

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5710568号
(P5710568)

(45) 発行日 平成27年4月30日 (2015. 4. 30)

(24) 登録日 平成27年3月13日 (2015. 3. 13)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/004 (2006. 01)
 G O 2 B 5/20 (2006. 01)
 G O 2 B 5/22 (2006. 01)
 C O 9 B 67/20 (2006. 01)
 C O 9 B 57/10 (2006. 01)

G O 3 F 7/004 5 0 5
 G O 2 B 5/20 1 0 1
 G O 2 B 5/22
 C O 9 B 67/20 F
 C O 9 B 57/10

請求項の数 11 (全 78 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-214264 (P2012-214264)
 (22) 出願日 平成24年9月27日 (2012. 9. 27)
 (65) 公開番号 特開2014-66985 (P2014-66985A)
 (43) 公開日 平成26年4月17日 (2014. 4. 17)
 審査請求日 平成25年12月16日 (2013. 12. 16)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 ▲高▼▲崎▼ 勇太
 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 佐々木 大輔
 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】 着色硬化性組成物、着色硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、表示装置、固体撮像素子、及び、化合物

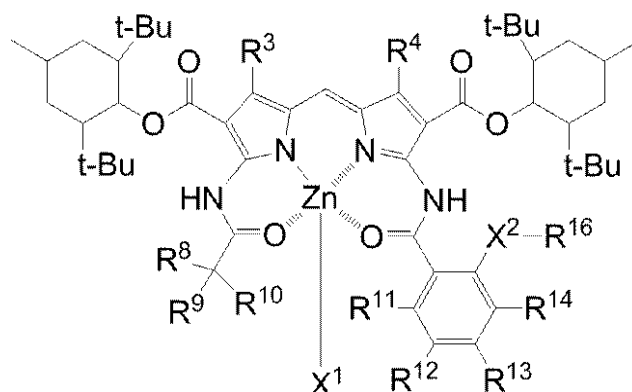
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合性化合物、及び、下記一般式 (I I) で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選択された少なくとも1種を含有する着色硬化性組成物。

【化 1】

一般式 (II)



10

〔一般式 (I I) 中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 X^1 は、 Zn の電荷を中和するために必要な基を表す。 $R^8 \sim R^{10}$ は、各々独立に、

20

水素原子、又は1価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つは1価の置換基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 X^2 は、 NR (R 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、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 R^{16} は、水素原子、又は1価の置換基を表す。]

【請求項2】

更に、光重合開始剤を含む請求項1に記載の着色硬化性組成物。

【請求項3】

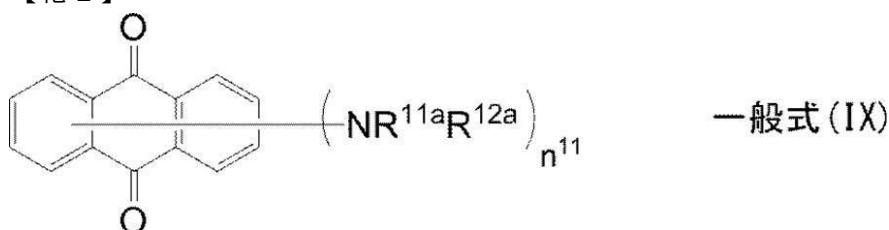
更に、顔料及びアントラキノン化合物からなる群より選択された少なくとも1種を含有する請求項1又は請求項2に記載の着色硬化性組成物。

10

【請求項4】

前記アントラキノン化合物が下記一般式 (IX) で表される化合物である請求項3に記載の着色硬化性組成物。

【化2】



20

[一般式 (IX) 中、 R^{11a} 及び R^{12a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表すが、 R^{11a} と R^{12a} とが同時に水素原子を表すことはない。 n^{11} は、1～4の整数を表す。]

【請求項5】

前記一般式 (I I) で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選択された少なくとも1種の含有量が、組成物全固形分に対して0.1質量%以上30質量%以下の範囲である請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の着色硬化性組成物。

【請求項6】

請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を硬化して得られた着色硬化膜。

30

【請求項7】

請求項6に記載の着色硬化膜を備えるカラーフィルタ。

【請求項8】

請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を支持体上に塗布し、着色硬化性組成物層を形成する工程と、前記着色硬化性組成物層をパターン状に露光し、現像して着色パターンを形成する工程と、を含むカラーフィルタの製造方法。

【請求項9】

請求項7に記載のカラーフィルタ、又は請求項8に記載のカラーフィルタの製造方法で作製されたカラーフィルタを備えた表示装置。

40

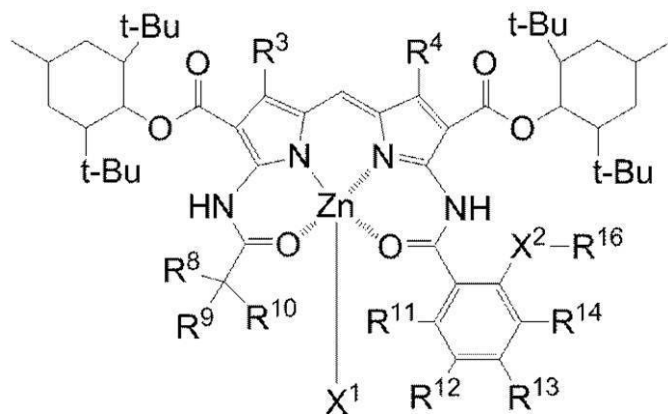
【請求項10】

請求項7に記載のカラーフィルタ、又は請求項8に記載のカラーフィルタの製造方法で作製されたカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

【請求項11】

下記一般式 (I I) で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選択された化合物。

【化 3】
一般式 (II)



10

〔一般式 (I I) 中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X^1 は、 Zn の電荷を中和するために必要な基を表す。 $R^8 \sim R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 2 つは 1 価の置換基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X^2 は、 NR (R 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、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 R^{16} は、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。〕

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色硬化性組成物、着色硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、表示装置、固体撮像素子、及び、化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、カラーフィルタは、着色剤としての有機顔料や無機顔料を分散させた顔料分散組成物と、重合性化合物、重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂及びその他の成分とを含有する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のパターン形成方法により着色パターンを形成することで製造されている。

30

近年、カラーフィルタは、液晶表示素子 (LCD) のような表示素子用途については、モニターのみならず、テレビ (TV) へと用途が拡大する傾向にある。この用途拡大に伴い、カラーフィルタには、色度、コントラストなどにおいて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、同様に色むらの低減、色分解能の向上など色特性の高いものが求められるようになっている。

従来の顔料分散組成物を含む着色硬化性組成物では、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が困難である。

40

そこで、着色剤として、顔料に代えて染料を用いることが検討されている (例えば、特許文献 1 参照)。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利である。

前記の用途に使用可能な染料には、次のような性質を具備していることが望まれている。即ち、色再現上好ましい色相を有すること、最適な分光吸収を有すること、耐熱性、耐光性等の堅牢性が良好であること、溶媒に対する溶解性が良好であることが挙げられる。

例えば、特許文献 2 には、カラーフィルタ用着色硬化性組成物に有用な、色純度に優れ

50

、高いモル吸光係数を有し、かつ堅牢性に優れたジピロメテン系染料が記載されている。
また、特許文献3には、カラーフィルタ用着色硬化性組成物に有用な、高いモル吸光係数を有し、かつ現像性に優れた着色硬化性組成物が得られるジピロメテン系染料が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【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2010-85454号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、表示素子や固体撮像素子のカラーフィルタの作製に使用される着色硬化性組成物に含まれる色素として、高いモル吸光係数を有していることは勿論のこと、さらなる溶解性及び耐熱性が改善された色素が要望されているのが現状である。

更に、上記公知の染料を含む着色硬化性組成物に比べて、保存安定性に優れ、かつこれを用いて作製されたカラーフィルタにおいても、熱に対する安定性（耐熱性）、輝度、コントラスト、及びパターン形状に優れるものが要望されている。

20

【0005】

本発明は、上記状況に鑑みてなされたものであり、保存安定性に優れると共に、耐熱性、輝度、コントラスト、及びパターン形状に優れる着色硬化膜が形成される着色硬化性組成物を提供することを課題とする。

更に、本発明は、上記着色硬化性組成物を用いた着色硬化膜、当該着色硬化膜を備えるカラーフィルタ及びその製造方法、上記カラーフィルタを用いた表示装置及び固体撮像素子を提供することを課題とする。

更に、本発明は、カラーフィルタの作製に使用される着色硬化性組成物に有用な、高いモル吸光係数を有し、かつ溶解性及び耐熱性に優れる化合物を提供することを課題とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

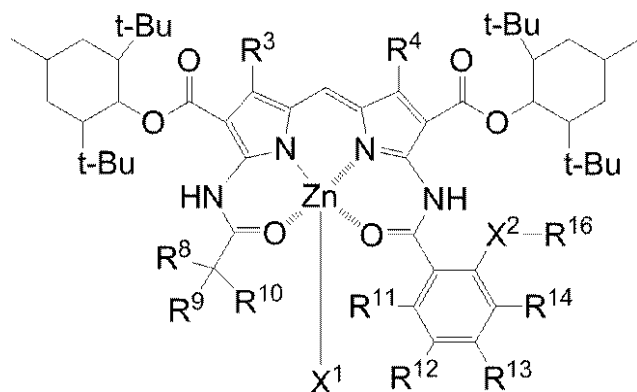
上記の課題を達成する本発明は、以下のとおりである。

<1> 重合性化合物、及び、下記一般式（II）で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選択された少なくとも1種を含有する着色硬化性組成物。

【0009】

【化2】

一般式(II)



40

【0010】

〔一般式（II）中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す

50

。X¹は、Znの電荷を中和するために必要な基を表す。R⁸～R¹⁰は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。但しR⁸～R¹⁰のうち少なくとも2つは1価の置換基を表す。R¹¹～R¹⁴は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。X²は、NR（R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、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリスルホニル基を表す。）、酸素原子、又は硫黄原子を表す。R¹⁶は、水素原子、又は1価の置換基を表す。]

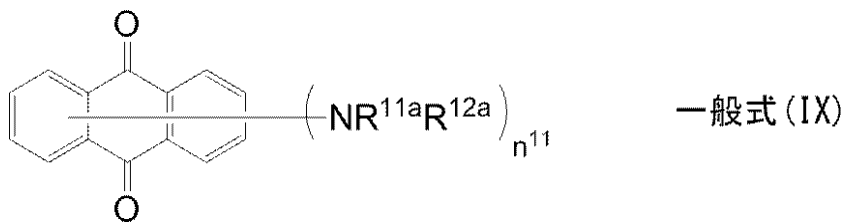
<2> 更に、光重合開始剤を含む<1>に記載の着色硬化性組成物。

<3> 更に、顔料及びアントラキノン化合物からなる群より選択された少なくとも1種を含有する<1>又は<2>に記載の着色硬化性組成物。

<4> 前記アントラキノン化合物が下記一般式（IX）で表される化合物である<3>に記載の着色硬化性組成物。

【0011】

【化3】



【0012】

〔一般式（IX）中、R^{11a}及びR^{12a}は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表すが、R^{11a}とR^{12a}とが同時に水素原子を表すことはない。n¹¹は、1～4の整数を表す。〕

<5> 前記一般式（I I）で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選択される少なくとも1種の含有量が、組成物全固形分に対して0.1質量%以上30質量%以下の範囲である<1>～<4>のいずれか一項に記載の着色硬化性組成物。

<6> <1>～<5>のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を硬化して得られた着色硬化膜。

<7> <6>に記載の着色硬化膜を備えるカラーフィルタ。

<8> <1>～<5>のいずれか1項に記載の着色硬化性組成物を支持体上に塗布し、着色硬化性組成物層を形成する工程と、前記着色硬化性組成物層をパターン状に露光し、現像して着色パターンを形成する工程と、を含むカラーフィルタの製造方法。

<9> <7>に記載のカラーフィルタ、又は<8>に記載のカラーフィルタの製造方法で作製されたカラーフィルタを備えた表示装置。

<10> <7>に記載のカラーフィルタ、又は<8>に記載のカラーフィルタの製造方法で作製されたカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

【0014】

<11> 下記一般式（I I）で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選択された化合物。

【0015】

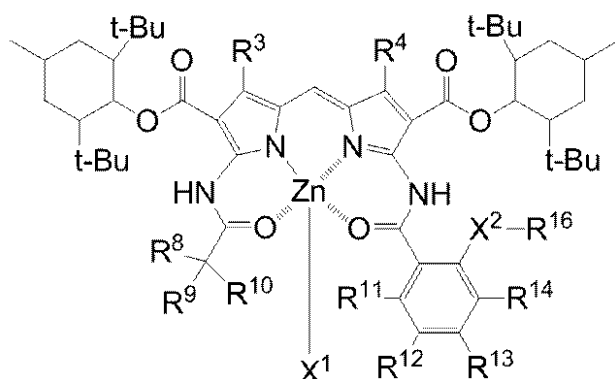
10

20

30

40

【化 5】
一般式 (II)



10

【0016】

〔一般式 (I I) 中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X^1 は、 Zn の電荷を中和するために必要な基を表す。 $R^8 \sim R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも 2 つは 1 価の置換基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。 X^2 は、 NR (R 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、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリースルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 R^{16} は、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。〕

20

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、保存安定性に優れると共に、耐熱性、輝度、コントラスト、及びパターン形状に優れる着色硬化膜が形成される着色硬化性組成物が提供される。

更に、本発明によれば、上記着色硬化性組成物を用いた着色硬化膜、当該着色硬化膜を備えるカラーフィルタ及びその製造方法、上記カラーフィルタを用いた表示装置及び固体撮像素子が提供される。

更に、本発明によれば、カラーフィルタの作製に使用される着色硬化性組成物に有用な、高いモル吸光係数を有し、かつ溶解性及び耐熱性に優れる色素が提供される。

30

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明に係る着色硬化性組成物、着色硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、液晶表示装置、固体撮像素子、及び、色素について詳述する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」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範囲を意味する。

本明細書において全固形分とは、着色硬化性組成物を構成する溶剤を除いた、着色硬化性組成物の全成分の合計含有量のことである。

40

【0019】

本明細書においては、例えば、「アルキル基」は「直鎖、分岐及び環状」のアルキル基を示す。また、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に、置換基を有するものをも包含することを意味する。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。アルキル基以外の基についても同様である。

また、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートの双方、又は、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルの双方、又は、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイ

50

ルの双方、又は、いずれかを表す。

【0020】

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

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

本発明において「放射線」とは、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を含むものを意味する。

【0021】

《着色硬化性組成物》

本発明に係る着色硬化性組成物は、下記一般式(I)で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選ばれた少なくとも1種(以下、「特定ジピロメテン金属錯体」とも称する。)を含有するものであり、好ましくは、重合性化合物及び光重合開始剤を含むものとして構成される。

また、上記着色硬化性組成物は、必要に応じて、更に、アルカリ可溶性バインダー及び有機溶剤を含んで構成されてもよく、更には、各種添加剤を用いて構成されてもよい。

さらに、上記着色硬化性組成物には、特定ジピロメテン金属錯体とは異なる他の構造の染料、及び、顔料からなる群より選ばれた少なくとも1種の着色剤を更に含んでもよい。

【0022】

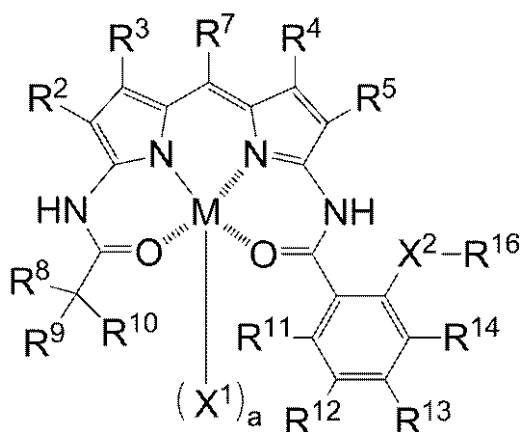
《一般式(I)で表される化合物及びその互変異性体》

本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体は、下記一般式(I)で表される化合物及びその互変異性体から選ばれた少なくとも1種の化合物である。

【0023】

【化6】

一般式(I)



【0024】

〔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。 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。 M は、金属又は金属化合物を表し、 X^1 は M の電荷を中和するために必要な基を表し、 a は1又は2を表す。 a が2の場合、 X^1 は同じであっても異なってもよい。 $R^8 \sim R^{10}$ は各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つは1価の置換基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ は各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。 X^2 は NR (R 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、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基又はアリスルホニル基を表す。)、酸素原子、硫黄原子を表し、 R^{16} は水素原子又は1価の置換基を表

す。)]

【0025】

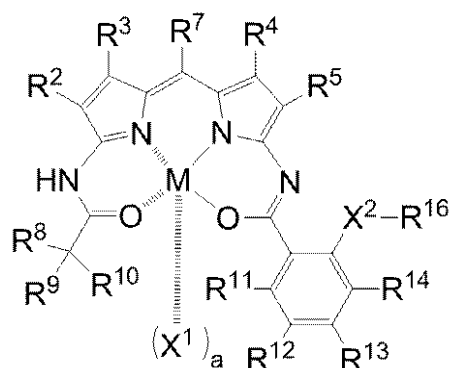
上記一般式 (I) で表される化合物は、互変異性体であってもよい。

本発明において互変異性体とは、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ればいずれでもよく、例えば下記的一般式 (a) から一般式 (f) の構造等が含まれる。

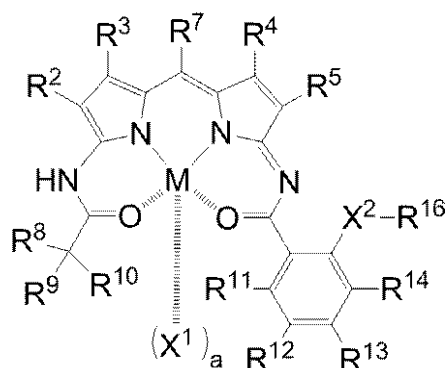
【0026】

【化7】

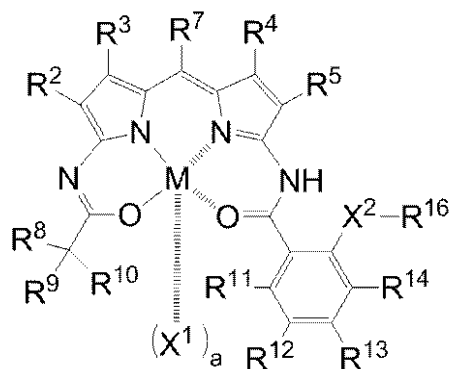
一般式 (a)



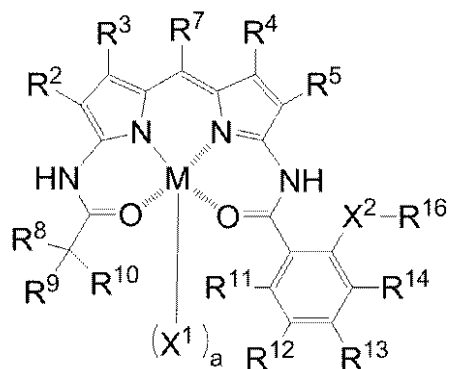
一般式 (b)



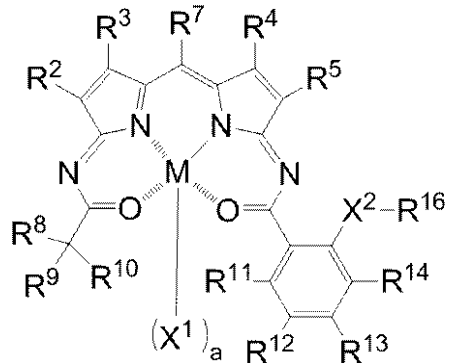
一般式 (c)



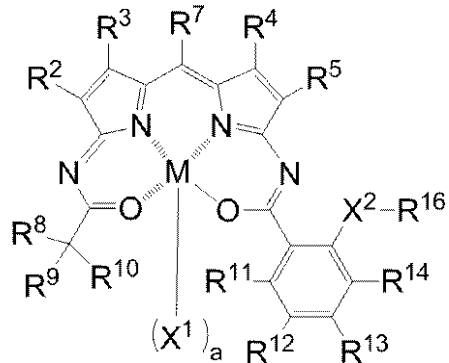
一般式 (d)



一般式 (e)



一般式 (f)



【0027】

上記一般式 (a) ~ (f) 中、 $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 R^{16} 、 X^1 、 X^2 、M、及び、aは、一般式 (I) におけるそれらと同義である。

上記の構造は、互変異性体構造の一例であって、 $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 R^{16} 、 X^1 、 X^2 、及びMの構造により様々な異性体構造を取り得る。

例えば、 X^1 がコハク酸イミド由来の1価の基である場合、さらに下記一般式 (g) 及

10

20

30

40

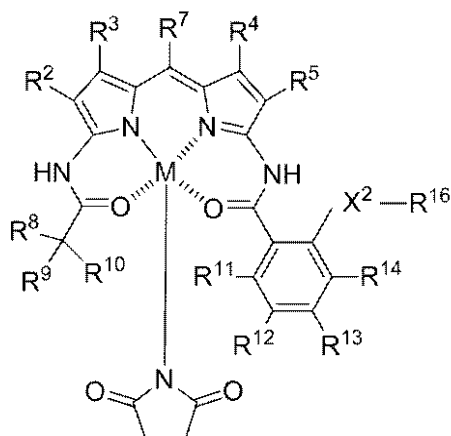
50

び(h)で表される2種類の異性体構造が考えられる。

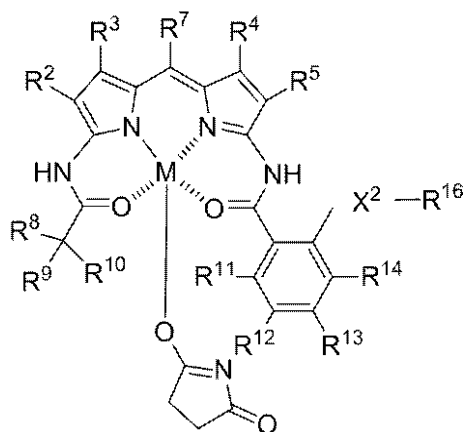
【0028】

【化8】

一般式(g)



一般式(h)



【0029】

上記一般式(g)及び(h)中、 $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 R^{16} 、 X^1 、 X^2 、及びMは、一般式(I)におけるそれらと同義である。

【0030】

本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体の化学構造上の特徴は、 $-CR^8R^9R^{10}$ と、 $-X^2-R^{16}$ との二つの基を同時に有する点にある。これら二つの基を同時に有することにより、高い溶解性と耐熱性を有するという優れた特性がもたらされる。

以下、本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体について、一般式(I)で表される構造を有する化合物を代表して使用し、以下に説明する。

【0031】

〈一般式(I)中の $R^2 \sim R^5$ について〉

一般式(I)中の $R^2 \sim R^5$ に係る1価の置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、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、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2~48、より好ましくは炭素数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6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基)、

【0032】

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、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3~38、より好ましくは炭素数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1~48、より好ましくは炭素数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6~48、より好ましくは炭素数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 1～32、より好ましくは炭素数 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)、

【0033】

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、例えば、トリメチルシリルオキシ基、トリー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)、アルキル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 のアルキルカルボニルオキシ基で、例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基)、アリール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 のアリールカルボニルオキシ基で、例えば、ベンゾイルオキシ基)、アルコキシカルボニルオキシ基 (好ましくは炭素数 2～48、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、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、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 7～32、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、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基)、

【0034】

カルバモイルオキシ基 (好ましくは炭素数 1～48、より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 1～32、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、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 1～38、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、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 6～32、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、例えば、フェニルスルホニルオキシ基)、

【0035】

アルキルカルボニル基 (好ましくは炭素数 2～48、より好ましくは炭素数 2～24 のアルキルカルボニル基で、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基、テトラデカノイル基、シクロヘキサノイル基)、アリールカルボニル基 (好ましくは炭素数 7～32、より好ましくは炭素数 7～24 のアリールカルボニル基で、例えばベンゾイル基)、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、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 7～32、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、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 1～48、より好ましくは炭素数 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)、

【0036】

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、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 (好ましくは炭素数 6～32、より好ましくは 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 (好ましくは炭素数 1～32、より好ましくは 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

10

20

30

40

50

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、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、シクロヘキサナミド基)、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、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 36 以下、より好ましくは炭素数 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 2～48、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、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、n-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 7～32、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アミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基)、

10

【0037】

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、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 1～48、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、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 1～32、より好ましくは炭素数 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 1～48、より好ましくは炭素数 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 6～48、より好ましくは炭素数 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 1～32、より好ましくは炭素数 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 1～32、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、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 6～32、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、例えば、フェニルスルフィニル基)、

20

30

【0038】

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、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 6～48、より好ましくは炭素数 6～24 のアリールスルホニル基で、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 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、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 1～32、より好ましくは炭素数 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 1～32、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、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。

40

【0039】

上述した 1 個の基が更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更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。

50

上記の1価の置換基が更に置換基を有する場合、当該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基から選ばれることが好ましく、更に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基から選ばれた置換基であることがより好ましい。

10

【0040】

一般式(I)中の R^3 及び R^4 は、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、又はアリール基が更に好ましい。

上記の R^3 及び R^4 におけるアルキル基としては、炭素数1~12のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -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、及び、ベンジル基が挙げられる。

20

中でも、炭素数1~12の分岐鎖、又は環状のアルキル基が好ましく、例えば、 i -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、シクロヘキシル基が挙げられる。更に、炭素数1~12の2級又は3級のアルキル基が特に更に好ましく、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、シクロヘキシル基が挙げられる。

上記の R^3 及び R^4 におけるアリール基としては、好ましくは、フェニル基、及びナフチル基が挙げられ、中でもフェニル基が更に好ましい。

上記の R^3 及び R^4 における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、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-イル基が挙げられ、中でも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-ピリジル基が更に好ましい。

30

【0041】

一般式(I)中の R^2 及び R^5 は、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、又はカルバモイルスルホニル基が好ましく、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、ニトリル基、イミド基、又はカルバモイルスルホニル基がより好ましく、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、ニトリル基、イミド基、又はカルバモイルスルホニル基が更に好ましく、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、又はカルバモイル基が特に好ましい。これらの基の具体例は、前記に記載のとおりである。

40

【0042】

〈一般式(I)中の R^7 について〉

一般式(I)中の 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、これらの基には、前述の R^2 ~ R^5 におけるハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基と同様のものが挙げられ、それらの好ましいものも同様である。

一般式(I)中の R^7 の好ましいものは、水素原子、又はハロゲン原子、アルキル基であり、更に好ましくは水素原子である。

【0043】

50

〈一般式 (I) 中のMについて〉

一般式 (I) 中のMは、金属原子又は金属化合物を表わす。M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。例えば、Zn、Mg、Si、Sn、Rh、Pt、Pd、Mo、Mn、Pb、Cu、Ni、Co、Fe、B等の他に、AlCl、InCl、FeCl、TiCl₂、SnCl₂、SiCl₂、GeCl₂などの金属塩化物、TiO、VO等の金属酸化物、Si(OH)₂等の金属水酸化物も含まれる。

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、B、又はVOが好ましく、Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、B、又はVOが更に好ましく、Fe、Zn、Cu、Co、B、又はVO (V=O) がより更に好ましく、特にZnが最も好ましい。

【0044】

〈一般式 (I) 中の「(X¹)_a」について〉

一般式 (I) 中のX¹は、Mの電荷を中和するために必要な基を表し、X¹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）、水酸基、脂肪族イミド（例えば、コハク酸イミド、マレイミド、グルタルイミド、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-トープ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、

【0045】

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、ヘキサン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、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-エチルヘキサン酸、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、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）由来の一価の基が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0046】

これらの中でも、製造の点で、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、含窒素環化合物由来の基がより好ましい。

aは、0、1又は2を表す。

【0047】

〈一般式(I)中の $R^8 \sim R^{10}$ について〉

一般式(I)中、 $R^8 \sim R^{10}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つは1価の置換基を表す。1価の置換基は、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した基を表し、その中でも、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はヘテロ環チオ基が好ましく、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアルキルチオ基がより好ましい。

10

【0048】

$R^8 \sim R^{10}$ が、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はヘテロ環チオ基である場合、それらの具体例としては、前記 $R^2 \sim R^5$ で表される置換基について説明したハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はヘテロ環チオ基の具体例と同じ基が挙げられる。更に、それらの好ましいものも同様である。

20

【0049】

〈一般式(I)中の $R^{11} \sim R^{14}$ について〉

一般式(I)中の $R^{11} \sim R^{14}$ に係る1価の置換基としては、前記 $R^2 \sim R^5$ に係る1価の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。

$R^{11} \sim R^{14}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はヘテロ環チオ基が更に好ましく、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はヘテロ環オキシ基が特に好ましい。

30

【0050】

〈一般式(I)中の X^2 について〉

一般式(I)中の X^2 は、NR(R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、アリールカルボニル基、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。

40

上記Rに係るアルキル基としては、好ましくは炭素数1~36、より好ましくは炭素数1~12の直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、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-アダマンチル基等が挙げられる。

上記Rに係るアルケニル基としては、好ましくは炭素数2~24、より好ましくは炭素数2~12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-イル基等が挙げられる。

【0051】

50

上記 R に係るアリール基としては、好ましくは炭素数 6 ～ 36、より好ましくは炭素数 6 ～ 18 のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

上記 R に係るヘテロ環基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 24、より好ましくは炭素数 1 ～ 12 のヘテロ環基で、ヘテロ原子として、窒素原子、酸素原子、及び硫黄原子から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含むものが好ましい。

具体的には、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-イル基等が挙げられる。

上記 R に係るアルキルカルボニル基としては、好ましくは炭素数 2 ～ 24、より好ましくは 2 ～ 18 のアルキルカルボニル基であり、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキサノイル基等が挙げられる。

10

上記 R に係るアリールカルボニル基としては、炭素数 7 ～ 22、より好ましくは炭素数 7 ～ 16 のアリールカルボニル基であり、例えば、ベンゾイル基等が挙げられる。

上記 R に係るアルキルスルホニル基としては、好ましくは炭素数 1 ～ 24、より好ましくは炭素数 1 ～ 18 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、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等が挙げられる。

上記 R に係るアルキルスルホニル基としては、好ましくは炭素数 6 ～ 24、より好ましくは炭素数 6 ～ 18 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、ナフチルスルホニル基等が挙げられる。

20

【0052】

また、R に係る 1 価の置換基は、さらに置換基で置換されていてもよく、複数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。

上記の 1 価の置換基が更に置換基を有する場合、当該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基から選ばれることが好ましく、更に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基から選ばれた置換基であることがより好ましい。

30

X² は、好ましくは酸素原子又は硫黄原子であり、特に好ましくは、酸素原子である。

【0053】

〈一般式 (I) 中の R¹⁻⁶ について〉

一般式 (I) 中の R¹⁻⁶ に係る 1 価の置換基としては、前記 R²⁻⁵ に係る 1 価の置換基として挙げたものと同様のものが挙げられる。その中でも、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、アリールカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基が好ましく、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、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基がより好ましく、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基が更に好ましい。

40

【0054】

上記 1 価の置換基は、無置換であってもよいし、更に置換基を有していてもよい。更に置換基を有する場合、当該置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニ

50

ル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基から選ばれることが好ましく、更に、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基から選ばれた置換基であることがより好ましい。

【0055】

一般式 (I) で表される化合物の好ましいものを以下に説明する。

本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体の好ましいものは、一般式 (I) に係る $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 R^{16} 、 X^1 、 a 、 X^2 、及び M が、以下のものである化合物である。 R^2 及び R^5 ：各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基。

10

R^3 及び R^4 ：各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、又はホスフィノイルアミノ基。

20

R^7 ：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。金属原子又は金属化合物が、で表され、

$R^8 \sim R^{10}$ ：各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、又はヘテロ環チオ基であり、 $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つが水素原子以外の基。

$R^{11} \sim R^{14}$ ：各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基で表わされる態様が挙げられる。

30

X^2 ：酸素原子、又は硫黄原子。

R^{16} ：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、アリールカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基。

40

M ： Zn 、 Mg 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO 、 B 、又は VO 。

X^1 ：、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、含窒素環化合物由来の基。

a ：0、1、又は2。

【0056】

本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体の更に好ましいものは、一般式 (I) に係る $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 R^{16} 、 X^1 、 a 、 X^2 、及び M が、以下のものである化合物である。

R^2 及び R^5 ：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、シ

50

アノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基。

R^3 及び R^4 : 各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基で表され、

R^7 : 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。

$R^8 \sim R^{10}$: 各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアルキルチオ基であり、 $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つが水素原子以外の基。

10

$R^{11} \sim R^{14}$: 各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基。

X^2 : 酸素原子、又は硫黄原子。

R^{16} : 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、アリールカルボニル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基。

20

M : Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、B、又はVO。

X^1 : 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、又は含窒素環化合物由来の基。

a : 0、1、又は2。

【0057】

本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体の更により好ましいものは、一般式(I)に係る $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{14}$ 、 R^{16} 、 X^1 、a、 X^2 、及びMが、以下のものである化合物である。

30

R^2 及び R^5 : 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、シアノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基。

R^3 及び R^4 : 各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基で表され、

40

R^7 : 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。

$R^8 \sim R^{10}$: 各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアルキルチオ基であり、 $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つが水素原子以外の基。

$R^{11} \sim R^{14}$: 各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、又はスルファモイル基。

50

X^2 : 酸素原子又は硫黄原子。

R^{16} : 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。

M : Zn 、 Mg 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO 、 B 、又は VO 。

X^1 : 、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、含窒素環化合物由来の基。

a : 0、1、又は2。

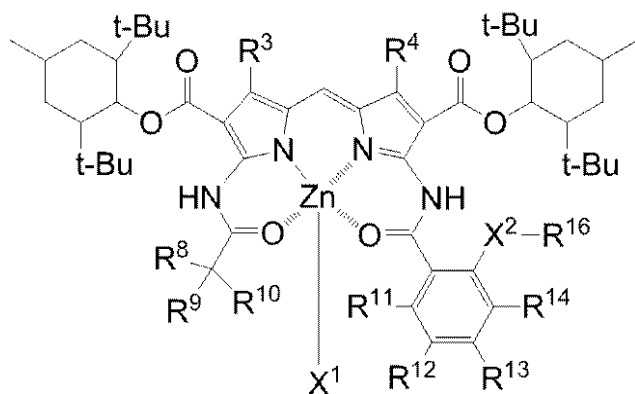
【0058】

本発明における一般式 (I) で表される化合物及び互変異性体は、(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) 下記一般式 (II) で表されることがより好ましい。

【0059】

【化9】

一般式(II)



【0060】

[一般式 (II) 中、 R^3 及び R^4 は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 X^1 は、 Zn の電荷を中和するために必要な基を表す。 $R^8 \sim R^{10}$ は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{10}$ のうち少なくとも2つは1価の置換基を表す。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。 X^2 は、 NR (R 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、アリールカルボニル基、アルキルスルホニル基、又はアリースルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 R^{16} は、水素原子、又は1価の置換基を表す。]

【0061】

一般式 (II) で表される化合物の各基等の好ましい範囲は、一般式 (I) と同じである。

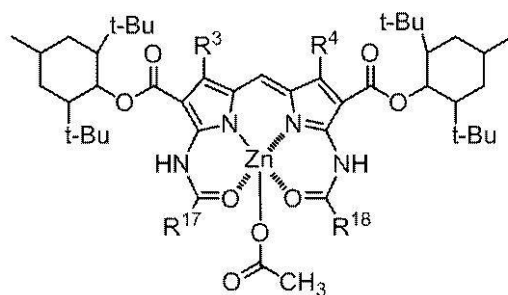
本発明におけるジピロメテン金属錯体又はその互変異性体のモル吸光係数は、膜厚の観点から、できるだけ高い方が好ましい。また、最大吸収波長 λ_{max} は、色純度向上の観点から、520 nm ~ 580 nm が好ましく、530 nm ~ 570 nm が更に好ましい。なお、最大吸収波長及びモル吸光係数は、分光光度計 UV-1800PC [(株) 島津製作所製] により測定されるものである。

【0062】

次に、本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体の具体例を以下に示す。但し、これらに限定されるわけではない。なお、例示化合物 A-104 ~ 106 は、参考例である。

【0063】

【化 10】



化合物番号	$R^3=R^4$	R^{17}	R^{18}
A-1			
A-2	同上	同上	
A-3	同上	同上	
A-4	同上	同上	
A-5	同上	同上	
A-6	同上	同上	
A-7	同上	同上	
A-8	同上	同上	

【0064】

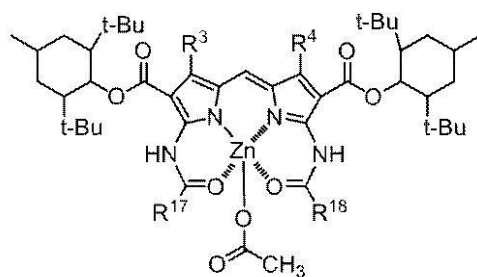
10

20

30

40

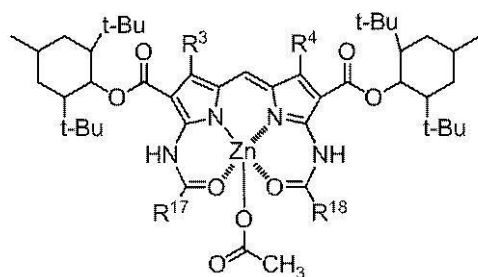
【化 1 1】



化合物番号	R ³ -R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-9			
A-10	同上	同上	
A-11	同上	同上	
A-12	同上	同上	
A-13	同上	同上	
A-14	同上	同上	
A-15	同上	同上	
A-16	同上	同上	

【0 0 6 5】

【化 1 2】



化合物番号	R ³ =R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-17			
A-18	同上	同上	
A-19	同上	同上	
A-20	同上	同上	
A-21	同上	同上	
A-22	同上		
A-23	同上	同上	
A-24	同上	同上	

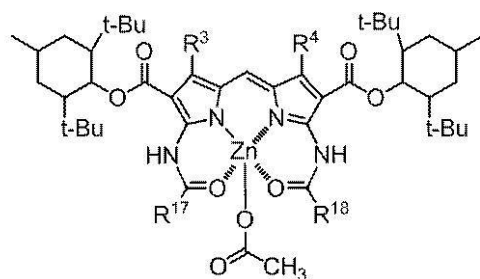
【0 0 6 6】

10

20

30

【化 1 3】



化合物番号	R³=R⁴	R¹⁷	R¹⁸
A-25			
A-26	同上	同上	
A-27	同上		
A-28	同上	同上	
A-29	同上	同上	
A-30	同上		
A-31	同上	同上	
A-32	同上	同上	

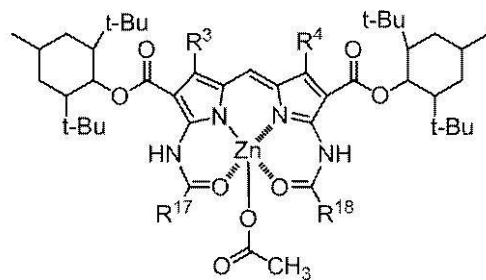
【0 0 6 7】

10

20

30

【化 1 4】



化合物番号	R ³ -R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-33			
A-34	同上	同上	
A-35	同上	同上	
A-36	同上	同上	
A-37	同上	同上	
A-38	同上	同上	
A-39	同上	同上	
A-40	同上	同上	

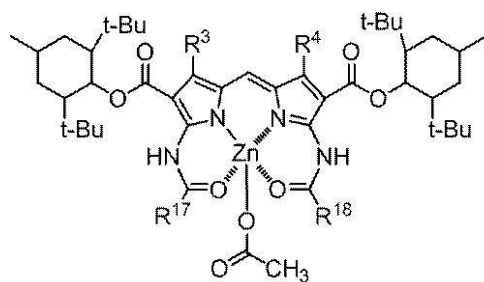
【 0 0 6 8 】

10

20

30

【化 1 5】



化合物番号	R³=R⁴	R¹⁷	R¹⁸
A-41			
A-42	同上	同上	
A-43	同上	同上	
A-44	同上	同上	
A-45	同上	同上	
A-46	同上	同上	
A-47	同上	同上	
A-48	同上	同上	

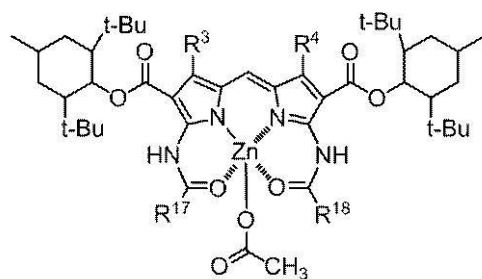
【 0 0 6 9 】

10

20

30

【化 1 6】



化合物番号	R³=R⁴	R¹⁷	R¹⁸
A-49			
A-50	同上	同上	
A-51	同上	同上	
A-52	同上	同上	
A-53	同上	同上	
A-54	同上	同上	
A-55	同上	同上	
A-56	同上		

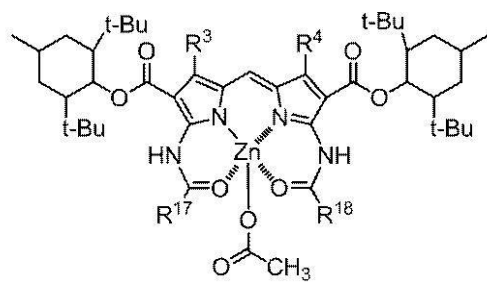
【0070】

10

20

30

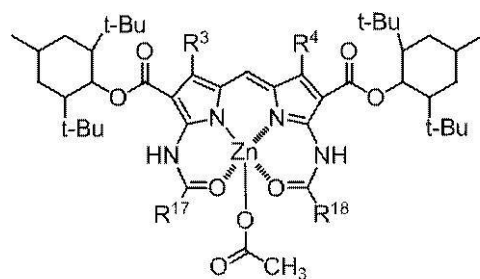
【化 1 7】



化合物番号	R ³ -R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-57			
A-58	同上	同上	
A-59	同上	同上	
A-60	同上	同上	
A-61	同上	同上	
A-62	同上	同上	
A-63	同上	同上	
A-64	同上	同上	

【0 0 7 1】

【化 1 8】



化合物番号	R ³ =R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-65			
A-66	同上	同上	
A-67	同上	同上	
A-68	同上		
A-69	同上	同上	
A-70	同上	同上	
A-71	同上	同上	
A-72	同上		

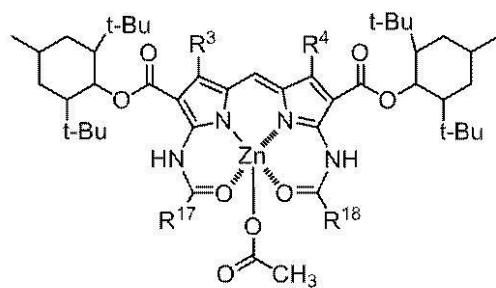
【0072】

10

20

30

【化 1 9】



化合物番号	R ³ -R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-73		Ph	
A-74	同上	同上	
A-75	同上	同上	
A-76	同上	Br	
A-77	同上	同上	
A-78	同上		
A-79	同上	同上	
A-80		同上	

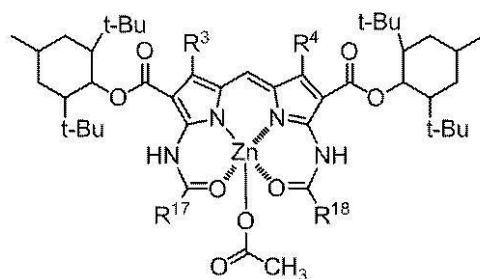
【0 0 7 3】

10

20

30

【化 2 0】



化合物番号	R ³ =R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-81			
A-82	同上	同上	
A-83	同上		
A-84	同上	同上	
A-85	同上	同上	
A-86	同上		
A-87	同上	同上	
A-88	同上	同上	

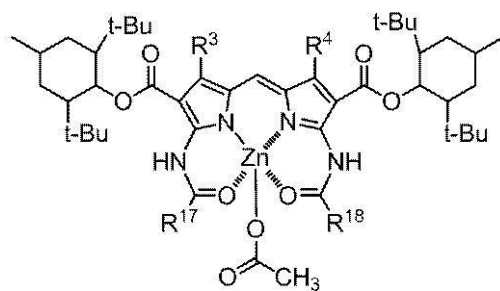
【 0 0 7 4】

10

20

30

【化 2 1】



化合物番号	R ³ =R ⁴	R ¹⁷	R ¹⁸
A-89			
A-90	同上	同上	
A-91			
A-92	同上	同上	
A-93	同上		
A-94	同上	同上	
A-95	同上		
A-96	同上		

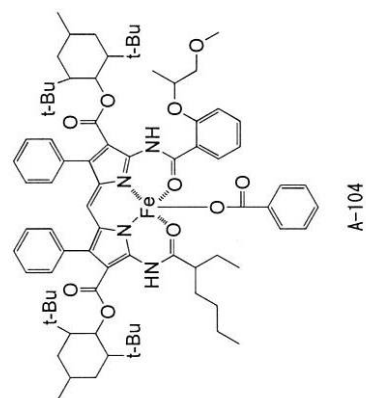
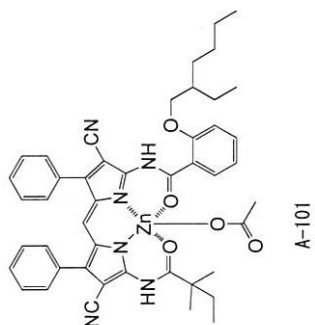
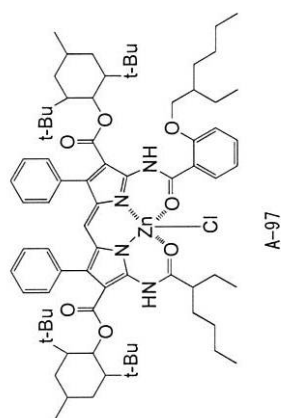
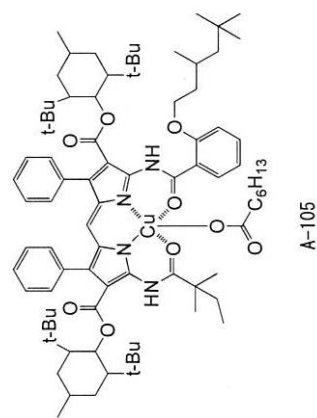
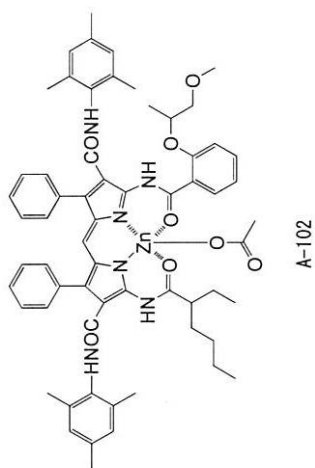
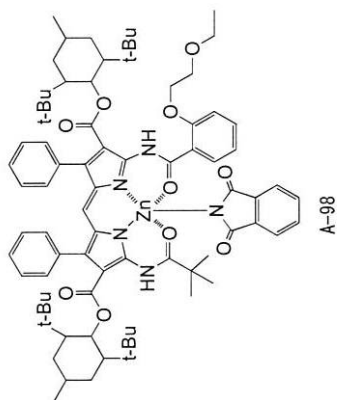
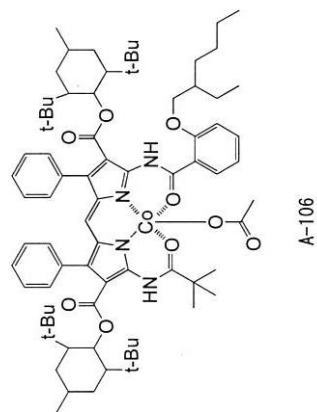
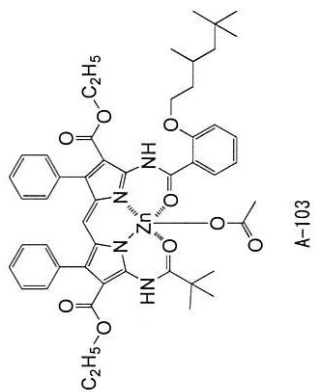
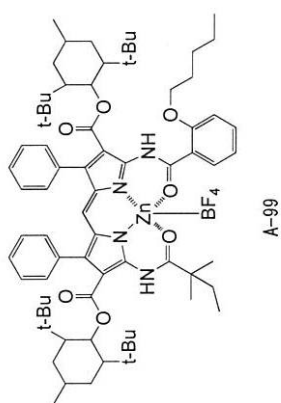
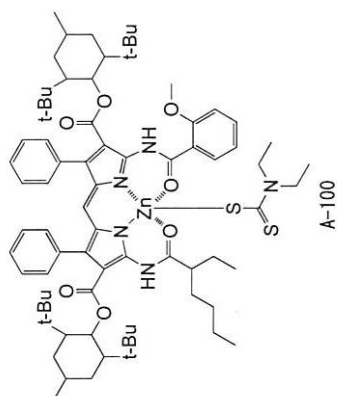
【0075】

10

20

30

【化 2 2】



【0076】

10

20

30

40

50

本発明に係る着色硬化性組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、特定ジピロメテン金属錯体以外に、その他の構造を有する染料や顔料を併用してもよい。

【0077】

《その他の構造を有する染料》

上記その他の構造を有する染料としては、特に制限はなく、公知の染料を使用できる。例えば、特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許第4,808,501号明細書、米国特許第5,667,920号明細書、米国特許第5,059,500号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報、特開平8-211599号公報、特開平4-249549号公報、特開平10-123316号公報、特開平11-302283号公報、特開平7-286107号公報、特開2001-4823号公報、特開平8-15522号公報、特開平8-29771号公報、特開平8-146215号公報、特開平11-343437号公報、特開平8-62416号公報、特開2002-14220号公報、特開2002-14221号公報、特開2002-14222号公報、特開2002-14223号公報、特開平8-302224号公報、特開平8-73758号公報、特開平8-179120号公報、特開平8-151531号公報、特開平6-230210号公報等に記載の色素である。

10

【0078】

化学構造としては、ピラゾールアゾ系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノ系、アンスラピリドン系、ベンジリデン系、オキソノール系、ピラゾロトリアゾールアゾ系、ピリドンアゾ系、シアニン系、フェノチアジン系、ピロロピラゾールアゾメチン系、キサントゲン系、スクアリリウム系、フタロシアニン系、ベンゾピラン系、インジゴ系等の染料が使用できる。中でも、キサントゲン系、スクアリリウム系が色相の点で好ましい。

20

【0079】

上記その他の構造を有する染料は、1種単独含有してもよいし、二種以上の染料を併用してもよい。染料の着色硬化性組成物中における含有量としては、着色硬化性組成物の全固形分に対して、質量基準で0.1質量%~30質量%が好ましく、0.5質量%~20質量%がより好ましい。染料の含有量を、上記範囲とすることによって、良好な濃度（例えば液晶表示するのに適した色濃度）が得られ、且つ、画素のパターニングが良好になる点で有利である。

30

【0080】

《顔料》

着色硬化性組成物には、上述の染料と共に、顔料を併用することもできる。

顔料としては、平均一次粒子径が10nm~30nmの顔料が好ましい。上記態様であると、色相とコントラストに優れる着色硬化性組成物が得られる。

【0081】

顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を用いることができるが、信頼性の観点で有機顔料を用いることが好ましい。本発明において有機顔料として、例えば、特開2009-256572号公報の段落0093に記載の有機顔料が挙げられる。

40

また特に、

C. I. Pigment Red 177、224、242、254、255、264

、

C. I. Pigment Yellow 138、139、150、180、185、

C. I. Pigment Orange 36、38、71、

C. I. Pigment Green 7、36、58、

C. I. Pigment Blue 15:6、

C. I. Pigment Violet 23

が色再現性の観点で好適であるが、本発明においてはこれらに限定されるものではない。

50

これら有機顔料は、単独で、又は、色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。

【0082】

顔料を用いる場合、本発明の着色硬化性組成物中における含有量は、該組成物の全固形分に対して、0.5～50重量%であることが好ましく、1～30重量%がより好ましい。顔料の含有量が前記範囲内であると、優れた色特性を確保するのに有効である。

【0083】

《顔料分散剤》

本発明の着色硬化性組成物は、一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体と共に、顔料を含む場合、顔料分散剤を含有させることができる。

顔料分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン等の界面活性剤、及び、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

【0084】

顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子としては、例えば、特開平3-112992号公報、特表2003-533455号公報等に記載の末端にリン酸基を有する高分子、特開2002-273191号公報等に記載の末端にスルホン酸基を有する高分子、特開平9-77994号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有する高分子などが挙げられる。また、特開2007-277514号公報に記載の高分子末端に2個以上の顔料表面へのアンカー部位（酸基、塩基性基、有機色素の部分骨格やヘテロ環等）を導入した高分子も分散安定性に優れ好ましい。

【0085】

顔料表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子としては、例えば、ポリエステル系分散剤等が挙げられ、具体的には、特開昭54-37082号公報、特表平8-507960号公報、特開2009-258668号公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルの反応生成物、特開平9-169821号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開平10-339949号公報、特開2004-37986号公報等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開2003-238837号公報、特開2008-9426号公報、特開2008-81732号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開2010-106268号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。特に、特開2009-203462号公報に記載の塩基性基と酸性基を有する両性分散樹脂は、顔料分散物の分散性、分散安定性、及び顔料分散物を用いた着色硬化性組成物が示す現像性の観点から特に好ましい。

顔料表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子をラジカル重合で製造する際に用いるマクロモノマーとしては、公知のマクロモノマーを用いることができ、東亜合成（株）製のマクロモノマーAA-6（末端基がメタクリロイル基であるポリメタクリル酸メチル）、AS-6（末端基がメタクリロイル基であるポリスチレン）、AN-6S（末端基がメタクリロイル基であるスチレンとアクリロニトリルの共重合体）、AB-6（末端基がメタクリロイル基であるポリアクリル酸ブチル）、ダイセル化学工業（株）製のプラクセルFM5（メタクリル酸2-ヒドロキシエチルのε-カプロラクトン5モル当量付加品）、FA10L（アクリル酸2-ヒドロキシエチルのε-カプロラクトン10モル当量付加品）、及び特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマー等が挙げられる。これらの中でも、特に柔軟性且つ親溶剤性に優れるポリエステル系マクロモノマーが、顔料分散物の分散性、分散安定性、及び顔料分散物を用いた着色硬化性組成物

10

20

30

40

50

が示す現像性の観点から特に好ましく、更に、特開平2-272009号公報に記載のポリエステル系マクロモノマーで表されるポリエステル系マクロモノマーが最も好ましい。

【0086】

顔料表面へのアンカー部位を有するブロック型高分子としては、特開2003-49110号公報、特開2009-52010号公報等に記載のブロック型高分子が好ましい。

顔料分散剤は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、楠木化成株式会社製「DA-7301」、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）、EFKA社製「EFKA4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA4330～4340（ブロック共重合体）、4400～4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファンテック社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合体）」、楠木化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリアルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-IEX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製「ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業（株）製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商（株）製「W001：カチオン系界面活性剤」、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリアルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「W004、W005、W017」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450」、サンノブコ（株）製「ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100」等の高分子分散剤、（株）ADEKA製「アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、及び三洋化成（株）製「イオネット（商品名）S-20」等が挙げられる。

【0087】

これらの顔料分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。本発明においては、特に、顔料誘導体と高分子分散剤とを組み合わせ使用することが好ましい。また、本発明の顔料分散剤は、前記顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子と共に、アルカリ可溶性樹脂と併用して用いても良い。アルカリ可溶性樹脂としては、（メタ）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

10

20

30

40

50

重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を変性した樹脂が挙げられるが、特に（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。また、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマー共重合体、特開2004-300204号公報に記載のエーテルダイマー共重合体、特開平7-319161号公報に記載の重合性基を含有するアルカリ可溶性樹脂も好ましい。

【0088】

着色硬化性組成物における顔料分散剤の含有量としては、顔料100質量部に対して、1～80質量部であることが好ましく、5質量部～70質量部がより好ましく、10質量部～60質量部であることが更に好ましい。

具体的には、高分子分散剤を用いる場合であれば、その使用量としては、顔料100質量部に対して、質量換算で5部～100部の範囲が好ましく、10部～80部の範囲であることがより好ましい。

また、顔料誘導体を併用する場合、顔料誘導体の使用量としては、顔料100質量部に対し、質量換算で1部～30部の範囲にあることが好ましく、3～20部の範囲にあることがより好ましく、5部～15部の範囲にあることが特に好ましい。

【0089】

《アントラキノン化合物》

本発明に係る着色硬化性組成物は、更に、アントラキノン化合物を含有させてもよい。

アントラキノン化合物を含有させることにより、より効果的に高められたコントラストを有するカラーフィルタが得られる。

アントラキノン化合物は、好ましくは400nm～700nmに吸収極大を有する化合物であり、更に好ましくは、500nm～700nmに吸収極大を有し、特に好ましくは550nm～700nmに吸収極大を有するものである。このような吸収極大を有するアントラキノン化合物であれば、特に構造上限定されるものではなく、コントラスト向上効果に優れる。

【0090】

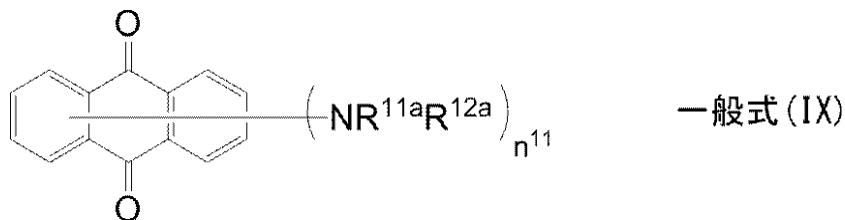
本発明におけるアントラキノン化合物の中でも、好ましくは下記一般式（IX）で表されるジアミノアントラキノン化合物である。

このジアミノアントラキノン化合物のうち、吸収特性の観点から、下記一般式（X）で表される化合物がより好ましく、また熱安定性の観点から、下記一般式（XI）で表される化合物がより好ましく、更には、吸収特性と熱安定性の両立の観点からは、下記一般式（XII）又は下記一般式（XIII）で表される化合物が特に好ましい。

まず、下記一般式（IX）で表されるアミノアントラキノン化合物について説明する。

【0091】

【化23】



【0092】

前記一般式（IX）中、 R^{11a} 及び R^{12a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表すが、 R^{11a} と R^{12a} とが同時に水素原子を表すことはない。 n^{11} は、1～4の整数を表す。

【0093】

R^{11a} 及び R^{12a} に係るアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。

R^{11a}、R^{12a}に係るアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、例えば、フェニル、*o*-メチルフェニル、*p*-メチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジエチルフェニルビフェニル、2,6-ジプロモフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリルなどが挙げられる。

R^{11a}、R^{12a}に係るヘテロ環基としては、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子を含む。ヘテロ環基としては、例えば、イミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、ナフトチアゾリル、ベンズオキサゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。

10

【0094】

R^{11a}及びR^{12a}に係るアルキル基、アリール基、及びヘテロ環基は、更に置換基を有してもよい。

置換基を有する場合の置換基としては、例えば、アルキル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*i*so-プロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアルケニル基であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアルキニル基であり、例えばプロパルギル、3-ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、例えばフェニル、*p*-メチルフェニル、ビフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリルなどが挙げられる。）、

20

【0095】

アミノ基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～10のアミノ基であり、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含まれる。具体的な例としては、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリールオキシ基であり、例えば、フェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。）、芳香族ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12の芳香族ヘテロ環オキシ基であり、例えば、ピリジルオキシ、ピラジルオキシ、ピリミジルオキシ、キノリルオキシなどが挙げられる。）、

30

40

【0096】

アシル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のアシル基であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12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、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基であり、例えば、フェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアシルオキシ基であり、例

50

えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～10のアシルアミノ基であり、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30、より好ましくは炭素数2～20、特に好ましくは炭素数2～12のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、

【0097】

アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30、より好ましくは炭素数7～20、特に好ましくは炭素数7～12のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニルアミノ基であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～30、より好ましくは炭素数0～20、特に好ましくは炭素数0～12のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、

【0098】

カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のカルバモイル基であり、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリールチオ基であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。）、

【0099】

芳香族ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12の芳香族ヘテロ環チオ基であり、例えば、ピリジルチオ、2-ベンズイミゾリルチオ、2-ベンズオキサゾリルチオ、2-ベンズチアゾリルチオなどが挙げられる。）、スルホニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のスルホニル基であり、例えば、メシル、トシルなどが挙げられる。）、スルフィニル基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のスルフィニル基であり、例えば、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のウレイド基であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。）、リン酸アミド基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～12のリン酸アミド基であり、例えば、ジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。）、

【0100】

ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～12のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が含まれる。具体的な例としては、例えば、イミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数3～40、より好ましくは炭素数3～30、特に好ましくは炭素数3～24のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる。）などが挙げられる。これらの置換基は、更に置換され

10

20

30

40

50

てもよい。

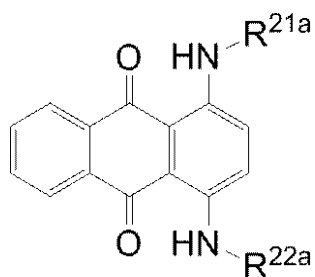
【0101】

前記一般式 (IX) において、 n^{11} は、1～4の整数を表し、 n^{11} が2～4の整数である場合、複数の $NR^{11a}R^{12a}$ は同一でも異なってもよい。

次に、一般式 (X) で表されるジアミノアントラキノン化合物について説明する。

【0102】

【化24】



一般式 (X)

10

【0103】

前記一般式 (X) において、 R^{21a} 及び R^{22a} は、各々独立に、アルキル基、又はアリール基を表す。

R^{21a} 及び R^{22a} に係るアルキル基としては、好ましくは炭素数1～30、より好ましくは炭素数1～20、特に好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、*i*soプロピル、*tert*-ブチル、*n*-オクチル、*n*-デシル、*n*-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。

20

R^{21a} 及び R^{22a} に係るアリール基としては、好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12のアリール基であり、例えば、フェニル、*o*-メチルフェニル、*p*-メチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジエチルフェニル、*o*-ジメチルフェニル、*p*-ジメチルフェニル、*m*-ジメチルフェニル、*o*-ジエチルフェニル、*p*-ジエチルフェニル、*m*-ジエチルフェニル、*o*-ジプロモフェニル、*p*-ジプロモフェニル、*m*-ジプロモフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリルなどが挙げられる。

【0104】

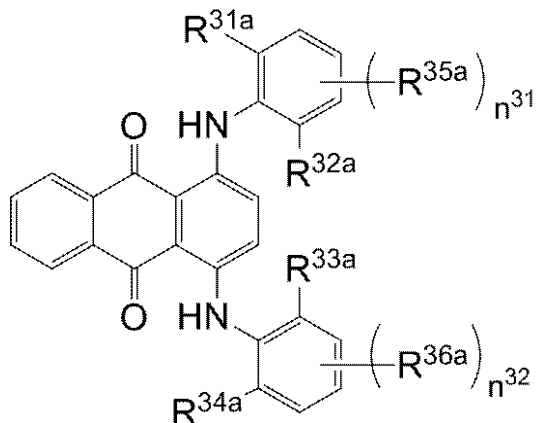
前記 R^{21a} 及び R^{22a} に係るアルキル基、及びアリール基は、更に置換基を有してもよく、置換基の例としては、前記一般式 (IX) 中の R^{11a} 、 R^{12a} で表されるアルキル基、アリール基、ヘテロ環基の置換基として既述した例が挙げられる。中でも、該置換基の例としては、好ましくは、アルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、スルホニル基、ウレイド基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基などである。これらの詳細及び好ましい態様については、既述の例の通りである。

30

次に、一般式 (XI) で表されるジアミノアントラキノン化合物について説明する。

【0105】

【化25】



一般式 (XI)

40

【0106】

50

前記一般式 (X I) 中、 R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、及び R^{34a} は、各々独立に、アルキル基、又はハロゲン原子を表す。

上記アルキル基としては、好ましくは炭素数 1～10、より好ましくは炭素数 1～5、特に好ましくは炭素数 1～2 のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられ、塩素原子、臭素原子が好ましい。

【0107】

前記一般式 (X I) 中、 R^{35a} 及び R^{36a} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、スルホ基もしくはその塩、アミノスルホニル基、アルコキシスルホニル基、又はフェノキシスルホニル基を表す。

上記アルキル基としての好ましいもの、より好ましいもの、特に好ましいものは、前記 R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} におけるアルキル基と同様である。

R^{35a} 及び R^{36a} に係るアルコキシ基としては、好ましくは、炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～20、特に好ましくは炭素数 1～10 のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、2-エチルヘキシロキシなどが挙げられる。

R^{35a} 及び R^{36a} に係るアリールオキシ基としては、好ましくは、炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 のアリールオキシ基であり、例えば、フェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。

R^{35a} 及び R^{36a} に係るスルホ基及びその塩としては、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、及びそれらの塩に由来の基が好ましい。上記スルホン酸塩は、4級アンモニウム塩又はアミンの塩が好ましく、炭素数 4～30（好ましくは 10～30、より好ましくは 15～30）のアルキルスルホン酸塩又は炭素数 6～30（好ましくは 10～30、より好ましくは 15～30）アリールスルホン酸塩が特に好ましい。

【0108】

R^{35a} 及び R^{36a} に係るアミノスルホニル基は、好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 2～20 のアルキルアミノスルホニル基、特に好ましくは炭素数 2～15 のアルキルアミノスルホニル基、又は、炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20 のアリールアミノスルホニル基、特に好ましくは炭素数 6～15 のアリールアミノスルホニル基であり、具体例として、エチルアミノスルホニル基、プロピルアミノスルホニル基、イソプロピルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、イソブチルアミノスルホニル基、s e c -ブチルアミノスルホニル基、ペンチルアミノスルホニル基、イソペンチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、2-エチルヘキシルアミノスルホニル基、デシルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基などが挙げられ、またジアルキルアミノスルホニル基として、ジメチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、ジプロピルアミノスルホニル基、ジイソプロピルアミノスルホニル基、ジブチルアミノスルホニル基、ジ s e c -ブチルアミノスルホニル基、ジ s e c -プロピルアミノスルホニル基、ジヘキシルアミノスルホニル基、メチルエチルアミノスルホニル基、メチルブチルアミノスルホニル基、エチルブチルアミノスルホニル基、フェニルメチルアミノスルホニル基などが挙げられる。このうち、特にアルキル部位の炭素数が 4～15 のジアルキルアミノスルホニル基が好ましい。

【0109】

R^{35a} 及び R^{36a} に係るアルコキシスルホニル基は、好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは 2～20、更に好ましくは 2～15、特に好ましくは 4～15 のアルコキシスルホニル基であり、具体例として、ブチルスルホニル基、ヘキサンスルホニル基、デシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基などが挙げられる。

R^{35a} 及び R^{36a} に係るフェノキシスルホニル基は、好ましくは炭素数 6～30、

より好ましくは6～20、特に好ましくは6～15のフェノキシスルホニル基であり、具体例として、フェノキシスルホニル基、トリルスルホニル基などが挙げられる。

【0110】

R^{35a} 及び R^{36a} に係る各基は、さらに置換基を有してもよく、該置換基の例としては、前記一般式 (IX) 中の R^{11a} 、 R^{12a} で表されるアルキル基、アリール基、ヘテロ環基の置換基として既述した例が挙げられる。

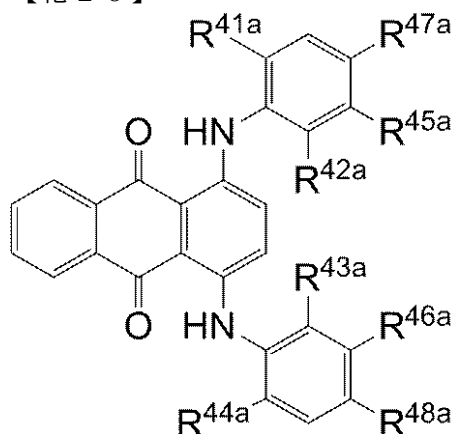
前記一般式 (XI) において、 n^{31} 、 n^{32} は、0～2の整数を表し、 n^{31} 、 n^{32} が2の場合、複数の R^{35a} 、 R^{36a} は同一でも異なってもよい。

【0111】

上記のアントラキノン化合物の中でも、下記一般式 (XII)、及び下記一般式 (XIII) で表されるジアミノアントラキノン化合物より選択された化合物が特に好ましい。

【0112】

【化26】



一般式 (XII)

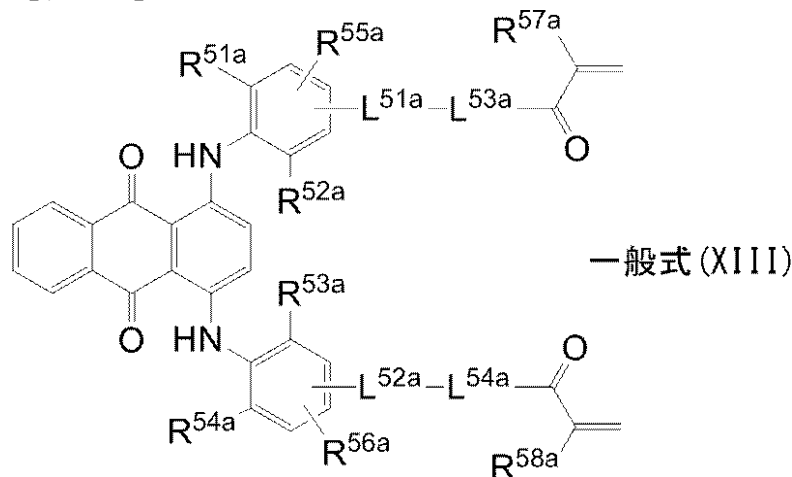
【0113】

前記一般式 (XII) 中、 R^{41a} 、 R^{42a} 、 R^{43a} 、及び R^{44a} は、各々独立に、アルキル基、又はハロゲン原子を表し、その詳細は、前記一般式 (XI) 中の R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} に係るアルキル基、ハロゲン原子の場合と同様であり、好ましい態様も同様である。

前記一般式 (XII) 中、 R^{45a} 、 R^{46a} 、 R^{47a} 、及び R^{48a} は、各々独立に、アルキル基、スルホ基もしくはその塩、又はアミノスルホニル基を表す。 R^{45a} 及び R^{47a} のいずれか一方と、 R^{46a} 及び R^{48a} のいずれか一方とは、スルホ基もしくはその塩、又はアミノスルホニル基を表す。 R^{45a} 、 R^{46a} 、 R^{47a} 、及び R^{48a} に係るアルキル基、スルホ基もしくはその塩、及びアミノスルホニル基の詳細は、前記一般式 (XI) 中の R^{35a} 、及び R^{36a} に係るそれらと同様であり、好ましい態様も同様である。

【0114】

【化 27】



10

【0115】

前記一般式(XIII)中、 R^{51a} 、 R^{52a} 、 R^{53a} 、及び R^{54a} は、各々独立に、アルキル基、又はハロゲン原子を表し、それらの詳細は、一般式(XI)中の R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} に係るアルキル基、ハロゲン原子の場合と同様であり、好ましい態様も同様である。

前記一般式(XIII)中、 R^{55a} 及び R^{56a} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表し、該アルキル基の詳細は、前記一般式(XI)中の R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} に係るアルキル基の場合と同様であり、好ましい態様も同様である。

20

また、 R^{57a} 及び R^{58a} は、各々独立に、水素原子又はアルキル基を表し、該アルキル基は、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1～5のアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。

前記一般式(XIII)中、 L^{51a} 及び L^{52a} は、各々独立に二価の連結基を表し、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～20のアリーレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、又はこれらの複数を組み合わせてなる二価の連結基が好ましい。 L^{51a} 、 L^{52a} としてより好ましくは、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～12のフェニレン基、スルホニルアミノ基、又はこれらの複数を組み合わせてなる二価の連結基であり、特に好ましくは、炭素数1～10のアルキレン基、スルホニルアミノ基、又はこれらの複数を組み合わせてなる二価の連結基である。

30

【0116】

前記炭素数1～10のアルキレン基又はこれと $-O-$ 等とを組み合わせてなる二価の連結基としては、無置換でも置換基を有してもよく、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン基、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基、エチレンアミノスルホニル基、プロピレンアミノスルホニル基、ブチレンアミノスルホニル基、ペンチレンアミノスルホニル基、1-メチルエチレンスルホニル基等が挙げられる。中でも、炭素数2～10のアルキレンアミノスルホニル基(例：エチレンアミノスルホニル基、プロピレンアミノスルホニル基、ブチレンアミノスルホニル基、ペンチレンアミノスルホニル基)が好ましい。

40

前記炭素数6～20のアリーレン基又はこれと $-O-$ 等とを組み合わせてなる二価の連結基としては、無置換でも置換基を有してもよく、例えば、フェニレン、ビフェニレン、フェニレンアミノスルホニル基等が挙げられ、中でも、炭素数6～12のアリーレンアミノスルホニル基(例：フェニレンアミノスルホニル基など)が好ましい。

また、 $-NR-$ のRは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。具体的なアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられる。

前記一般式(XIII)中、 L^{53a} 及び L^{54a} は、各々独立に、酸素原子、又は $-NH-$ 基を表す。

【0117】

50

上記のうち、本発明において好ましいアントラキノン化合物は、前記一般式 (X I I) 又は前記一般式 (X I I I) で表されるジアミノアントラキノン化合物より選択される化合物であり、更には下記の場合が特に好ましい。すなわち、

前記一般式 (X I I) においては、 $R^{4\ 1\ a}$ 、 $R^{4\ 2\ a}$ 、 $R^{4\ 3\ a}$ 、及び $R^{4\ 4\ a}$ がメチル基、エチル基、もしくは臭素原子であって、 $R^{4\ 5\ a}$ 、 $R^{4\ 6\ a}$ が炭素数 2～15 のアミノスルホニル基であり、 $R^{4\ 7\ a}$ 、 $R^{4\ 8\ a}$ がメチル基である場合が好ましく、

また、前記一般式 (X I I I) においては、 $R^{5\ 1\ a}$ 、 $R^{5\ 2\ a}$ 、 $R^{5\ 3\ a}$ 、及び $R^{5\ 4\ a}$ がメチル基、エチル基、もしくは臭素原子であって、 $R^{5\ 5\ a}$ 及び $R^{5\ 6\ a}$ が水素原子もしくはメチル基であり、 $R^{5\ 7\ a}$ 及び $R^{5\ 8\ a}$ が水素原子、メチル基であって、 $L^{5\ 1\ a}$ 及び $L^{5\ 2\ a}$ が炭素数 1～10 のアルキレンアミノスルホニル基、炭素数 7～12 の

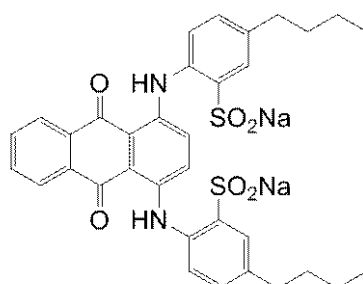
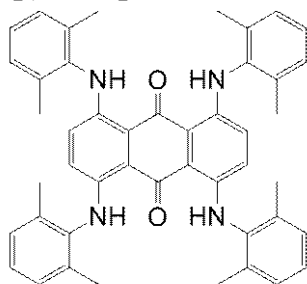
アラルキレンアミノスルホニル基、又は炭素数 2～10 のアルキレンオキシ基であり、 $L^{5\ 3\ a}$ 及び $L^{5\ 4\ a}$ が酸素原子である場合が好ましい。

この場合において、下記の染料化合物のうち、一般式 (I) で表される化合物又その互変異性体が金属原子又は金属化合物に配位したジピロメテン金属錯体と組み合わせて用いた場合が、本発明の効果がより効果的に奏される点で好ましい。

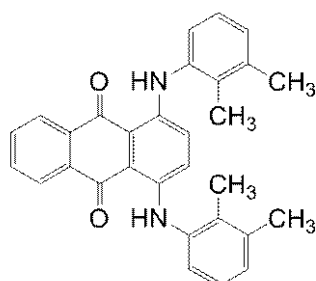
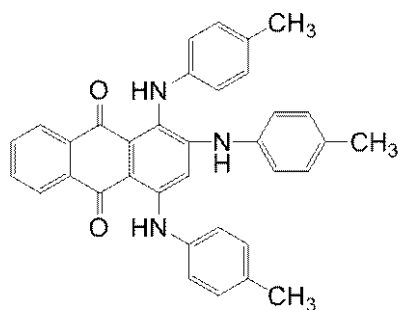
以下、本発明におけるアントラキノン化合物の具体例を示す。但し、本発明においては、これらに制限されるものではない。

【0118】

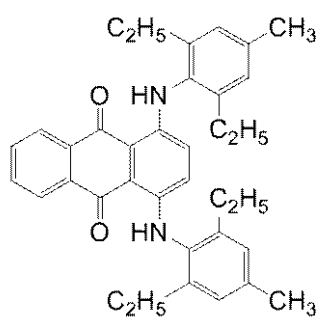
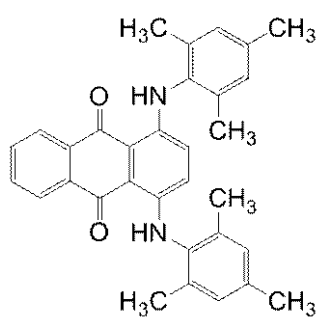
【化 2 8】



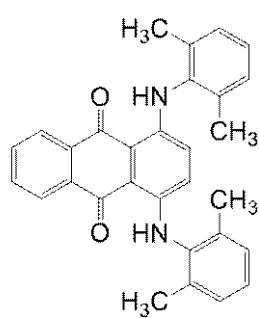
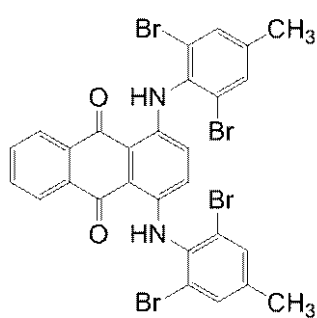
10



20

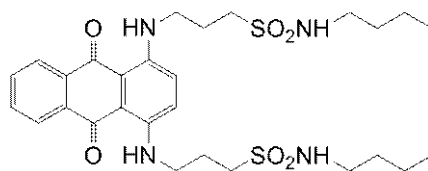
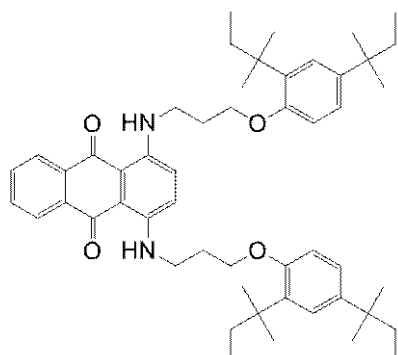
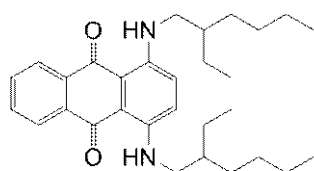
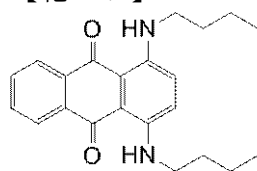


30

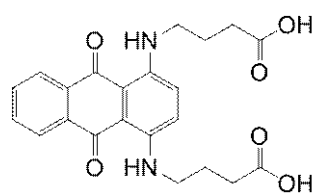
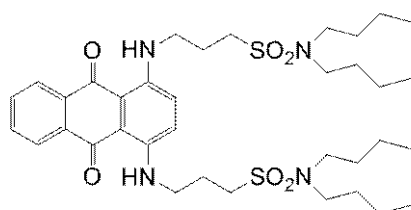


【 0 1 1 9】

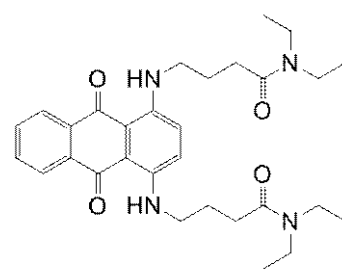
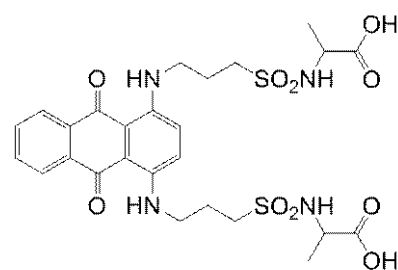
【化 2 9】



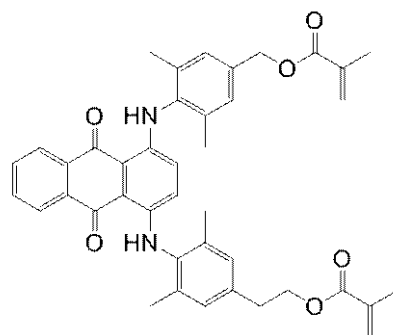
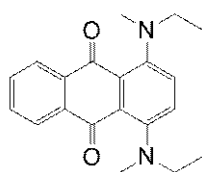
10



20



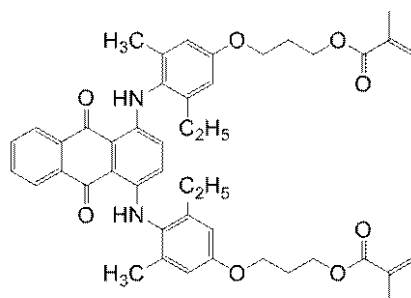
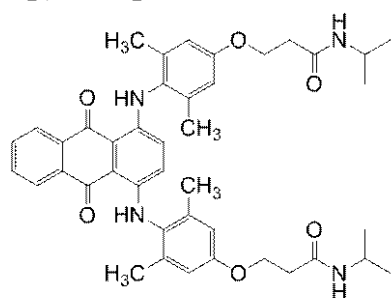
30



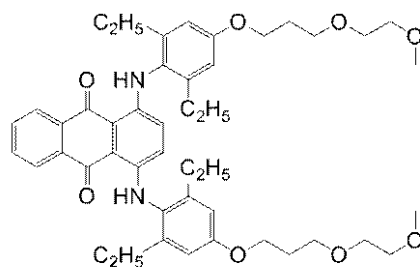
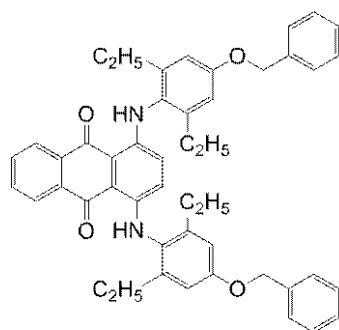
【 0 1 2 0】

40

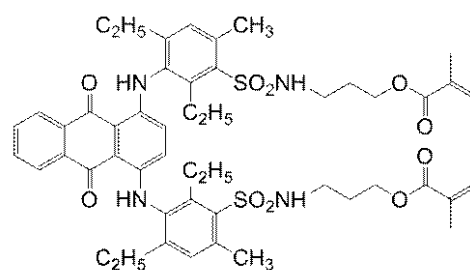
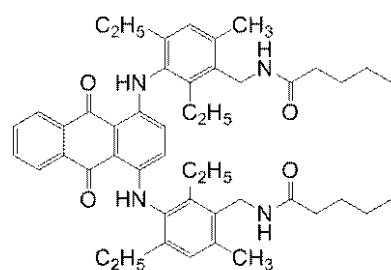
【化 30】



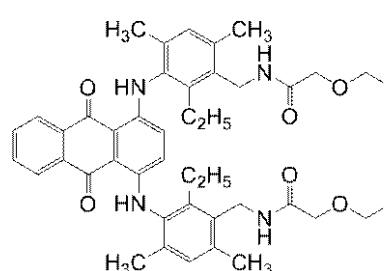
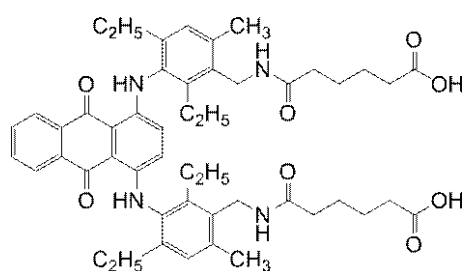
10



20

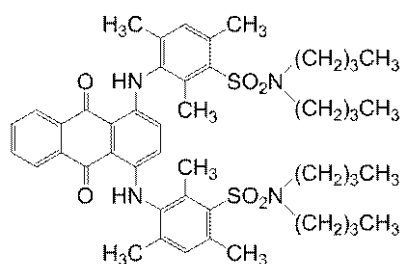
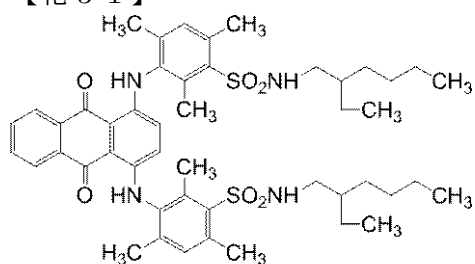


30

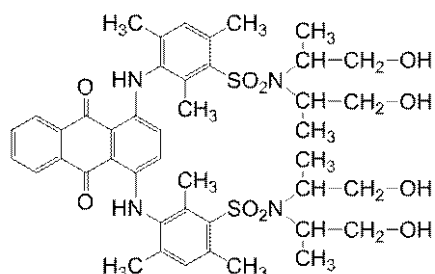
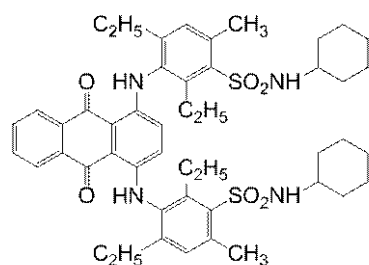


【 0 1 2 1】

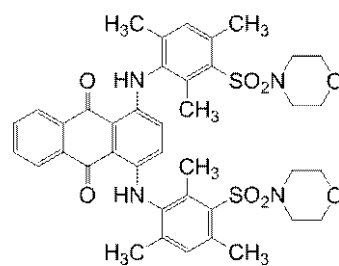
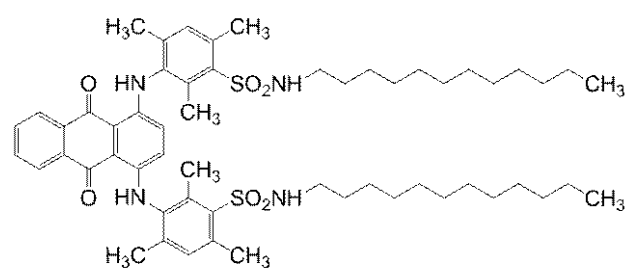
【化 3 1】



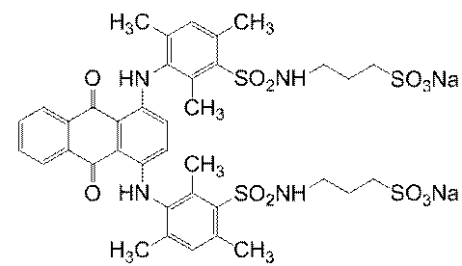
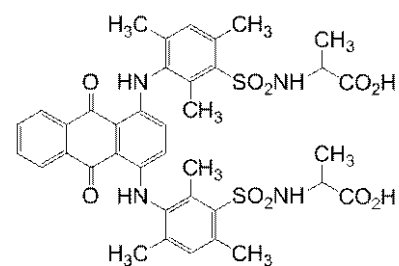
10



20

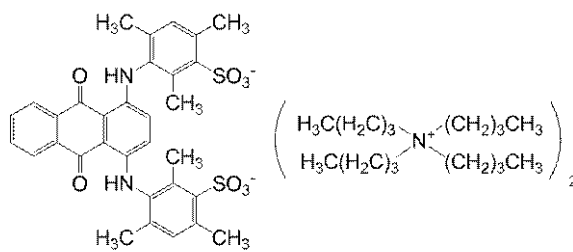
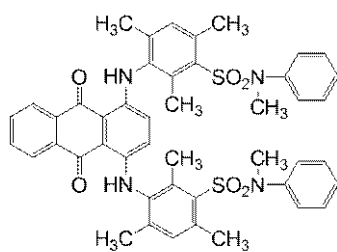
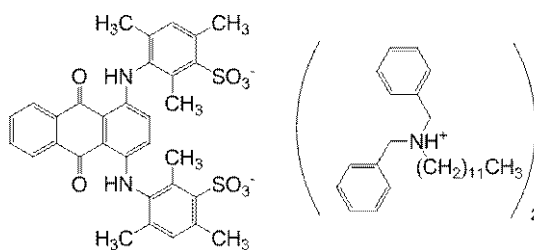
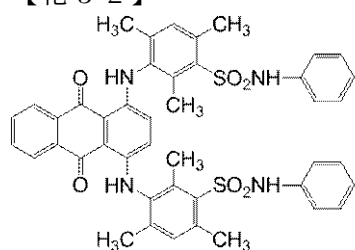


30

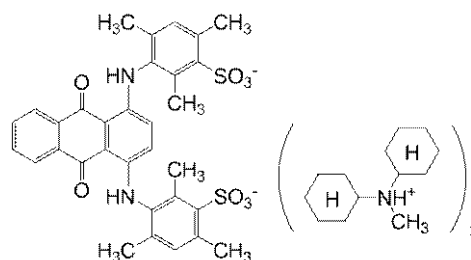
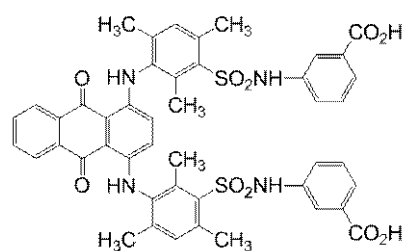


【 0 1 2 2 】

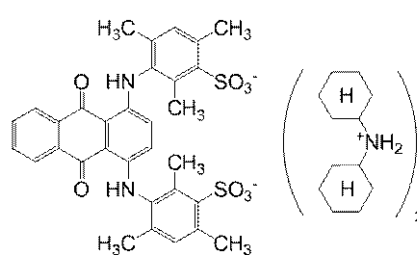
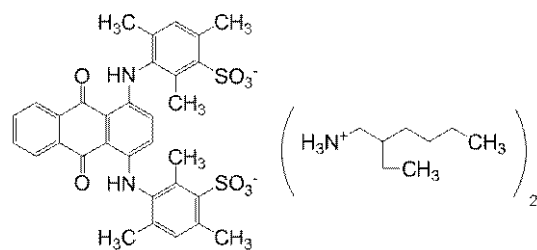
【化 3 2】



10



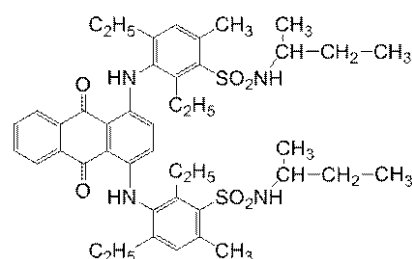
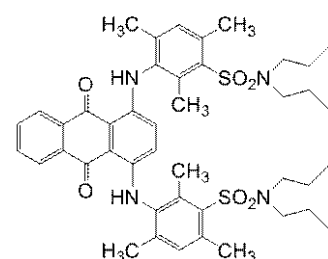
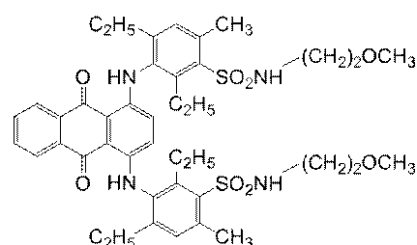
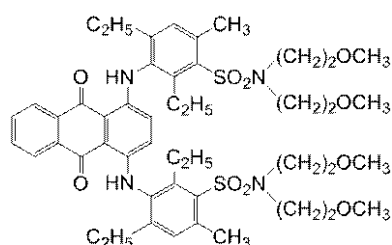
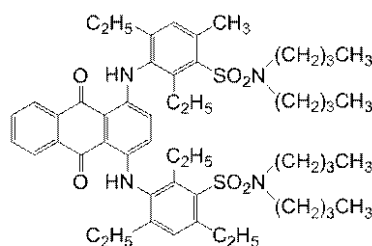
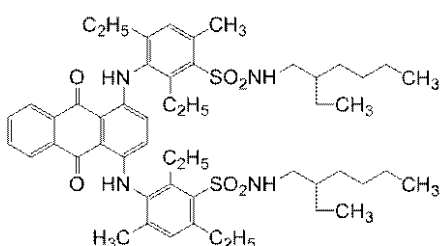
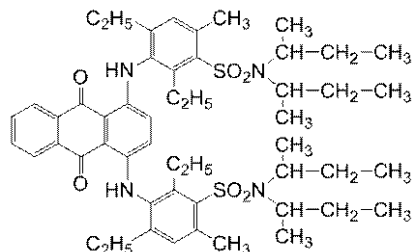
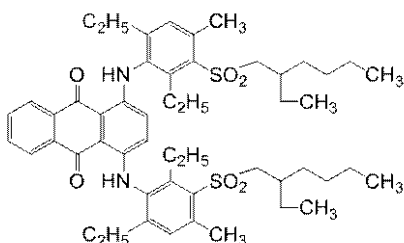
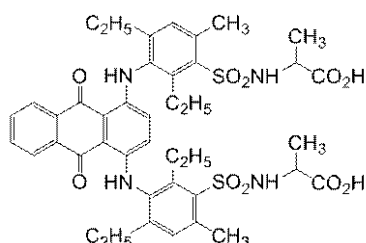
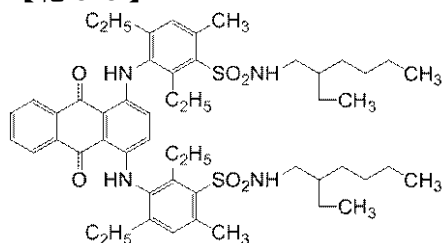
20



30

【 0 1 2 3 】

【化 3 3】



【0124】

着色硬化性組成物に含まれる前記アントラキノン化合物の量は、一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体を含む全染料化合物の総量に対して、50質量%以下であるのが好ましく、2質量%～50質量%の範囲とするのがより好ましく、10質量%～50質量%の範囲とするのがより好ましい。アントラキノン化合物の比率が50質量%以下であると、堅牢性を維持しながら、着色画像の色相が良好でコントラストをより効果的に高めることができる。

【0125】

《重合性化合物》

本発明に係る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。

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

10

20

30

40

50

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。

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、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ア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。

【0126】

重合性化合物の具体例としては、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）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。

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。

【0127】

《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。

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 300 nm 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 300 nm 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て好ましく用いることができる。

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、オキシジアゾール化合物、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、ヘキサアリアルピ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、オキシムエステル化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物が好ましい。

【0128】

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 2005/080

10

20

30

40

50

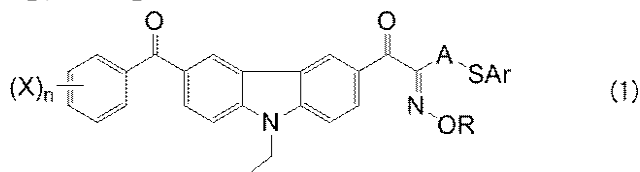
337号、国際公開第2006/018973号、特開2007-210991号公報、特開2007-231000号公報、特開2007-269779号公報、特開2009-191061号公報、国際公開第2009/131189号に記載の化合物を使用できる。

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)-9*H*-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)-9*H*-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)-9*H*-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)-9*H*-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)-9*H*-カルバゾール-3-イル]エ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。

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。

【0129】

【化34】



【0130】

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、1～5の整数である。

【0131】

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 (No 3), (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。

【0132】

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*

ーブロモフェニル)) 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。

【0133】

光重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせて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。

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、0.5～30重量%であることが好ましく、2～20重量%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。

【0134】

《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。

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。

【0135】

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。

【0136】

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-106(大阪有機化学工業(株)製)、サイクロマーPシリー

10

20

30

40

50

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ービスー（4ーヒドロキシフェニル）ープロパンとエピクロルヒドリンとのポリエーテル等も有用である。

【0137】

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。

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。

【0138】

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。

アルカリ可溶性バインダーは、単独で含有させても、2種以上を含有させてもよい。

【0139】

《光増感剤》

本発明の組成物には光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、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジン、チオキサントン、2ークロロチオキサントン、ベンゾフラビン、Nービニルカルバゾール、9，10ー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。光増感剤は、光重合開始剤に対し、50～200重量％の割合で添加することが好ましい。

【0140】

《連鎖移動剤》

本発明の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ージメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどのN，Nージアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2ーメルカプトベンゾチアゾール、2ーメルカプトベンゾオキサゾール、2ーメルカプトベンゾイミダゾール、Nーフェニルメルカプトベンゾイミダゾール、1，3，5ートリス（3ーメルカプトブチルオキシエチル）ー1，3，5ートリアジンー2，4，6（1H，3H，5H）ー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ーメルカプトブチレート）、1，4ービス（3ー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重量％～15重量％の範囲であることが、感度ばらつきを低減するという観点から好ましく、0.1重量％～10重量％がより好ましく、0.5重量％～5重量％が特に好ましい。

【0141】

《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ー334322号公報の段

10

20

30

40

50

落 0 1 5 4 ~ 0 1 7 3 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、エチレン性不飽和化合物の全重量に対して、0.0001~5重量%が好ましく、0.001~5重量%がより好ましく、0.001~1重量%が特に好ましい。

【0142】

《有機溶剤》

本発明の着色硬化性組成物は、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、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。

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-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等が挙げられる。

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。

【0143】

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。

【0144】

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。

【0145】

《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。

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。

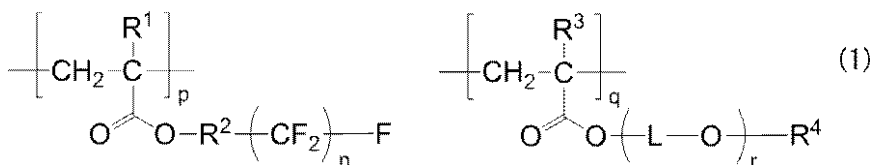
また、界面活性剤として、下記式 (1) で表される構成単位 A 及び構成単位 B を含み、THF を溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) が 1,000 以上 10,000 以下である共重合体を好ましい例として挙げるることができる。

【0146】

【化35】

構成単位A

構成単位B



【0147】

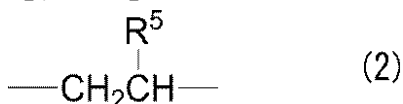
上記の式 (1) 中、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数 1 以上 4 以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^4 は水素原子又は炭素数 1 以上 4 以下のアルキル基を表し、L は炭素数 3 以上 6 以下のアルキレン基を表し、p 及び q は重合比を表す重量百分率であり、p は 10 重量%以上 80 重量%以下の数値を表し、q は 20 重量%以上 90 重量%以下の数値を表し、r は 1 以上 18 以下の整数を表し、n は 1 以上 10 以下の整数を表す。

【0148】

前記式 (1) 中の 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。

【0149】

【化36】



【0150】

上記式 (2) 中、 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。

前記式 (1) における p と q との和 ($p+q$) は、 $p+q=100$ 、すなわち、100 重量%であることが好ましい。

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。

【0151】

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

10

20

30

40

50

色硬化性組成物における界面活性剤の添加量は、固形分中0.01重量%～2.0重量%が好ましく、0.02重量%～1.0重量%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。

【0152】

《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。

10

シランカップリング剤としては、特開2009-98616号公報の段落0048に記載のシランカップリング剤が好ましく、中でもγ-グリシドキシプロピルトリアルコキシシランやγ-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重量%～20重量%が好ましく、0.2重量%～5重量%がより好ましい。

【0153】

《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。

20

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2004-295116号公報の段落〔0134〕～〔0147〕の記載を参照することができる。

30

【0154】

《現像促進剤》

非露光領域のアルカリ溶解性を促進し、着色硬化性組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤は好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸化合物、分子量1000以下の低分子量フェノール化合物である。

具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等が挙げられる。

40

【0155】

《その他の添加剤》

本発明の着色硬化性組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、上記以

50

外の高分子化合物、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 2004-295116 号公報の段落〔0155〕～〔0156〕に記載のものを挙げることができる。

本発明の着色硬化性組成物においては、特開 2004-295116 号公報の段落〔0078〕に記載の光安定剤、同公報の段落〔0081〕に記載の熱重合防止剤を含有することができる。

【0156】

《着色硬化性組成物の調製》

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 、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。

【0157】

本発明の着色硬化性組成物は、着色硬化性組成物に含まれる溶剤（重合性化合物又は所望により含有する有機溶剤等）に対する溶解性に優れる前記一般式（I）で表される化合物及びその互変異性体からなる群より選択された少なくとも 1 種を着色剤として含有する。そのため、着色剤の含有率を高くしても、保存安定性に優れるものが得られる。そして、着色硬化性組成物を硬化して得られる着色硬化膜は、薄層であっても、高い光学濃度を有し、色相及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。そのため、液晶表示装置（LCD）のような表示装置や固体撮像素子（例えば、CCD、CMOS 等）に用いられるカラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、印刷インキ、インクジェットインキ、及び塗料などの作製用途として好適に用いることができる。特に、表示装置用の着色画素形成用途に好適である。

【0158】

《カラーフィルタ及びその製造方法》

本発明のカラーフィルタは、基板と、該基板上に本発明の着色硬化性組成物からなる着色領域と、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。

【0159】

本発明のカラーフィルタの製造方法は、支持体上に既述の着色硬化性組成物を塗布し、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パターン状に露光し、現像して着色領域（着色パターン）を形成する工程（B）とを設けて構成されている。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）とを更に設けた態様が好ましい。

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。

【0160】

－工程（A）－

本発明のカラーフィルタの製造方法では、まず、支持体上に、既述の本発明の着色硬化性組成物を回転塗布、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して着色硬化性組成物層を形成し、その後、該着色硬化性組成物層を加熱（プリバーク）又は真空乾燥などで乾燥させる。

【0161】

支持体としては、例えば、表示装置等に用いられるソーダガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス、シリコン基板、樹脂基板などが挙げられる。また、これらの支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、或いは表面の平坦化のために、下塗り層を設けてもよい。

【0162】

プリバークの条件としては、ホットプレートやオーブンをを用いて、70℃～130℃で、0.5分間～15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。表示装置用カラーフィルタにおいては、0.2μm～5.0μmの範囲が好ましく、1.0μm～4.0μmの範囲が更に好ましい。また、固体撮像素子用カラーフィルタにおいては、0.2μm～5.0μmの範囲が好ましく、0.3μm～2.5μmの範囲が更に好ましい。なお、着色硬化性組成物層の厚みは、乾燥後の膜厚である。

【0163】

－工程(B)－

続いて、本発明のカラーフィルタの製造方法では、支持体上に形成された着色硬化性組成物層に対して、パターン露光が行なわれる。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、各種レーザー光が好ましく、特にi線が好ましい。照射光にi線を用いる場合、5mJ/cm²～500mJ/cm²の露光量で照射することが好ましい。

【0164】

また、その他の露光光源としては、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、各種レーザー光源、等が使用できる。

【0165】

－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照射光は、波長が300nm～410nm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300nm～360nmの範囲の波長である。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(355nm)や、エキシマレーザーのXeCl(308nm)、XeF(353nm)を好適に用いることができる。パターン露光量としては、生産性の観点から、1mJ/cm²～100mJ/cm²の範囲が好ましく、1mJ/cm²～50mJ/cm²の範囲がより好ましい。

【0166】

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(ブイテクノロジー株式会社製)やEGIS(ブイテクノロジー株式会社製)やDF2200G(大日本スクリーン株式会社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。

【0167】

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、着色パターンを形成することができる。現像液は、着色硬化性組成物層の未硬化部を溶解し、硬化部を溶解しないものであれば、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。現像液がアルカリ性水溶液である場合、アルカリ濃度が好ましくはpH10～13となるように調整するのがよい。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-ジアザビスクロー[5,4,0]－7-ウンデセン等のアルカリ性水溶液が挙げられる。

現像時間は、30秒～300秒が好ましく、更に好ましくは30秒～120秒である。現像温度は、20℃～40℃が好ましく、更に好ましくは23℃である。

現像は、パドル方式、シャワー方式、スプレー方式等で行なうことができる。

また、アルカリ性水溶液を用いて現像した後は、水で洗浄することが好ましい。

【0168】

－工程（C）－

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。

【0169】

－工程（D）－

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、着色パターンを更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℃～300℃であることが好ましく、更に好ましくは、150℃～250℃である。また、加熱時間は、10分～120分程度が好ましい。

【0170】

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）、及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）及び／又は工程（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）及び／又は工程（D）を行なってもよい。

【0171】

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、色相及びコントラストに優れている。表示装置に用いた場合、良好な色相を達成しながら、分光特性及びコントラストに優れた画像の表示が可能になる。

【0172】

＜表示装置＞

本発明の表示装置は、既述の本発明のカラーフィルタを備える。

本発明のカラーフィルタを表示装置に用いた場合、分光特性及び耐熱性に優れた金属錯体色素を着色剤として含有しながらも、電圧を印可した際における電圧保持率が低下することなく、また、比抵抗の低下に伴う液晶分子の配向不良が少なく、表示画像の色合いが良好で表示特性に優れる。

このため、本発明のカラーフィルタを備えた表示装置は、表示画像の色合いが良好で表示特性に優れた高画質画像を表示することができる。

【0173】

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、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表示装置に適用できる。

【0174】

本発明におけるカラーフィルタは、カラーTFT方式の表示装置に用いてもよい。カラーTFT方式の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表示装置や、STN、TN、V

10

20

30

40

50

A、OCS、FFS、及びR-OCB等にも適用できる。

【0175】

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

10

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

【0176】

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

20

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。

【0177】

本発明におけるカラーフィルタを表示装置に用いると、従来公知の冷陰極管の三波長管と組み合わせたときに高いコントラストを実現できるが、更に、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表示装置を提供することができる。

【0178】

30

《固体撮像素子》

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

【0179】

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

40

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

【実施例】

【0180】

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」、「％」は質量基準である。

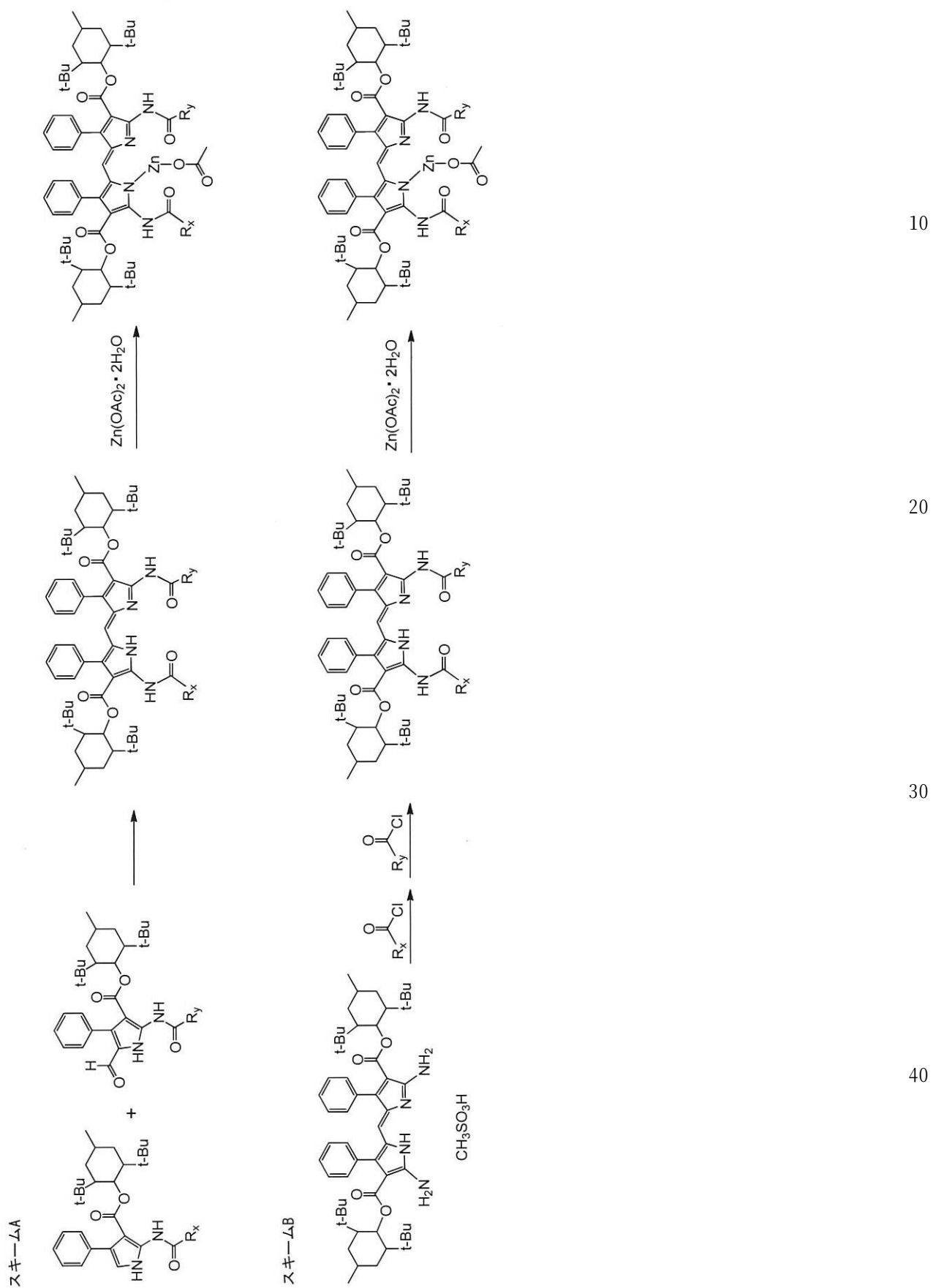
【0181】

50

〔実施例 1〕：特定ジピロメテン金属錯体の合成
本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体は、例えば下記スキーム A、又はスキーム B によって合成できる。

【0182】

【化 3 7】



【 0 1 8 3 】

10

20

30

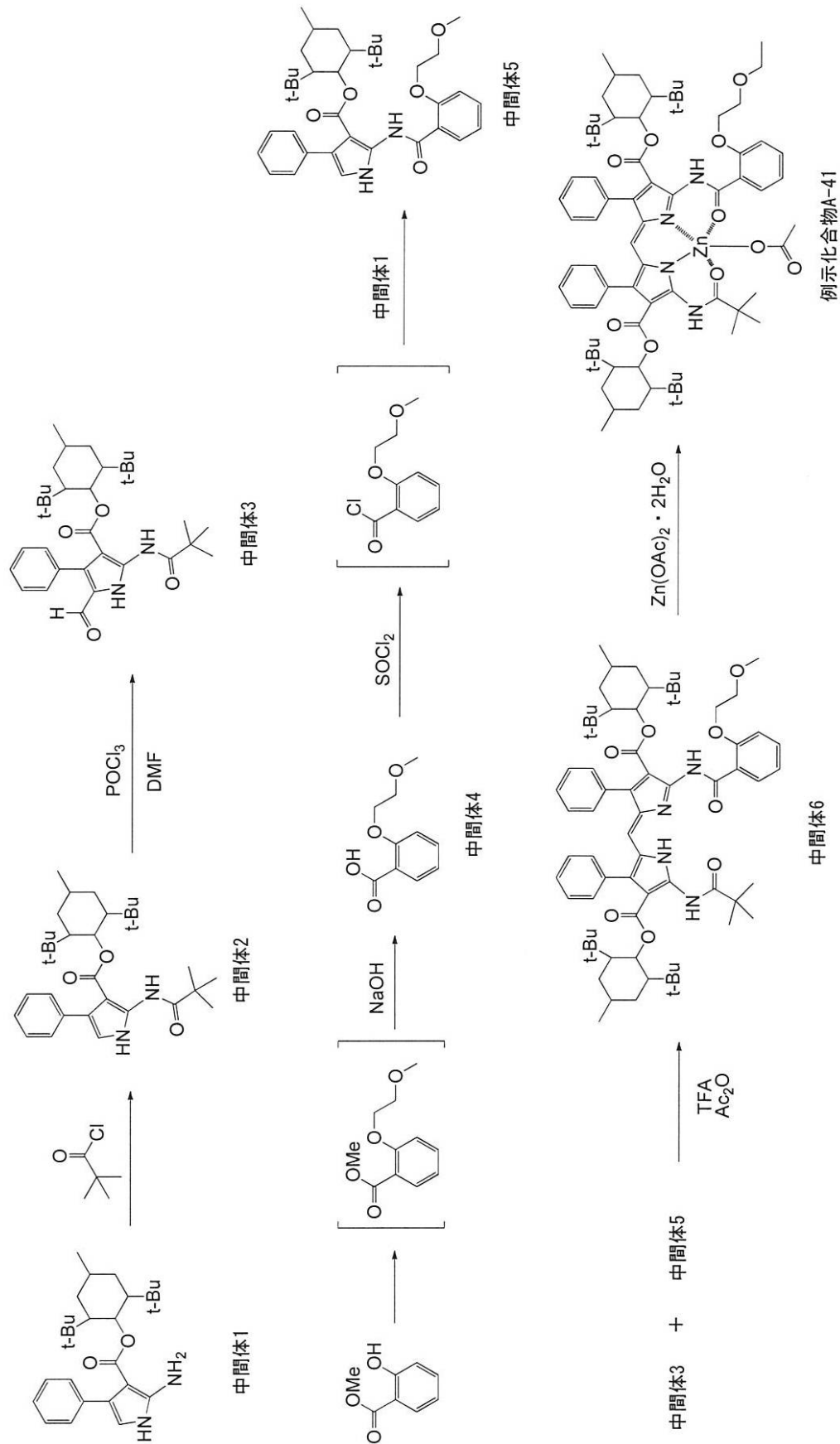
40

50

上記スキーム A に従って、本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体の例示化合物 A-4 1 及び A-5 5 を合成し、上記スキーム B に従って例示化合物 A-7 及び A-1 をそれぞれ合成した。

【0184】

【化 3 8】



【0185】

10

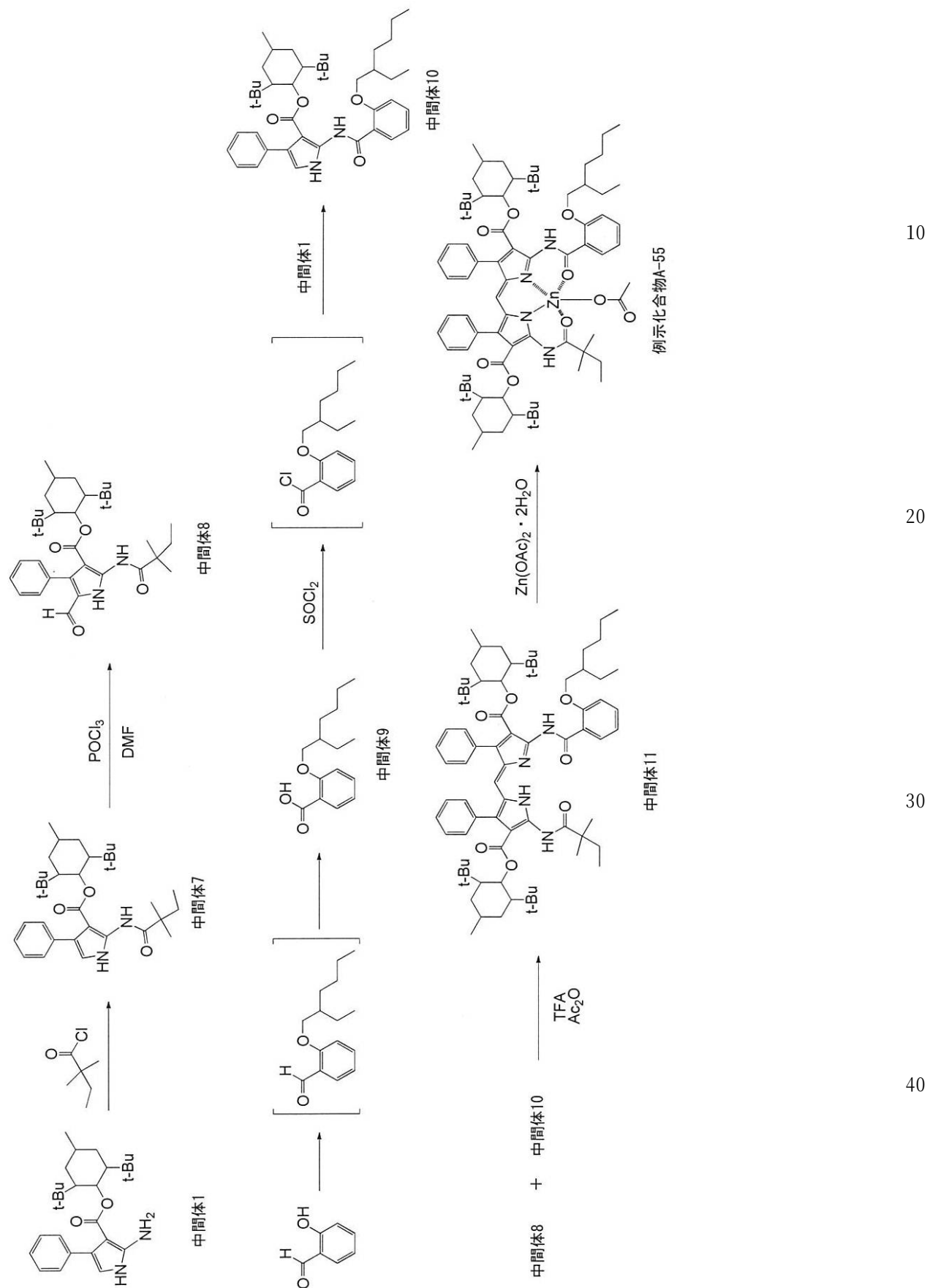
20

30

40

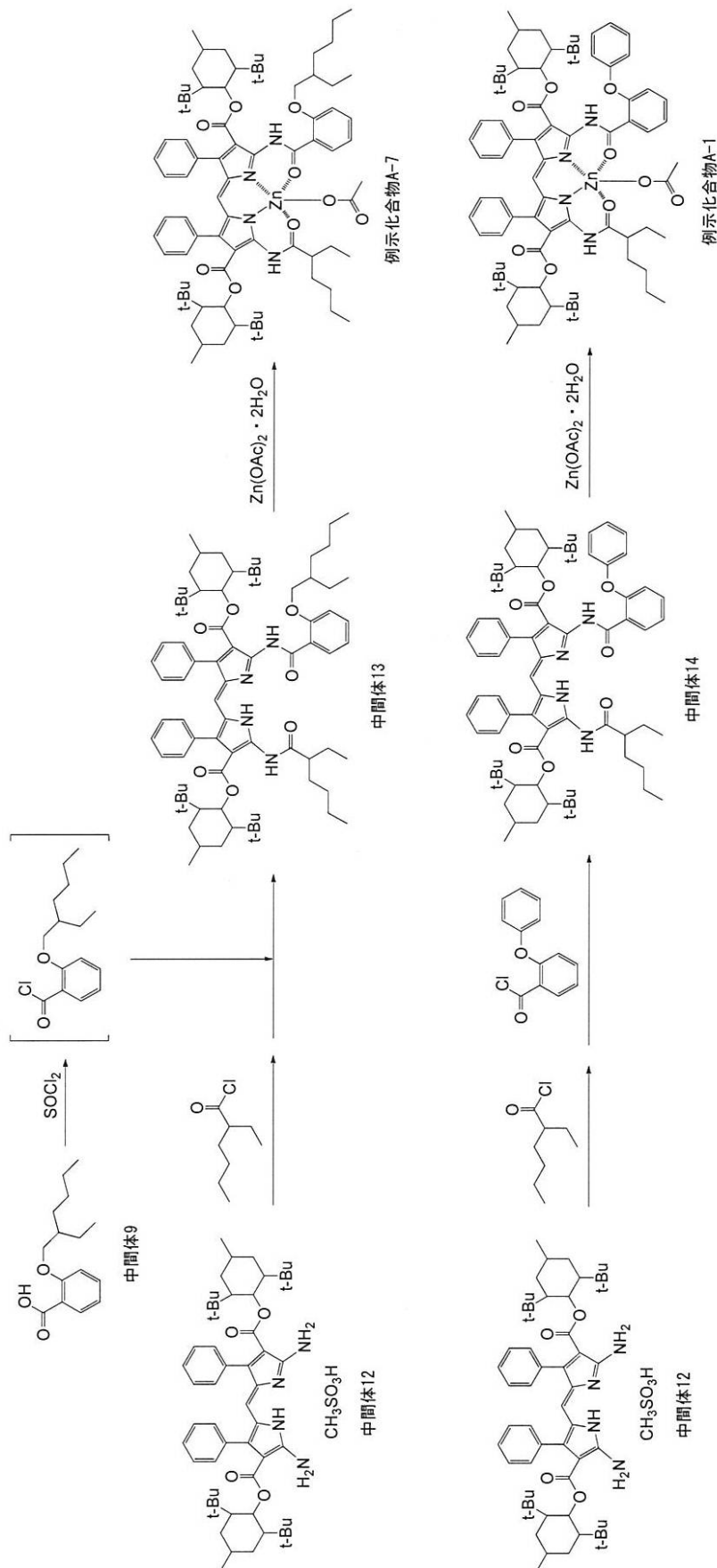
50

【化 3 9】



【0186】

【化 4 0】



10

20

30

40

50

【0187】

(中間体1の合成)

中間体1に関しては、米国特許出願公開2008/0076044号明細書に記載の方法により合成した。

(中間体2の合成)

60mlのN, N-ジメチルアセトアミドにピバル酸30.6g(0.3mol)を加え氷浴下で攪拌した。この溶液に対し、塩化チオニル35.7g(0.3mol)を滴下しながら加え、氷浴下で1時間、室温で1時間攪拌し、酸ハライド溶液を得た。

N, N-ジメチルアセトアミド200mlに82.1g(0.2mol)の中間体1を加え、氷冷下で攪拌した後、前述の溶液を滴下しながら加えた。その後、氷冷下で1時間、室温で3時間攪拌した。

反応終了後、反応液にアセトニトリル700mlを加え1時間攪拌した後、ろ過し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体2を92g(収率:93%)得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の詳細は、 δ : 11.02 (s, 1H)、10.82 (s, 1H)、7.92 (d, 1H)、7.37~7.25 (m, 5H)、6.28 (s, 1H)、5.87 (s, 1H)、5.56 (s, 1H)、1.36 (s, 9H)、1.25~0.97 (m, 5H)、0.83 (s, 18H)、0.71~0.69 (d, 3H)、0.58~0.46 (q, 2H)であった。

【0188】

(中間体3の合成)

テトラヒドロフラン120ml、ジメチルホルムアミド(DMF)150mlを氷浴下攪拌し、オキシ塩化リン18.6gを滴下した。滴下終了後、5℃以下で1時間攪拌した。この溶液に、中間体2を少量ずつ添加した。その後、氷浴下で1時間、室温で2時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水300mlと酢酸エチル300mlに注加し、抽出した。この酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体をメタノール500mlで洗浄、ろ過し、乾燥した。このようにして中間体3を36g(収率:86%)得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の詳細は、 δ : 11.35 (s, 1H)、11.14 (s, 1H)、8.98 (s, 1H)、7.45~7.40 (m, 3H)、7.35~7.26 (m, 2H)、5.90 (s, 1H)、1.37 (s, 9H)、1.27~0.98 (m, 5H)、0.82 (s, 18H)、0.71~0.69 (d, 3H)、0.45~0.33 (q, 2H)であった。

【0189】

(中間体4の合成)

250mlのN-メチルピロリドンに、サリチル酸メチル76.1g(0.5mol)、2-クロロメチルエチルエーテル56.7g(0.6mol)、ヨウ化カリウム8.3g(0.05mol)、炭酸カリウム82.9g(0.6mol)を加え、120℃で16時間攪拌した。

反応液を冷却した後、水300ml、酢酸エチル300mlを加え抽出し、酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄した後、溶媒を留去した。その後、50%NaOH水溶液40g、水40ml、エタノール40mlを加え、100℃で1時間攪拌した。

反応終了後、塩酸水を加え中和した後、酢酸エチルを加え抽出した。この酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄し、溶媒を留去した。その後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、中間体4を59g(収率60%)得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の詳細は、 δ : 8.18~8.14 (m, 1H)、7.58~7.52 (m, 1H)、7.17~7.14 (m, 1H)、7.07~7.04 (m, 1H)、4.39~4.36 (t, 2H)、3.83~3.79 (t, 2H)、3.46 (s, 3H)であった。

【0190】

(中間体5の合成)

10

20

30

40

50

20 ml の N, N-ジメチルアセトアミドに中間体 4 を 19.6 g (0.1 mol) を加え氷浴下で攪拌した。この溶液に対し、塩化チオニル 11.9 g (0.1 mol) を滴下しながら加え、氷浴下で 1 時間、室温で 1 時間攪拌し、酸ハライド溶液を得た。

N, N-ジメチルアセトアミド 70 ml に 27.4 g (0.07 mol) の中間体 1 を加え、氷浴下で攪拌した後、前述の溶液を滴下しながら加えた。その後、氷浴下で 1 時間、室温で 3 時間攪拌した。

反応終了後、反応液にアセトニトリル 200 ml を加え 1 時間攪拌した後、ろ過し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体 5 を 33 g (収率: 85%) 得た。

尚、¹H-NMR (CDCl₃) の詳細は、δ: 12.47 (s, 1H)、11.29 (s, 1H)、8.23~8.20 (m, 1H)、7.54~7.48 (m, 1H)、7.36~7.08 (m, 6H)、6.35 (s, 1H)、5.90 (s, 1H)、4.58~4.54 (t, 2H)、3.96~3.92 (t, 2H)、3.39 (s, 3H)、1.26~0.97 (m, 5H)、0.86 (s, 18H)、0.71~0.69 (d, 3H)、0.64~0.47 (q, 2H) であった。

【0191】

(中間体 6 の合成)

無水酢酸 45 ml 中に、中間体 3 を 7.8 g (15 mmol)、中間体 5 を 8.8 g (15 mmol) を加え、氷浴下攪拌した。その後、トリフルオロ酢酸 17.1 g (150 mmol) を添加し、氷浴下で 1 時間、室温で 1 時間攪拌した。酢酸エチル 40 ml、水 300 ml に炭酸水素ナトリウム 25.2 g を加え攪拌し、その混合溶液中に上記反応液を添加し 2 時間攪拌した。その後析出した固体をろ過し、酢酸エチルで洗浄した後乾燥した。このようにして、中間体 6 を 12.5 g (収率 76%) 得た。

尚、¹H-NMR (CDCl₃) の詳細は、δ: 12.50 (s, 1H)、10.96 (s, 1H)、8.48~8.45 (d, 1H)、7.53~7.47 (m, 1H)、7.29~7.09 (m, 8H)、6.03 (s, 1H)、5.88 (s, 1H)、4.58~4.54 (t, 2H)、3.92~3.89 (t, 2H)、3.39 (s, 3H)、1.44 (s, 9H)、1.21~0.95 (m, 10H)、0.81 (s, 36H)、0.65~0.63 (d, 6H)、0.43~0.31 (q, 4H) であった。

【0192】

(例示化合物 A-41 の合成)

テトラヒドロフラン 35 ml に、中間体 6 を 10.9 g (10 mmol)、酢酸亜鉛 2 水和物 2.3 g (11 mmol) を加え 50℃ で 5 時間攪拌し、反応終了後溶媒を留去した。得られた固体をメタノール/水混合溶媒中 60℃ で 1 時間攪拌後、ろ過し、乾燥した。このようにして例示化合物 A を 11.3 g (収率 92%) 得た。

尚、¹H-NMR (CDCl₃) の詳細は、δ: 12.97 (s, 1H)、11.47 (s, 1H)、8.41~8.38 (m, 1H)、7.57~7.51 (m, 1H)、7.28~7.12 (m, 8H)、6.24 (s, 1H)、5.86 (s, 1H)、4.64~4.61 (t, 2H)、3.88~3.84 (t, 2H)、3.38 (s, 3H)、1.93 (s, 3H)、1.47 (s, 9H)、1.26~0.94 (m, 10H)、0.81 (m, 36H)、0.65~0.63 (d, 6H)、0.43~0.38 (m, 4H) であった。

【0193】

(中間体 7 の合成)

60 ml の N, N-ジメチルアセトアミドに 2, 2-ジメチル酪酸 34.8 g (0.3 mol) を加え氷浴下で攪拌した。この溶液に対し、塩化チオニル 35.7 g (0.3 mol) を滴下しながら加え、氷浴下で 1 時間、室温で 1 時間攪拌し、酸ハライド溶液を得た。

N, N-ジメチルアセトアミド 200 ml に 82.1 g (0.2 mol) の中間体 1 を加え、氷浴下で攪拌した後、前述の溶液を滴下しながら加えた。その後、氷浴下で 1 時間、室温で 3 時間攪拌した。

反応終了後、反応液にアセトニトリル700mlを加え1時間攪拌した後、ろ過し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体7を91.6g(収率:90%)得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の詳細は、 δ : 10.98 (s, 1H)、10.80 (s, 1H)、7.37~7.25 (m, 5H)、6.28 (m, 1H)、5.87 (s, 1H)、1.73~1.66 (q, 2H)、1.32 (s, 6H)、1.25~0.90 (m, 8H)、0.83 (s, 18H)、0.70~0.68 (d, 3H)、0.58~0.46 (q, 2H)であった。

【0194】

(中間体8の合成)

テトラヒドロフラン70ml、ジメチルホルムアミド(DMF)100mlを氷浴下攪拌し、オキシ塩化リン11.8g(77mmol)を滴下した。滴下終了後、5℃以下で1時間攪拌した。この溶液に、中間体7を少量ずつ添加した。その後、氷浴下で1時間、室温で2時間攪拌した。反応終了後、この反応液を水300mlと酢酸エチル200mlに注加し、抽出した。この酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体をメタノール500mlで洗浄、ろ過し、乾燥した。このようにして中間体8を22.9g(収率:83%)得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の詳細は、 δ : 11.36 (s, 1H)、11.10 (s, 1H)、8.98 (s, 1H)、7.43~7.31 (m, 3H)、5.90 (s, 1H)、1.75~1.67 (q, 2H)、1.32 (s, 6H)、1.25~0.87 (m, 8H)、0.82 (s, 18H)、0.71~0.69 (d, 3H)、0.45~0.33 (q, 2H)であった。

【0195】

(中間体9の合成)

300mlのN-メチルピロリドンに、サリチルアルデヒド73.3g(0.6mol)、2-エチルヘキシルブロミド173.8g(0.9mol)、水酸化ナトリウム36g(0.9mol)を加え、120℃で4時間攪拌した。反応液を冷却した後、水360ml、酢酸エチル360mlを加え抽出し、酢酸エチル溶液を飽和食塩水で洗浄した。この酢酸エチル溶液に、テトラブチルアンモニウム硫酸水素塩2.0g(0.006mol)、リン酸二水素ナトリウム2水和物18.7g(0.12mol)、30%過酸化水素水74.8g(0.66mol)を加え氷浴下攪拌した。その後、25wt%次亜塩素酸ナトリウムを滴下し、50℃で9時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルに抽出し、酢酸エチル溶液を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、溶媒を留去した。得られた固体を酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒で再結晶し、乾燥した。

このようにして中間体4を112g(収率:67%)得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)の詳細は、 δ : 10.99 (br, 1H)、8.21~8.19 (m, 1H)、7.59~7.53 (m, 1H)、7.26~7.05 (m, 2H)、4.17~4.15 (d, 2H)、1.89~1.79 (m, 1H)、1.55~1.29 (m, 8H)、1.00~0.89 (m, 6H)であった。

【0196】

(中間体10の合成)

100mlのN,N-ジメチルアセトアミドに中間体9を90.1g(0.36mol)を加え氷浴下で攪拌した。この溶液に対し、塩化チオニル42.8g(0.36mol)を滴下しながら加え、氷浴下で1時間、室温で1時間攪拌し、酸ハライド溶液を得た。

N,N-ジメチルアセトアミド300mlに123.1g(0.3mol)の中間体1を加え、氷冷下で攪拌した後、前述の溶液を滴下しながら加えた。その後、氷冷下で1時間、室温で3時間攪拌した。

反応終了後、反応液にアセトニトリル450mlを加え1時間攪拌した後、ろ過し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体10を179.0g(収率:93%)得た。

。

10

20

30

40

50

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 12.35 (s, 1H)、11.34 (s, 1H)、8.22~8.18 (m, 1H)、7.52~7.46 (m, 1H)、7.35~7.28 (m, 5H)、7.10~7.04 (m, 2H)、6.34 (s, 1H)、5.89 (s, 1H)、4.31~4.29 (d, 2H)、2.19~2.09 (m, 1H)、1.54~1.16 (m, 11H)、1.04~0.82 (m, 26H)、0.71~0.69 (d, 3H)、0.59~0.46 (m, 2H) であった。

【0197】

(中間体11の合成)

無水酢酸 45 ml 中に、中間体8を 8.1 g (15 mmol)、中間体10を 9.6 g (15 mmol) 加え、氷浴下撹拌した。その後、トリフルオロ酢酸 17.1 g (150 mmol) を添加し、氷浴下で1時間、室温で1時間撹拌した。酢酸エチル 40 ml、水 300 ml に炭酸水素ナトリウム 25.2 g を加え撹拌し、その混合溶液中に上記反応液を添加し2時間撹拌した。その後析出した固体をろ過し、酢酸エチルで洗浄した後乾燥した。このようにして、中間体11を 13.3 g (収率76%) 得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 12.39 (s, 1H)、10.87 (s, 1H)、8.45~8.42 (d, 1H)、7.51~7.46 (m, 1H)、7.30~7.02 (m, 13H)、6.04 (s, 1H)、5.88 (s, 1H)、5.86 (s, 1H)、4.29~4.27 (d, 2H)、2.15 (m, 1H)、1.83~1.75 (q, 2H)、1.51~0.79 (m, 69H)、0.65~0.62 (m, 6H)、0.43~0.31 (q, 4H) であった。

【0198】

(例示化合物A-55の合成)

テトラヒドロフラン 35 ml に、中間体11を 11 g (9.4 mmol)、酢酸亜鉛 2水和物 2.5 g (11.3 mmol) を加え 50℃ で4時間撹拌し、反応終了後溶媒を留去した。得られた固体をメタノール/水混合溶媒中 60℃ で1時間撹拌後、ろ過し、乾燥した。このようにして例示化合物Bを 12.0 g (収率98%) 得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 12.82 (s, 1H)、11.43 (s, 1H)、8.41~8.37 (m, 1H)、7.55~7.50 (m, 1H)、7.26~7.03 (m, 13H)、6.24 (s, 1H)、5.86 (s, 1H)、4.37 (m, 2H)、2.08 (m, 1H)、1.93 (s, 3H)、1.84~1.77 (q, 2H)、1.58~0.80 (m, 69H)、0.65~0.63 (d, 6H)、0.43~0.20 (m, 4H) であった。

【0199】

(中間体12の合成)

中間体12に関しては、特開 2012-140586 号公報に記載の方法に従い合成した。

(中間体13の合成)

トルエン 40 ml、25%水酸化ナトリウム水溶液 6.4 g、(20 mmol) の中間体12を氷浴下撹拌し、2-エチルヘキサノイルクロリド 3.2 g (20 mmol) を添加し6時間撹拌した。その後、メタノール 2.5 g を添加し30分撹拌した。水層を分液操作で除去し、有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液及び15%酢酸水溶液で洗浄し、トルエン溶液1を得た。

6.4 ml のトルエンに 5.0 g (20 mmol) の中間体4、塩化チオニル 2.4 g (20 mmol)、N,N-ジメチルホルムアミド 0.1 g を加え、40℃ で30分撹拌した後冷却し、酸ハライド溶液1を得た。

上記トルエン溶液1に、25%水酸化ナトリウム水溶液 43.2 g を加え氷浴下撹拌した。その後、酸ハライド溶液1を滴下しながら加え3時間撹拌した。その後、メタノール 20 g を添加し30分撹拌した後、分液操作で水層を除去した。有機層を5%水酸化ナトリウム水溶液及び15%酢酸水溶液で洗浄した後、溶媒を留去した。得られた固体を酢酸エチルで洗浄、ろ過し、乾燥した。このようにして中間体13を 8.3 g (収率70%)

得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 12.45 (s, 1H)、10.53 (s, 1H)、8.38~8.34 (m, 1H)、7.53~7.47 (m, 1H)、7.26~7.03 (m, 13H)、6.01 (s, 1H)、5.88 (s, 2H)、4.30~4.28 (d, 2H)、2.18~2.08 (m, 1H)、1.94~0.80 (m, 75H)、0.67~0.62 (m, 6H)、0.41~0.34 (m, 4H) であった。

【0200】

(例示化合物 A-7 の合成)

テトラヒドロフラン 35 ml に、中間体 13 を 10.5 g (8.9 mmol)、酢酸亜鉛 2 水和物 2.4 g (10.7 mmol) を加え 50℃ で 4 時間攪拌し、反応終了後溶媒を留去した。得られた固体をメタノール/水混合溶媒中 60℃ で 1 時間攪拌後、ろ過し、乾燥した。このようにして例示化合物 C を 10.7 g (収率 91%) 得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 12.82 (s, 1H)、11.16 (s, 1H)、8.40~8.38 (m, 1H)、7.55~7.50 (m, 1H)、7.26~7.03 (m, 12H)、6.25 (s, 1H)、5.86 (s, 2H)、4.37 (br, 2H)、2.66 (m, 1H)、2.01 (m, 1H)、1.91~0.80 (m, 77H)、0.65~0.63 (d, 6H)、0.43~0.20 (m, 4H) であった。

【0201】

(中間体 14 の合成)

6.4 ml のトルエンに 4.3 g (20 mmol) の 2-フェノキシ安息香酸、塩化チオニル 2.4 g (20 mmol)、N, N-ジメチルホルムアミド 0.1 g を加え、40℃ で 30 分攪拌した後冷却し、酸ハライド溶液 2 を得た。

中間体 13 合成時と同様にして得たトルエン溶液 1 に、25% 水酸化ナトリウム水溶液 43.2 g を加え水浴下攪拌した。その後、酸ハライド溶液 2 を滴下しながら加え 3 時間攪拌した。その後、メタノール 20 g を添加し 30 分攪拌した後、分液操作で水層を除去した。有機層を 5% 水酸化ナトリウム水溶液及び 15% 酢酸水溶液で洗浄した後、溶媒を留去した。得られた固体を酢酸エチルで洗浄、ろ過し、乾燥した。このようにして中間体 14 を 8.3 g (収率 72%) 得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 12.72 (s, 1H)、10.56 (s, 1H)、8.44~8.41 (d, 1H)、7.45~7.11 (m, 18H)、6.89~6.87 (m, 1H)、6.03 (s, 1H)、5.88 (s, 1H)、5.65 (s, 1H)、2.24 (m, 1H)、1.97~0.80 (m, 60H)、0.70~0.63 (m, 6H)、0.41~0.29 (m, 4H) であった。

【0202】

(例示化合物 A-1 の合成)

テトラヒドロフラン 20 ml に、中間体 13 を 6.0 g (5.2 mmol)、酢酸亜鉛 2 水和物 1.4 g (6.2 mmol) を加え 50℃ で 4 時間攪拌し、反応終了後溶媒を留去した。得られた固体をメタノール/水混合溶媒中 60℃ で 1 時間攪拌後、ろ過し、乾燥した。このようにして例示化合物 C を 6.4 g (収率 96%) 得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 13.14 (s, 1H)、11.18 (s, 1H)、8.48~8.44 (m, 1H)、7.45~7.11 (m, 17H)、6.82~6.79 (m, 1H)、6.28 (s, 1H)、5.86 (s, 1H)、5.56 (s, 1H)、2.49 (m, 1H)、1.97 (s, 3H)、1.78~0.79 (m, 60H)、0.67~0.62 (m, 6H)、0.43~0.31 (m, 4H) であった。

【0203】

得られた各例示化合物について、クロロホルム溶液中のモル吸光係数 (ϵ) を分光光度計 UV-1800 PC (島津製作所社製) を用いて測定した。例示化合物 A-7 の最大吸

10

20

30

40

50

収波長 λ_{max} は560.5nmであり、モル吸光係数(ϵ)は128000であった。
また、得られた化合物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に対する溶解性と得られた化合物の固体を230℃まで加熱したときの重量減少率を評価した。

尚、最大吸収波長 λ_{max} とモル吸光係数(ϵ)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対する溶解性、及び重量減少率の結果を、後述の表1に示す。

【0204】

〔実施例2〕

実施例1における反応スキームに類似する方法により、さらに下記表1に示す例示化合物(一般式(I))で表される化合物又はその互変異性体)を合成するとともに、実施例1と同様の方法で同定、並びに、最大吸収波長 λ_{max} 及びモル吸光係数(ϵ)の測定、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対する溶解性、及び重量減少率の評価を行なった。結果を、後述の表1に示す。

10

【0205】

ー評価ー

(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに対する溶解性)

サンプルを秤量し、以下の濃度になるよう各々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添加し、室温で30分攪拌した後に、目視にて溶解状態を確認した。

*判定法

5wt%以上溶解	: A
1wt%～5wt%未満	: B
1wt%未満	: C

20

【0206】

(重量減少率)

サンプルを35℃から230℃まで毎分10℃ずつ昇温し、230℃で30分間加熱したときの、重量減少率(%)を評価した。

*判定法

5%未満	: A
5%～10%未満	: B
10%以上	: C

【0207】

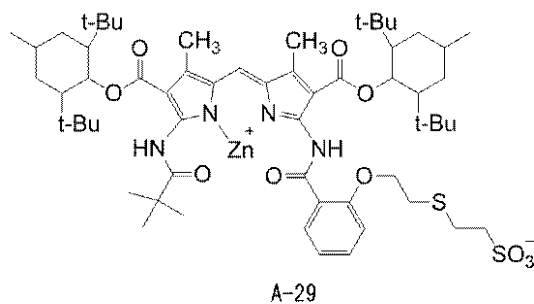
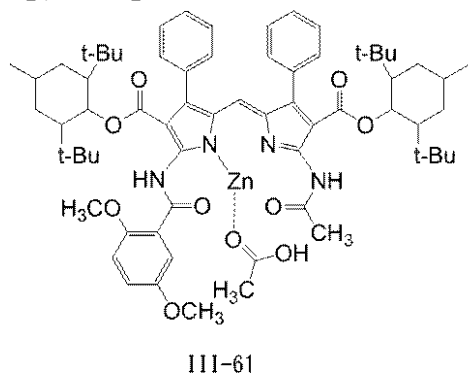
30

なお、比較化合物1、2、3の詳細は、次のとおりである。各比較化合物の構造式を下記に示した。

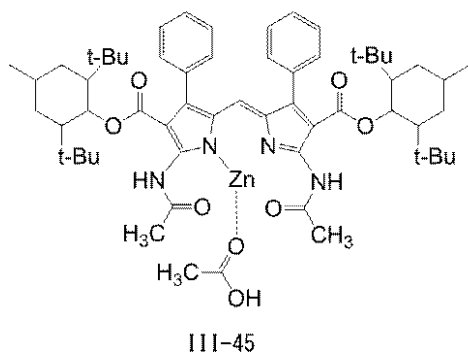
- ・比較化合物C1(特開2008-292970号公報記載の化合物III-61)
- ・比較化合物C2(特開2010-85454号公報記載の化合物A-29)
- ・比較化合物C3(特開2008-292970号公報記載の化合物III-45)

【0208】

【化 4 1】



10



20

【 0 2 0 9】

【表 1】

例示化合物 又は比較化合物	λ max(nm)	ϵ	溶解性	重量減少率
A-1	561.0	122000	A	A
A-6	560.5	118000	A	A
A-7	560.5	128000	A	A
A-8	560.0	130000	A	A
A-9	561.0	132000	A	A
A-14	560.0	120000	A	A
A-15	560.5	118000	A	A
A-26	561.0	128000	A	A
A-38	560.5	130000	A	A
A-41	560.5	132000	A	A
A-55	561.0	126000	A	A
A-60	561.0	128000	A	A
A-67	560.5	126000	A	A
A-70	561.0	128000	A	A
A-81	558.0	126000	A	A
A-88	557.5	130000	A	A
C1	560.5	115000	B	B
C2	557.0	122000	B	B
C3	556.5	118000	B	C

30

40

【 0 2 1 0】

50

表1の結果より、本発明の化合物は、モル吸光係数が高く、且つ溶解性、耐熱性に優れた化合物であることが分かった。

以下、着色硬化性組成物、カラーフィルタを作製する具体的な例を示す。

【0211】

〔実施例3〕

まず、着色硬化性組成物の調製に用いる各成分を以下に示す。

(S-1) : C. I. ピグメント・ブルー15 : 6を12.8部とアクリル系顔料分散剤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

(T-1) : 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ヘキサアクリレート)

(U-1) : アルカリ可溶性バインダー : ベンジルメタクリレート / メタクリル酸 (75 / 25 [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%)

(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

(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

(W-1) : 増感剤 : 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

(X-1) : 有機溶剤 : 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) : 有機溶剤 : 3-エトキシプロピオン酸エチル

(Y-1) : 界面活性剤 : メガファックF781-F (DIC化学工業(株)製)

【0212】

—B1. 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>

- ・前記例示化合物A-1 6.9部
(特定ジピロメテン金属錯体)
- ・顔料分散液 : 前記(S-1) 43.0部
- ・重合性化合物 : 前記(T-1) 103.4部
- ・アルカリ可溶性バインダー : 前記(U-1) 212.2部 (固形分換算値 : 84.9部)
- ・光重合開始剤 : 前記(V-1) 21.2部
- ・増感剤 : 前記(W-1) 3.5部
- ・有機溶剤 : 前記(X-1) 71.9部
- ・有機溶剤 : 前記(X-2) 3.6部
- ・界面活性剤 : 前記(Y-1) 0.06部

【0213】

—B2. 着色硬化性組成物によるカラーフィルタの作製及び評価—

前記B1.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、色濃度の指標となるx値が0.150となるように塗布し、90℃のオーブンで60秒間乾燥させた(プリバーク)。その後、解像度評価用の10μm~100μmのマスキング幅を有するフォトマスクを介して高圧水銀灯により200mJ/cm²にて(照度20mW/cm²)露光し、露光後の塗膜をアルカリ現像液CDK-1(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)の1%水溶液にて現像し純水をシャワー状に散布して現像液を洗い流した。そして、上記のように露光及び現像が施された塗膜を220℃のオーブンで1時間加熱処理し(ポストバーク)、ガラス基板上にカラーフィルタ用のパターン状着色硬化膜(着色層)を形成し、着色フィルタ基板1(カラーフィルタ1)を作製した。

【0214】

－評価－

得られたカラーフィルタ1について下記の評価を行なった。評価結果を、下記表2に示す。

<1. 保存安定性>

前記着色レジスト液を冷蔵（5℃）で一ヶ月保存した後に、異物の析出度合いを目視により下記判定基準に従って評価した。

－判定基準－

A：析出は認められなかった。

B：僅かに析出が認められた。

C：析出が認められた。

10

<2. 耐熱性>

前記カラーフィルタ1を、耐熱テストとしてホットプレートにより230℃で30分加熱し、色度計MCPD-1000（大塚電子製）にて、耐熱テスト前後の色差の ΔE^*ab 値を測定して、下記基準に従って評価した。 ΔE^*ab 値の小さい方が、耐熱性が良好でカラーフィルタとして良好な性能を示す。

－判定基準－

5： ΔE^*ab 値<3

4： $3 \leq \Delta E^*ab$ 値<5

3： $5 \leq \Delta E^*ab$ 値<10

2： $10 \leq \Delta E^*ab$ 値<20

1： $20 \leq \Delta E^*ab$ 値

20

<3. 輝度>

カラーフィルタ1の輝度は、オリンパス（株）製の顕微分光測定装置OSP-SP200を用いて測定し、Y値により評価した。Y値が高いほど、液晶ディスプレイ用カラーフィルタとして良好な性能を示す。

【0215】

<4. コントラスト>

得られたカラーフィルタ1を2枚の偏光フィルムの間に挟み、2枚の偏光フィルムの偏光軸が平行な場合、及び垂直な場合の輝度の値を色彩輝度計（トプコン（株）製、型番：BM-5A）を使用して測定し、2枚の偏光フィルムの偏光軸が平行な場合の輝度を垂直な場合の輝度で除して、得られた値をコントラストとして求めた。コントラストが高いほど、液晶ディスプレイ用カラーフィルタとして良好な性能であることを示す。

30

－判定基準－

5：コントラストが20，000以上

4：コントラストが15，000以上20，000未満

3：コントラストが10，000以上15，000未満

2：コントラストが、5，000以上10，000未満

1：コントラストが、5，000未満

40

【0216】

<5. パターン形状>

実施例1と同様の手法で着色膜を調整し、その後、マスクを介して塗膜の全面に50mJ/cm²にて（照度20mW/cm²）露光し、露光後の塗膜をアルカリ現像液CDK-1（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の1%水溶液をシャワー状に散布して現像を行った。その後、純水をシャワー状に散布して現像液を洗い流した。そして、上記のように光硬化処理及び現像処理が施された塗膜を220℃のオーブンで30分加熱処理し（ポストバーク）、ガラス基板上にカラーフィルタ構成用の着色樹脂被膜を形成し、着色樹脂被膜を有する基板（着色基板）を作製した。

【0217】

着色基板をガラス切りにて切り出し、その断面を、走査式電子顕微鏡（日立株式会社製S

50

－ 4 8 0 0) を用いて、1 5 , 0 0 0 倍にて観察した。評価基準は以下の通り。

〔評価基準〕

A : パターン端部がなだらかなスロープ形状である。

B : パターン端部が矩形である。

C : パターン端部に切り込みが発生している。

【 0 2 1 8 】

〔実施例 4 ～ 実施例 1 8 〕

実施例 3 の着色硬化性組成物 1 の調製において、例示化合物 A - 1 を、表 1 に示す既述の例示化合物（特定ジピロメテン金属錯体）にそれぞれ置き換え、色度が合うように例示化合物と顔料分散液（S - 1）との比率を調節したこと以外、実施例 3 と同様にして着色硬化性組成物 2 ～着色硬化性組成物 1 6 を調製し、次いで、カラーフィルタ 2 ～カラーフィルタ 1 6 を作製した。

着色硬化性組成物 2 ～着色硬化性組成物 1 6 及びカラーフィルタ 2 ～カラーフィルタ 1 6 を用いて実施例 3 と同様にして評価を行った。結果を後述の表 2 に示す。

【 0 2 1 9 】

〔実施例 1 9 〕

実施例 3 において、下記組成中の成分を混合して着色硬化性組成物 1 7 を調製し、着色硬化性組成物 1 に代えて着色硬化性組成物 1 7 を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、カラーフィルタ 1 7 を得た。

着色硬化性組成物 1 7 及びカラーフィルタ 1 7 を用いて実施例 3 と同様にして評価を行った。結果を表 2 に示す。

－ 組成 －

- | | | |
|--------------------------|-------------------------------------|----|
| ・ 前記例示化合物 A - 7 | ・ ・ ・ ・ ・ 6 . 9 部 | |
| ・ 顔料分散液：前記（S - 1） | ・ ・ ・ ・ 4 3 . 0 部 | |
| ・ 重合性化合物：前記（T - 1） | ・ ・ ・ 1 0 3 . 4 部 | |
| ・ アルカリ可溶性バインダー：前記（U - 1） | ・ ・ ・ 2 1 2 . 2 部（固形分換算値：8 4 . 9 部） | |
| ・ 光重合開始剤：前記（V - 2） | ・ ・ ・ ・ 2 1 . 2 部 | |
| ・ 増感剤：前記（W - 1） | ・ ・ ・ ・ 3 . 5 部 | |
| ・ 有機溶剤：前記（X - 1） | ・ ・ ・ ・ 7 1 . 9 部 | 30 |
| ・ 有機溶剤：前記（X - 2） | ・ ・ ・ ・ 3 . 6 部 | |
| ・ 界面活性剤：前記（Y - 1） | ・ ・ ・ ・ 0 . 0 6 部 | |

【 0 2 2 0 】

〔実施例 2 0 ～ 2 3 〕

実施例 1 9 の着色硬化性組成物 1 7 の調製において、例示化合物 A - 7 を表 2 に示す既述の例示化合物（特定ジピロメテン金属錯体）にそれぞれ置き換え、色度が合うように例示化合物と顔料分散液（S - 1）の比率を置き換えた以外は、実施例 1 9 と同様にして着色硬化性組成物 1 8 ～着色硬化性組成物 2 0 を調製し、次いでカラーフィルタ 1 8 ～カラーフィルタ 2 0 を得た。

着色硬化性組成物 1 7 ～着色硬化性組成物 2 0 及びカラーフィルタ 1 7 ～カラーフィルタ 2 0 を用いて実施例 3 と同様にして評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 2 2 1 】

〔実施例 2 4 〕

実施例 3 において、下記組成中の成分を混合して着色硬化性組成物 1 8 を調製し、着色硬化性組成物 1 に代えて着色硬化性組成物 2 1 を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、カラーフィルタ 2 1 を得た。

着色硬化性組成物 2 1 及びカラーフィルタ 2 1 を用いて実施例 3 と同様にして評価を行った。結果を表 2 に示す。

－ 組成 －

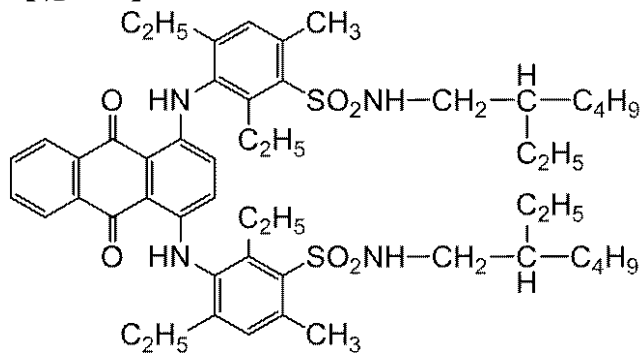
- | | | |
|-----------------|-------------------|----|
| ・ 前記例示化合物 A - 7 | ・ ・ ・ ・ ・ 4 . 7 部 | 50 |
|-----------------|-------------------|----|

- ・顔料分散液：前記（S－1）・・・42.1部
- ・下記化合物（5）・・・2.3部
- ・重合性化合物：前記（T－1）・・・103.4部
- ・アルカリ可溶性バインダー：前記（U－1）
・・・212.2部（固形分換算値：84.9部）
- ・光重合開始剤：前記（V－2）・・・21.2部
- ・増感剤：前記（W－1）・・・3.5部
- ・有機溶剤：前記（X－1）・・・71.9部
- ・有機溶剤：前記（X－2）・・・3.6部
- ・界面活性剤：前記（Y－1）・・・0.06部

10

【0222】

【化42】



化合物(5)

20

【0223】

なお、化合物（5）は、既述の一般式（X）で表されるジアミノアントラキノン化合物である。

【0224】

〔実施例25〕

実施例24の着色硬化性組成物21の調製において、例示化合物A-7をA-41に代えて着色硬化性組成物22を調製し、着色硬化性組成物21に代えて着色硬化性組成物22を用いたこと以外は、実施例21と同様にして、カラーフィルタ22を得た。

着色硬化性組成物19及びカラーフィルタ19を用いて実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

30

【0225】

〔比較例1～比較例5〕

実施例3の着色硬化性組成物1の調製において、例示化合物A-1を表2に示す比較化合物1～比較化合物5にそれぞれ置き換え、色度が合うように比較化合物と顔料分散液（S-1）との比率を変更したこと以外同様にして、着色硬化性組成物101～着色硬化性組成物104を調製した。さらに、着色硬化性組成物1に代えて、着色硬化性組成物101～着色硬化性組成物104を用いたほかは、実施例3と同様にして、カラーフィルタ101～カラーフィルタ105を得た。

着色硬化性組成物101～着色硬化性組成物105及びカラーフィルタ101～カラーフィルタ105を用いて実施例3と同様にして評価を行った。結果を表2に示す。

40

なお、比較化合物C1～比較化合物C3は、前述のものであり、比較化合物C及びC5は下記のとおりである。

- ・比較化合物C4・・・C. I. Acid Violet 17
- ・比較化合物C5・・・C. I. Acid Violet 49

【0226】

【表 2】

例示化合物 又は比較化合物	着色組成物	カラーフィルタ	保存安定性	耐熱性	輝度(Y値)	コントラスト	パターン形状
A-1	1	1	A	4	10.4	5	A
A-6	2	2	A	5	10.5	5	A
A-7	3	3	A	5	10.6	5	A
A-8	4	4	A	5	10.6	5	A
A-9	5	5	A	4	10.5	5	A
A-14	6	6	A	4	10.4	5	A
A-15	7	7	A	4	10.4	5	A
A-26	8	8	A	5	10.5	5	A
A-38	9	9	A	4	10.5	5	A
A-41	10	10	A	4	10.5	5	A
A-55	11	11	A	5	10.6	5	A
A-60	12	12	A	5	10.5	5	A
A-67	13	13	A	5	10.5	5	A
A-70	14	14	A	5	10.5	5	A
A-81	15	15	A	4	10.4	4	A
A-88	16	16	A	4	10.3	4	A
A-7	17	17	A	5	10.6	5	A
A-9	18	18	A	4	10.5	5	A
A-41	19	19	A	4	10.5	5	A
A-60	20	20	A	5	10.5	5	A
A-7	21	21	A	5	10.6	5	A
A-41	22	22	A	5	10.5	5	A
C1	101	101	B	3	10.1	3	B
C2	102	102	B	4	10.0	3	A
C3	103	103	B	3	10.1	3	A
C4	104	104	B	2	8.4	2	B
C5	105	105	B	2	8.6	2	B

【0 2 2 7】

以上の結果より、本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体を利用して作製した着色硬化性組成物は、保存安定性が高く、作製したカラーフィルタは耐熱性、色相、コントラストに優れ、パターン形状も改善できることから、本発明に係る特定ジピロメテン金属錯体は、汎用性の高い染料といえる。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 9 B 1/16 (2006.01) C 0 9 B 1/16
G 0 2 F 1/1335 (2006.01) G 0 2 F 1/1335 5 0 5

(72)発明者 石坂 壮二
静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内

審査官 外川 敬之

(56)参考文献 特開2010-085454 (JP, A)
特開2012-077026 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G 0 3 F 7/004
C 0 9 B 1/16
C 0 9 B 57/10
C 0 9 B 67/20
G 0 2 B 5/20
G 0 2 B 5/22
G 0 2 F 1/1335
CAplus/REGISTRY (STN)