

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 9 月 6 日(06.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/129018 A1

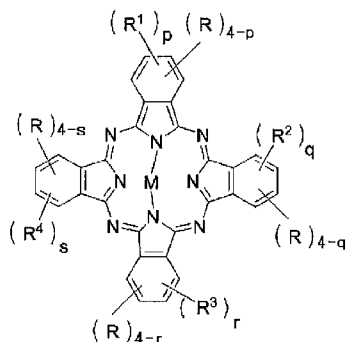
- (51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08K 5/3467 (2006.01) G03F 7/029 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
C09B 47/18 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
G02B 5/22 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052127
- (22) 国際出願日: 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-047327 2012 年 3 月 2 日(02.03.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 新居 一巳(NII Kazumi); 〒4188666 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 Shizuoka (JP). 佐々木 大輔(SASAKI Daisuke); 〒4188666 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 Shizuoka (JP). 藤田 明德(FUJITA Akinori); 〒4188666 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 Shizuoka (JP). ▲高▼▲崎▼ 勇太(TAKASAKI Yuta); 〒4188666 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 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

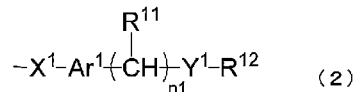
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE COLORING COMPOSITION AND COLOR FILTER

(54) 発明の名称: 着色硬化性組成物およびカラーフィルタ



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided is a curable coloring composition which exhibits excellent transmissivity, heat resistance and photoresistance. A curable coloring composition containing a phthalocyanine compound represented by general formula (1). In general formula (1), R¹-R⁴ each represent a substituent represented by general formula (2), or a halogen atom. In general formula (2), X¹ represents -O-, -S-, -NR¹³-, or SO₂, while Ar¹ represents an aromatic carbocyclic radical which may have a substituent, or an aromatic heterocyclic radical which may have a substituent.

(57) 要約: 透過率、耐熱性および耐光性に優れた着色硬化性組成物の提供。下記一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物を含有する着色硬化性組成物。一般式(1)中、R¹~R⁴は、それぞれ、下記一般式(2)で表される置換基、もしくは、ハロゲン原子を表す。一般式(2)中、X¹は-O-、-S-、-NR¹³-または-SO₂-を表し、Ar¹は置換基を有してもよい芳香族炭素環基または置換基を有してもよい芳香族ヘテロ環基を表す。

WO 2013/129018 A1

明 細 書

発明の名称：着色硬化性組成物およびカラーフィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、着色硬化性組成物および該着色硬化性組成物を用いたカラーフィルタに関する。さらに、該カラーフィルタを用いた液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス素子および固体撮像素子に関する。また、カラーフィルタの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、カラーフィルタは、有機顔料や無機顔料を分散させた顔料分散組成物と、多官能モノマー、重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂、および必要に応じその他の成分とを含有することにより着色硬化性組成物とし、これを用いてフォトリソグラフィ法、インクジェット法などによって着色パターンを形成することで製造されている。

[0003] 近年、カラーフィルタは、液晶表示素子（LCD）用途においてモニターのみならずテレビ（TV）用途に用いられており、大画面化、高画質化のみならず低消費電力化が求められている。これら要求をうけ、カラーフィルタには、色度、コントラスト、高透過率など、高度の色特性が要求されるに至っている。また、イメージセンサ（固体撮像素子）用途のカラーフィルタにおいても、同様に色ムラの低減、色分解能、透過率の向上など色特性の更なる向上が求められるようになっている。

[0004] ところが、従来の顔料分散系では、顔料の粗大粒子による散乱の発生、分散安定性不良による粘度上昇等の問題が起きやすく、コントラスト、輝度をさらに向上させることは困難であることが多い。

[0005] そこで、従来から着色剤としては、顔料だけでなく、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）。着色剤として染料を使用すると、染料自体の色純度やその色相の鮮やかさにより、画像表示させたときの表示画像の色相や輝度を高めることができ、かつ粗大粒子がなくなるためコ

ントラストを向上させられる点で有用とされている。

- [0006] 染料の例としては、フタロシアニン染料、ジピロメテン染料、ピリミジンアゾ染料、ピラゾールアゾ染料、キサンテン染料、など、多種多様な色素母体を持つ化合物が知られている（例えば、特許文献2～7参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平6－75375号公報
特許文献2：特開2008－292970号公報
特許文献3：特開2007－039478号公報
特許文献4：特開平9－157536号公報
特許文献5：特開平6－51115号公報
特許文献6：特開平11－152415号公報
特許文献7：国際公開WO2011/105603号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] ここで、カラーフィルタ等に用いる着色硬化性組成物は、色純度が高く、カラーフィルタとして不必要な部分に吸収を有さない（透過率の高い）ことが求められる。また、耐熱性および耐光性が高いことも求められる。本発明はかかる課題を両立させることを目的としたものであって、カラーフィルタとして不必要な部分に吸収を有さず、かつ、耐熱性および耐光性が高いカラーフィルタを作製できる着色硬化性組成物を提供することを目的とする。特に、グリーンフィルタ用の着色物として有益なもの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

- [0009] かかる状況のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、特定の置換基を有するハロゲン置換フタロシアニン化合物を用いることにより、透過率が高く耐光性に優れた着色硬化性組成物が得られることを見出した。すなわち、

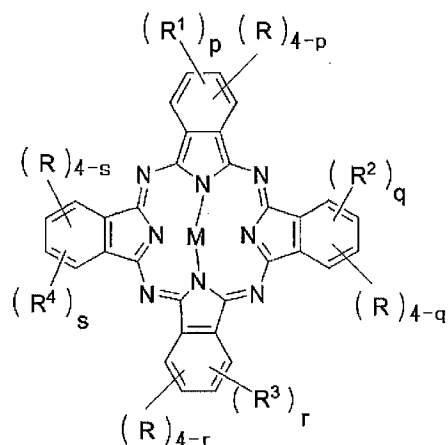
フタロシアニン環の側鎖の特定の位置にアルキレン基を導入することにより、溶解性が向上し、化合物同士の凝集を抑止できるようになり、耐熱性および耐光性を維持しつつ透過率を向上させることに成功した。さらに、パターン形成性も向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。特に、カルボン酸系バインダーに配合したときに、顕著に優れた効果を発揮することを見出した。

[0010] 具体的には、以下の手段により、上記課題は解決された。

<1>下記一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物を含有する着色硬化性組成物。

一般式(1)

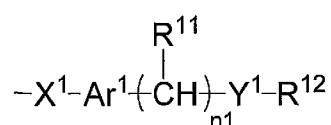
[化1]



(一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式(2)で表される置換基、もしくは、ハロゲン原子であり、 p, q, r, s は、それぞれ、0~4を表し、一般式(1)中の一般式(2)で表される置換基の数は1~12である。 R は、それぞれ、水素原子または1価の置換基を表す。 M はCu、Zn、 $V(=O)$ 、Mg、Ni、 $Ti(=O)$ 、Mg、SnまたはSiを表す。)

一般式(2)

[化2]



(一般式(2)中、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ または $-SO_2-$ を表し、 Ar^1 は置換基を有してもよい芳香族炭素環基または置換基を有していてもよい芳香族ヘテロ環基を表す。 R^{11} は水素原子または炭素数1~8のアルキル基を表し、 n_1 は1~3の整数を表す。 n_1 が2または3の場合、複数の R^{11} は同じでも異なっても良い。 Y^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-C(=O)-$ を表し、 R^{12} は一価の置換基を表す。 R^{13} は、それぞれ、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表す。)

<2> $R^1 \sim R^4$ で表されるハロゲン原子が、 Br または Cl を表し、 M は Cu または Zn を表す、<1>に記載の着色硬化性組成物。

<3>一般式(2)の X^1 が $-O-$ 、 Ar^1 が置換基を有しても良いフェニレン基、 Y^1 が $-O-$ 、 R^{12} が置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアシル基、または、置換基を有しても良いスルホニル基である<1>または<2>に記載の着色硬化性組成物。

<4>一般式(2)の X^1 が $-O-$ 、 Ar^1 が置換基を有しても良いフェニレン基、 Y^1 が $-C(=O)-$ 、 R^{12} が置換基を有しても良いアルコキシ基、もしくは置換基を有しても良いアルキルアミノ基である<1>または<2>に記載の着色硬化性組成物。

<5>一般式(1)の p 、 q 、 r および s の和が12~16である、<1>~<4>のいずれかに記載の着色硬化性組成物。

<6>さらに、カルボン酸系バインダーを含有する、<1>~<5>のいずれかに記載の着色硬化性組成物。

<7>さらに、重合性化合物と光重合開始剤とを含有する、<1>~<6>のいずれかに記載の着色硬化性組成物。

<8>光重合開始剤がオキシム化合物またはビミダゾール系化合物である<7>に記載の着色硬化性組成物。

<9>さらに黄色着色剤を含む、<1>~<8>のいずれかに記載の着色硬化性組成物。

<10>黄色着色剤がアゾ系染料もしくはモノメチン系染料である<9>に

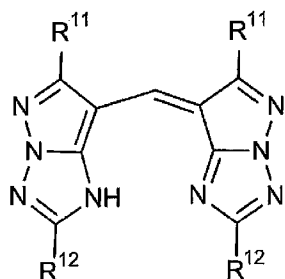
記載の着色硬化性組成物。

< 1 1 > 黄色着色剤が下記一般式 (5) で表されるモノメチン染料である、

< 9 > に記載の着色硬化性組成物。

一般式 (5)

[化3]

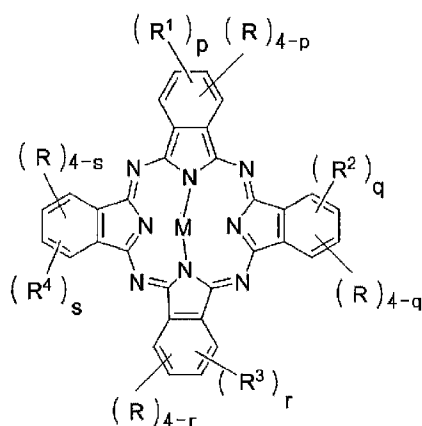


(一般式 (5) 中、 R^{11} は、それぞれ、アルキル基またはビニル基を表し、 R^{12} は、それぞれ、置換基を有する芳香族環基を表す。)

< 1 2 > 一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (1') で表されるフタロシアニン化合物である、< 1 > ~ < 1 1 > のいずれかに記載の着色硬化性組成物。

一般式 (1')

[化4]

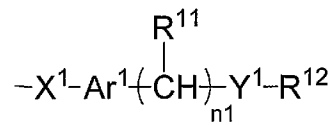


(一般式 (1') 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式 (2') で表される置換基、臭素原子、または塩素原子であり、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、0 ~ 4 を表し、 p 、 q 、 r および s の和が 1 2 ~ 1 6 である。一般式 (1') 中の一般式 (2') で表される置換基の数は 4 ~ 1 2 である。 R は、水素

原子を表す。MはCuまたはZnを表す。)

一般式 (2')

[化5]



(一般式 (2') 中、X¹は-O-を表し、Ar¹はフェニレン基を表す。R¹¹は水素原子またはメチル基を表し、n₁は1~3の整数を表す。n₁が2または3の場合、複数のR¹¹は同じでも異なっても良い。Y¹が-O-を表す場合は、R¹²はアルキル基またはアシル基であり、Y¹が-C(=O)-を表す場合は、R¹²はアルコキシ基またはアルキルアミノ基である。)

<13><1>~<12>のいずれかに記載の着色硬化性組成物を用いた着色層を有するカラーフィルタ。

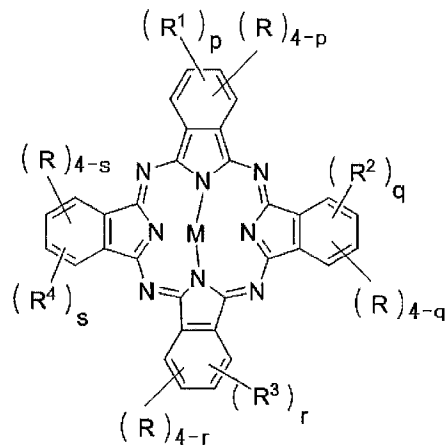
<14><1>~<13>のいずれかに記載の着色硬化性組成物を基板上に適用し、着色層を形成する工程と、形成された前記着色層をパターン状に露光し、現像して着色領域を形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

<15><13>に記載のカラーフィルタ、または<14>に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを有する液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス素子または固体撮像素子。

<16>下記一般式 (1') で表されるフタロシアニン化合物。

一般式 (1')

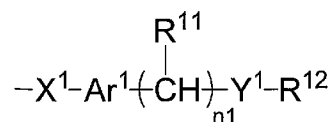
[化6]



(一般式 (1') 中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式 (2') で表される置換基、臭素原子、または塩素原子であり、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、 $0 \sim 4$ を表し、 p 、 q 、 r および s の和が $12 \sim 16$ である。一般式 (1') 中の一般式 (2') で表される置換基の数は $4 \sim 12$ である。 R は、水素原子を表す。 M は Cu または Zn を表す。)

一般式 (2')

[化7]



(一般式 (2') 中、 X^1 は $-O-$ を表し、 Ar^1 はフェニレン基を表す。 R^{11} は水素原子またはメチル基を表し、 $n1$ は $1 \sim 3$ の整数を表す。 $n1$ が2または3の場合、複数の R^{11} は同じでも異なっても良い。 Y^1 が $-O-$ を表す場合は、 R^{12} はアルキル基またはアシル基であり、 Y^1 が $-C(=O)-$ を表す場合は、 R^{12} はアルコキシ基またはアルキルアミノ基である。)

発明の効果

[0011] 本発明によれば、色純度が高く、カラーフィルタとして不必要な部分に吸収を有さず（透過率の高い）、耐光性に優れた着色硬化性組成物を提供可能になった。従って、カラーフィルタ、特に、グリーン用カラーフィルタとして好ましく用いることができる。さらに、本発明によれば、表示画像の彩色

が鮮やかで高いコントラストを示す液晶表示装置および固体撮像素子を提供することができる

発明を実施するための形態

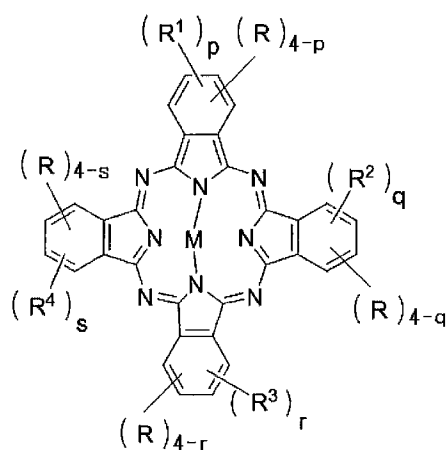
[0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。本明細書において、アルキル基等の「基」は、特に述べない限り、置換基を有していてもよいし、有していなくてもよい。さらに、炭素数が限定されている基の場合、該炭素数は、置換基が有する炭素数を含めた数を意味している。

[0013] <着色硬化性組成物>

本発明の着色硬化性組成物は、一般式（１）で表されるフタロシアニン化合物を含有することを特徴とする。通常、一般式（１）で表されるフタロシアニン化合物を２種類以上含む。

一般式（１）

[化8]

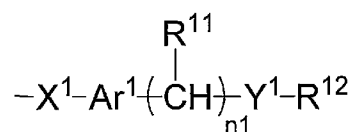


（一般式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式（２）で表される置換基、もしくは、ハロゲン原子であり、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、 $0 \sim 4$ を表し、一般式（１）中の一般式（２）で表される置換基の数は $1 \sim 12$ である。 R は、それぞれ、水素原子または１価の置換基を表す。 M は Cu 、 Zn 、 $V(=O)$ 、 Mg 、 Ni 、 $Ti(=O)$ 、 Mg 、 Sn または Si を表す

。)

一般式 (2)

[化9]



(一般式 (2) 中、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ または $-SO_2-$ を表し、 Ar^1 は置換基を有してもよい芳香族炭素環基または置換基を有していてもよい芳香族ヘテロ環基を表す。 R^{11} は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表し、 $n1$ は1～3の整数を表す。 $n1$ が2または3の場合、複数の R^{11} は同じでも異なっても良い。 Y^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-C(=O)-$ を表し、 R^{12} は一価の置換基を表す。)

[0014] フタロシアニン化合物をカラーフィルタの着色物として使用する検討は多数されている(特許第3476208号、国際公開WO2011/105603号パンフレット)が、特にグリーンフィルタ用の着色組成物として満足する色純度と透過率、耐熱性、耐光性、硬化感度、レジスト保存安定性を満足する着色硬化性組成物は得られていない。本発明の着色硬化性組成物はこれらの点をすべて満たすことができるという観点から、本発明の意義は大きい。

さらに、本発明で用いるフタロシアニン化合物は溶解性に優れ、カルボン酸含有バインダーとの相溶性が高く、耐熱性に優れることから、高い透過率を実現できる。

また、本発明で用いるフタロシアニン化合物は、主吸収の極大値に対する500nm付近の吸収強度の極小値の比が(500nm付近の吸収強度の極小値/主吸収の極大値)が0～0.1の範囲にあることが好ましく、0～0.02の範囲にあることがさらに好ましい。

本発明で用いる一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物が2種類以上の混合物の場合、 p 、 q 、 r 、 s および一般式(1)中の一般式(2)で表される置換基の数は混合物中の置換基の平均値を意味する。

以下、一般式（１）で表されるフタロシアニン化合物の詳細について説明する。

[0015] 一般式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、一般式（２）で表される置換基、もしくは、ハロゲン原子である。

ハロゲン原子は、好ましくは、臭素原子ないし塩素原子であり、ハロゲン原子は、好ましくは、臭素原子ないし塩素原子であり、特に好ましくは塩素原子である。

上記一般式（１）において、ハロゲン原子の置換位置は、フタロシアニン骨格の α 位であると、吸収波長が長波化し、グリーンフィルタ用として好適に用いる事ができる。 α 位の置換数はフタロシアニンに８個ある α 位の合計数として、４個～８個が好ましい。

[0016] p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、０～４を表し、好ましくは p 、 q 、 r 、 s のいずれか３つは３～４を表し、特に好ましくは p 、 q 、 r 、 s のいずれか３つは４を表す。

一般式（１）中の一般式（２）で表される置換基の数は１～１２であり、好ましくは２～１０であり、さらに好ましくは４～８である。

R は、それぞれ、水素原子または１価の置換基を表す。置換基としては、後述する置換基 T が挙げられ、アルキル基またはアルコキシ基が好ましく、炭素数１～３のアルキル基または炭素数１～３のアルコキシ基がより好ましい。 R は水素原子、メチル基およびメトキシ基が特に好ましく、水素原子がよりさらに好ましい。

M は Cu 、 Zn 、 $V(=O)$ 、 Mg 、 Ni 、 $Ti(=O)$ 、 Mg 、 Sn または Si を表し、好ましくは、 Cu 、 Zn または $V(=O)$ を表し、特に好ましくは Cu または Zn を表す。

[0017] 一般式（２）中、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ または $-SO_2-$ を表し、 $-O-$ または $-SO_2-$ が好ましく、 $-O-$ がより好ましい。 R^{13} は水素原子または炭素数１～４のアルキル基を表し、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子がさらに好ましい。

A^{r1}は置換基を有してもよい芳香族炭素環基または置換基を有していてもよい芳香族ヘテロ環基を表し、芳香族炭素環基が好ましい。

芳香族炭素環としては、好ましくは炭素数6～24のアリール基で、例えば、フェニレン基、ナフチレン基を表し、さらに置換基を有してもよい。芳香族ヘテロ環としては、好ましくは炭素数1～18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-イル基などを表し、さらに置換基を有しても良い。置換基としては、後述する置換基Tが例示される。A^{r1}は、置換基を有していてもよいフェニレン基および置換基を有していてもよいナフチレン基がさらに好ましく、置換基を有していてもよいフェニレン基が特に好ましい。A^{r1}は置換基を有していない方が好ましい。

R¹¹は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を表し、水素原子またはメチル基が好ましく、水素原子がさらに好ましい。

n¹は1～3の整数を表し、1または2がより好ましい。n¹が2または3の場合、複数のR¹¹は同じでも異なっても良い。

Y¹は-O-、-S-、-N-R¹³-、-SO₂-、または、-C(=O)-を表し、-O-、-SO₂-、または、-C(=O)-が好ましく、-O-または-C(=O)-がより好ましい。

R¹²は一価の置換基を表し、置換基としては、後述の置換基Tが例示され、これらの置換基は、さらに、置換基によって置換されていてもよい。R¹²は好ましくは、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアシル基、置換基を有しても良いスルホニル基、置換基を有しても良いアルコキシ基、または置換基を有しても良いアルキルアミノ基であり、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキルアミノ基である。

一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物1分子あたりのR¹²の部分の

質量は、200～2500であることが好ましく、250～1500であることがより好ましい。

[0018] 以下に、置換基Tの例を示す。

アルキル基（好ましくは炭素数1～24の、直鎖、分岐鎖、また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、イソプロピル基、ブチル基、tert-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、1-ノルボルニル基、1-アダマンチル基）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～18のアルケニル基で、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基）、アリール基（好ましくは炭素数6～24のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～18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）、シリル基（好ましくは炭素数3～18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、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ヘキシルジメチルシリル基）、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1～24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、tert-ブトキシ基、ドデシルオキシ基、また、シクロアルキルオキシ基であれば、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）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～24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）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数1～18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）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数1～18のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert-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)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~24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)、アルコキシカルボニルオキシ基(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、例えば、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、また、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基であれば、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~24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)、カルバモイルオキシ基(この好ましくは炭素数1~24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)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~24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)、アルキルスルホニルオキシ基(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、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)、アリールスルホニルオキシ基(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、例えば、フェニルスルホニルオキシ基)、アシル基(好ましくは炭素数1~24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)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~24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-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)、アリールオキシカルボニル基(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、例えば、フェノキシカルボニル基)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~24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)、アミノ基(好ましくは炭素数24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)、アニリノ基(好ましくは6~24のアニリノ基で、例えば、アニリノ基、N-メチルアニリノ基)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは1~18のヘテロ環アミノ基で、例えば、4-ピリジルアミノ基)、カルボンアミド基(好ましくは2~24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、シクロヘキサナアミド基)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~24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)、イミド基(好ましくは炭素数24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)、アルコキシカルボニルアミノ基(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、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、tert-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)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~24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)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1~24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)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1~24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)、アゾ基(好ましくは炭素数1~24のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ基、3-ピラゾリルアゾ基)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1

～24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）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～24のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ基）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～18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）、アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数1～24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）、アリールスルフィニル基（好ましくは炭素数6～24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）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～24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）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～24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）、スルファモイル基（好ましくは炭素数24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）、スルホ基、ホスホニル基（好ましくは炭素数1～24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）、ホスフィノイルアミノ基（好ましくは炭素数1～24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）を表す。

[0019] 上述した1価の基がさらに置換可能な基である場合には、上述した各基のいずれかによってさらに置換されていてもよい。なお、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もよい。

[0020] また、特にアルカリ性現像液に対する現像性を向上させる目的で、アルカ

り性水溶液可溶化部、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、スルホンイミド基、フェノール性水酸基、アセトアセタミド基、アセト酢酸エステル基等の置換基および、それらの基が置換されるアルキル基、アルキルオキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等の置換基が好ましく用いられる。

[0021] 本発明では特に、以下の態様が好ましい。

(第1の態様)

$R^1 \sim R^4$ で表されるハロゲン原子が、BrまたはClを表し、MはCuまたはZnを表す態様。

(第2の態様)

一般式(2)の X^1 が $-O-$ 、 Ar^1 が置換基を有しても良いフェニレン基、 Y^1 が $-O-$ 、 R^{12} が置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアシル基、または、置換基を有しても良いスルホニル基である態様。

(第3の態様)

一般式(2)の X^1 が $-O-$ 、 Ar^1 が置換基を有しても良いフェニレン基、 Y^1 が $-C(=O)-$ 、 R^{12} が置換基を有しても良いアルコキシ基、もしくは置換基を有しても良いアルキルアミノ基である態様。

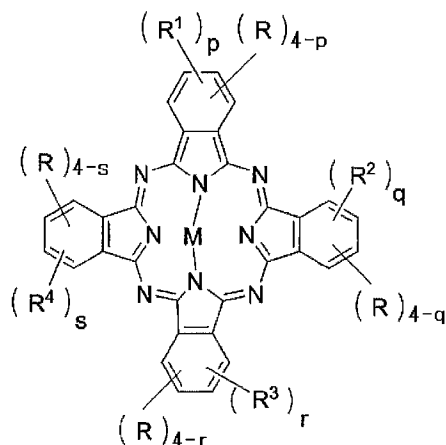
(第4の態様)

前記第1の態様と、第2または第3の態様の組み合わせた態様。

[0022] 本発明における一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物は、下記一般式(1')で表されるフタロシアニン化合物であることが好ましい。

一般式(1')

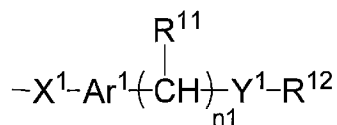
[化10]



(一般式(1′)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式(2′)で表される置換基、臭素原子、または塩素原子であり、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、0～4を表し、 p 、 q 、 r および s の和が12～16である。一般式(1′)中の一般式(2′)で表される置換基の数は4～12である。 R は、水素原子を表す。 M はCuまたはZnを表す。)

一般式(2′)

[化11]

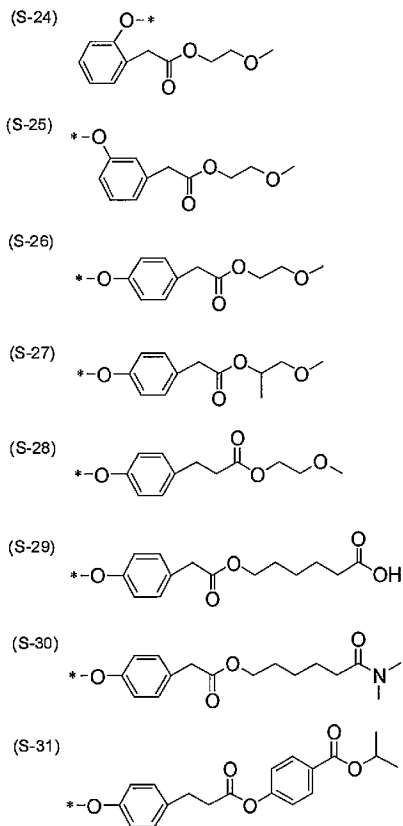
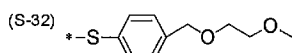
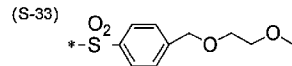
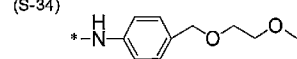
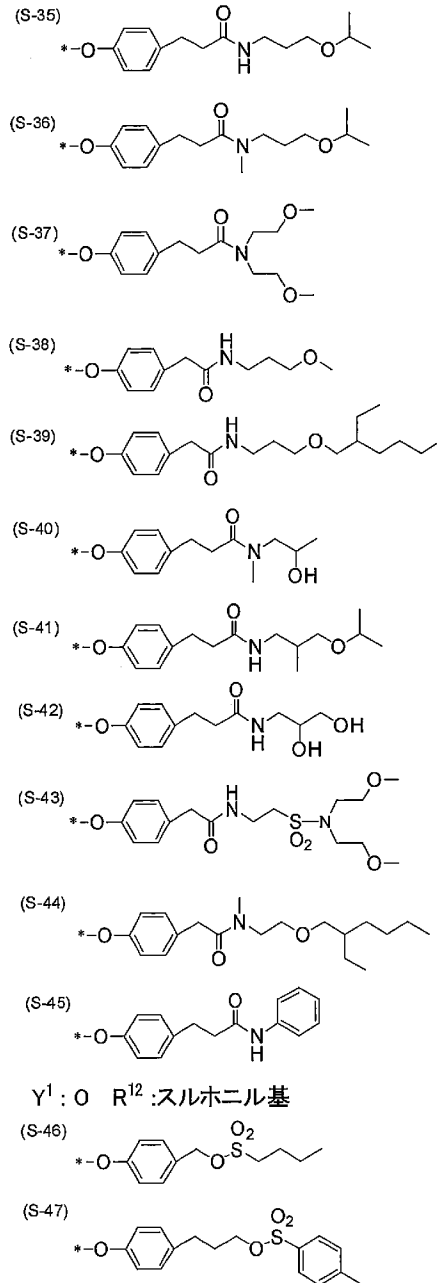


(一般式(2′)中、 X^1 は—O—を表し、 Ar^1 はフェニレン基を表す。 R^{11} は水素原子またはメチル基を表し、 $n1$ は1～3の整数を表す。 $n1$ が2または3の場合、複数の R^{11} は同じでも異なっても良い。 Y^1 が—O—を表す場合は、 R^{12} はアルキル基またはアシル基であり、 Y^1 が—C(=O)—を表す場合は、 R^{12} はアルコキシ基またはアルキルアミノ基である。)

上記一般式(1′)の各基等の好ましい範囲は、上記一般式(1)と同じである。

[0023] 以下に本発明で用いられる一般式(2)で表される置換基の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[化13]

 $X^1 : O$ $Y^1 : CO \quad R^{12} : \text{アルコキシ}$  $X^1 : S$  $X^1 : SO_2$  $X^1 : NR$  $Y^1 : CO \quad R^{12} : \text{アルキルアミノ}$ 

[0025] 一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物の分子量は、好ましくは900~4000であり、より好ましくは1000~2500である。

[0026] 次に、本発明のフタロシアニンの合成法について説明する。

フタロシアニン化合物は、「機能性色素としてのフタロシアニン 株式会社 アイピーシー社 発行」、「フタロシアニンー化学と機能ー株式会社

アイピーシー社 発行」等に記載の方法に従って合成することができる。

[0027] 特に、本発明の化合物はハロゲン化フタロシアニンであるため、下記の様にハロゲン化物中間体を環化しフタロシアニンを合成するか、フタロシアニン化合物をハロゲン化して合成することができる。

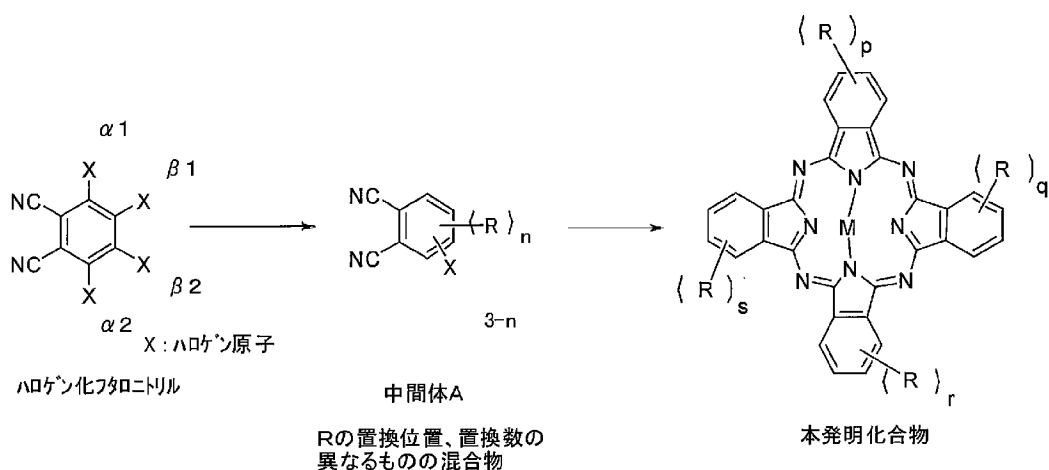
[0028] また、本発明のフタロシアニンは、一般に下記の様な理由で複雑な混合物を与える。

[0029] 1) 本発明フタロシアニンの合成中間体 A が混合物である場合

一般にフタロシアニンは中間体としてフタロニトリルやフタル酸無水物、フタルイミドを用い、それらを環化して合成する。

一例としてハロゲン化フタロニトリルを出発原料とした場合を示すが、置換基はハロゲン化フタロニトリルの α 位、 β 位のどちらに導入されても良く、1つ導入された場合は、 α 1 もしくは β 1 に、2つ導入された場合は、 α 1 - β 1、 α 1 - β 2、 α 1 - α 2、 β 1 - β 2 の様に混合物を与える。本発明では β 位に導入されたものの比率が高いことが好ましい。具体的には、8つの β 位のうち、4つ以上が一般式 (2) で表される置換基を有することが好ましい。

[0030] [化14]

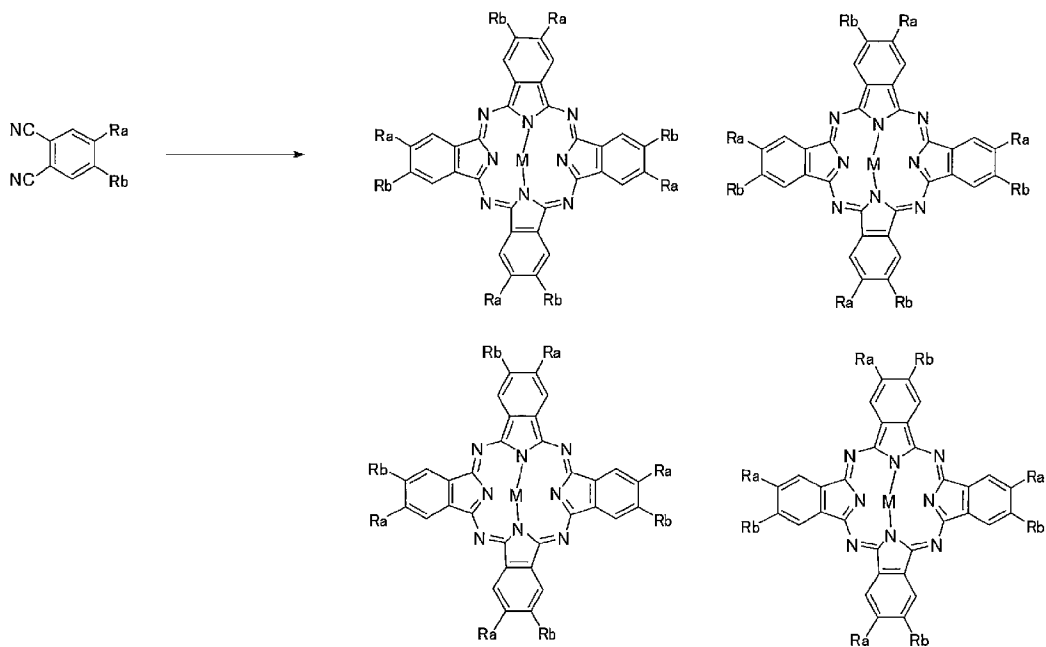


[0031] 2) 中間体の非対称性による異性体混合物の生成

以下に、例として β 位の置換基が異なった非対称な中間体を用い環化反応をおこなった場合のフタロシアニン混合物の生成例を示す。下記の様に少な

くとも4つ以上の異性体混合物を与える。但し、置換基Rをもつフタロニトリルやフタル酸無水物、フタルイミドをハロゲン化し中間体を合成する場合は、この限りではない。

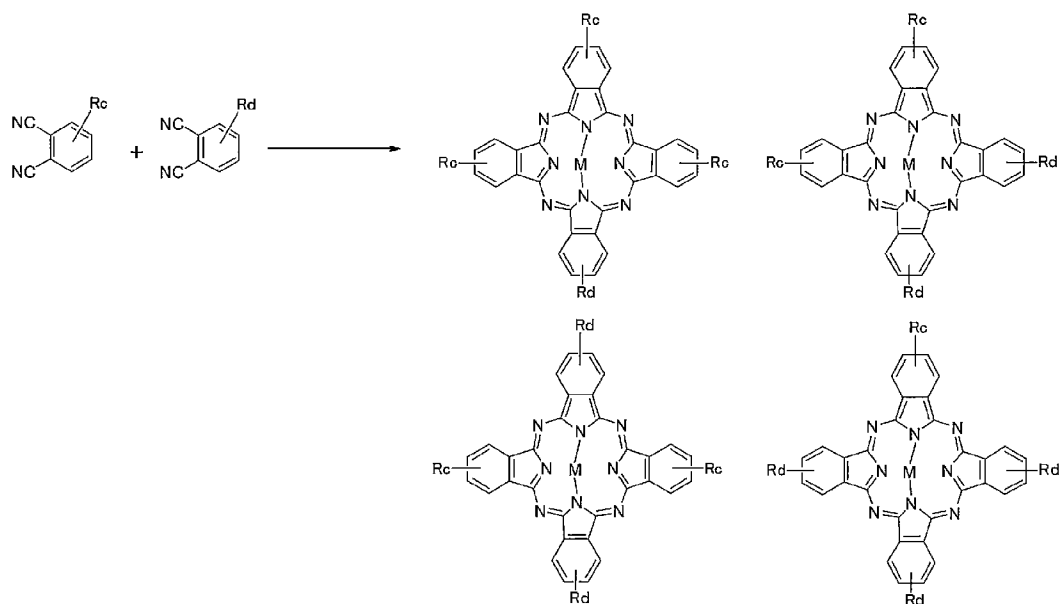
[0032] [化15]



[0033] 3) 2種以上の中間体を混合し、環化反応を行った場合

以下に、例として置換基が異なる2種の中間体を用いた場合を示すが、それぞれの中間体の置換数、置換位置が異なる混合物を与える。また、中間体の混合比を変えた場合や、中間体の反応性が異なる場合も、混合生成物の置換位置や置換数は異なる。

[化16]



[0034] 以上の様に、フタロシアニン化合物は置換位置や置換数が異なる混合物となるため、構造式として一義的に記述することが難しい。また、次の表で示す置換数は混合物中の置換基の数の平均値が近似された値であり、少数も取り得る。

以下に本発明で用いられるフタロシアニン化合物の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0035]

[表1]

化合物番号	M	置換基 1	置換基 2	置換基 3	X / 置換数	置換基 1 + 置換基 2 の数
A-1	Zn	S-2	—	—	Cl / 12	4
A-2	Zn	S-4	—	—	Cl / 12	4
A-3	Zn	S-5	—	—	Cl / 12	4
A-4	Zn	S-6	—	—	Cl / 8	8
A-5	Zn	S-7	—	—	Cl / 12	4
A-6	Zn	S-9	—	—	Cl / 12	4
A-7	Zn	S-10	—	—	Cl / 12	4
A-8	Zn	S-12	—	—	Cl / 4	12
A-9	Zn	S-13	S-2	—	Cl / 12	4
A-10	Zn	S-14	—	—	Cl / 12	4
A-11	Zn	S-15	—	—	Cl / 8	8
A-12	Zn	S-16	—	—	Cl / 4	12
A-13	Zn	S-19	S-2	—	Cl / 12	4
A-14	Zn	S-20	—	—	Cl / 12	4
A-15	Zn	S-22	S-7	—	Cl / 12	4
A-16	Zn	S-25	—	—	Cl / 12	4
A-17	Zn	S-26	—	—	Cl / 12	4
A-18	Zn	S-28	—	—	Cl / 12	4
A-19	Zn	S-29	—	—	Cl / 8	8
A-20	Zn	S-30	—	—	Br / 12	4
A-21	Zn	S-33	—	—	Cl / 12	4
A-22	Zn	S-36	—	—	Cl / 12	4
A-23	Zn	S-37	—	—	Br / 12	4
A-24	Cu	S-39	—	CH ₃	Cl / 11. 52	3.84
A-25	Zn	S-41	OCH ₃	H	Cl / 11. 52	3.84
A-26	Zn	S-43	—	—	Cl / 12	4
A-27	Zn	S-44	—	—	Cl / 12	4
A-28	Zn	S-2	—	H	Cl / 11. 52	3.84
A-29	Cu	S-7	—	H	Cl / 11. 52	3.84
A-30	Zn	S-26	CH ₃	H	Cl / 11. 52	3.84
A-31	Zn	S-47	—	—	Cl / 12	4

[0036] 一般式(1)で表されるフタロシアニン化合物の着色硬化性組成物中における含有量としては、分子量、およびその吸光係数によって異なるが、着色硬化性組成物の全固形分に対して、1～70質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。染料の含有量は、10質量%以上であると、良好な色濃度（例えば液晶表示するのに適した色濃度）が得られ、50質量%以下であると、画素のパターニングが良好になる点で有利である。

[0037] [着色化合物]

また、さらに本発明の着色硬化性組成物には、その他の構造の染料化合物や顔料化合物およびその分散物を含んでもよい。染料化合物としては、着色画像の色相に影響を与えないものであればどのような構造であってもよく、

例えば、アゾ系（例えば、ソルベントイエロー 162）、アントラキノン系（例えば、特開 2001-10881 号公報に記載のアントラキノン化合物）、フタロシアニン系（例えば、米国特許 2008/0076044 A1 に記載のフタロシアニン化合物）、キサンテン系（例えば、シー・アイ・アシッド・レッド 289 (C.I. Acid Red 289)）、トリアリールメタン系（例えば、シー・アイ・アシッドブルー 7 (C.I. Acid Blue 7)、シー・アイ・アシッドブルー 83 (C.I. Acid Blue 83)、シー・アイ・アシッドブルー 90 (C.I. Acid Blue 90)、シー・アイ・ソルベント・ブルー 38 (C.I. Solvent Blue 38)、シー・アイ・アシッド・バイオレット 17 (C.I. Acid Violet 17)、シー・アイ・アシッド・バイオレット 49 (C.I. Acid Violet 49)、シー・アイ・アシッド・グリーン 3 (C.I. Acid Green 3)、メチン染料、モノメチン染料 (C.I. solvent/yellow 93)

などが挙げられる。

[0038] 顔料化合物としては、ペリレン、ペリノン、キナクリドン、キナクリドンキノン、アントラキノン、アントアントロン、ベンズイミダゾロン、ジスアゾ縮合、ジスアゾ、アゾ、インドアントロン、フタロシアニン、トリアリールカルボニウム、ジオキサジン、アミノアントラキノン、ジケトピロロピロール、インジゴ、チオインジゴ、イソインドリン、イソインドリノン、ピラントロンもしくはイソピオラントロン等が挙げられる。さらに詳しくは、例えば、ピグメント・レッド 190、ピグメント・レッド 224、ピグメント・バイオレット 29 等のペリレン化合物顔料、ピグメント・オレンジ 43、もしくはピグメント・レッド 194 等のペリノン化合物顔料、ピグメント・バイオレット 19、ピグメント・バイオレット 42、ピグメント・レッド 122、ピグメント・レッド 192、ピグメント・レッド 202、ピグメント・レッド 207、もしくはピグメント・レッド 209 のキナクリドン化合物顔料、ピグメント・レッド 206、ピグメント・オレンジ 48、もしくはピグメント・オレンジ 49 等のキナクリドンキノン化合物顔料、ピグメント・イエロー 147 等のアントラキノン化合物顔料、ピグメント・レッド 168 等

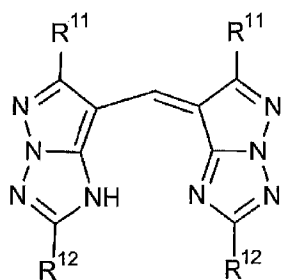
のアントアントロン化合物顔料、ピグメント・ブラウン 25、ピグメント・バイオレット 32、ピグメント・オレンジ 36、ピグメント・イエロー 120、ピグメント・イエロー 180、ピグメント・イエロー 181、ピグメント・オレンジ 62、もしくはピグメント・レッド 185等のベンズイミダゾロン化合物顔料、ピグメント・イエロー 93、ピグメント・イエロー 94、ピグメント・イエロー 95、ピグメント・イエロー 128、ピグメント・イエロー 166、ピグメント・オレンジ 34、ピグメント・オレンジ 13、ピグメント・オレンジ 31、ピグメント・レッド 144、ピグメント・レッド 166、ピグメント・レッド 220、ピグメント・レッド 221、ピグメント・レッド 242、ピグメント・レッド 248、ピグメント・レッド 262、もしくはピグメント・ブラウン 23等のジスアゾ縮合化合物顔料、ピグメント・イエロー 13、ピグメント・イエロー 83、もしくはピグメント・イエロー 188等のジスアゾ化合物顔料、ピグメント・レッド 187、ピグメント・レッド 170、ピグメント・イエロー 74、ピグメント・イエロー 150、ピグメント・レッド 48、ピグメント・レッド 53、ピグメント・オレンジ 64、もしくはピグメント・レッド 247等のアゾ化合物顔料、ピグメント・ブルー 60等のインダントロン化合物顔料、ピグメント・グリーン 7、ピグメント・グリーン 36、ピグメント・グリーン 37、ピグメント・グリーン 58、ピグメント・ブルー 16、ピグメント・ブルー 75、もしくはピグメント・ブルー 15等のフタロシアニン化合物顔料、ピグメント・ブルー 56、もしくはピグメント・ブルー 61等のトリアリールカルボニウム化合物顔料、ピグメント・バイオレット 23、もしくはピグメント・バイオレット 37等のジオキサジン化合物顔料、ピグメント・レッド 177等のアミノアントラキノン化合物顔料、ピグメント・レッド 254、ピグメント・レッド 255、ピグメント・レッド 264、ピグメント・レッド 272、ピグメント・オレンジ 71、もしくはピグメント・オレンジ 73等のジケトピロロピロール化合物顔料、ピグメント・レッド 88等のチオインジゴ化合物顔料、ピグメント・イエロー 139、ピグメント・オレンジ 66等のイソイ

ンドリン化合物顔料、ピグメント・イエロー１０９、もしくはピグメント・オレンジ６１等のイソインドリノン化合物顔料、ピグメント・オレンジ４０、もしくはピグメント・レッド２１６等のピラントロン化合物顔料、またはピグメント・バイオレット３１等のイソビオラントロン化合物顔料が挙げられる。

[0039] 前記着色剤として、本発明においては黄色着色剤が好ましく、顔料としてより好ましくはピグメントイエロー１５０やピグメントイエロー１３９であり、好ましい染料としてはＣ．Ｉ．ソルベントイエロー４、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー８８、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１４、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１５、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー２４、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー９４、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー９８、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー１６２、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー８２、Ｃ．Ｉ．ソルベントイエロー９３、が挙げられる。

[0040] また、本発明では黄色着色剤として、モノメチン染料が好ましく、黄色着色剤が下記一般式（５）で表されるモノメチン染料がより好ましい。

[化17]



（一般式（５）中、 R^{11} は、それぞれ、アルキル基またはビニル基を表し、 R^{12} は、それぞれ、置換基を有する芳香族環基を表す。）

R^{11} は炭素数１～１２アルキル基が好ましく、１～６のアルキル基がより好ましい。

R^{12} は、フェニル基、ナフチル基が好ましく、置換基としては、アルキルスルホニルアミノ基、ビニルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基、アルキルカルボニルアミノ基、ビニルカルボニルアミノ基、アリールカル

ボニルアミノ基が好ましく、特にアルキルスルホニルアミノ基が好ましい。炭素数 1 ～ 12 アルキル基は、不飽和結合を有しても良く、その様な置換基としては、アリルスルホニルアミノ基が挙げられる。

[0041] 前記染料または顔料を分散物として配合する場合、特開平 9 - 1 9 7 1 1 8 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 3 9 5 4 4 号公報の記載に従って調整することができる。

前記染料または顔料の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で使用でき、本発明の着色硬化性組成物の全固形分に対して、0.5 質量% ～ 70 質量%であることが好ましい。また、吸収強度比（450 nm の吸収 / 650 nm の吸収）が、0.95 ～ 1.05 の範囲となるように、着色硬化性組成物に添加されることが好ましい。

[0042] [重合性化合物]

本発明の着色硬化性組成物は、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 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物を挙げることができる。

[0043] 具体的には、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は、当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち 2 量体、3 量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの（共）重合体などの化学的形態のいずれであってもよい。

[0044] モノマーおよびその（共）重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの（共）重合体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの（共）重合体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル

或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン、ビニルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

[0045] 脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸EO変性トリアクリレート等が挙げられる。

また、メタクリル酸エステルとして、例えば、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチ

ルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等が挙げられる。

[0046] さらに、イタコン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等が、また、クロトン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等が、イソクロトン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等が、また、マレイン酸エステルとして、例えば、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等が挙げられる。

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号公報、特開昭57-196231号公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号公報、特開昭59-5241号公報、特開平2-226149号公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。さらに、前

述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

[0047] また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスーメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスーアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスーメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726号公報に記載のシクロヘキシレン構造を有すものを挙げることができる。

[0048] 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系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報中に記載の、1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式(A)で表される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



[一般式(A)中、RおよびR'は、それぞれ独立にHまたはCH₃を表す。]

[0049] これらの重合性化合物について、その構造や、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、着色硬化性組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、着色硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、さらに、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン化合物、ビニルエーテル化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。また、着色硬化性組成物に含有される他の成分（例えば、光重合開始剤、着色剤（顔料）、バインダーポリマー等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性

を向上させうることがある。また、基板などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0050] 着色硬化性組成物の全固形分中における重合性化合物の含有量（２種以上の場合には総含有量）としては、特に限定はなく、本発明の効果をより効果的に得る観点から、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。

[0051] [光重合開始剤]

本発明の着色硬化性組成物は、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。

[0052] 光重合開始剤としては、例えば、ハロメチルオキサジアゾール化合物およびハロメチルーｓ－トリアジン化合物から選択される少なくとも１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、オキシム化合物、等が挙げられる。光重合開始剤の具体例については、特開２００４－２９５１１６号公報の段落〔００７０〕～〔００７７〕に記載のものが挙げられる。中でも、重合反応が迅速である点等から、オキシム化合物またはビミダゾール系化合物が好ましい。

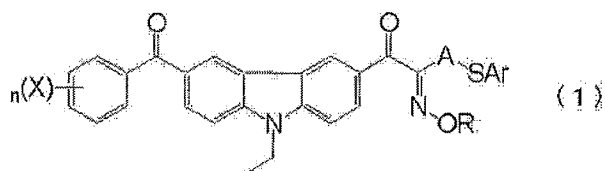
[0053] 前記オキシム化合物（以下、「オキシム系光重合開始剤」ともいう。）としては、特に限定はなく、例えば、特開２０００－８００６８号公報、WO 02／100903 A1、特開２００１－２３３８４２号公報等に記載のオキシム化合物が挙げられる。

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-オクタンジオン、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。

[0054] また、本発明においては、感度、径時安定性、後加熱時の着色の観点から、オキシム化合物として、下記一般式(1)で表される化合物がより好ましい。

[0055] [化18]



(一般式(1)中、RおよびXは、それぞれ、1価の置換基を表し、Aは、2価の有機基を表し、A_rは、アリール基を表す。nは、1～5の整数である。)

[0056] 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。

[0057] 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)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。

[0058] A_r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、置換また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。

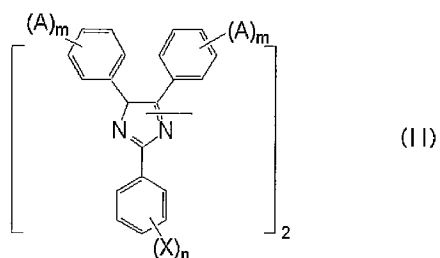
[0059] Xとしては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオキシ基、置換基を有してもよいアリールチオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基が好ましい。

また、一般式(1)におけるnは1～2の整数が好ましい。

[0060] ビイミダゾール系化合物としては、(3個のアリール基を置換したイミダゾール環の2量体であれば、その構造に制限はないが、特に、下記一般式(II)、または一般式(III)で表される構造を有する化合物が好ましい。

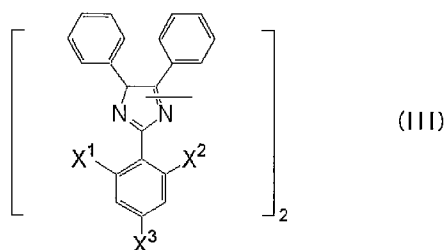
[0061]

[化19]



[0062] 一般式 (I I) 中、Xは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示し、Aは各々独立に、1から12の炭素原子を有する置換もしくは無置換のアルコキシ基、あるいは $-COO-R^9$ (但し、 R^9 は炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示す。)を示し、nは1～3の整数であり、mは1～3の整数である。

[0063] [化20]



[0064] 一般式 (I I I) 中、 X^1 、 X^2 および X^3 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、炭素数1～4のアルキル基または炭素数6～9のアリール基を示す。但し、 X^1 、 X^2 および X^3 の2個以上が同時に水素原子をとることはない。

[0065] ビイミダゾール系化合物としては、具体的には、例えば、2, 2'-ビス(2-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(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニル

ルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4 -ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -フェノキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6 -トリクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -エトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2, 4, 6 -トリクロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -フェノキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、

[0066] 2, 2' -ビス (2 -シアノフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -エトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -シアノフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -フェノキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -メチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -メトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -メチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -エトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -メチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -フェノキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -エチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -メトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -エチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -エトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -エチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -フェノキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -フェニルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -メトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -フェニルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -エトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' -ビス (2 -フェニルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス (4 -フェノキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール等のビイミダゾール系化合物；

[0067] 2, 2' -ビス (o -クロロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラ-

p-メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ- (m-メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ- (3, 4-ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ- (4-メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ- (3-メトキシフェニル)ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ- (3, 4-ジメトキシフェニル)ビスイミダゾール

[0068] 2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリブromoフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジシアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリシアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジエチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリエチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジフェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリフェニルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-フルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-フルオロフェ

ニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビスイミダゾール等のビイミダゾール系化合物等を挙げることができる。

[0069] 上記の中でも、特に好ましい化合物としては、2, 2' - ビス(2 - 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(市販品としては、B - C I M、保土ヶ谷化学工業製が挙げられる)、2, 2' - ビス(4 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(3, 4 - ジメトキシフェニル)ビイミダゾール(H A B I 1 3 1 1、日本シーベルヘグナー)、2, 2' - ビス(2 - 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(黒金化成社より市販されている)が挙げられる。

[0070] また、本発明の着色硬化性組成物には、上記の光重合開始剤のほかに、特開2004-295116号公報の段落番号0079に記載の他の公知の光重合開始剤を使用してもよい。

[0071] 光重合開始剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる含有することができる。

光重合開始剤の着色硬化性組成物の全固形分中における含有量(2種以上の場合には総含有量)は、本発明の効果をより効果的に得る観点から、3質量%~20質量%が好ましく、4質量%~19質量%がより好ましく、5質量%~18質量%が特に好ましい。

[0072] [有機溶剤]

本発明の着色硬化性組成物は、少なくとも一種の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硬化性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、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。

[0073] 有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類が用いられ、具体的には、特開2012-032754号公報の段落番号0161~0162に記載のものが例示される。

[0074] 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。

[0075] これらの有機溶剤は、前述の各成分の溶解性、およびアルカリ可溶性ポリマ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、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

[0076] 有機溶剤の着色硬化性組成物中における含有量としては、組成物中の全固形分濃度が10質量%～80質量%になる量が好ましく、15質量%～60質量%になる量がより好ましい。

[0077] [アルカリ可溶性バインダー]

本発明の着色硬化性組成物は、アルカリ可溶性バインダーを含んでいることが好ましい。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。

[0078] 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。

[0079] 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、または、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

、スルホン酸基およびその塩由来の基、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。

[0080] 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。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ロヒドリンとのポリエーテル等も有用である。

[0081] 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。

[0082] 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)等が好ましい。

[0083] 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~ 2×10^5 の重合体が好ましく、2000~ 1×10^5 の重合体がより好ましく、5000~ 5×10^4 の重合体が特に好ましい。

[0084] アルカリ可溶性バインダーの配合量は、全固形分の10~80質量%であることが好ましく、20~60質量%であることがより好ましい。

[0085] [架橋剤]

本発明の着色硬化性組成物に補足的に架橋剤を用い、着色硬化性組成物を

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、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、フェノール化合物、ナフトール化合物またはヒドロキシアントラセン化合物、が挙げられる。中でも、多官能エポキシ樹脂が好ましい。

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

[0086] [界面活性剤]

本発明の着色硬化性組成物は、界面活性剤を含んでも良い。界面活性剤は、ノニオン系、カチオン系、アニオン系のいずれでもよく、フッ素含界面活性剤が好ましい。具体的には、特開平2-54202号公報が例示される。

本発明における界面活性剤の配合量は、全固形分の0.0001～0.1質量%が好ましい。

[0087] 本発明の着色硬化性組成物は、さらに必要に応じて、充填材、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、増感剤や光安定剤など各種添加剤を含んでも良い。

[0088] [着色硬化性組成物の調製方法]

本発明の着色硬化性組成物は、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される。

なお、着色硬化性組成物の調製に際しては、着色硬化性組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・分散して組成物を調製してもよい。

し、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

上記のようにして調製された着色硬化性組成物は、好ましくは、孔径0.01 μm ～3.0 μm 、より好ましくは孔径0.05 μm ～0.5 μm 程度のフィルタなどを用いて濾別した後、使用に供することができる。

[0089] 本発明の着色硬化性組成物は、色相およびコントラストに優れた着色硬化膜を形成することができるため、液晶表示装置（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、およ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、液晶表示装置用の着色画素形成用途に好適である。

[0090] [カラーフィルタおよびその製造方法]

本発明のカラーフィルタは、基板と、該基板上に本発明の着色硬化性組成物を含む着色領域と、を設けて構成されたものである。基板上の着色領域は、カラーフィルタの各画素をなす例えば赤（R）、緑（G）、青（B）等の着色膜で構成されている。

[0091] 本発明のカラーフィルタは、本発明の着色硬化性組成物を基板上に適用して硬化された着色領域（着色パターン）を形成できる方法であれば、いずれの方法で形成されてもよい。好ましくは、本発明の着色硬化性組成物を用いて作製される。

[0092] 本発明のカラーフィルタの製造方法は、基板上に既述の着色硬化性組成物を適用（好ましくは、塗布）し、着色層（着色硬化性組成物層ともいう。）を形成する工程（A）と、工程（A）にて形成された着色硬化性組成物層を硬化させる工程（B）を有する。

硬化させる工程は、（好ましくはマスクを介して）パターン状に露光し、塗布膜の未硬化部を現像液で現像除去して着色領域（着色パターン）を形成することが好ましい。これらの工程を経ることで、各色（3色或いは4色）の画素からなる着色パターンが形成され、カラーフィルタを得ることができ

る。また、本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、工程（Ｂ）で形成された着色パターンに対して紫外線を照射する工程（Ｃ）と、工程（Ｃ）で紫外線が照射された着色パターンに対して加熱処理を行なう工程（Ｄ）とをさらに設けた態様が好ましい。

このような方法により、液晶表示素子や固体撮像素子に用いられるカラーフィルタをプロセス上の困難性が少なく、高品質で、かつ低コストに作製することができる。

以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について、より具体的に説明する。

[0093] ー工程（Ａ）ー

本発明のカラーフィルタの製造方法では、まず、基板上に直接または他の層を介して、既述の本発明の着色硬化性組成物を所望の塗布方法により塗布して、着色硬化性組成物からなる塗布膜（着色硬化性組成物層）を形成し、その後、必要に応じて、予備硬化（プリベーク）を行ない、該着色硬化性組成物層を乾燥させる。

[0094] 基板としては、例えば、液晶表示素子等に用いられる無アルカリガラス、ナトリウムガラス、パイレックス（登録商標）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、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えば、シリコン基板や、プラスチック基板等が挙げられる。また、これらの基板には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されていたり、密着促進等のために透明樹脂層が設けられたりしていてもよい。また、基板には必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、或いは表面の平坦化のために、下塗り層を設けてもよい。

また、プラスチック基板は、その表面に、ガスバリアー層および／または耐溶剤性層を有していることが好ましい。

[0095] このほか、基板として、薄膜トランジスター（ＴＦＴ）方式カラー液晶表示装置の薄膜トランジスター（ＴＦＴ）が配置された駆動用基板（以下、「ＴＦＴ方式液晶駆動用基板」という。）を用い、この駆動用基板上にも、本

発明の着色硬化性組成物を用いてなる着色パターンを形成し、カラーフィルタを作製することができる。

TFT方式液晶駆動用基板における基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等を挙げることができる。これらの基板には、所望により、シランカップリング剤等による薬品処理、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着等の適宜の前処理を施しておくこともできる。例えば、TFT方式液晶駆動用基板の表面に、窒化ケイ素膜等のパッシベーション膜を形成した基板を用いることができる。

[0096] 本発明の着色硬化性組成物を、直接または他の層を介して基板に、適用する。適用する方法としては、塗布が好ましく、回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、バー塗布、インクジェット等の塗布方法により塗布することが好ましい。

[0097] 塗布工程において、本発明の着色硬化性組成物を基板に塗布する方法としては、特に限定されるものではないが、スリット・アンド・スピン法、スピンレス塗布法等のスリットノズルを用いる方法（以下、スリットノズル塗布法という）が好ましい。

スリットノズル塗布法において、スリット・アンド・スピン塗布法とスピンレス塗布法は、塗布基板の大きさによって条件は異なるが、例えば、スピンレス塗布法により第五世代のガラス基板（1100mm×1250mm）を塗布する場合、スリットノズルからの着色硬化性組成物の吐出量は、通常、500マイクロリットル／秒～2000マイクロリットル／秒、好ましくは800マイクロリットル／秒～1500マイクロリットル／秒であり、また、塗工速度は、通常、50mm／秒～300mm／秒、好ましくは100mm／秒～200mm／秒である。

また、塗布工程で用いられる着色硬化性組成物の固形分としては、通常、10%～20%、好ましくは13%～18%である。

[0098] 基板上に本発明の着色硬化性組成物による塗布膜を形成する場合、該塗布

膜の厚み（プリベーク処理後）としては、一般に $0.3\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ であり、望ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ 、最も望ましくは $0.5\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ である。

また、固体撮像素子用のカラーフィルタの場合であれば、塗布膜の厚み（プリベーク処理後）は、 $0.5\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0099] 適用工程において、通常は、適用後にプリベーク処理を施す。必要によっては、プリベーク前に真空処理を施すこともできる。真空乾燥の条件は、真空度が、通常、 $0.1\text{ torr}\sim 1.0\text{ torr}$ 、好ましくは $0.2\text{ torr}\sim 0.5\text{ torr}$ 程度である。

また、プリベーク処理は、ホットプレート、オーブン等を用いて $50^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、好ましくは $70^{\circ}\text{C}\sim 110^{\circ}\text{C}$ 程度であり、 $10\text{秒}\sim 300\text{秒}$ の条件にて行うことができる。なお、プリベーク処理には、高周波処理などを併用してもよい。高周波処理は単独でも使用可能である。

[0100] プリベークの条件としては、ホットプレートやオーブンを用いて、 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ で、 $0.5\text{分間}\sim 15\text{分間}$ 程度加熱する条件が挙げられる。

また、着色硬化性組成物により形成される着色硬化性組成物層の厚みは、目的に応じて適宜選択される。液晶表示装置用カラーフィルタにおいては、 $0.2\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $1.0\mu\text{m}\sim 4.0\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましく、 $1.5\mu\text{m}\sim 3.5\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。また、固体撮像素子用カラーフィルタにおいては、 $0.2\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.3\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましく、 $0.3\mu\text{m}\sim 1.5\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。

なお、着色硬化性組成物層の厚みは、プリベーク後の膜厚である。

[0101] ー工程（B）ー

続いて、本発明のカラーフィルタの製造方法では、基板上に前述のようにして形成された着色硬化性組成物からなる膜（着色硬化性組成物層）に対し、例えばフォトリソを介して露光が行なわれる。露光に適用し得る光もしくは放射線としては、g線、h線、i線、j線、KrF光、ArF光が好ま

しく、特に i 線が好ましい。照射光に i 線を用いる場合、 $100\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 10000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の露光量で照射することが好ましい。

[0102] また、その他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視および紫外の各種レーザー光源、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

[0103] レーザー光源を用いた露光工程

レーザー光源を用いた露光方式では、光源として紫外光レーザーを用いる。

照射光は、波長が $300\text{ nm} \sim 380\text{ nm}$ の範囲である波長の範囲の紫外光レーザーが好ましく、さらに好ましくは $300\text{ nm} \sim 360\text{ nm}$ の範囲の波長である紫外光レーザーがレジストの感光波長に合致しているという点で好ましい。具体的には、特に出力が大きく、比較的安価な固体レーザーの Nd : YAG レーザーの第三高調波 (355 nm) や、エキシマレーザーの XeCl (308 nm)、XeF (353 nm) を好適に用いることができる。

被露光物（パターン）の露光量としては、 $1\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 100\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲であり、 $1\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 50\text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲がより好ましい。露光量がこの範囲であると、パターン形成の生産性の点で好ましい。

[0104] 露光装置としては、特に制限はないが市販されているものとしては、Callisto（バイテクノロジー株式会社製）やEGIS（バイテクノロジー株式会社製）やDF2200G（大日本スクリーン（株）製）などが使用可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

液晶表示装置用のカラーフィルタを製造する際には、プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機により、主として、h 線、i 線を使用した露光が好ましく用いられる。また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する際には、ステッパー露光機にて、主として、i 線を使用することが好ましい。なお、TFT 方式液晶駆動用基板を用いてカラーフィルタを製造す

る際には、用いられるフォトリソマスクは、画素（着色パターン）を形成するためのパターンの他、スルーホール或いはコの字型の窪みを形成するためのパターンが設けられているものが使用される。

[0105] 上記のようにして露光された着色硬化性組成物層は加熱することができる。

また、露光は、着色硬化性組成物層中の色材の酸化褪色を抑制するために、チャンバー内に窒素ガスを流しながら行なうことができる。

[0106] 続いて、露光後の着色硬化性組成物層に対して、現像液にて現像が行なわれる。これにより、ネガ型もしくはポジ型の着色パターン（レジストパターン）を形成することができる。現像工程では、露光後の塗布膜の未硬化部を現像液に溶出させ、硬化分のみを基板上に残存させる。

現像液は、未硬化部における着色硬化性組成物の塗布膜（着色硬化性組成物層）を溶解する一方、硬化部を溶解しないものであれば、いずれのものも用いることができる。例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性水溶液を用いることができる。

現像に用いられる有機溶剤としては、本発明の着色硬化性組成物を調製する際に使用できる既述の溶剤が挙げられる。

前記アルカリ性水溶液としては、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、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、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質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。現像液がアルカリ性水溶液である場合、アルカリ濃度は、好ましくはpH 11～13、さらに好ましくはpH 11.5～12.5となるように調整するのがよい。

アルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機

溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

[0107] 現像温度としては、通常は20℃～30℃であり、現像時間としては20秒～90秒である。

現像は、ディップ方式、シャワー方式、スプレー方式などいずれでもよく、これにスウィング方式、スピン方式、超音波方式などを組み合わせてもよい。現像液に触れる前に、被現像面を予め水等で湿しておいて、現像ムラを防ぐこともできる。また、基板を傾斜させて現像することもできる。

また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する場合にはパドル現像も用いられる。

[0108] 現像処理後は、余剰の現像液を洗浄除去するリンス処理を経て、乾燥を施した後、硬化を完全なものとするために、加熱処理（ポストバーク）が施される。

リンス工処理は、通常は純水で行なうが、省液のために、最終洗浄で純水を用い、洗浄初期は使用済の純水を使用したり、また、基板を傾斜させて洗浄したり、超音波照射を併用したりする方法を用いてもよい。

[0109] リンス処理後、水切り、乾燥をした後には通常、約200℃～250℃の加熱処理を行なわれる。この加熱処理（ポストバーク）は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式或いはバッチ式で行なうことができる。

[0110] 以上の各工程を、所望の色相数に合わせて各色毎に順次繰り返し行うことにより、複数色の着色された硬化膜（着色パターン）が形成されてなるカラーフィルタを作製することができる。

本発明のカラーフィルタは、コントラストが高く、色濃度ムラの小さい、色特性の良好であることから、固体撮像素子または液晶表示素子に好適に用いることができる。

[0111] ー工程（C）ー

本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、着色硬化性組成物を用い

て形成された着色パターン（画素）に対して、紫外線照射による後露光を行なうこともできる。

[0112] ー工程（D）ー

上記のような紫外線照射による後露光が行なわれた着色パターンに対して、さらに加熱処理を行なうことが好ましい。形成された着色パターンを加熱処理（いわゆるポストバーク処理）することにより、着色パターンをさらに硬化させることができる。この加熱処理は、例えば、ホットプレート、各種ヒーター、オーブンなどにより行なうことができる。

加熱処理の際の温度としては、 100°C ～ 300°C であることが好ましく、さらに好ましくは、 150°C ～ 250°C である。また、加熱時間は、 10 分～ 120 分程度が好ましい。

[0113] このようにして得られた着色パターンは、カラーフィルタにおける画素を構成する。複数の色相の画素を有するカラーフィルタの作製においては、上記の工程（A）、工程（B）、および必要に応じて工程（C）や工程（D）を所望の色数に合わせて繰り返せばよい。

なお、単色の着色硬化性組成物層の形成、露光、現像が終了する毎に（ 1 色毎に）、前記工程（C）および／または工程（D）を行なってもよいし、所望の色数の全ての着色硬化性組成物層の形成、露光、現像が終了した後に、一括して前記工程（C）および／または工程（D）を行なってもよい。

[0114] 本発明のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタ（本発明のカラーフィルタ）は、本発明の着色硬化性組成物を用いていることから、色相およびコントラストに優れている。

本発明のカラーフィルタは、液晶表示素子や固体撮像素子に用いることが可能であり、特に液晶表示装置の用途に好適である。液晶表示装置に用いた場合、染料を着色剤として用い、良好な色相を達成しながら、分光特性およびコントラストに優れた画像の表示が可能になる。

[0115] 本発明の着色硬化性組成物の用途としては、上記において主にカラーフィルタの着色パターンの形成用途を中心に説明したが、カラーフィルタを構成

する着色パターン（画素）を隔離するブラックマトリックスの形成にも適用することができる。

基板上のブラックマトリックスは、カーボンブラック、チタンブラックなどの黒色顔料の加工顔料を含有する着色硬化性組成物を用い、塗布、露光、および現像の各工程を経て、その後、必要に応じて、ポストバークすることにより形成することができる。

[0116] [液晶表示装置]

本発明の液晶表示素子および固体撮像素子は、本発明のカラーフィルタを備えてなるものである。より具体的には、例えば、カラーフィルタの内面側に配向膜を形成し、電極基板と対向させ、間隙部に液晶を満たして密封することにより、本発明の液晶表示素子であるパネルが得られる。また、例えば、受光素子上にカラーフィルタを形成することにより、本発明の固体撮像素子が得られる。

[0117] 液晶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。

[0118] 本発明のカラーフィルタは、中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置に対して有効である。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。さらに、本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、およびROCB等にも適用できる。

また、本発明のカラーフィルタは、明るく高精細なCOA（Color

filter On Array)方式にも供することが可能である。

[0119] 本発明のカラーフィルタを液晶表示素子に用いると、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、さらに、赤、緑、青のLED光源(RGB-LED)をバックライトとすることによって輝度が高く、また、色純度の高い色再現性の良好な液晶表示装置を提供することができる。

実施例

[0120] 以下、本発明を実施例によりさら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」は質量基準である。

[0121] 実施例 1

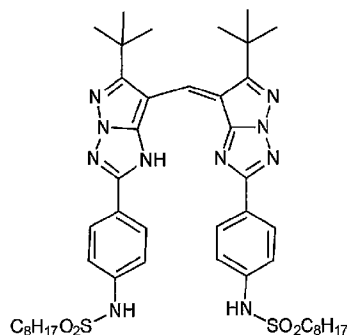
着色硬化性組成物の調製に用いる各成分を以下に示す。

(Y-1) C. I. ピグメントイエロー150を12.8部とメチルメタクリレート/メタクリル酸(80/20) [質量比] 共重合体(重量平均分子量: 12,000) 7.2部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート80.0部と混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させて得られた顔料分散液

(Y-2) C. I. ソルベントイエロー162) 10.0部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(和光純薬社製) 90.0部に溶解させたもの

(Y-3) 下記黄色染料 10.0重量部をテトラヒドロフラン(和光純薬社製) 90.0部に溶解させたもの

[化21]



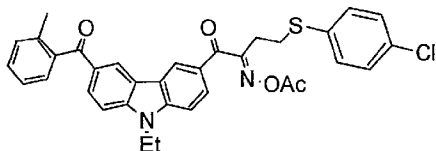
(T-1) 光重合性化合物：カヤラドDPHA（日本化薬（株）製、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物）

(U-1) バインダー樹脂：ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（85／15〔質量比〕共重合体（重量平均分子量：12,000）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液（固形分40.0質量％）酸価（100mg KOH／g）

(V-1) 光重合開始剤：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（BASF製）

(V-2) 光重合開始剤：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（BASF製）

(V-3) 光重合開始剤：下記構造のオキシム系化合物
[化22]



(V-4) 光重合開始剤：イルガキュア369（BASF製： α アシルアミノ系化合物）

(V-5) 2,2'-ビス（2-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（B-CIM 保土ヶ谷化学工業製）

(W-1) 光重合開始助剤：4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（BASF製）

(W-2) 2-メルカプトベンゾチアゾール（東京化成社製）

(X-1) 溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(X-2) 溶剤：3-エトキシプロピオン酸エチル

(Z-1) 界面活性剤：メガファックF781-F（大日本インキ化学工業（株）製）

(A-101) 特許第3476208号記載の方法で合成したC. 1. アシッドブルー249のドデシルアミド化物

(A-102) 国際公開WO2011/105603号パンフレットの実施例38に記載の化合物

[0122] <着色膜の作製>

着色硬化性組成物（塗布液）の調製

下記組成中の成分を混合して、着色硬化性組成物1を調製した。

<組成>

- ・ 例示化合物A-1 6.9質量部
- ・ 前記(T-1) . . . 103.4質量部
- ・ 前記(U-1) . . . 212.2質量部（固形分換算値：84.9質量部）
- ・ 前記(V-1) 21.2質量部
- ・ 前記(W-1) 3.5質量部
- ・ 前記(X-1) 71.9質量部
- ・ 前記(X-2) 3.6質量部
- ・ 前記(Z-1) 0.06質量部

[0123] (硬化性着色硬化性組成物による着色膜の作製)

上記で得られた着色硬化性組成物（カラーレジスト液）を、100mm×100mmのガラス基板（1737、コーニング社製）上に、600～700nmにおける最大吸光度が1.5～2.0となるように塗布し、100℃のオーブンで180秒間乾燥させ、基板上に着色膜を作製した。

[0124] (硬化性着色硬化性組成物による着色膜の評価)

上記で得られた基板について下記の評価を行なった。

<色相の評価>

作製した着色膜について、紫外可視分光光度計（島津製作所社製UV2400-PC）で450nm～800nmにおける吸収を測定し、主吸収の $\lambda_{\max}$ の吸収強度を1.0に規格化したときの、500nm付近の吸収強度極小値を算出し

、下記表に記載した。

[0125] 他の実施例および比較例

上記において、フタロシアニン化合物を下記フタロシアニン化合物に代え、他は同様に行った。結果を下記に示す。

[0126] 実施例 101

緑着色膜の作製

(着色硬化性組成物(塗布液)の調製)

下記組成中の成分を混合して、着色硬化性組成物を調製した。

<組成>

- ・ 例示化合物 A-1 ・ ・ ・ 6 質量部
- ・ 黄色着色物(前記(Y-2)) ・ ・ ・ 吸収強度比(450nmの吸収/650nmの吸収)が0.95~1.05の範囲に収まるよう、黄色着色物の量を調整し加えた。
- ・ 前記(T-1) ・ ・ ・ 103.4 質量部
- ・ 前記(U-1) ・ ・ ・ 212.2 質量部(固形分換算値:84.9 質量部)
- ・ 前記(V-1) ・ ・ ・ 21.2 質量部
- ・ 前記(W-1) ・ ・ ・ 3.5 質量部
- ・ 前記(X-1) ・ ・ ・ 71.9 質量部
- ・ 前記(X-2) ・ ・ ・ 3.6 質量部
- ・ 前記(Z-1) ・ ・ ・ 0.06 質量部

[0127] <耐光性>

着色膜に対し、キセノンランプを20万luxで10時間照射(200万lux・h相当)した後、色度変化、即ち ΔE_{ab} 値を測定した。 ΔE_{ab} 値の小さい方が耐光性に優れることを示す。

[0128] <耐熱性>

着色膜に対し、230℃で60分加熱した後、色度変化、即ち ΔE_{ab} 値を測定した。 ΔE_{ab} 値の小さい方が耐光性に優れることを示す。

[0129] <残渣>

実施例1と同様の手法で着色膜調整し、次いで、現像液として23℃、pH12.0に調整した炭酸水素ナトリウム／炭酸ナトリウム水溶液に60秒浸漬、次いで23℃のイオン交換水で洗浄して、残渣評価用の基板を作製した。

現像後の基板を紫外可視分光光度計（島津製作所社製UV2400-PC）にて測定し、400nm～700nmに於ける最大吸光度で残渣を下記の様に評価した。

2：最大吸光度0.05未満

1：最大吸光度0.05以上

[0130] 他の実施例および比較例

上記において、フタロシアニン化合物、光重合開始剤、光重合開始剤助剤および黄色着色物を下記表に記載のものに代え、他は同様に行った。結果を下記に示す。

[0131] [表2]

	フタロシアニン化合物	光重合開始剤	助剤 添加量	黄色着色物	吸収極小値 相対強度	耐光性 ΔEab	耐熱性 ΔEab	残渣
比較例101	A-101	V-3		Y-3	0.025	3.8	4.7	1
比較例102	A-102	V-3		Y-3	0.02	3.9	4.2	1
実施例101	A-1	V-3		Y-3	0.007	2.7	4	2
実施例102	A-3	V-3		Y-3	0.012	3.2	3.8	2
実施例103	A-4	V-3		Y-3	0.009	2.9	3.9	2
実施例104	A-5	V-3		Y-3	0.006	3.4	4.2	2
実施例105	A-6	V-3		Y-3	0.014	3	3.5	2
実施例106	A-7	V-3		Y-3	0.012	3.1	4.1	2
実施例107	A-8	V-3		Y-3	0.008	3.7	4.5	2
実施例108	A-9	V-3		Y-3	0.009	2.8	3.9	2
実施例109	A-10	V-3		Y-3	0.01	3.2	3.1	2
実施例110	A-12	V-3		Y-3	0.013	3.3	2.9	2
実施例111	A-14	V-3		Y-3	0.007	3.1	4.5	2
実施例112	A-17	V-3		Y-3	0.006	3.5	3.8	2
実施例113	A-18	V-3		Y-3	0.015	3.2	4.2	2
実施例114	A-19	V-3		Y-3	0.004	2.9	4.1	2
実施例115	A-20	V-3		Y-3	0.007	3.2	3.2	2
実施例116	A-21	V-3		Y-3	0.011	3.3	3.3	2
実施例117	A-23	V-3		Y-3	0.016	3.4	3	2
実施例118	A-28	V-3		Y-3	0.005	2.8	3.9	2
実施例119	A-29	V-3		Y-3	0.009	3.9	4	2
実施例120	A-30	V-3		Y-3	0.01	3.4	3.7	2
実施例121	A-1	V-5	W-2/3.5重量部	Y-3	0.01	3.1	3.7	2

[0132] 上記フタロシアニン化合物は、上述の例示化合物の番号に対応している。

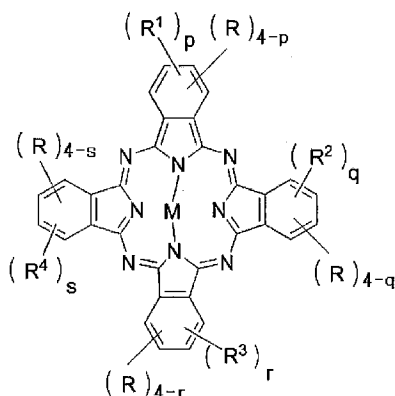
上記結果から明らかなとおり、本発明の着色硬化性組成物を用いることにより、透過部の吸収の最小値が小さく透過性に優れ、耐熱性が良好なカラーフィルタを実現できることが判った。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるフタロシアニン化合物を含有する着色硬化性組成物。

一般式（１）

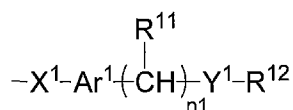
[化1]



（一般式（１）中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式（２）で表される置換基、もしくは、ハロゲン原子であり、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、 $0 \sim 4$ を表し、一般式（１）中の一般式（２）で表される置換基の数は $1 \sim 12$ である。 R は、それぞれ、水素原子または１価の置換基を表す。 M は Cu 、 Zn 、 $V(=O)$ 、 Mg 、 Ni 、 $Ti(=O)$ 、 Mg 、 Sn または Si を表す。）

一般式（２）

[化2]

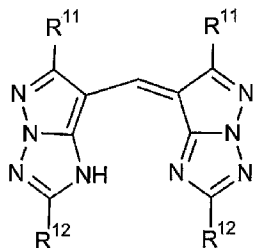


（一般式（２）中、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ または $-SO_2-$ を表し、 Ar^1 は置換基を有してもよい芳香族炭素環基または置換基を有していてもよい芳香族ヘテロ環基を表す。 R^{11} は水素原子または炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基を表し、 $n1$ は $1 \sim 3$ の整数を表す。 $n1$ が 2 または 3 の場合、複数の R^{11} は同じでも異なっても良い。 Y^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{13}-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-C(=O)-$ を表

し、 R^{12} は一価の置換基を表す。 R^{13} は、それぞれ、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す。)

- [請求項2] $R^1 \sim R^4$ で表されるハロゲン原子が、BrまたはClを表し、MはCuまたはZnを表す、請求項1に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項3] 一般式(2)の X^1 が $-O-$ 、 Ar^1 が置換基を有しても良いフェニレン基、 Y^1 が $-O-$ 、 R^{12} が置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアシル基、または、置換基を有しても良いスルホニル基である請求項1または2に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項4] 一般式(2)の X^1 が $-O-$ 、 Ar^1 が置換基を有しても良いフェニレン基、 Y^1 が $-C(=O)-$ 、 R^{12} が置換基を有しても良いアルコキシ基、もしくは置換基を有しても良いアルキルアミノ基である請求項1または2に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項5] 一般式(1)のp、q、rおよびsの和が12～16である、請求項1～4のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項6] さらに、カルボン酸系バインダーを含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項7] さらに、重合性化合物と光重合開始剤とを含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項8] 光重合開始剤がオキシム化合物またはビイミダゾール系化合物である請求項7に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項9] さらに黄色着色剤を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項10] 黄色着色剤がアゾ系染料もしくはモノメチン系染料である請求項9に記載の着色硬化性組成物。
- [請求項11] 黄色着色剤が下記一般式(5)で表されるモノメチン染料である、請求項9に記載の着色硬化性組成物。
- 一般式(5)

[化3]



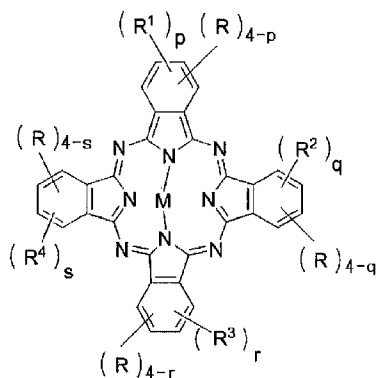
(一般式(5)中、 R^{11} は、それぞれ、アルキル基またはビニル基を表し、 R^{12} は、それぞれ、置換基を有する芳香族環基を表す。)

[請求項12]

一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(1')で表されるフタロシアニン化合物である、請求項1～11のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物。

一般式(1')

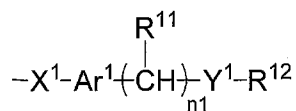
[化4]



(一般式(1')中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式(2')で表される置換基、臭素原子、または塩素原子であり、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、0～4を表し、 p 、 q 、 r および s の和が12～16である。一般式(1')中の一般式(2')で表される置換基の数は4～12である。 R は、水素原子を表す。 M はCuまたはZnを表す。)

一般式(2')

[化5]



(一般式(2′)中、 X^1 は $-O-$ を表し、 Ar^1 はフェニレン基を表す。 R^{11} は水素原子またはメチル基を表し、 n_1 は1～3の整数を表す。 n_1 が2または3の場合、複数の R^{11} は同じでも異なっても良い。 Y^1 が $-O-$ を表す場合は、 R^{12} はアルキル基またはアシル基であり、 Y^1 が $-C(=O)-$ を表す場合は、 R^{12} はアルコキシ基またはアルキルアミノ基である。)

[請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を用いた着色層を有するカラーフィルタ。

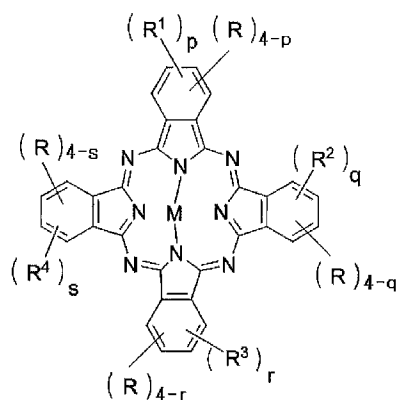
[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を基板上に適用し、着色層を形成する工程と、形成された前記着色層をパターン状に露光し、現像して着色領域を形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

[請求項15] 請求項13に記載のカラーフィルタ、または請求項14に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを有する液晶表示装置、有機エレクトロルミネッセンス素子または固体撮像素子。

[請求項16] 下記一般式(1′)で表されるフタロシアニン化合物。

一般式(1′)

[化6]

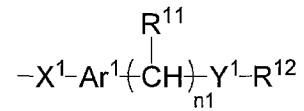


(一般式(1′)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ、下記一般式(2′)で表される置換基、臭素原子、または塩素原子であり、 p 、 q 、 r 、 s は、それぞれ、0～4を表し、 p 、 q 、 r および s の和が12～16

である。一般式（１’）中の一般式（２’）で表される置換基の数は４～１２である。Ｒは、水素原子を表す。ＭはＣｕまたはＺｎを表す。）

一般式（２’）

[化7]



（一般式（２’）中、 X^1 は－Ｏ－を表し、 Ar^1 はフェニレン基を表す。 R^{11} は水素原子またはメチル基を表し、 $n1$ は１～３の整数を表す。 $n1$ が２または３の場合、複数の R^{11} は同じでも異なっても良い。 Y^1 が－Ｏ－を表す場合は、 R^{12} はアルキル基またはアシル基であり、 Y^1 が－Ｃ（＝Ｏ）－を表す場合は、 R^{12} はアルコキシ基またはアルキルアミノ基である。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/20, C08K5/3467, C08L101/00, C09B47/18, C09B67/20, G02B5/22, G02F1/1335, G03F7/004, G03F7/029, G03F7/031, G03F7/033, H01L51/50, H05B33/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2003/000811 A1 (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 January 2003 (03.01.2003), claim 1; page 55, table I-5; page 61, table I-10; page 144, table IV-3; page 145, table IV-4; "color filter" on page 167 and thereafter; page 182, example I-5; page 198, example III-5; page 202, table IV-11 & JP 2003-3109 A & JP 2003-3099 A & JP 2003-3086 A & JP 2003-119415 A & US 2004/0099181 A1 & EP 1408093 A1 & CA 2422030 A & CN 1738875 A & AU 2002315862 B & TWB 00I299744	1-2, 13-15 3, 5-12, 16 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 April, 2013 (22.04.13)Date of mailing of the international search report
07 May, 2013 (07.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052127

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-188019 A (Mitsui Chemicals, Inc., Yamamoto Chemicals, Inc.), 05 July 2002 (05.07.2002), claim 1; paragraph [0043] (Family: none)	1-3, 5, 12, 16
Y	US 2008/0146794 A1 (Xerox Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), pages 24 to 26 (Family: none)	1, 3, 5, 12, 16
Y	JP 7-286108 A (Ricoh Co., Ltd.), 31 October 1995 (31.10.1995), paragraphs [0001], [0025] (Family: none)	1, 6-16
Y	JP 2010-210702 A (Fujifilm Corp.), 24 September 2010 (24.09.2010), claim 1; paragraphs [0016], [0065], [0066], [0102] (Family: none)	1, 6-9
Y	JP 2011-164564 A (Fujifilm Corp.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims 1, 2; paragraphs [0023] to [0028], [0221], [0229], [0230] & US 2012/0205599 A1 & WO 2011/027643 A1 & TW 201115189 A & CN 102483479 A & KR 10-2012-0059513 A	9-11
Y	JP 2009-197075 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), claims 1, 5; paragraphs [0001], [0002] (Family: none)	5, 9, 12, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/052127

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*G02B5/20(2006.01)i, C08K5/3467(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i,
C09B47/18(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i,
G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i,
G03F7/031(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
H05B33/12(2006.01)i*

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/20, C08K5/3467, C08L101/00, C09B47/18, C09B67/20, G02B5/22, G02F1/1335, G03F7/004, G03F7/029, G03F7/031, G03F7/033, H01L51/50, H05B33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2003/000811 A1 (富士写真フイルム株式会社) 2003.01.03, 請求の範囲 1, 第 5 5 頁の表 I - 5, 第 6 1 頁の表 I - 1 0, 第 1 4 4	1 - 2, 1 3
Y	頁の表 I V - 3, 第 1 4 5 頁の表 I V - 4, 第 1 6 7 頁からの[カラーフィルタ], 第 1 8 2 頁[実施例 I - 5], 第 1 9 8 頁[実施例 I I	- 1 5
A	I - 5], 第 2 0 2 頁表 I V - 1 1 & JP 2003-3109 A & JP 2003-3099 A & JP 2003-3086 A & JP 2003-119415 A & US 2004/0099181 A1 & EP 1408093 A1 & CA 2422030 A & CN 1738875 A & AU 2002315862 B & TWB 00I299744	3, 5 - 1 2, 1 6 4

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 5 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

池田 博一

2 0

3 4 9 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-188019 A (三井化学株式会社, 山本化成株式会社) 2002.07.05, 請求項 1, 段落【0043】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 12, 16
Y	US 2008/0146794 A1 (Xerox Corporation) 2008.06.19, 第24頁- 第26頁 (ファミリーなし)	1, 3, 5, 12, 16
Y	JP 7-286108 A (株式会社リコー) 1995.10.31, 段落【0001】, 【0 025】 (ファミリーなし)	1, 6-16
Y	JP 2010-210702 A (富士フイルム株式会社) 2010.09.24, 請求項 1, 段落【0016】, 【0065】, 【0066】, 【0102】 (ファミ リーなし)	1, 6-9
Y	JP 2011-164564 A (富士フイルム株式会社) 2011.08.25, 請求項 1, 2, 段落【0023】-【0028】, 【0221】, 【0229】, 【0 230】 & US 2012/0205599 A1 & WO 2011/027643 A1 & TW 201115189 A & CN 102483479 A & KR 10-2012-0059513 A	9-11
Y	JP 2009-197075 A (東洋インキ製造株式会社) 2009.09.03, 請求項 1, 5, 段落【0001】, 【0002】 (ファミリーなし)	5, 9, 12, 16

発明の属する分野の分類

G02B5/20(2006.01)i, C08K5/3467(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C09B47/18(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i