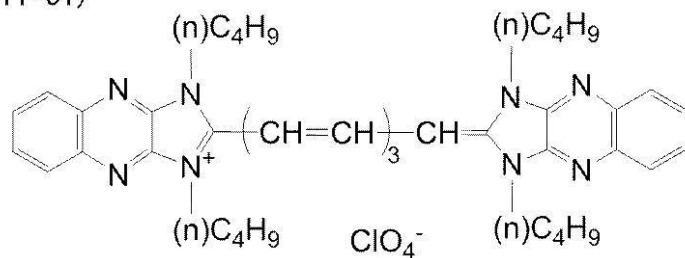
10

(III-30)

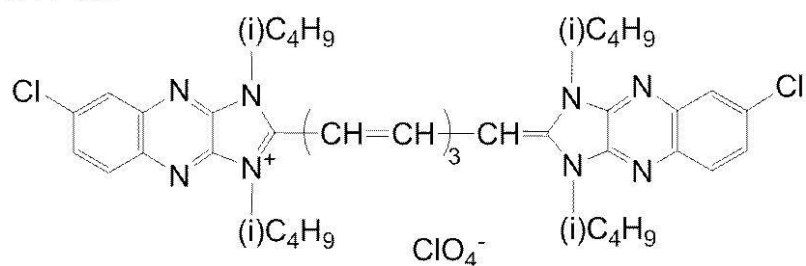


20

(III-31)



(III-32)

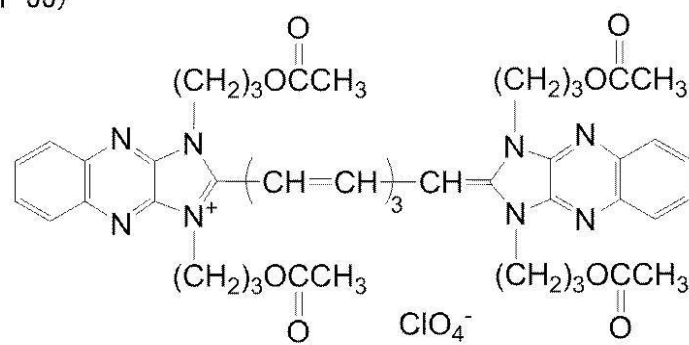


30

【 0 1 4 3 】

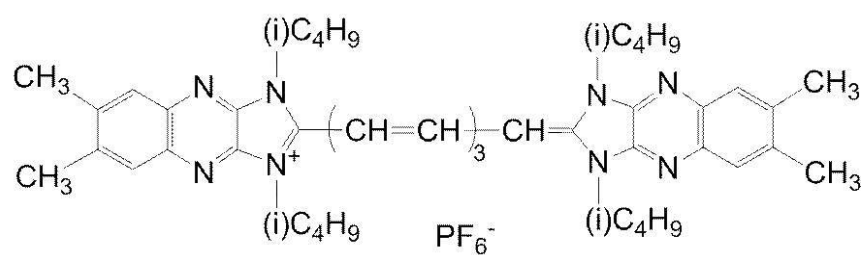
【化 4 5】

(III-33)



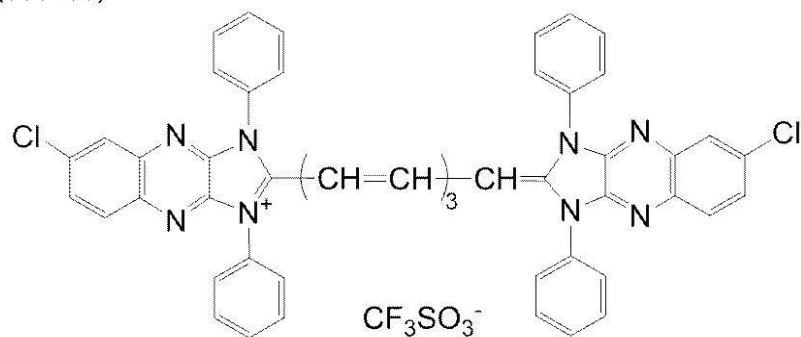
10

(III-34)



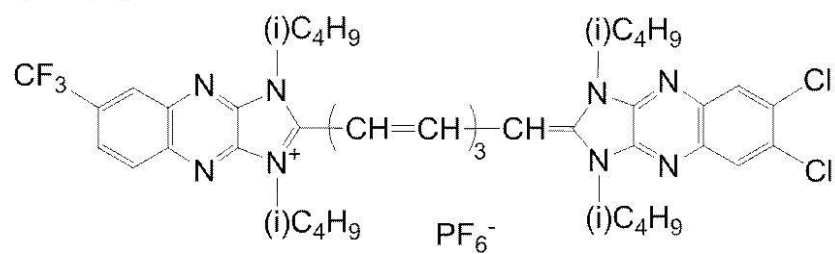
20

(III-35)



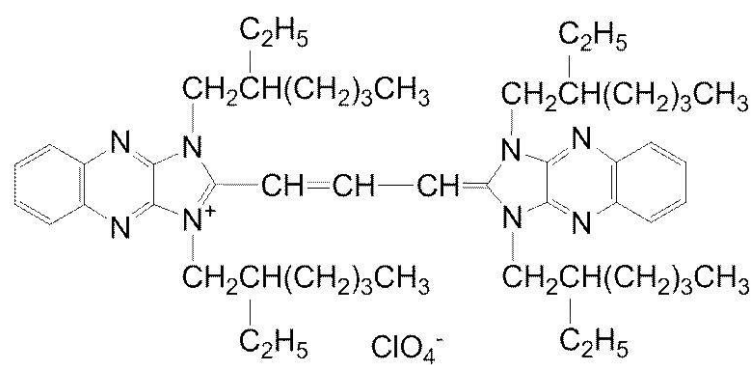
30

(III-36)



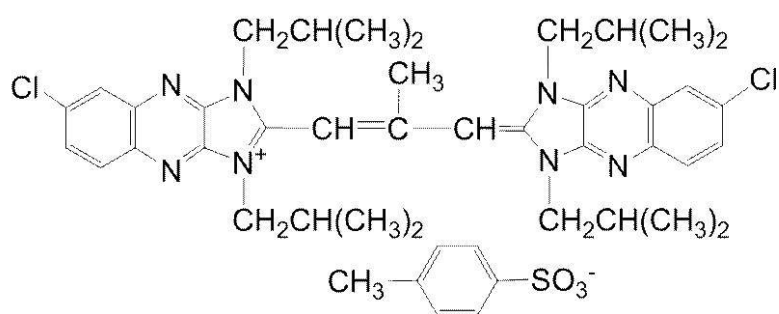
【 0 1 4 4 】

【化 4 6】
(III-37)



10

(III-38)

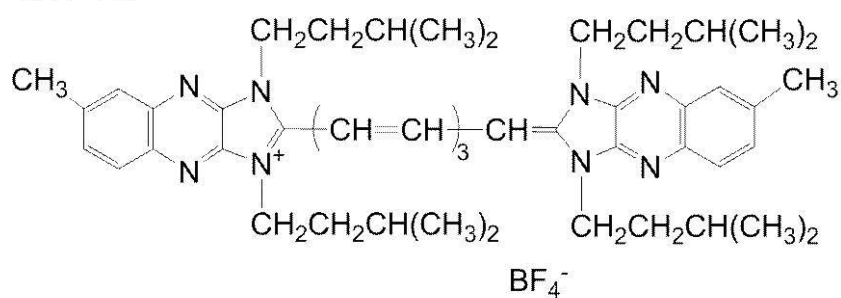


20

【 0 1 4 5 】

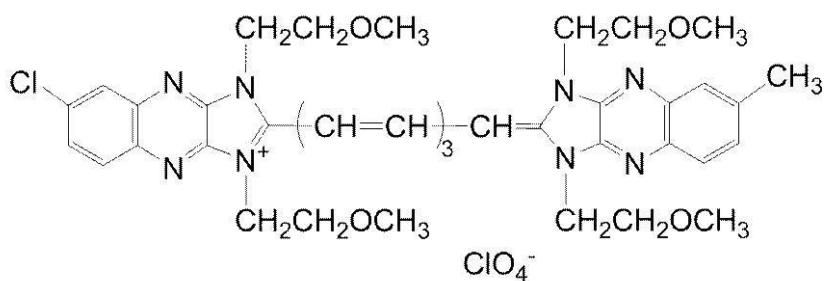
【化 4 7】

(III-39)



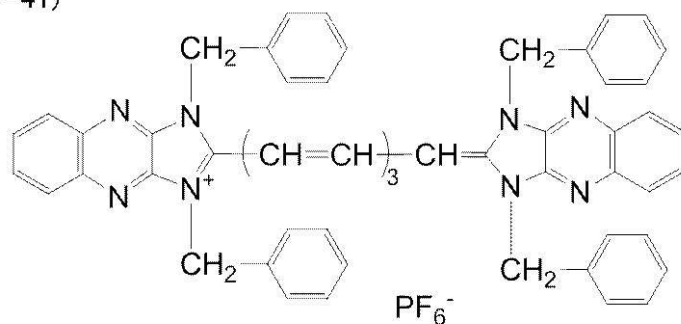
10

(III-40)



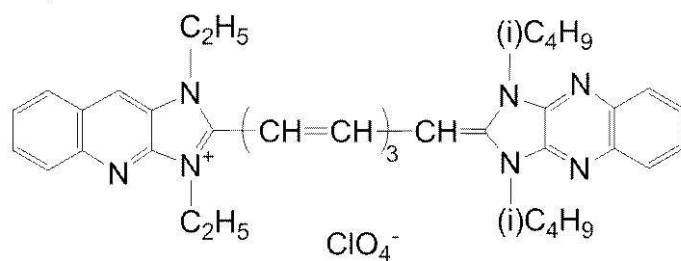
20

(III-41)



30

(III-42)

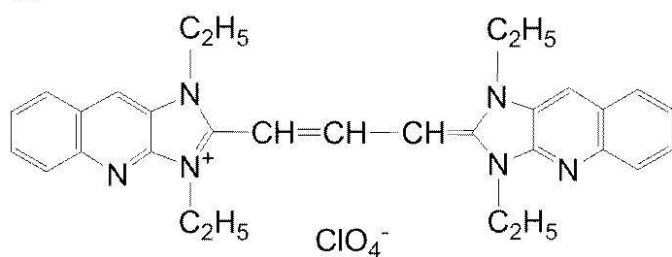


40

【0 1 4 6】

【化 4 8】

(III-43)



【0 1 4 7】

上記のイミダゾキノキサリン系化合物は、例えば、大有機化学（朝倉書店）含窒素化合

50

物第1巻、432頁に記載されている方法を参考にして容易に合成することができる。

これらの化合物のうち、特に、イミダゾ(4,5-b)キノキサリン骨格を有する化合物(色素)の合成は、米国特許第3,431,111号に記載されている方法を参考にして容易に合成することができる。

【0148】

本発明に係る特定色材は、単独でも、二種以上が含まれていてもよい。

本発明に係る特定色材を含む光学基材は、580nm以上610nm以下の吸収極大波長を有するものである。従って、580nm以上610nm以下の吸収極大波長を有する光学基材が得られない色材は、前述の一般式(I)で表される金属錯体化合物、又は前述の一般式(II)で表されるシアニン色素のJ会合体、又は一般式(III)で表されるシアニン色素に文言上含まれる場合であっても、本発明に係る特定色材からは除外される。

本発明に係る光学基材は、580nm以上600nm以下の吸収極大波長を有するものが好ましく、585nm以上595nm以下の吸収極大波長を有するものが特に好ましい。

【0149】

更に、本発明に係る光学基材は、下記の光学特性を有することが好ましい。

(1) 吸収極大波長における半値幅が、80nm以下、更に好ましくは50nm以下。

(2) 吸収極大波長における吸光度(m_{ax})に対する450nm、550nm及び6502nmにおける吸光度(それぞれ、 y 、 m 及び c とも言う。)が5%以下、更に好ましくは1%以下。

【0150】

本発明に係る特定色材を含有する光学基材は、具体的には、支持体としての基礎体に含有させる態様、基礎体とは別に、基礎体に付加して設けられる層(例えば、基礎体の表面に形成された粘着層、着色層、二枚の基礎体の間に挟まれた層等)に含有させる態様が含まれるが、好ましくは、基礎体上に特定色材を含有する特定色材層を有する態様である。

【0151】

<基礎体>

本発明に係る特定色材を基礎体に含有させる場合、基礎体を構成する樹脂としては、板またはフィルム作成した際に、できるだけ透明性の高いものが好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルサルフォン(PES)、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン6等のポリアミド、ポリイミド、トリアセチルセルロース等のセルロース樹脂、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリ塩化ビニル等のビニル化合物、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ビニル化合物の付加重合体、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニリデン等のビニリデン化合物、フッ化ビニリデン/トリフルオロエチレン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のビニル化合物又はフッ素系化合物の共重合体、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル等挙げることができる。

【0152】

基礎体としての樹脂中に本発明に係る特定色材を基礎体に含有させる好ましい方法には、(1)樹脂と特定色材とを混練し、加熱成形する方法、及び(2)有機溶剤に、樹脂又は樹脂の原料であるモノマーと、特定色材とを分散、溶解させ、キャスト法により製膜し、上記モノマーを使用した場合には、更にモノマーを重合させる方法が含まれる。

樹脂と特定色材を混練するに際しては、予め樹脂と特定色材とを混練した着色ペレットを作製しておき、この着色ペレットと樹脂とを混練するマスターバッチ方式を採用してもよい。

上記(1)による方法の場合、本発明に係る特定色材を樹脂の粉体又はペレットに添加し、150 ~ 350 に加熱、溶解し、更に必要に応じて混練してから、(i)成形し

10

20

30

40

50

て板を作製する方法、(i i) 押し出し機でフィルム化をする方法、(i i i) 押し出し機で原反を作製し、この原反を 30 ~ 120 で 2 倍 ~ 5 倍に 1 軸延伸、2 軸延伸又はこれら両者を適宜組み合わせて延伸して、所望の厚さのフィルムとする方法、等が挙げられる。尚、混練する際に可塑性等の通常の樹脂成形に用いる添加剤を加えても良い。

フィルムとする際の加工条件は、特定色材の種類、樹脂の種類等に応じて、最適な条件が選定されることが好ましい。

【 0 1 5 3 】

特定基材の厚さは、100 μ m 以下であり、10 μ m 以下が好ましく、5 μ m 以下が特に好ましい。なお、下限値は、0.1 μ m であることが好ましい。

特定色材の含有量は、特定色材の吸収係数、作製する光学基材の厚み、目的の吸収強度、目的の透過特性・透過率等によって異なるが、通常、樹脂の質量に対して、1 ppm ~ 20 重量%であり、1 ppm ~ 10 重量%が好ましく、1 ppm ~ 5 重量%が特に好ましい。

【 0 1 5 4 】

本発明に係る光学基材が、支持体としての基礎体と、本発明に係る特定色材を含有させた色材層（以下、この色材層を「特定色材層」ともいう。）を基礎体上に有する態様の場合には、基礎体に本発明に係る特定色材を含有させる必要がない点で、より広範囲の基礎体を使用することができる。

このような基礎体を構成する材料としては、樹脂、ガラス等が挙げられ、波長 400 ~ 700 nm の光線透過率が 40 % 以上の透明性があれば特に制限はない。樹脂の具体的としては、例えば、ポリイミド、ポリスルホン (P S F)、ポリエーテルスルホン (P E S)、ポリエチレンテレフタレート (P E T)、ポリメチレンメタクリレート (P M M A)、ポリカーボネート (P C)、ポリエーテルエーテルケトン (P E E K)、ポリプロピレン (P P)、トリアセチルセルロース (T A C) 等が挙げられる。特に、ポリエチレンテレフタレート (P E T) 及びトリアセチルセルロース (T A C)、ポリメタクリル酸メチル (P M M A) 等のアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が、高い透明性及び機械的強度を有するが故に好ましい。

【 0 1 5 5 】

基礎体の厚さは、ある程度の機械的強度を保持させることができれば特に制限はないが、通常は、20 μ m ~ 10 mm であり、20 μ m ~ 1 mm が好ましく、20 μ m ~ 200 μ m が特に好ましい。

【 0 1 5 6 】

< 特定色材層 >

特定色材層は、特定色材とバインダーとしての樹脂を含有する着色樹脂層であることが好ましい。

着色樹脂層は、粘着性のもの、及び非粘着性のものが含まれる。着色樹脂層が粘着性のものである場合には、着色樹脂層が接着層としての機能を兼ねるものとすることができる。

【 0 1 5 7 】

粘着性の着色樹脂層は、特定色材以外の成分が透明粘着剤の組成物で構成されることが好ましい。透明粘着剤としては、公知のものを使用すればよく、例えば、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ウレタン系粘着剤、ポリビニルブチラル粘着剤 (P V B)、エチレン酢酸ビニル系粘着剤 (E V A) 等、ポリビニルエーテル、飽和無定形ポリエステル、メラミン樹脂等のシート状または液状の粘着剤等を挙げることができる。

【 0 1 5 8 】

他方、非粘着性の着色樹脂層の場合には、特定色材と、一般的なバインダーとして使用される樹脂とを含む着色樹脂組成物が使用される。

上記樹脂としては、脂肪族エステル系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン樹脂、芳香族エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、脂肪族ポリオレフィン樹脂、芳香族ポリオレフィン樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニル系変

10

20

30

40

50

成樹脂（PVA、EVA等）或いはそれらの共重合樹脂の樹脂モノマーが挙げられる。

着色樹脂組成物は、溶剤に溶解された溶液又は分散液とした塗布液を調製し、この塗布液を基礎体上に塗布し、乾燥して、着色樹脂層が形成される。

溶剤としては、ハロゲン系、アルコール系、ケトン系、エステル系、脂肪族炭化水素系、芳香族炭化水素系、エーテル系溶媒、或いはそれらの混合物系等が挙げられる。

着色樹脂層を形成する塗布液は、総固形分が通常5質量%～90質量%が適しており、10質量%～50質量%がより好ましい。

特定色材の含有量は、着色樹脂層の総固形分に対し、通常0.01質量%～50質量%が適しており、好ましくは0.1質量%～10質量%である。

樹脂の含有量は、着色樹脂層の総固形分に対して10質量%以上が適当であり、好ましくは30質量%以上である。上限は、特定色材との差分の範囲とされる。

【0159】

着色樹脂層を形成する別の方法として、本発明に係る特定色材を含有する硬化性樹脂組成物を基礎体上に、例えば、バーコーダー、ブレードコーター、スピンコーター、リバースコーター、ダイコーター、スプレー等のコーティング法で塗布し、乾燥して、着色硬化性樹脂層を形成し、この着色硬化性樹脂層を、例えば、露光又は加熱することにより硬化して、着色樹脂層とする方法も好ましい。

本発明に係る特定色材が含有させられる硬化性樹脂組成物としては、重合性化合物と、重合開始剤と、必要によりバインダーとしての樹脂と、必要により溶剤と、を含有する公知の硬化性組成物を使用することができる。

重合性化合物は、上記樹脂含有量に対し10質量%～50質量%の範囲で含むことが好ましい。

【0160】

基礎体上に形成される着色樹脂層の厚さは、0.5μm～10μmが適しており、更に1μm～5μmが好ましく、1μm～3μmが特に好ましい。

着色樹脂層に含まれる特定色材の含有量は、着色樹脂層の総質量を基準に、通常10ppm～30重量%であり、10ppm～20重量%が好ましく、10ppm～10重量%が特に好ましい。

【0161】

本発明においては、基礎体上に特定色材層を有する光学基材が好ましく、更に、特定色材層が、着色感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥して得られた着色感光性樹脂層を露光して硬化して得られたものが好ましい。

着色感光性樹脂組成物における特定色材以外の成分には、重合性化合物及び光重合開始剤が含まれる。更に、好ましくは、アルカリ可溶性樹脂等のバインダー、必要に応じて含有させる各種添加剤が含まれる。

（重合性化合物）

本発明の着色感光性樹脂組成物は、少なくとも一種の重合性化合物を含有することが好ましい。重合性化合物としては、例えば少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する重合性化合物であり、公知の組成物を構成する成分から選択して用いることができ、特開2006-23696号公報の段落番号[0010]～[0020]に記載の成分や、特開2006-64921号公報の段落番号[0027]～[0053]に記載の成分を挙げることができる。

【0162】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン付加重合性化合物も好適であり、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載のエチレンオキサイド骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

その他の例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報

10

20

30

40

50

、特公昭52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られ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クリレートを挙げることができる。更に日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0163】

具体例としては、ペンタエリスリトールトリ(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、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートEO変性体などが、並びに、市販品としては、NKエステル A-TMMT、NKエステル A-TMM-3、NKオリゴUA-32P、NKオリゴUA-7200(以上、新中村化学工業(株)製)、アロニックス M-305、アロニックス M-306、アロニックス M-309、アロニックス M-450、アロニックス M-402、TO-1382(以上、東亜合成(株)製)、V#802(大阪有機化学工業(株)製)、カヤラド D-330、カヤラド D-320、カヤラド D-310、カヤラド DPHA(以上、日本化薬(株)製)等を好ましい例として挙げることができる。

これらの重合性化合物は単独で、或いは2種以上の併用で用いることができる。

【0164】

着色感光性樹脂組成物の全固形分中における重合性化合物の含有量(2種以上の場合は総含有量)としては、10質量%~80質量%が好ましく、15質量%~75質量%がより好ましく、20質量%~60質量%が特に好ましい。

【0165】

(光重合開始剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物は、少なくとも一種の光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は、前記重合性化合物を重合させ得るものであれば、特に制限はなく、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のが好ましい。

光重合開始剤は、露光光により感光し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物である。波長300nm以上の活性光線に感応し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物が好ましい。また、波長300nm以上の活性光線に直接感応しない光重合開始剤についても、増感剤と組み合わせると好ましく用いることができる。

【0166】

具体的には例えば、オキシムエステル化合物、有機ハロゲン化合物、オキサジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリーールビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体等が挙げられる。

これらの中でも、感度の点から、ベンゾフェノン化合物、オキシムエステル化合物、ヘキサアリーールビイミダゾール化合物が好ましい。

【0167】

ベンゾフェノン化合物としては、ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4-メトキシベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-ブロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン、2-エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン類(例えば、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジシクロヘキシルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジヒドロキシエチルアミノ)ベンゾフェノン)、4-メト

キシ - 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノアセトフェノン等が挙げられるが、感度の観点より、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましい。

【0168】

オキシムエステル化合物としては、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2004-534797号公報、国際公開第2005/080337号パンフレット、国際公開第2006/018973号パンフレット、特開2007-210991号公報、特開2007-231000号公報、特開2007-269779号公報、特開2009-191061号公報、国際公開第2009/131189号パンフレットに記載の化合物を使用できる。

10

【0169】

具体的な例としては、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-ブタンジオン、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-ペンタンジオン、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-ヘキサンジオン、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-ヘプタンジオン、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、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(エチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(ブチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、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、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-メチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-プロピル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(2-ブチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、2-(ベンゾイルオキシイミノ)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1-オクタノン、2-(アセトキシイミノ)-4-(4-クロロフェニルチオ)-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-ブタノンなどが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

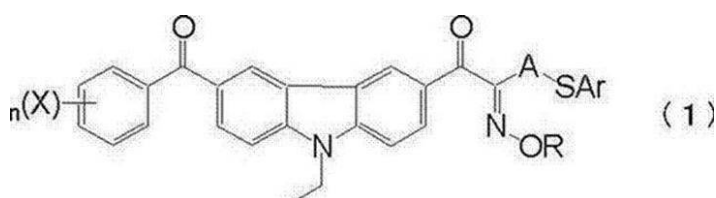
20

30

また、本発明においては、感度、経時安定性、後加熱時の着色の観点から、オキシム系化合物として、下記一般式(1)で表される化合物も好適である。

【0170】

【化49】



40

【0171】

前記一般式(1)中、R及びXは、各々独立に、1価の置換基を表し、Aは、2価の有機基を表し、Arは、アリール基を表す。nは、0~5の整数である。

【0172】

一般式(1)中、Rとしては、高感度化の点から、アシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルイル基が好ましい。

一般式(1)中、Aとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基)で置換されたアルキレン基、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基)

50

で置換されたアルキレン基、アリール基（例えば、フェニル基、p - トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基）で置換されたアルキレン基が好ましい。

【0173】

一般式(1)中、Arとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換又は無置換のフェニル基が好ましい。置換フェニル基の場合、その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基が好ましい。

一般式(1)中、Xとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオキシ基、置換基を有してもよいアリールチオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基が好ましい。

一般式(1)におけるnは1～2の整数が好ましい。

【0174】

有機ハロゲン化合物の例としては、具体的には、若林等、「Bull Chem Soc Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-32070号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1(No3), (1970)等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s - トリアジン化合物が挙げられる。

【0175】

ヘキサアリールビイミダゾール化合物の例としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2,2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4,4',5,5' - テトラフェニルビイミダゾール、2,2' - ビス(o - ブロモフェニル) - 4,4',5,5' - テトラフェニルビイミダゾール、2,2' - ビス(o, p - ジクロロフェニル) - 4,4',5,5' - テトラフェニルビイミダゾール、2,2' - ビス(o - クロロフェニル) - 4,4',5,5' - テトラ(m - メトキシフェニル)ビイミダゾール、2,2' - ビス(o, o' - ジクロロフェニル) - 4,4',5,5' - テトラフェニルビイミダゾール、2,2' - ビス(o - ニトロフェニル) - 4,4',5,5' - テトラフェニルビイミダゾール、2,2' - ビス(o - メチルフェニル) - 4,4',5,5' - テトラフェニルビイミダゾール、2,2' - ビス(o - トリフルオロフェニル) - 4,4',5,5' - テトラフェニルビイミダゾール等が挙げられる。

【0176】

光重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、露光波長に吸収を持たない開始剤を用いる場合には、増感剤を使用する必要がある。

【0177】

光重合開始剤の総含有量は、着色感光性樹脂組成物中の全固形分に対して、0.5質量%～30質量%であることが好ましく、2質量%～20質量%であることがより好ましく、5質量%～18質量%が最も好ましい。この範囲内であると、露光時の感度が高く、また色特性も良好である。

【0178】

(アルカリ可溶性バインダー)

アルカリ可溶性バインダーは、アルカリ可溶性を有すること以外は、特に限定はなく、好ましくは、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選択することができる。

【0179】

アルカリ可溶性バインダーとしては、線状有機高分子重合体であり、且つ、有機溶剤に可溶で、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号の各公報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挙げられ、同様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。

【0180】

上述したものの他、本発明におけるアルカリ可溶性バインダーとしては、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。また、線状有機高分子重合体は、親水性を有するモノマーを共重合したものであってもよい。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級若しくは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、モルホリン(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、分岐若しくは直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐若しくは直鎖のブチル(メタ)アクリレート、又は、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。その他、親水性を有するモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル基、燐酸基、燐酸エステル基、4級アンモニウム塩基、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸基及びその塩由来の基、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

【0181】

また、アルカリ可溶性バインダーは、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、例えば、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するポリマー等も有用である。上述の重合性基を含有するポリマーの例としては、市販品のダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製); Photomer 6173(COOH基含有 Polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co., Ltd, 製); ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製); サイクロマーPシリーズ、ブラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製); Ebecryl 3800(ダイセルサイテック(株)製)等が挙げられる。また、硬化皮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ヒドリンとのポリエーテル等も有用である。

【0182】

これら各種アルカリ可溶性バインダーの中でも、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

【0183】

前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)アクリル酸、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や、市販品のダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製)KSレジスト-106(大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリーズ、ブラクセルCF200シリーズ(ダイセル化学工業(株)製)等が好ましい。

【0184】

アルカリ可溶性バインダーは、現像性、液粘度等の観点から、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 $1000 \sim 2 \times 10^5$ の重合体が好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$ の重合体がより好ましく、 $5000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。単独でもちいることも2種以上を併用することもできる。

【0185】

(有機溶剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物は、有機溶剤を含有することができる。

有機溶剤は、並存する各成分の溶解性や着色感光性樹脂組成物としたときの塗布性を満足できるものであれば、基本的には特に制限はなく、特に、固形分の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

【0186】

有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸 - n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、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、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキルエステル類(例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル(具体的には、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等が挙げられる。))、3 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類、2 - オキシプロピオン酸アルキルエステル類、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、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 - オキシブタン酸メチル、2 - オキシブタン酸エチル等が挙げられる。

【0187】

また、エーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、等が挙げられる。

ケトン類としては、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 - ヘプタノン等が挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

【0188】

これらの有機溶剤は、前述の各成分の溶解性、及びアルカリ可溶性バインダーを含む場合はその溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

【0189】

有機溶剤の着色感光性樹脂組成物における含有量としては、組成物中の全固形分濃度が5質量% ~ 80質量%になる量が好ましく、5質量% ~ 60質量%になる量がより好ましく、10質量% ~ 60質量%になる量が特に好ましい。

【0190】

(増感剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物には増感剤を加えることもできる。本発明に用いる典型的な増感剤としては、クリベロ(J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1 (1984))に開示しているものが挙げられ、具

10

20

30

40

50

体的には、ピレン、ペリレン、アクリジン、チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、ベンゾフラビン、N - ビニルカルバゾール、9, 10 - ジブトキシアントラセン、アントラキノン、ベンゾフェノン、クマリン、ケトクマリン、フェナントレン、カンファキノン、フェノチアジン誘導体などを挙げることができる。増感剤は、光重合開始剤に対し、50質量% ~ 200質量%の割合で添加することが好ましい。

【0191】

(連鎖移動剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物には連鎖移動剤を加えることもできる。

本発明に用いる連鎖移動剤としては、例えば、N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどのN, N - ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2 -メルカプトベンゾチアゾール、2 -メルカプトベンゾオキサゾール、2 -メルカプトベンゾイミダゾール、N - フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、1, 3, 5 - トリス(3 -メルカプトブチルオキシエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6(1H, 3H, 5H) - トリオンなどの複素環を有するメルカプト化合物、及び、ペンタエリスリトールテトラキス(3 -メルカプトブチレート)、1, 4 - ビス(3 -メルカプトブチルオキシ)ブタンなどの脂肪族多官能メルカプト化合物などが挙げられる。

連鎖移動剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

連鎖移動剤の添加量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.01質量% ~ 15質量%範囲であることが、感度ばらつきを低減するという観点から好ましく、0.1質量% ~ 10質量%がより好ましく、0.5質量% ~ 5質量%が特に好ましい。

【0192】

(重合禁止剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

重合禁止剤とは、光や熱により着色感光性樹脂組成物中に発生したラジカル等の重合開始種に対して水素供与(又は水素授与)、エネルギー供与(又はエネルギー授与)、電子供与(又は電子授与)などを実施し、重合開始種を失活させ、重合が意図せず開始されることを抑制する役割をはたす物質である。特開2007 - 334322号公報の段落番号[0154] ~ [0173]に記載された重合禁止剤などを用いることができる。

これらの中でも、重合禁止剤としてはp - メトキシフェノールが好ましく挙げられる。

本発明の着色感光性樹脂組成物における重合禁止剤の含有量は、重合性化合物の全質量に対して、0.0001質量% ~ 5質量%が好ましく、0.001質量% ~ 5質量%がより好ましく、0.001質量% ~ 1質量%が特に好ましい。

【0193】

(界面活性剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含有してもよい。

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、又は、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。具体的には、特開2009 - 098616号公報の段落番号[0058]に記載のノニオン系界面活性剤が挙げられ、中でもフッ素系界面活性剤が好ましい。

【0194】

本発明に用いることができるこの他の界面活性剤としては、例えば、市販品である、メガファックF142D、同F172、同F173、同F176、同F177、同F183、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781、同F781 - F、同R30、同R08、同F - 472SF、同BL20、同R - 61、同R - 90(DIC(株)製)、フロラードFC - 135、同FC - 170C、同FC - 430、同FC - 431、Novac FC - 4430(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG7105, 7000, 950, 7600、サーフロンS - 112、同S - 113、同S - 131、同S - 141、同S - 145、同S - 382、同SC - 101、同SC - 102、同SC - 103、同SC - 104、同SC - 105、同SC - 106(旭硝子(株)製)、エフトップEF351、同352、同801、同802(三菱マテリアル電子化成(株)製

）、フタージェント 250（ネオス（株）製）などが挙げられる。

【0195】

また、界面活性剤として、下記式（1）で表される構成単位 A 及び構成単位 B を含み、テトラヒドロフランを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が 1,000 以上 10,000 以下である共重合体を好ましい例として挙げるができる。

【0196】

【化 50】



10

【0197】

式（1）中、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1 以上 4 以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^4 は水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、L は炭素数 3 以上 6 以下のアルキレン基を表し、p 及び q は重合比を表す重量百分率であり、p は 10 質量% 以上 80 質量% 以下の数値を表し、q は 20 質量% 以上 90 質量% 以下の数値を表し、r は 1 以上 18 以下の整数を表し、n は 1 以上 10 以下の整数を表す。）

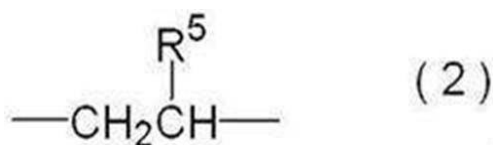
20

【0198】

前記 L は、下記式（2）で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。式（2）における R^5 は、炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数 1 以上 3 以下のアルキル基が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキル基がより好ましい。p と q との和（ $p + q$ ）は、 $p + q = 100$ 、すなわち、100 質量% であることが好ましい。

【0199】

【化 51】



【0200】

前記共重合体の重量平均分子量（Mw）は、1,500 以上 5,000 以下がより好ましい。

これら界面活性剤は、1 種単独で又は 2 種以上を混合して使用することができる。本発明の着色感光性樹脂組成物における界面活性剤の添加量は、固形分中 0.01 質量% ~ 2.0 質量% が好ましく、0.02 質量% ~ 1.0 質量% が特に好ましい。この範囲であると、塗布性及び硬化膜の均一性が良好となる。

40

【0201】

（密着改良剤）

本発明の着色感光性樹脂組成物は、密着改良剤を含有してもよい。

密着改良剤は、基材となる無機物、例えば、ガラス、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、アルミニウム等と硬化膜との密着性を向上させる化合物である。具体的には、シランカップリング剤、チオール系化合物等が挙げられる。密着改良剤としてのシランカップリング剤は、界面の改質を目的とするものであり、特に限定することなく、公知のものを使用することができる。

50

シランカップリング剤としては、特開 2 0 0 9 - 9 8 6 1 6 号公報の段落番号 [0 0 4 8] に記載のシランカップリング剤が好ましく、中でも - グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや - メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましい。これらは 1 種単独又は 2 種以上を併用できる。

本発明の着色感光性樹脂組成物における密着改良剤の含有量は、全固形分量に対して、0 . 1 質量 % ~ 2 0 質量 % が好ましく、0 . 2 質量 % ~ 5 質量 % がより好ましい。

【 0 2 0 2 】

(架橋剤)

本発明の着色感光性樹脂組成物に補足的に架橋剤を用い、着色感光性樹脂組成物を硬化させてなる着色硬化膜の硬度をより高めることもできる。

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

架橋剤の具体例などの詳細については、特開 2 0 0 4 - 2 9 5 1 1 6 号公報の段落番号 [0 1 3 4] ~ [0 1 4 7] の記載を参照することができる。

【 0 2 0 3 】

(その他の添加物)

本発明の着色感光性樹脂組成物には、必要に応じて、その他の各種添加物、例えば、充填剤、上記以外的高分子化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開 2 0 0 4 - 2 9 5 1 1 6 号公報の段落番号 [0 1 5 5] ~ [0 1 5 6] に記載のものを挙げるができる。

本発明の着色感光性樹脂組成物においては、特開 2 0 0 4 - 2 9 5 1 1 6 号公報の段落番号 [0 0 7 8] に記載の光安定剤、同公報の段落番号 [0 0 8 1] に記載の熱重合防止剤を含有することができる。

【 0 2 0 4 】

< 着色感光性樹脂組成物の調製方法 >

本発明の着色感光性樹脂組成物の調製態様については特に制限されないが、例えば、特定金属錯体化合物、重合性化合物、光重合開始剤など前述の各成分と必要に応じて任意成分とを混合することで調製することができる。

【 0 2 0 5 】

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

【 0 2 0 6 】

なお、本発明の着色感光性樹脂組成物の調製に際しては、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、各成分を混合した後、フィルタにより濾過することが好ましい。フィルタは、従来、ろ過用途等に用いられているものが特に限定されることなく用いられる。具体的には、例えば、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) 等のフッ素樹脂、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6 等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン (P P) 等のポリオレフィン樹脂 (高密度、超高分子量を含む) 等によるフィルタが挙げられる。これらフィルタ素材の中でも、ナイロン - 6、ナイロン - 6, 6 等のポリアミド系樹脂、ポリプロピレン (高密度ポリプロピレンを含む) が好ましい。

フィルタの孔径は、0 . 0 1 μ m ~ 7 . 0 μ m 程度が適しており、好ましくは 0 . 0 1

10

20

30

40

50

$\mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.01 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一な着色感光性樹脂組成物の調製を阻害する、微細な異物が確実に除去され、均一及び平滑な着色感光性樹脂組成物の形成が可能となる。

【0207】

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタを用いたフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせ、第1のフィルタを複数のフィルタからなるものとして、第1回目のフィルタリングとしてもよい。ここでいう孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。

また、例えば、第1のフィルタでのフィルタリングは、顔料分散物のみにたいして行い、該顔料分散物に他の成分を混合して着色感光性樹脂組成物とした後に、第2のフィルタリングを行ってもよい。

【0208】

本発明に係る光学基材は、表示装置における光源からの光に含まれる赤色（R）と緑色（G）の中間色に相当する 580nm 以上 610nm 以下の波長の光を吸収する光学特性を有する。従って、表示装置における光源からカラーフィルタとへの光路上に配置されることにより、表示されるカラー画像の色純度が改善される。

以下、本発明に係る光学基材を組み込んだ表示装置について、説明する。

【0209】

<表示装置>

本発明に係る表示装置は、複数色の着色層の配列により構成されるカラーフィルタと、光源と、前記光源から前記カラーフィルタへの光路上に配置された光学基材と、を含む。

光源としては、例えば、導光板を用いたエッジライト型や、直下型のタイプのものを用いられる。光源は、例えば、以下のものを含んで構成されている。すなわち、CCFL（Cold Cathode Fluorescent Lamp：冷陰極傾向ランプ）や、FFL（Flat Fluorescent Lamp：フラット蛍光ランプ）などである。また、LED（Light Emitting Diode：発光ダイオード）や、EL（Electro Luminescence：電界発光）などである。

さらに青色LED光源に量子ドットバックライトを用いる形態では、輝度低下を抑えつつ色再現範囲を広げる効果が更に好ましく得られる。量子ドットは例えば半導体物質（CdS/ZnS）を数ナノに結晶形成した素材で量子力学的な光学特性を持ち、電子や光子を吸収し、結晶サイズに規定される波長の光（UV、可視光、遠赤外線）を高い効率で発光する特徴がある。この量子ドットを赤、緑のフォトルミネセンス材料に用い、青色LED光源と組み合わせ、LCDバックライト光源に用い、色再現範囲を向上させるものである。

また、光源は、この他にも、液晶表示パネル側から戻ってきた光を拡散させて、再び表示光として利用する（リサイクル）ための反射板が設けられていてもよい。

光源とカラーフィルタとの間には、拡散板が設けられていることが好ましい。拡散板は、光源21の光を拡散させて面内方向の輝度を均一に保つ機能を有する。

【0210】

カラーフィルタは、1つの画素が赤色（R）のみを透過する赤色領域、緑色（G）のみを透過する緑色領域、及び青色（B）のみを透過する青色領域の少なくとも三つの領域を含んで構成されており、例えば 1768×1029 ピクセルのカラーフィルタの場合には、上記画素が横方向に1768個、縦方向に1029個緻密に並んだ構成となっている。

10

20

30

40

50

【0211】

例えば液晶表示装置の場合には、液晶表示パネルとバックライトユニットとを含んで構成され、光源はバックライトユニットに、カラーフィルタは、液晶表示パネルに、それぞれ含まれ、バックライトユニットに含まれる光源からの光は、液晶表示パネルに導かれ、液晶表示パネルを通過した光が、表示パネル上の画像として観察される。

【0212】

本発明においては、光源からの光が、カラーフィルタまで到達する光路上に、本発明に係る光学基材が配置される。これにより、光源が発光する光に含まれる赤色（R）と緑色（G）の中間色に相当する580nm以上610nm以下の波長の光が光学基材によって吸収される。そのため、カラーフィルタに到達する光には、上記580nm以上610nm以下の波長の光が殆ど含まれていないので、液晶表示パネルに表示される画像の色純度が向上する。

従って、光源が発光する光が、カラーフィルタに到達するまでの間に、本発明に係る光学基材を通過する位置であれば、いかなる位置に配置されていてもよい。

本発明に係る光学部材の特に好ましい配置位置は、例えば液晶表示装置における液晶表示パネルとバックライトユニットとの間、バックライトユニットにおける光源と拡散板との間、バックライトユニットにおける拡散板の液晶表示パネル側表面等が挙げられる。

【0213】

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

【0214】

カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。更に、本発明に係る光学基材は、IPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、及びR-OCB等にも適用できる。

【0215】

液晶表示装置は、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成される。これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島 健太郎（株）シーエムシー 1994年発行）」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表良吉（株）富士キメラ総研、2003年発行）」に記載されている。

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380（2005）（A. Konno et. al）や、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18～24ページ（島 康裕）、同25～30ページ（八木隆明）などに記載されている。

【実施例】

【0216】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

【0217】

レジスト溶液の製造

下記に示す各成分を下記の割合で調合し、スターラーにて各成分が完全に溶解するまで攪拌し、レジスト溶液を得た。

重合性化合物：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート：

0.21部

10

20

30

40

50

- ・アルカリ可溶性バインダー（アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体＝モル比 70 / 30、重量平均分子量 26800）： 2.06 部
 - ・光重合開始剤（オキシム化合物 1）（1 - （O - アセチルオキシム） - 1 - [9 - エチル - 6 - （チオフェノイル） - 9H - カルバゾール - 3 - イル] プロパノン）： 0.06 部
 - ・メルカプト化合物（昭和電工製 カレンズMTBD1）： 0.02 部
 - ・溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）： 5.41 部
 - ・フッ素系界面活性剤（DIC社製 メガファックF - 554）： 0.0003 部
- 【0218】

赤色画素の作製

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 7.5 部、赤色顔料：P. R. 2.54 を 1.7 部、分散剤（日本ルーブリゾール社製ソルスパス 5500）8 部を混合し、攪拌機で 3 時間攪拌して固形分濃度が 25 % のミルベースを調製した。このミルベースを 600 部の 0.5 mm のジルコニアビーズを用いビーズミル装置にて周速 10 m / s、滞留時間 3 時間で分散処理を施して、P. R. 2.54 の分散インキを得た。

また、顔料を P. R. 1.77 に変更した以外は上記の P. R. 2.54 の分散インキと同様の組成にてミルベースを調製し、同様の分散条件にて滞留時間で 2 時間分散処理を施し P. R. 1.77 の分散インキを得た。

【0219】

以上のようにして得られた二種類の分散インキを、P. R. 2.54 : P. R. 1.77 の質量比が 48 : 52 となるよう混合した混合分散インキ 2.5 部を、前述のレジスト溶液 1.7.5 部と混合し、攪拌して、最終的な固形分濃度が 18 % になるように溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を加えて赤色レジスト組成物を得た。

得られた赤色レジスト組成物を、スピンコーターにて 10 cm x 10 cm のガラス基板（コーニング社製「コーニング 1737」）上に、乾燥膜厚が 2.0 μm になるように塗布、乾燥した。この基板全面に 100 mJ / cm² の紫外線を照射し、アルカリ現像液で現像後、230 で 30 分間オープンにてポストバークすることにより、測定用の赤色画素サンプルを作製した。

【0220】

緑色画素の作製

顔料を P. G. 5.8 に変更した以外は、前述の P. R. 2.54 の分散インキの調製方法と同様にして、ミルベースを調製し、同様の分散条件にて滞留時間 1 時間で分散処理を施し P. G. 5.8 の分散インキを得た。

更に、顔料を P. Y. 1.50 に変更した以外は P. R. 2.54 の分散インキと同様の組成にてミルベースを調製し、同様の分散条件にて滞留時間 2 時間で分散処理を施し、P. Y. 1.50 の分散インキを得た。

【0221】

以上のようにして得られた二種類の分散インキを、P. G. 5.8 : P. Y. 1.50 の質量比が、87 : 23 となるよう混合した混合インキ 2.5 部を、前述のレジスト溶液 1.2.8 部と混合し、攪拌して、最終的な固形分濃度が 18 重量% になるように溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を加えて緑色レジスト組成物を得た。

得られた緑色レジスト組成物を、スピンコーターにて 10 cm x 10 cm のガラス基板（コーニング社製「コーニング 1737」）上に、乾燥膜厚が 2.0 μm になるように塗布、乾燥した。この基板全面に 100 mJ / cm² の紫外線を照射し、アルカリ現像液で現像後、230 で 30 分間オープンにてポストバークすることにより、測定用の緑色画素サンプルを作製した。

【0222】

青色画素の作製

顔料を P. G. 1.5 : 6 に変更した以外は P. R. 2.54 の分散インキと同様の組成にてミルベースを調製し、同様の分散条件にて滞留時間 1 時間で分散処理を施し、P. G.

10

20

30

40

50

15 : 6 の分散インキを得た。

更に、顔料を P . V . 23 に変更した以外は P . R . 254 の分散インキと同様の組成にてミルベースを調製し、同様の分散条件にて滞留時間 2 時間で分散処理を施し、P . V . 23 の分散インキを得た。

【0223】

以上のようにして得られた二種類の分散インキを、P . B . 15 : 6 と P . V . 23 との質量比が、前者：後者の比で 44 : 55 となるように混合した混合インク 25 部を、前述のレジスト溶液 31 . 7 部と混合し、攪拌して、最終的な固形分濃度が 18 重量% になるように溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を加えて青色レジスト組成物を得た。

得られた青色レジスト組成物を、スピンコーターにて 10 cm × 10 cm のガラス基板（コーニング社製「コーニング 1737」）上に乾燥膜厚が 2.0 μm になるように塗布、乾燥した。この基板全面に 100 mJ / cm² の紫外線を照射し、アルカリ現像液で現像後、230 で 30 分間オープンにてポストバークすることにより、測定用の青色画素サンプルを作製した。

【0224】

（実施例 1）前述の例示化合物（C - 16）を含む光学基材の調製

特定色材として、例示化合物（C - 16）を、前述のレジスト溶液の固形分に対して 1 . 2 % となるように添加し、ダイコーターでポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人社製、厚さ 35 μm）上に塗布し、乾燥した後、100 mJ / cm² の紫外線を照射したのちに、熱風乾燥させて、本発明に係る光学部材 1 を作製した。

【0225】

（実施例 2）前述の例示化合物（C - 20）を含む光学基材の調製

前述の光学部材 1 の調製と同様にして、但し、例示化合物（C - 16）に代えて、例示化合物（C - 20）を使用して、本発明に係る光学部材 2 を作製した。

【0226】

（実施例 3）前述の例示化合物（C - 21）を含む光学基材の調製

前述の光学部材 1 の調製と同様にして、但し、例示化合物（C - 16）に代えて、例示化合物（C - 21）を使用して、本発明に係る光学部材 3 を作製した。

【0227】

（実施例 4）前述の例示化合物（A - 10）を含む光学基材の調製

前述の光学部材 1 の調製と同様にして、但し、例示化合物（C - 16）に代えて、例示化合物（A - 10）を使用して、本発明に係る光学部材 4 を作製した。

【0228】

（実施例 5）前述の例示化合物（II - 2）を含む光学基材の調製

前述の光学部材 1 の調製と同様にして、但し、例示化合物（C - 16）に代えて、例示化合物（II - 2）の J 会合体を使用して、本発明に係る光学部材 5 を作製した。

【0229】

（実施例 6）前述の例示化合物（III - 29）を含む光学基材の調製

前述の光学部材 1 の調製と同様にして、但し、例示化合物（C - 16）に代えて、例示化合物（III - 29）を使用して、本発明に係る光学部材 6 を作製した。

【0230】

（比較例 1）テトラアザポルフィリン化合物を含む光学基材の調製

前述の光学部材 1 の調製と同様にして、但し、例示化合物（C - 16）に代えて、テトラアザポルフィリン化合物である、TAP - 18（山田化学）を使用して、比較例に係る光学部材 C1 を作製した。

【0231】

（比較例 2）テトラアザポルフィリン化合物を含む光学基材の調製

前述の光学部材 1 の調製と同様にして、但し、例示化合物（C - 16）に代えて、テトラアザポルフィリン化合物である、TAP - 2（山田化学）を使用して、比較例に係る光

10

20

30

40

50

学部材 C 2 を作製した。

以上のようにして作製した光学基材 1 ～ 6、C 1 及び C 2 の分光吸収特性を分光光度計（島津製作所社製、UV - 3 1 0 0）にて測定した。各光学基材の分光透過率スペクトルを、光学基材 1 ～ 4 については図 1 に、光学基材 5、6、C 1 及び C 2 については図 2 に示した。図 1 中及び図 2 中の曲線に付した番号は、光学基材の番号に対応する。

【 0 2 3 2 】

（実施例 7 ～ 1 0、及び比較例 3 ～ 5）

LED - B + Y 蛍光型のバックライトをインバーター（ハリソン東芝ライティング社製「H I U - 7 4 2 A」）を介して高周波点灯し、バックライトの発光スペクトルをトプコン社製「BM - 5」を用いて測定した。測定結果（分光相対輝度スペクトル）を、図 3 中に曲線 LED - B L として示した。

次に、前述の赤色画素サンプル、緑色画素サンプル及び青色画素サンプルを上記と同様にして高周波点灯したバックライトにそれぞれ貼り付け、光輝度測定装置（トプコン社製「BM 5 A」）にてそれぞれの色度及び分光特性を測定した。測定結果は、下記のとおりであった。

- ・赤色画素：x = 0 . 6 4 0、y = 0 . 3 2 6
- ・緑色画素：x = 0 . 2 9 9、y = 0 . 6 1 3
- ・青色画素：x = 0 . 1 5 3、y = 0 . 0 4 7

【 0 2 3 3 】

前記バックライト上に、本発明に係る光学基材 1 ～ 6、比較例 C 1 及び C 2 から選ばれた一つの光学基材を貼り付け、更にその上に前述の赤色画素サンプル、緑色画素サンプル及び青色画素サンプルを、それぞれ貼り付け、光輝度測定装置（トプコン社製「BM 5 A」）にてそれぞれの色度と輝度を測定した。結果を図 3 及び図 4 に示す。なお、図 3 中及び図 4 中の曲線に示した符合において、* 印の後ろに記載された番号が、貼り付けられた光学基材の番号に対応する。

これらのデータは、実際の表示素子においては輝度は約 1 / 3 となる点を除いては、当該バックライトとカラーフィルタを組み合わせた液晶表示素子における、赤単色、緑単色、青単色発光の状態に相当し、これをもって液晶表示素子の色再現範囲（NTSC 比）を算出した。

結果を表 1 に示す、

【 0 2 3 4 】

【表 1】

光学基材	色材		色度						色再現率 (NTSC 比)	輝度
	種類	λ_{\max} (nm)	Rx	Ry	Gx	Gy	Bx	By	%	相対 指数
なし	—	—	0.64	0.326	0.299	0.613	0.153	0.047	74.3	100
1	C-16	600	0.645	0.29	0.256	0.626	0.152	0.045	82.5	67.1
2	C-20	598	0.648	0.29	0.254	0.627	0.152	0.045	83.3	66.2
3	C-21	595	0.651	0.292	0.25	0.627	0.152	0.044	84.2	64.8
4	A-10	593	0.652	0.293	0.248	0.627	0.152	0.044	84.6	64
5	II-2 の J 会合体	590	0.653	0.31	0.237	0.618	0.153	0.041	82.6	62.7
6	III-29	588	0.653	0.299	0.231	0.626	0.152	0.043	85.8	57
C1	TAP18	590	0.651	0.29	0.242	0.625	0.152	0.044	84.6	56.5
C2	TAP2	585	0.652	0.29	0.238	0.626	0.152	0.045	85.2	53.3

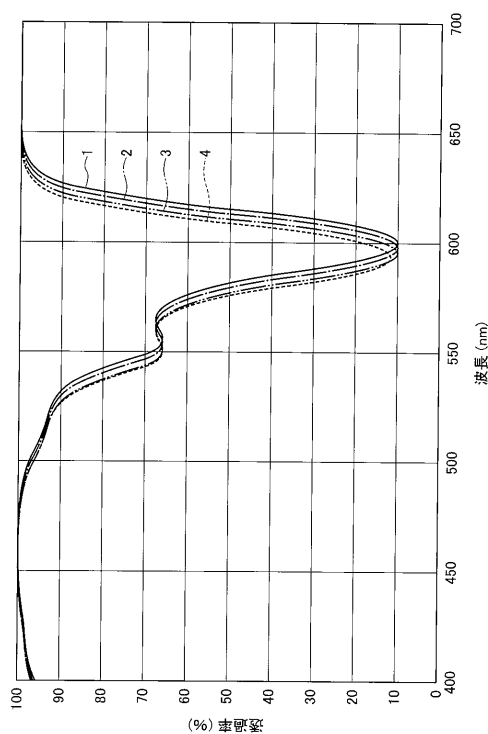
表 1 中の色材の「TAP18」及び「TAP2」は、山田化学工業株式会社製のテトラアザポルフィリン色素。

【 0 2 3 5 】

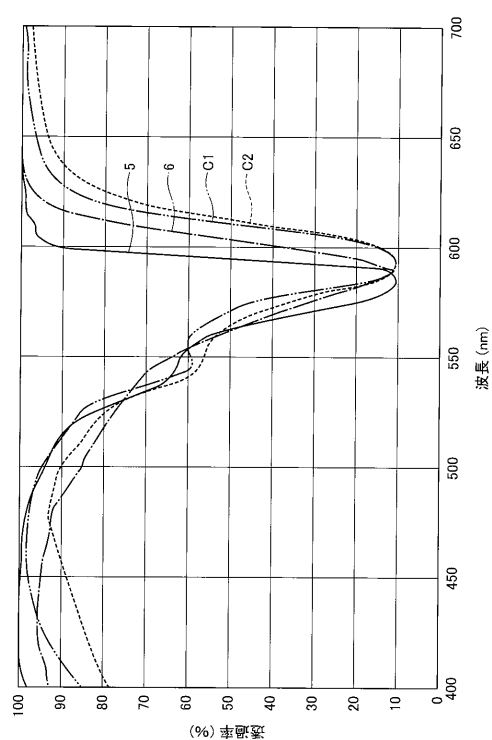
表 1 の結果に示すとおり、本発明に係る光学基材 1 ～ 6 のいずれかを貼り付けたバックライトは、色再現率向上が確認された。特に極大吸収波長が 580 nm 以上 610 nm の色材を含む光学基材 1 ～ 3 は、テトラアザポルフィリン色素 (TAP2、又は TAP18) を含む比較例としての光学基材 C1 及び C2 を貼り付けたバックライトに比べて、良好な輝度を保持しながら色再現率が高いことが分かる。これは、光学基材 C1 及び C2 に用いた色材のテトラアザポルフィリン色素の吸収スペクトルが 580 nm 以上 610 nm 以下の範囲の波長の近傍において、ブロードなため、本来透過させたい波長の光も吸収してしまうことで色純度が低下しているのに対し、光学基材 1 ～ 3 に使用した色材は、580 nm 以上 610 nm 以下の範囲の波長の吸収スペクトルがシャープ (半値幅が狭い) なため、本来透過させたい光の吸収が少ないことによるものである。

10

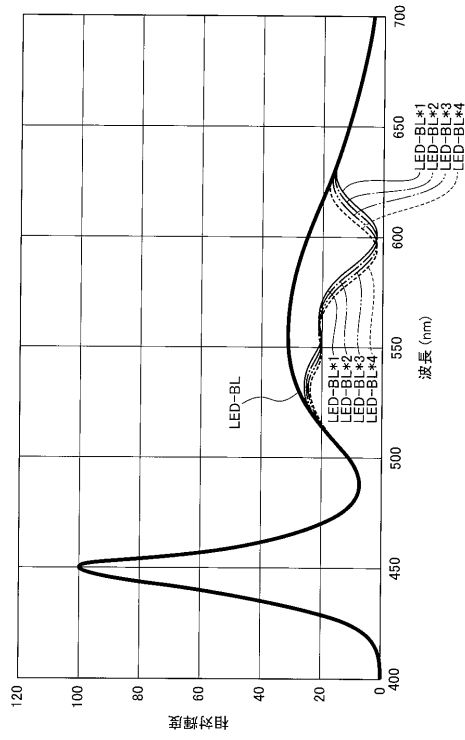
【図 1】



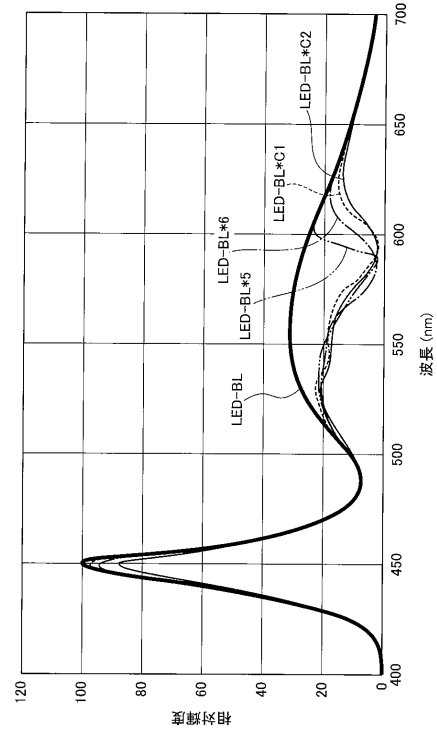
【図 2】



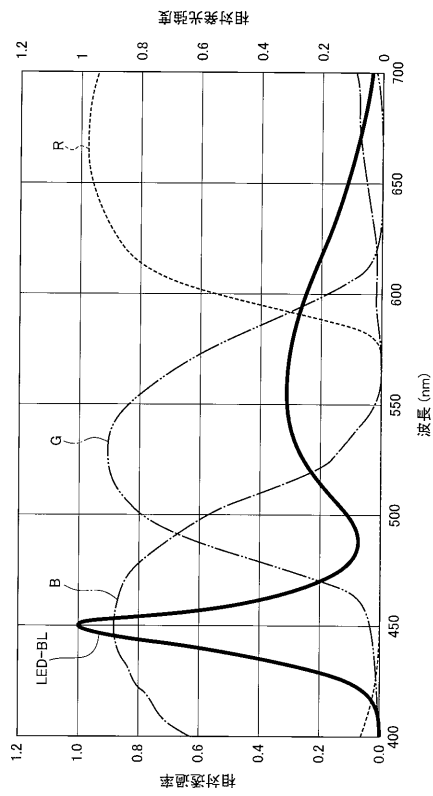
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 大輔

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

(72)発明者 石坂 壮二

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H148 BD28 BG01 BH03 BH05 CA04 CA14

2H191 FA02Z FA06Y FA82Z FA85Z FA95Z FA99Z FB02 FB22 LA19 LA21