



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219369 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100130888

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07D207/46 (2006.01)

C09B67/46 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G02B5/20 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/30 日本

2010-221908

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：藤江賀彥 FUJIE, YOSHIHIKO (JP)；佐佐木大輔 SASAKI, DAISUKE (JP)；伊藤純一 ITO, JUNICHI (JP)；兩角一真 MOROZUMI, KAZUMASA (JP)；石坂壯二 ISHIZAKA, SOJI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 96 頁

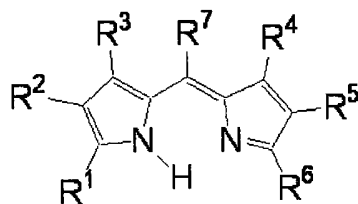
(54)名稱

著色組成物、著色硬化組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、固態攝影元件、及液晶顯示裝置

COLORED COMPOSITION, COLORED CURABLE COMPOSITION, COLOR FILTER, METHOD FOR PRODUCING COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGING DEVICE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)摘要

本發明係提供一種可形成耐熱性及耐光性均高的著色膜之保存安定性優異的著色組成物；該著色組成物係含有：(A-1)包含下述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(B)酞青系顏料、(C)分散劑以及(D)有機溶劑，一般式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立表示氫原子或1價取代基， R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基。



一般式(1)



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201219369 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：100130888

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : C07D207/46 (2006.01)

C09B67/46 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G02B5/20 (2006.01)

(30)優先權：2010/09/30 日本

2010-221908

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：藤江賀彥 FUJIE, YOSHIHIKO (JP) ; 佐佐木大輔 SASAKI, DAISUKE (JP) ; 伊藤純一 ITO, JUNICHI (JP) ; 兩角一真 MOROZUMI, KAZUMASA (JP) ; 石坂壯二 ISHIZAKA, SOJI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 96 頁

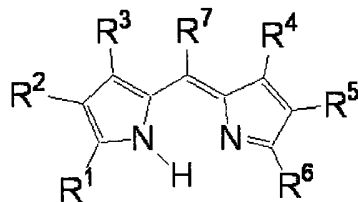
(54)名稱

著色組成物、著色硬化組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、固態攝影元件、及液晶顯示裝置

COLORED COMPOSITION, COLORED CURABLE COMPOSITION, COLOR FILTER, METHOD FOR PRODUCING COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGING DEVICE, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

(57)摘要

本發明係提供一種可形成耐熱性及耐光性均高的著色膜之保存安定性優異的著色組成物；該著色組成物係含有：(A-1)包含下述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(B)酞青系顏料、(C)分散劑以及(D)有機溶劑，一般式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立表示氫原子或 1 價取代基， R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基。



一般式(1)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種著色組成物、著色硬化性組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、固態攝影元件及液晶顯示裝置。

【先前技術】

作為液晶顯示裝置(LCD等)及固態攝影元件(CCD、CMOS等)所使用之彩色濾光片的製作方法，廣為人知的有顏料分散法。

顏料分散法係使用顏料分散在硬化性組成物後所得的著色硬化性組成物，應用光微影法而製作彩色濾光片。具體而言，藉由旋轉塗布機或滾輪塗布機等將著色硬化性組成物塗布在玻璃基板上形成塗膜，將塗膜進行圖案曝光，接著進行顯影，藉此形成著色像素，該操作依各顏色反覆進行而製作彩色濾光片。由於顏料分散法應用光微影法以進行圖案化，故為製作位置精度高、大畫面及高精細之彩色濾光片的合適方法。

包含顏料之著色硬化性組成物，已知為含有酞青系顏料之彩色濾光片用藍色著色組成物(例如參照專利文獻1)。

有關液晶顯示裝置及固態攝影元件所使用之彩色濾光片，就提高顯示元件的對比之觀點而言，已對於更為微小粒子尺寸之顏料有所要求。顏料之微細化不足時，會因為顏料使得光散射，導致雙折射而偏振軸旋轉，使透光率降低且對比降低。更且，顏料之微細化不足時，將使著色硬化性組成物之硬化感度降低。

為應付如此狀況而提案一種使用染料以取代以往之顏料的技術。然而，已知染料在耐光性、耐熱性方面比一般顏料差，故在彩色濾光片之性能上已成為問題。又，亦有以下問題：即，染料對硬化性組成物之溶解性低，故在液狀調製物或塗膜之狀態中的歷時安定性低，導致染料析出。又，亦有以下問題：即，經分子分散之染料的阻聚能力高，故導致著色硬化性組成物之硬化感度降低。

針對於該等問題而提案一種著色硬化性組成物，其係藉由併用二吡咯亞甲基系染料與酞青系顏料而可形成保存安定性優異、耐光性高的彩色濾光片(例如參照專利文獻2)。又，已知以染料對於顏料進行顏色修整(color correction)之技術，並已揭示一種組合染料與顏料之著色硬化性組成物(例如參照專利文獻3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2001-33616號公報

[專利文獻2]日本特開2008-292970號公報

[專利文獻3]美國專利申請案公開第2008/0171271號

說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

包含染料之著色硬化性組成物雖可經由選擇所使用之染料而形成保存安定性優異且耐光性高的彩色濾光片

，但為了使彩色濾光片更加高精細化及性能提高，故期待具有更優異效果之著色硬化性組成物的開發。

因此，本發明之目的係提供一種可形成耐熱性及耐光性高的著色膜之保存安定性優異的著色組成物，並以達成該目的作為第1課題。

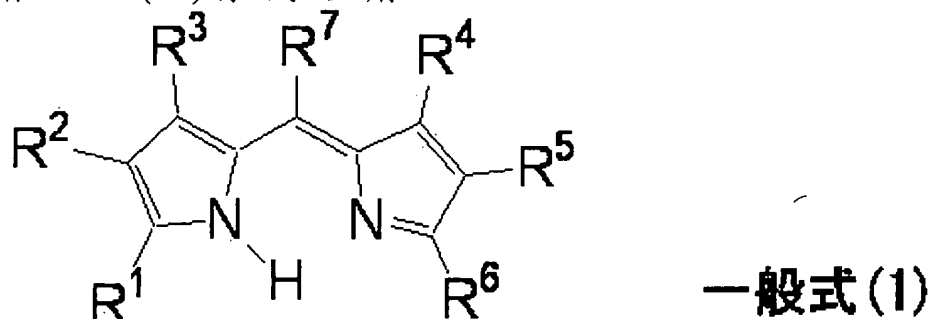
又，本發明之目的係提供一種可形成對圖案曝光之硬化感度高、且耐熱性及耐光性高的著色硬化膜之著色硬化性組成物，並以達成該目的作為第2課題。

又，本發明之目的係提供一種穿透率高且耐熱性及耐光性優異的彩色濾光片、與該彩色濾光片之製造方法，以及具備該彩色濾光片的固態攝影元件及液晶顯示裝置，並以達成該目的作為第3課題。

[用以解決課題之方法]

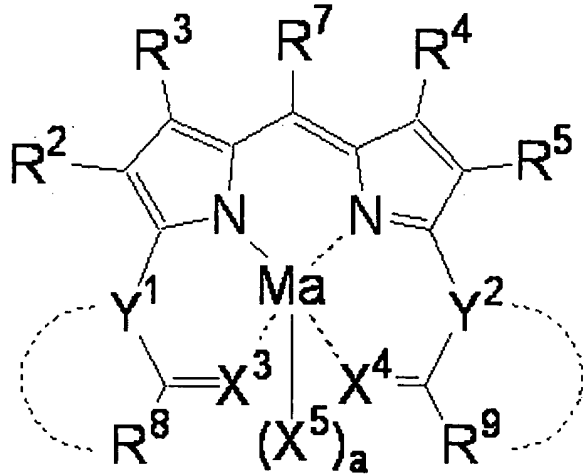
為達成上述課題之具體方法如下。

<1>一種著色組成物，其係含有：(A-1)包含下述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(B)酞青系顏料、(C)分散劑、及(D)有機溶劑，



一般式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立表示氫原子或1價取代基； R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基。

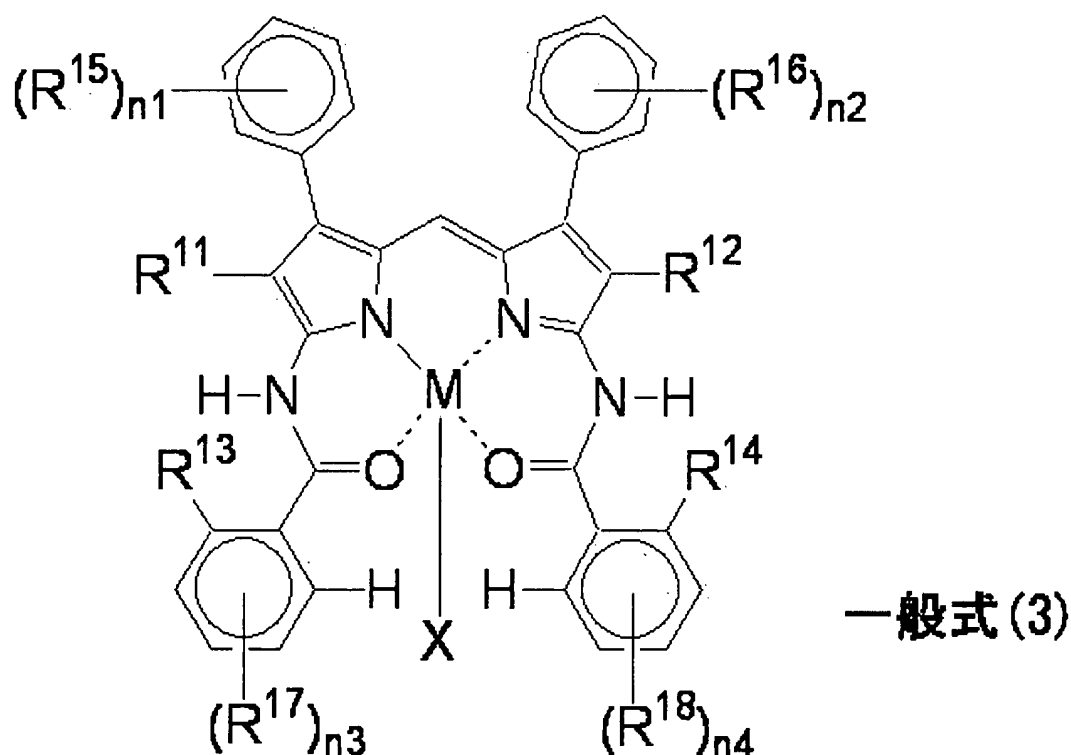
<2>如<1>之著色組成物，其中，該(A-1)二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係(A-2)下述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，



一般式(2)

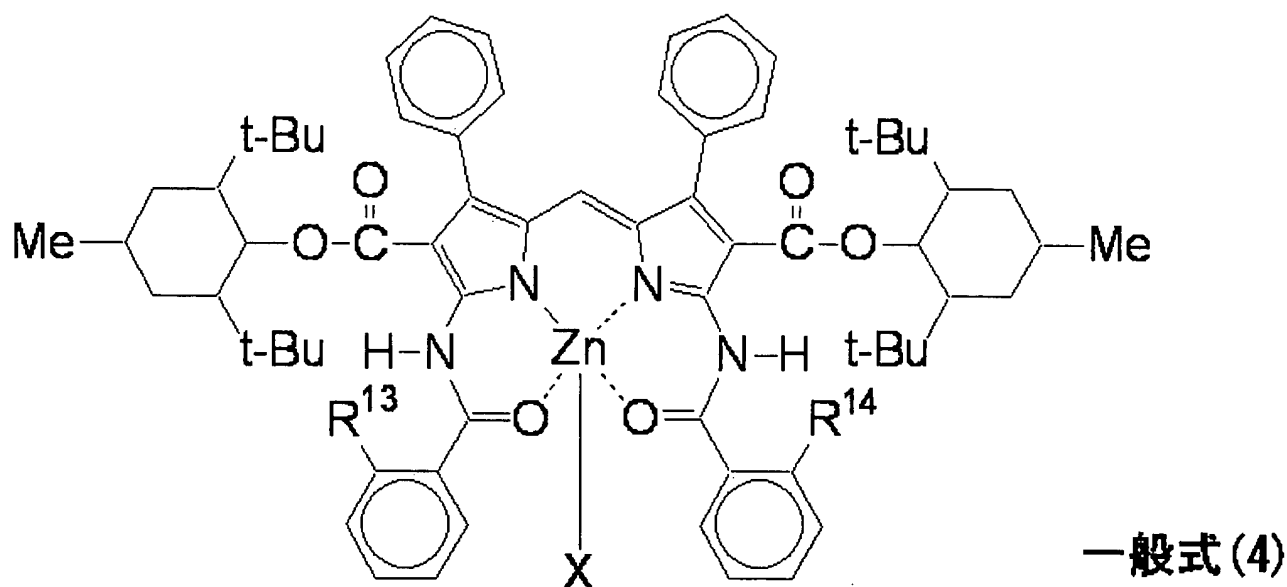
一般式(2)中，R²、R³、R⁴及R⁵各自獨立表示氫原子或1價取代基；R⁷表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基；R⁸及R⁹各自獨立表示烷基、烯基、芳基、雜環基、烷氧基、芳氧基、烷胺基、芳胺基或雜環胺基；Ma表示金屬原子或金屬化合物；X³及X⁴各自獨立表示NRa(Ra表示氫原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、醯基、烷基磺醯基或芳基磺醯基)、氧原子或硫原子；Y¹及Y²各自獨立表示NRb(Rb表示氫原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、醯基、烷基磺醯基或芳基磺醯基)或碳原子；X⁵表示可與Ma鍵結之基，a表示0、1或2；R⁸與Y¹亦可互相結合而形成5員、6員或7員之環，R⁹與Y²亦可互相結合而形成5員、6員或7員之環。

<3>如<1>之著色組成物，其中，該(A-1)二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係(A-3)下述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，



一般式(3)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 各自獨立表示1價取代基；M表示金屬或金屬化合物；X表示經取代或未經取代之碳數2~3之醯氧基、經取代或未經取代之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之芳基磺醯氧基、或鹵原子； n_1 及 n_2 各自獨立表示0~5之整數； n_3 及 n_4 各自獨立表示0~3之整數。

<4>如<1>之著色組成物，其中，該(A-1)二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係(A-4)下述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，



一般式(4)中， R^{13} 及 R^{14} 各自獨立表示1價取代基；X表示經取代或未經取代之碳數2~3之醯氧基、經取代或未經取代之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之芳基磺醯氧基、或鹵原子。

<5>如<1>~<4>中任一者之著色組成物，其中，該(B)酞青系顏料係顏料藍15：6。

<6>一種著色硬化性組成物，其係含有：如<1>~<5>中任一者之著色組成物、(E)聚合性化合物、及(F)聚合起始劑。

<7>如<6>之著色硬化性組成物，其中，該(E)聚合性化合物係(甲基)丙烯酸酯系多官能單體。

<8>如<6>或<7>之著色硬化性組成物，其中，該(F)聚合起始劑係肟系化合物。

<9>一種彩色濾光片，其係具有使用如<1>~<5>中任一者之著色組成物、或<6>~<8>中任一者之著色硬化性組成物所形成之著色層。

<10>一種彩色濾光片之製造方法，其係包含下述步驟：

將如<6>~<8>中任一者之著色硬化性組成物塗布於基板上形成著色層的著色層形成步驟；

對該著色層進行圖案般的曝光而形成潛影之曝光步驟；及

將該已形成潛影之著色層進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

<11>一種彩色濾光片，其係經由如<10>之彩色濾光片的製造方法而製造。

<12>一種固態攝影元件，其係具備如<9>或<11>之彩色濾光片。

<13>一種液晶顯示裝置，其係具備如<9>或<11>之彩色濾光片。

[發明效果]

藉由本發明，可提供一種可形成耐熱性及耐光性均高的著色膜之保存安定性優異的著色組成物。

又，藉由本發明，可形成對圖案曝光之硬化感度高、且耐熱性及耐光性均高的著色硬化膜之著色硬化性組成物。

又，藉由本發明，可提供穿透率高且耐熱性及耐光性優異的彩色濾光片、與該彩色濾光片之製造方法，以及具備該彩色濾光片的固態攝影元件及液晶顯示裝置。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

以下所記載之本發明的構成係依據本發明的代表性之實施態樣所做之說明，然本發明並不限於如此之實施態樣。又，本說明書中，使用「~」所表示之數值範圍係指：以包含「~」之前後所記載之數值作為下限值與上限值之範圍。

< 著色組成物 >

本發明之著色組成物為一種著色組成物，其係含有：(A-1)包含上述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(B)酞青系顏料、(C)分散劑、(D)有機溶劑。

作為(A-1)包含上述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，較佳為(A-2)上述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，更佳為(A-3)上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，進一步更佳為(A-4)上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物。

以下，亦有將包含上述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物稱為「特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物」之情形。於特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物中，一般式(1)所示之化合物的NH亦可經去質子化。因此，特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物中亦包含：(A-2)上述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(A-3)上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(A-4)上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化

合物。又，(A-1)、(A-2)、(A-3)、及(A-4)亦有通稱為(A)之情形。

本發明之著色組成物係將特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物及酞青系顏料併用。特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物及酞青系顏料的併用，到目前為止尚不為人所知。

本發明之著色組成物藉由併用特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物及酞青系顏料，發揮以下(i)~(iii)之顯著效果。

(i)本發明之著色組成物，相較於併用二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物及酞青系顏料之著色組成物，其藍光之穿透率較高。

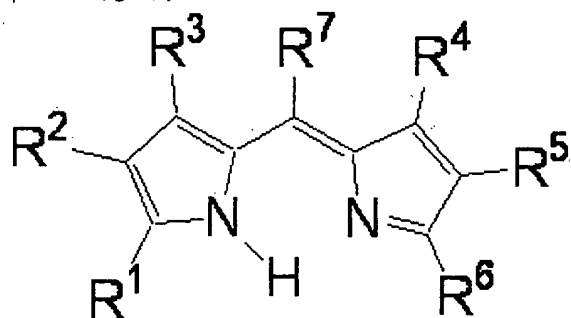
(ii)本發明之著色組成物，與併用二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物及酞青系染料之著色組成物，有相同程度的高耐熱性及耐光性。

(iii)使用本發明之著色組成物所製作的著色硬化性組成物，相較於使用併用二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物及酞青系染料之著色組成物所製作之著色硬化性組成物，經由曝光之硬化感度較高。特別是，如使用上述一般式(2)(以上述一般式(3)更佳，以上述一般式(4)進一步更佳)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物時，硬化感度更高。

以下，針對本發明之著色組成物中所含的(A)特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(B)酞青系顏料、(C)分散劑、及(D)有機溶劑進行詳細說明。

[(A)特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物]

以下，針對包含下述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物進行詳細說明。



一般式(1)

上述一般式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立表示氫原子或1價取代基； R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基、或雜環基。

上述一般式(1)中， $R^1 \sim R^6$ 所示之1價取代基係例如：鹵原子(例如：氟原子、氯原子、溴原子)；烷基(較佳者為碳數1~48(更佳者為碳數1~24)之直鏈、分支鏈或環狀之烷基，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、十二烷基、十六烷基、環丙基、環戊基、環己基、1-降莖基、1-金剛烷基)；烯基(較佳者為碳數2~48(更佳者為碳數2~18)之烯基，例如：乙烯基、烯丙基、3-丁烯-1-基)；芳基(較佳者為碳數6~48(更佳者為碳數6~24)之芳基，例如：苯基、萘基)；雜環基(較佳者為碳數1~32(更佳者為碳數1~18)之雜環基，例如：2-噻吩基、4-吡啶基、2-咪喃基、2-嘧啶基、1-吡啶基、2-苯并噻唑基、1-咪唑基、1-吡唑基、苯并三唑-1-基)；矽基(較佳者為碳數3~38(更佳者為碳數3~18)之矽基，例如：三甲基矽基、三乙基

矽基、三丁基矽基、第三丁基二甲基矽基、第三己基二甲基矽基)；羥基；氰基；硝基；烷氧基(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之烷氧基，例如：甲氧基、乙氧基、1-丁氧基、2-丁氧基、異丙氧基、第三丁氧基、十二烷氧基，又，如為環烷氧基係例如：環戊氧基、環己氧基)；芳氧基(較佳者為碳數 6~48(更佳者為碳數 6~24)之芳氧基，例如：苯氧基、1-萘氧基)；雜環氧基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~18)之雜環氧基，例如：1-苯基四唑-5-氧基、2-四氫吡喃氧基)；矽氧基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~18)之矽氧基，例如：三甲基矽氧基、第三丁基二甲基矽氧基、二苯基甲基矽氧基)；醯氧基(較佳者為碳數 2~48(更佳者為碳數 2~24)之醯氧基，例如：乙醯氧基、三甲基乙醯氧基、苜醯氧基、十二醯氧基)；烷氧羰氧基(較佳者為碳數 2~48(更佳者為碳數 2~24)之烷氧羰氧基，例如：乙氧羰氧基、第三丁氧羰氧基，又，如為環烷氧羰氧基係例如：環己氧羰氧基)；芳氧羰氧基(較佳者為碳數 7~32(更佳者為碳數 7~24)之芳氧羰氧基，例如：苯氧羰氧基)；胺甲醯氧基(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之胺甲醯氧基，例如：N,N-二甲基胺甲醯氧基、N-丁基胺甲醯氧基、N-苯基胺甲醯氧基、N-乙基-N-苯基胺甲醯氧基)；胺磺醯氧基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~24)之胺磺醯氧基，例如：N,N-二乙基胺磺醯氧基、N-丙基胺磺醯氧基)；

烷基磺醯氧基(較佳者為碳數 1~38(更佳者為碳數

1~24)之烷基磺醯氧基，例如：甲基磺醯氧基、十六烷基磺醯氧基、環己基磺醯氧基)；芳基磺醯氧基(較佳者為碳數 6~32(更佳者為碳數 6~24)之芳基磺醯氧基，例如：苯基磺醯氧基)；醯基(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之醯基，例如：甲醯基、乙醯基、三甲基乙醯基、苜醯基、十四醯基、環己醯基)；烷氧羰基(較佳者為碳數 2~48(更佳者為碳數 2~24)之烷氧羰基，例如：甲氧羰基、乙氧羰基、十八氧羰基、環己氧羰基、2,6-二-第三丁基-4-甲基環己氧羰基)；芳氧羰基(較佳者為碳數 7~32(更佳者為碳數 7~24)之芳氧羰基，例如：苯氧羰基)；胺甲醯基(carbamoyl)(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之胺甲醯基，例如：胺甲醯基、N,N-二乙基胺甲醯基、N-乙基-N-辛基胺甲醯基、N,N-二丁基胺甲醯基、N-丙基胺甲醯基、N-苯基胺甲醯基、N-甲基-N-苯基胺甲醯基、N,N-二環己基胺甲醯基)；胺基(較佳者為碳數 32 以下(更佳者為碳數 24 以下)之胺基，例如：胺基、甲基胺基、N,N-二丁基胺基、十四烷基胺基、2-乙基己基胺基、環己基胺基)；苯胺基(較佳者為碳數 6~32(更佳者為碳數 6~24)之苯胺基，例如：苯胺基、N-甲基苯胺基)；雜環胺基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~18)之雜環胺基，例如：吡啶基胺基)；碳醯胺基(較佳者為碳數 2~48(更佳者為碳數 2~24)之碳醯胺基，例如：乙醯胺基、苜醯胺基、十四醯胺基、三甲基乙醯胺基、環己醯胺基)；脲基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~24)之脲基，例如：脲基、N,N-二甲基脲基、N-苯基脲基)；醯亞胺基(

較佳者為碳數 36 以下(更佳者為碳數 24 以下)之醯亞胺基，例如：N-琥珀醯亞胺基、N-苯二甲醯亞胺基)；烷氧羰基胺基(較佳者為碳數 2~48(更佳者為碳數 2~24)之烷氧羰基胺基，例如：甲氧羰基胺基、乙氧羰基胺基、第三丁氧羰基胺基、十八烷氧羰基胺基、環己氧羰基胺基)；芳氧羰基胺基(較佳者為碳數 7~32(更佳者為碳數 7~24)之芳氧羰基胺基，例如：苯氧羰基胺基)；磺醯胺基(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之磺醯胺基，例如：甲烷磺醯胺基、丁烷磺醯胺基、苯磺醯胺基、十六烷磺醯胺基、環己烷磺醯胺基)；胺磺醯基胺基(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之胺磺醯基胺基，例如：N,N-二丙基胺磺醯基胺基、N-乙基-N-十二烷基胺磺醯基胺基)；偶氮基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~24)之偶氮基，例如：苯偶氮基、3-吡啶基偶氮基)。

烷硫基(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之烷硫基，例如：甲硫基、乙硫基、辛硫基、環己硫基)；芳硫基(較佳者為碳數 6~48(更佳者為碳數 6~24)之芳硫基，例如：苯硫基)；雜環硫基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~18)之雜環硫基，例如：2-苯并噻唑硫基、2-吡啶硫基、1-苯基四唑硫基)；烷基亞磺醯基(Sulfinyl)(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~24)之烷基亞磺醯基，例如：十二烷基亞磺醯基)；芳基亞磺醯基(較佳者為碳數 6~32(更佳者為碳數 6~24)之芳基亞磺醯基，例如：苯基亞磺醯基)；烷基磺醯基(sulfonyl)(較佳者為碳數 1~48(更佳者為碳數 1~24)之烷基磺醯基，例如

：甲基磺醯基、乙基磺醯基、丙基磺醯基、丁基磺醯基、異丙基磺醯基、2-乙基己基磺醯基、十六烷基磺醯基、辛基磺醯基、環己基磺醯基)；芳基磺醯基(較佳者為碳數 6~48(更佳者為碳數 6~24)之芳基磺醯基，例如：苯基磺醯基、1-萘基磺醯基)；胺磺醯基(Sulfamoyl)(較佳者為碳數 32 以下(更佳者為碳數 24 以下)之胺磺醯基，例如：胺磺醯基、N,N-二丙基胺磺醯基、N-乙基-N-十二烷基胺磺醯基、N-乙基-N-苯基胺磺醯基、N-環己基胺磺醯基)；磺酸基(sulfo)；磷醯基(phosphono)；磺醯基(sulfonyl)(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~24)之磺醯基，例如：苯氧基磺醯基、辛氧基磺醯基、苯基磺醯基)；磷醯基(phosphinoyl)胺基(較佳者為碳數 1~32(更佳者為碳數 1~24)之磷醯基胺基，例如：二乙氧基磷醯基胺基、二辛氧基磷醯基胺基)。

上述 1 價基為可進一步取代之基時，可藉由上述各任一基而進一步取代。另外，在具有 2 個以上之取代基時，該等之取代基可為相同或相異。

上述一般式(1)中， R^1 與 R^2 、 R^2 與 R^3 、 R^4 與 R^5 、及 R^5 與 R^6 亦可各自獨立，亦可互相結合而形成 5 員、6 員或 7 員之環。又，形成之環係有飽和環或不飽和環。其中該 5 員、6 員或 7 員之飽和環或不飽和環可列舉例如：吡咯環、呋喃環、噻吩環、吡唑環、咪唑環、三唑環、呋唑環、噻唑環、吡咯啉環、哌啉環、環戊烯環、環己烯環、苯環、吡啉環、吡吡啉環、噻吡啉環，而較佳者為：苯環、吡啉環。

又，形成之 5 員、6 員、及 7 員之環為可進一步取代之基時，亦可經上述針對 $R^1 \sim R^6$ 所述之 1 價取代基的任一者取代，經 2 個以上之取代基取代時，該等取代基可為相同或相異。

上述一般式(1)中，作為 R^1 及 R^6 所示之 1 價取代基，上述之中，較佳為：烷胺基、芳胺基、苯胺基、雜環胺基、碳醯胺基、脲基、醯亞胺基、烷氧羰基胺基、芳氧羰基胺基、磺醯胺基，更佳為：碳醯胺基、脲基、烷氧羰基胺基、磺醯胺基，進一步更佳為：碳醯胺基、脲基、芳氧羰基胺基、磺醯胺基，特別佳為：碳醯胺基、脲基。

上述一般式(1)中，作為 R^2 及 R^5 所示之 1 價取代基，上述之中，較佳為：鹵原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、羥基、氰基、硝基、烷氧基、芳氧基、雜環氧基、醯基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷氧羰基胺基、磺醯胺基、偶氮基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、胺磺醯基、腈基、醯亞胺基、胺甲醯基磺醯基、氰基，更佳為：烷基、烯基、芳基、雜環基、氰基、硝基、醯基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、胺磺醯基、腈基、醯亞胺基、胺甲醯基磺醯基、氰基，進一步更佳為：烷氧羰基、芳氧羰基、胺甲醯基、腈基、醯亞胺基、胺甲醯基磺醯基、氰基，特別佳為：烷氧羰基、芳氧羰基、胺甲醯基、氰基。

上述一般式(1)中，作為 R^3 及 R^4 所示之 1 價取代基，在上述之中，較佳為：鹵原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、矽基、羥基、氰基、烷氧基、芳氧基、雜環氧基、醯基、烷氧羰基、胺甲醯基、苯胺基、碳醯胺基、脲基、醯亞胺基、烷氧羰基胺基、磺醯胺基、偶氮基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、胺磺醯基、膦醯基胺基，更佳為：經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之雜環基，進一步更佳為：經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳基。

上述一般式(1)中，作為 R^3 及 R^4 表示烷基時之烷基，較佳者係碳數 1~12 之直鏈、分支鏈或環狀之經取代或未經取代之烷基，更具體而言，可列舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、環丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環丁基、環戊基、環己基以及苄基。更佳者係碳數 1~12 之分支鏈或環狀之經取代或未經取代之烷基，更具體而言，可列舉例如：異丙基、環丙基、異丁基、第三丁基、環丁基、環戊基、環己基。進一步更佳者係碳數 1~12 之二級或三級的經取代或未經取代之烷基，更具體而言，可列舉例如：異丙基、環丙基、異丁基、第三丁基、環丁基、環己基。

上述一般式(1)中，作為 R^3 及 R^4 表示芳基時之芳基，較佳者係經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之萘基，更佳者係經取代或未經取代之苯基。

上述一般式(1)中，作為 R^3 及 R^4 表示雜環基時之雜環基，較佳者係經取代或未經取代之 2-噻吩基、經取代或未經取代之 4-吡啶基、經取代或未經取代之 3-吡啶基、經取代或未經取代之 2-吡啶基、經取代或未經取代之 1-吡啶基、經取代或未經取代之 2-呋喃基、經取代或未經取代之 2-噻啶基、經取代或未經取代之 2-苯并噻唑基、經取代或未經取代之 1-咪唑基、經取代或未經取代之 1-吡唑基、經取代或未經取代之苯并三唑-1-基，更佳者係經取代或未經取代之 2-噻吩基、經取代或未經取代之 4-吡啶基、經取代或未經取代之 1-吡啶基、經取代或未經取代之 2-呋喃基、經取代或未經取代之 2-噻啶基。

上述一般式(1)中， R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基(較佳為碳數 1~24 之烷基，更佳為碳數 1~12 之烷基，例如：甲基、乙基、丙基、丁基、異丙基、第三丁基、2-乙基己基、十二烷基、環丙基、環戊基、環己基、金剛烷基)、芳基(較佳為碳數 6~24 之芳基，更佳為碳數 6~12 之芳基，例如：苯基、萘基)、或雜環基(較佳為碳數 1~24 之雜環基，更佳為碳數 1~12 之雜環基，例如：2-噻吩基、4-吡啶基、2-呋喃基、2-噻啶基、1-吡啶基、2-苯并噻唑基、1-咪唑基、1-吡唑基、苯并三唑-1-基)。作為上述 R^7 ，上述之中，較佳為：氫原子、烷基、芳基或雜環基，更佳為：氫原子或烷基，進一步更佳為：氫原子。

上述 R^7 之烷基、芳基、及雜環基，亦可經例如上述針對 $R^1 \sim R^6$ 所述之取代基取代，以 2 個以上之取代基取代時，該等取代基可為相同或相異。

接著，對於上述一般式(1)所示之化合物配位形成二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物之金屬原子或金屬化合物進行說明。

上述金屬原子或金屬化合物若為可形成錯合體之金屬原子或金屬化合物，亦可為任一者，係包含 2 價之金屬原子、2 價之金屬氧化物、2 價之金屬氫氧化物、或 2 價之金屬氯化物。除了例如：Zn、Mg、Si、Sn、Rh、Pt、Pd、Mo、Mn、Pb、Cu、Ni、Co、Fe、B 等，亦包含 AlCl_3 、 InCl_3 、 FeCl_2 、 TiCl_2 、 SnCl_2 、 SiCl_2 、 GeCl_2 等金屬氯化物； TiO 、 VO 等金屬氧化物； Si(OH)_2 等金屬氫氧化物。該等之中，就錯合體之安定性、分光特性、耐熱性、耐光性、及製造適性等之觀點而言，較佳為：Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、 TiO 、B、或 VO ，更佳為：Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、B、或 VO ，最佳為：Fe、Zn、Cu、Co、B、或 VO(V=O) 。該等之中，特佳為：Zn。

上述一般式(1)所示之化合物經金屬原子或金屬化合物配位之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的較佳態樣係如下所示。

亦即，可列舉：上述一般式(1)中， R^1 及 R^6 各自獨立表示氫原子、烷胺基、芳胺基、苯胺基、雜環胺基、碳醯胺基、脲基、醯亞胺基、烷氧羰基胺基、芳氧羰基胺基、磺醯胺基；

R^2 及 R^5 各自獨立表示氫原子、鹵原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、羥基、氰基、硝基、烷氧基、芳氧基

、雜環氧基、醯基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷氧羰基胺基、磺醯胺基、偶氮基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、胺磺醯基、脞基、醯亞胺基、胺甲醯基磺醯基、或氰基；

R^3 及 R^4 各自獨立表示氫原子、鹵原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、矽基、羥基、氰基、烷氧基、芳氧基、雜環氧基、醯基、烷氧羰基、胺甲醯基、苯胺基、碳醯胺基、脞基、醯亞胺基、烷氧羰基胺基、磺醯胺基、偶氮基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、胺磺醯基、或磷醯基；

R^7 為氫原子、鹵原子、烷基、芳基、或雜環基；

金屬原子或金屬化合物為 Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、TiO、B、或 VO 之態樣。

二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的更佳態樣係如下所示。

亦即，可列舉：上述一般式(1)中， R^1 及 R^6 各自獨立表示氫原子、烷胺基、芳胺基、苯胺基、雜環胺基、碳醯胺基、脞基、醯亞胺基、烷氧羰基胺基、芳氧羰基胺基、磺醯胺基；

R^2 及 R^5 各自獨立表示烷基、烯基、芳基、雜環基、氰基、硝基、醯基、烷氧羰基、芳氧羰基、烷基胺甲醯基、芳基胺甲醯基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、胺磺醯基、苯胺基、醯亞胺基、胺甲醯基磺醯基、氰基；

R^3 及 R^4 各自獨立表示氫原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、氰基、醯基、烷氧羰基、胺甲醯基、碳醯胺基、脲基、醯亞胺基、烷氧羰基胺基、碳醯胺基、烷硫基、芳硫基、雜環硫基、烷基磺醯基、芳基磺醯基、或胺磺醯基；

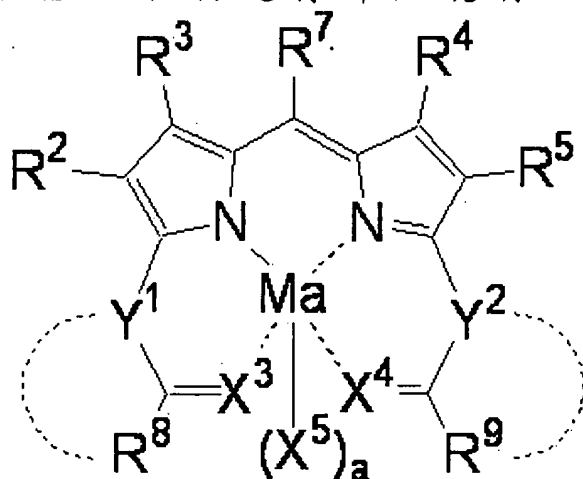
R^7 為氫原子、烷基、芳基、或雜環基；

金屬原子或金屬化合物為 Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、B、或 VO 之態樣。

上述一般式(1)所示之化合物經金屬原子或金屬化合物配位之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的特佳態樣係如下述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物。

[(A-2)一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物]

以下，對於下述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物進行詳細說明。



一般式(2)

上述一般式(2)中， R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 各自獨立表示氫原子或 1 價取代基， R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基。 R^8 及 R^9 各自獨立表示烷基、烯基、芳基

、雜環基、烷氧基、芳氧基、烷胺基、芳胺基或雜環胺基。Ma 表示金屬原子或金屬化合物。X³ 及 X⁴ 各自獨立表示 NRa(Ra 表示氫原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、醯基、烷基磺醯基或芳基磺醯基)、氧原子或硫原子。Y¹ 及 Y² 各自獨立表示 NRb(Rb 表示氫原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、醯基、烷基磺醯基或芳基磺醯基)或碳原子。X⁵ 表示可與 Ma 鍵結之基，a 表示 0、1 或 2。R⁸ 與 Y¹ 亦可互相結合而形成 5 員、6 員或 7 員之環，R⁹ 與 Y² 亦可互相結合而形成 5 員、6 員或 7 員之環。上述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係包含互變異構物。

上述一般式(2)中之 R²~R⁵ 及 R⁷ 係與上述一般式(1)中之 R²~R⁵ 及 R⁷ 同義，較佳態樣亦為相同。

上述一般式(2)中之 Ma 表示金屬或金屬化合物，係與上述一般式(1)之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物中的金屬原子或金屬化合物同義，其較佳例亦為相同。

上述一般式(2)中，R⁸ 及 R⁹ 各自獨立表示烷基(較佳者為碳數 1~36(更佳者為碳數 1~12)之直鏈、分支鏈或環狀之烷基，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、己基、2-乙基己基、十二烷基、環丙基、環戊基、環己基、1-金剛烷基)；烯基(較佳者為碳數 2~24(更佳者為碳數 2~12)之烯基，例如：乙烯基、烯丙基、3-丁烯-1-基)；芳基(較佳者為碳數 6~36(更佳者為碳數 6~18)之芳基，例如：苯基、萘基)；雜環基(較佳者為碳數 1~24(更佳者為碳數 1~12)之雜環基，例如：2-噻

吩基、4-吡啶基、2-咪喃基、2-嘧啶基、1-吡啶基、2-苯并噻唑基、1-咪唑基、1-吡唑基、苯并三唑-1-基)；烷氧基(較佳者為碳數 1~36(更佳者為碳數 1~18)之烷氧基，例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十二烷氧基、環己氧基)；芳氧基(較佳者為碳數 6~24(更佳者為碳數 1~18)之芳氧基，例如：苯氧基、萘氧基)；烷胺基(較佳者為碳數 1~36(更佳者為碳數 1~18)之烷胺基，例如：甲胺基、乙胺基、丙胺基、丁胺基、己胺基、2-乙基己基胺基、異丙胺基、第三丁胺基、第三辛胺基、環己胺基、N,N-二乙胺基、N,N-二丙胺基、N,N-二丁胺基、N-甲基-N-乙胺基)；芳胺基(較佳者為碳數 6~36(更佳者為碳數 6~18)之芳胺基，例如：苯胺基、萘胺基、N,N-二苯基胺基、N-乙基-N-苯胺基)；或雜環胺基(較佳者為碳數 1~24(更佳者為碳數 1~12)之雜環胺基，例如：2-胺基吡咯基、3-胺基吡唑基、2-胺基吡啶基、3-胺基吡啶基)。

上述一般式(2)中， R^8 及 R^9 所示之烷基、烯基、芳基、雜環基、烷氧基、芳氧基、烷胺基、芳胺基或雜環胺基為可進一步取代之基時，亦可經上述一般式(1)之 $R^1 \sim R^6$ 所記載之取代基的任一者取代，以 2 個以上之取代基取代時，該等之取代基可為相同或相異。

上述一般式(2)中， X^3 及 X^4 各自獨立表示 NRa、氧原子或硫原子。Ra 表示氫原子、烷基(較佳者為碳數 1~36(更佳者為碳數 1~12)之直鏈、分支鏈或環狀之烷基，例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁

基、己基、2-乙基己基、十二烷基、環丙基、環戊基、環己基、1-金剛烷基)；烯基(較佳者為碳數 2~24(更佳者為碳數 2~12)之烯基，例如：乙烯基、烯丙基、3-丁烯-1-基)；芳基(較佳者為碳數 6~36(更佳者為碳數 6~18)之芳基，例如：苯基、萘基)；雜環基(較佳者為碳數 1~24(更佳者為碳數 1~12)之雜環基，例如：2-噻吩基、4-吡啶基、2-咪唑基、2-嘧啶基、1-吡啶基、2-苯并噻唑基、1-咪唑基、1-吡唑基、苯并三唑-1-基)；醯基(較佳者為碳數 1~24(更佳者為碳數 2~18)之醯基，例如：乙醯基、三甲基乙醯基、2-乙基己醯基、苜醯基、環己醯基)；烷基磺醯基(較佳者為碳數 1~24(更佳者為碳數 1~18)之烷基磺醯基，例如：甲基磺醯基、乙基磺醯基、異丙基磺醯基、環己基磺醯基)；芳基磺醯基(較佳者為碳數 6~24(更佳者為碳數 6~18)之芳基磺醯基，例如：苯基磺醯基、萘基磺醯基)。又，Ra 可取代時，亦可進一步以取代基取代，以複數之取代基取代時，該等取代基可為相同或相異。

X^3 及 X^4 之較佳者係各自獨立之 NRa(Ra 表示氫原子、烷基或雜環基)、氧原子或硫原子， X^3 及 X^4 之特佳者均為氧原子。

上述一般式(2)中， Y^1 及 Y^2 各自獨立表示 NRb 或碳原子，Rb 與上述 X^3 及 X^4 中之 Ra 同義，較佳態樣亦同。

Y^1 及 Y^2 之較佳者係各自獨立之 NRb(Rb 表示氫原子或烷基)或碳原子， Y^1 及 Y^2 之特別佳者均為 NH。

上述一般式(2)中， R^8 與 Y^1 亦可相互鍵結， R^8 、 Y^1 及碳原子亦可一起形成5員環(例如：環戊烷、吡咯啉、四氫呋喃、二氧雜環戊烷、四氫噻吩、吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、苯并呋喃、苯并噻吩)、6員環(例如：環己烷、哌啉、哌啶、咪福林、四氫吡喃、二噁烷、硫雜環己烷、二硫雜環己烷、苯、哌啉、哌啶、嗒啶、喹啉、喹啉啉)或7員環(例如：環庚烷、亞胺雜環庚烷(hexamethyleneimine))。

上述一般式(2)中， R^9 與 Y^2 亦可相互鍵結， R^9 、 Y^2 及碳原子亦可一起形成5員、6員或7員之環。所形成之5員、6員或7員之環可列舉如上述 R^8 、 Y^1 及碳原子一起形成之環中的1個鍵結變成雙鍵之環。

上述一般式(2)中， R^8 與 Y^1 及 R^9 與 Y^2 鍵結所形成之5員、6員及7員之環為可進一步取代之環時，亦可經上述針對一般式(1)的 $R^1\sim R^6$ 所述之任一取代基取代，以2個以上之取代基取代時，該等取代基可為相同或相異。

上述一般式(2)中， X^5 如為可與Ma鍵結之基者，即可為任一者，具體而言，可列舉：水、源自醇類(例如甲醇、乙醇、丙醇)等之基，進而為源自「金屬螯合劑」([1]坂口武一/上野景平著(1995年)、[2](1996年)、[3](1997年)等，南江堂)中所記載的化合物之基。其中，以製造之觀點而言，較佳為：源自水、羧酸化合物、磺酸化合物或醇類之基，更佳為：源自水、羧酸化合物或磺酸化合物之基。a表示0、1或2。a為2時， X^5 可為相同或相異。

上述一般式(2)所示之化合物的較佳態樣係如下所示。亦即，為包含上述一般式(2)中，

$R^2 \sim R^5$ 、 R^7 、及 Ma 分別為上述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物之較佳態樣，且上述一般式(2)中：

X^3 及 X^4 各自獨立為 NRa (Ra 為氫原子、烷基或雜環基)、氧原子或硫原子；

Y^1 及 Y^2 各自獨立為 NRb (Rb 為氫原子或烷基)、氮原子或碳原子；

X^5 係經由氧原子或氮原子而鍵結之基， a 為 0 或 1；

R^8 及 R^9 各自獨立為烷基、芳基、雜環基、烷氧基或烷胺基，或者 R^8 與 Y^1 及 R^9 與 Y^2 互相鍵結而形成 5 員或 6 員之環。

上述一般式(2)所示之化合物的更佳態樣係如下所示。亦即，為包含上述一般式(2)中，

$R^2 \sim R^5$ 、 R^7 及 Ma 分別為上述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的錯合體之較佳態樣，且上述一般式(2)中：

X^3 及 X^4 均為氧原子；

Y^1 及 Y^2 均為 NH ；

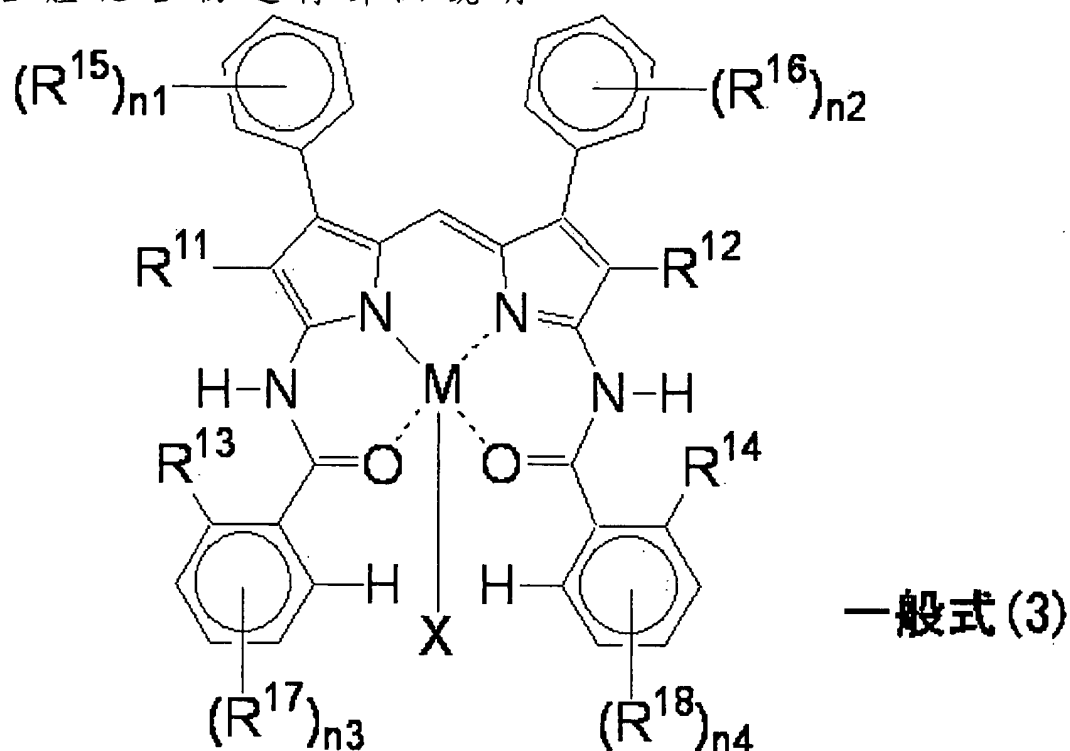
X^5 係經由氧原子或氮原子而鍵結之基， a 為 0 或 1；

R^8 及 R^9 各自獨立為烷基、芳基、雜環基、烷氧基或烷胺基，或者 R^8 與 Y^1 及 R^9 與 Y^2 互相鍵結而形成 5 員或 6 員之環。

上述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物特別佳之態樣係如下述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物。

[(A-3)一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物]

以下，對於下述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物進行詳細說明。



上述一般式(3)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 各自獨立表示1價取代基，M表示金屬或金屬化合物；X表示經取代或未經取代之碳數2~3之醯氧基、經取代或未經取代之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之芳基磺醯氧基、或鹵原子； n_1 及 n_2 各自獨立表示0~5之整數； n_3 及 n_4 各自獨立表示0~3之整數。 n_1 為2以上之整數時，2個以上之 R^{15} 可為相同或相異。 n_2 為2以上之整數時，2個以上之 R^{16} 可為相同或相異。 n_3 為2以上之整數時，2個以上之 R^{17} 可為相同或相異。 n_4

為 2 以上之整數時，2 個以上之 R^{18} 可為相同或相異。上述一般式 (3) 所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係包含互變異構物。

上述一般式 (3) 中之 R^{11} 及 R^{12} 分別與上述一般式 (1) 中之 R^2 及 R^5 同義。

上述一般式 (3) 中， R^{11} 及 R^{12} 各自獨立，且較佳者係經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基胺甲醯基、經取代或未經取代之碳數 7~11 之芳基胺甲醯基、或氰基，更佳者係經取代或未經取代之碳數 6~30 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之苯基磺醯基或氰基，特別佳者係未經取代之碳數 6~30 之烷氧羰基或氰基。

上述一般式 (3) 中之 R^{13} 及 R^{14} 各自獨立為 1 價取代基，例如為關於上述一般式 (1) 之 $R^1 \sim R^6$ 所記載之取代基。 R^{13} 及 R^{14} 為可進一步取代之基時，亦可進一步由上述一般式 (1) 之 $R^1 \sim R^6$ 所記載之任意取代基所取代。又，具有 2 個以上之取代基時，該等取代基可為相同或相異。

上述一般式 (3) 中， R^{13} 及 R^{14} 各自獨立，且較佳者係經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷氧基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳氧基、經取代或未經取代之胺基或鹵原子，更佳者係經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷基、經取代或未經取代之碳數

1~12 之苯基、經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷氧基、經取代或未經取代之苯氧基、氯原子、或溴原子，特別佳者係未經取代之碳數 1~12 之烷基、未經取代之碳數 1~12 之烷氧基或氯原子。

上述一般式(3)中之 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 各自獨立為 1 價取代基，例如為關於上述一般式(1)之 R^1 ~ R^6 所記載之取代基。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、及 R^{18} 為可進一步取代之基時，亦可進一步經上述關於一般式(1)之 R^1 ~ R^6 所記載之任一取代基所取代，又，具有 2 個以上之取代基時，該等取代基可為相同或相異。

上述一般式(3)中， R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 各自獨立，且較佳者係經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳基、經取代或未經取代之雜環基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷氧基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳氧基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷硫基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳硫基、經取代或未經取代之碳數 2~30 之醯基、經取代或未經取代之碳數 2~30 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之胺甲醯基、經取代或未經取代之碳數 0~30 之胺基、氰基、鹵原子、羥基、羧基、磺酸基或磷醯基，更佳者係經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷基、經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷氧基、經取代或未經取代之苯氧基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷硫基、經取代或未經取代之苯硫基、經取

代或未經取代之碳數 2~18 之醯基、經取代或未經取代之碳數 2~18 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之胺甲醯基、經取代或未經取代之碳數 0~18 之胺基、氟基、氟原子、氯原子、溴原子、羥基、羧基、磺酸基、或磷醯基，特別佳者係經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷基、未經取代之苯基、未經取代之碳數 1~12 之烷氧基、未經取代之碳數 2~12 之醯基、未經取代之碳數 2~18 之烷氧羰基、未經取代之碳數 1~12 之烷基磺醯基、氟原子、氯原子、溴原子、羥基或羧基。

上述一般式(3)中， n_1 為 2 以上之整數時，相鄰之 R^{15} 可互相結合而形成 5 員、6 員或 7 員之環。又，所形成之環可列舉例如：苯環、萘環、吡啶環、噻吩環，以苯環為佳。 n_2 、 n_3 及 n_4 分別為 2 以上之整數時，關於相鄰之 R^{16} 、相鄰之 R^{17} 、相鄰之 R^{18} 亦與上述相同。

又， R^{13} 與 R^{17} 相鄰時， R^{13} 與 R^{17} 可互相結合而形成 5 員、6 員或 7 員之環。所形成之環可列舉例如：苯環、萘環、吡啶環、噻吩環，以苯環為佳。關於 R^{14} 與 R^{18} 相鄰時亦與上述相同。

又，所形成之 5 員、6 員、及 7 員之環為可進一步取代之基時，亦可經上述之任一 1 價取代基取代，以 2 個以上取代基取代時，該等取代基可為相同或相異。

上述一般式(3)中， n_1 及 n_2 各自獨立為 0~5 之整數，以 0~3 為佳，以 0~2 更佳，以 0 或 1 特別佳。

上述一般式(3)中， n_3 及 n_4 各自獨立為 0~3 之整數，以 0~2 為佳，以 0 或 1 特別佳。

上述一般式(3)中之 M 表示金屬或金屬化合物，並與上述一般式(1)之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物中的金屬原子或金屬化合物同義，其較佳例亦同。

上述一般式(3)中，X 表示經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基、經取代或未經取代之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之芳基磺醯氧基或鹵原子。X 之較佳者係經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之碳數 6~30 之芳基磺醯氧基、氟原子、氯原子、或溴原子，更佳者係經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基、未經取代之碳數 1~18 之烷基磺醯氧基、未經取代之碳數 6~12 之芳基磺醯氧基、氟原子、或氯原子，特別佳係經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基。

上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的較佳態樣係如下述。亦即，如以下之組合，在上述一般式(3)中：

R^{11} 及 R^{12} 各自獨立為經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基胺甲醯基、經取代或未經取代之碳數 7~11 之芳基胺甲醯基或氰基；

R^{13} 及 R^{14} 各自獨立為經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷氧基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳氧基、經取代或未經取代之胺基或鹵原子；

R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 各自獨立為經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳基、經取代或未經取代之雜環基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷氧基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳氧基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷硫基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳硫基、經取代或未經取代之碳數 2~30 之醯基、經取代或未經取代之碳數 2~30 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之胺甲醯基、經取代或未經取代之碳數 0~30 之胺基、氰基、鹵原子、羥基、羧基、磺酸基、或磷醯基；

n_1 、 n_2 、 n_3 及 n_4 各自獨立為 0~3；

M 為 Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、TiO、B、或 VO；

X 為經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之碳數 6~30 之芳基磺醯氧基、氟原子、氯原子、或溴原子。

上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的更佳態樣係如下述。亦即，如以下之組合，在上述一般式(3)中：

R^{11} 及 R^{12} 同時為經取代或未經取代之碳數 6~30 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之苯基磺醯基或氰基；

R^{13} 及 R^{14} 同時為經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷基、經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷氧基、經取代或未經取代之苯氧基、氟原子、或溴原子；

R^{15} 及 R^{16} 同時為經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷基、經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷氧基、經取代或未經取代之苯氧基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷硫基、經取代或未經取代之苯硫基、經取代或未經取代之碳數 2~18 之醯基、經取代或未經取代之碳數 2~18 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之胺甲醯基、經取代或未經取代之碳數 0~18 之胺基、氟基、氟原子、氯原子、溴原子、羥基、羧基、磺酸基、或磷醯基；

R^{17} 及 R^{18} 同時為經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷基、經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷氧基、經取代或未經取代之苯氧基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷硫基、經取代或未經取代之苯硫基、經取代或未經取代之碳數 2~18 之醯基、經取代或未經取代之碳數 2~18 之烷氧羰基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷基磺醯基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之胺甲醯基、經取代或未經取代之碳數 0~18 之胺基、氟基、氟原子、氯原子、溴原子、羥基、羧基、磺酸基、或磷醯基；

$n1$ 及 $n2$ 同時為 0~2， $n3$ 及 $n4$ 同時為 0~2；

M 為 Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、B、
或 VO；

X 為經取代或完全取代之碳數 2~3 之醯氧基、經取代或未經取代之碳數 1~18 之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之碳數 6~12 之芳基磺醯氧基、氟原子、或氯原子。

上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的特別佳態樣係如下述。亦即，如以下之組合，在上述一般式(3)中：

R^{11} 及 R^{12} 同時為未經取代之碳數 6~30 之烷氧羰基或氟基；

R^{13} 及 R^{14} 同時為未經取代之碳數 1~12 之烷基、未經取代之碳數 1~12 之烷氧基或氟原子；

R^{15} 及 R^{16} 同時為未經取代之碳數 1~12 之烷基、未經取代之苯基、未經取代之碳數 1~12 之烷氧基、未經取代之碳數 2~12 之醯基、未經取代之碳數 2~18 之烷氧羰基、未經取代之碳數 1~12 之烷基磺醯基、氟原子、氯原子、溴原子、羥基、或羧基；

R^{17} 及 R^{18} 同時為未經取代之碳數 1~12 之烷基、未經取代之苯基、未經取代之碳數 1~12 之烷氧基、未經取代之碳數 2~12 之醯基、未經取代之碳數 2~18 之烷氧羰基、未經取代之碳數 1~12 之烷基磺醯基、氟原子、氯原子、溴原子、羥基、或羧基；

n_1 及 n_2 同時為 0 或 1， n_3 及 n_4 同時為 0 或 1；

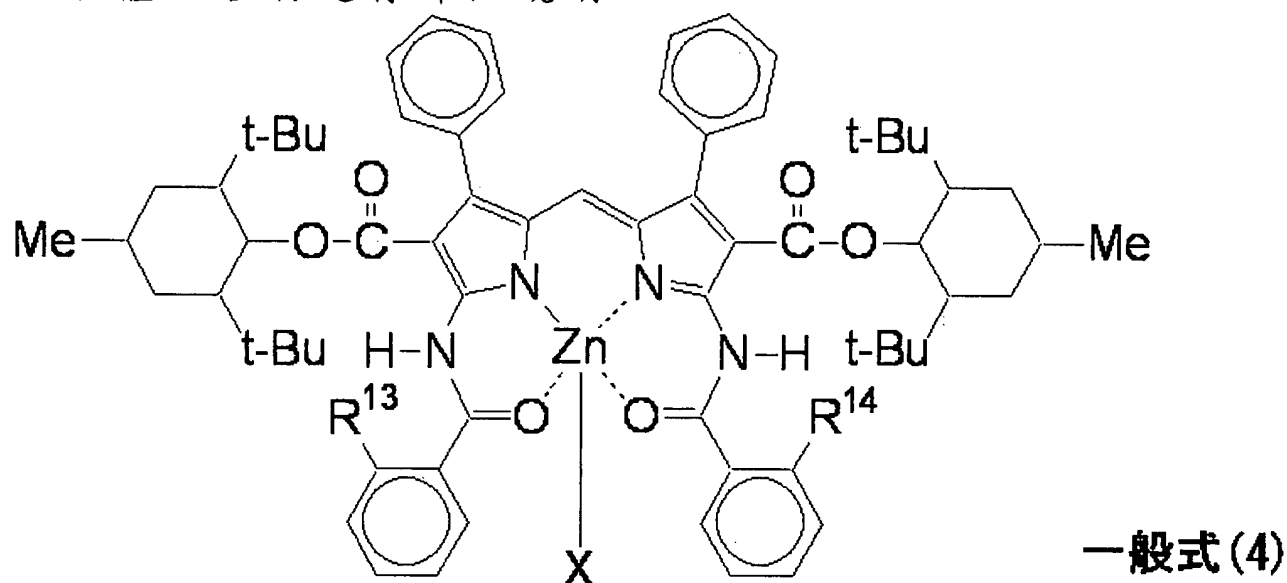
M 為 Zn；

X 為經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基。

上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的最佳態樣係下述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物。

[(A-4)一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物]

以下，對於下述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物進行詳細說明。



上述一般式(4)中， R^{13} 及 R^{14} 各自獨立表示 1 價取代基；X 表示經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基、經取代或未經取代之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之芳基磺醯氧基或鹵原子。上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係包含互變異構物。

上述一般式(4)中之 R^{13} 及 R^{14} 及 X 分別與一般式(3)中之 R^{13} 及 R^{14} 及 X 同義，較佳例亦相同。

上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的較佳態樣係如下述。亦即，如以下之組合，在上述一般式(4)中：

R^{13} 及 R^{14} 各自獨立為經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷氧基、經取代或未經取代之碳數 6~10 之芳氧基、經取代或未經取代之胺基或鹵原子；

X 為經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基、經取代或未經取代之碳數 1~30 之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之碳數 6~30 之芳基磺醯氧基、氟原子、氯原子、或溴原子。其中， R^{13} 及 R^{14} 較佳為相同取代基。

上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的更佳態樣係如下述。亦即，如以下之組合，在上述一般式(4)中：

R^{13} 及 R^{14} 各自獨立為經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷基、經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之碳數 1~12 之烷氧基、經取代或未經取代之苯氧基、氯原子、或溴原子；

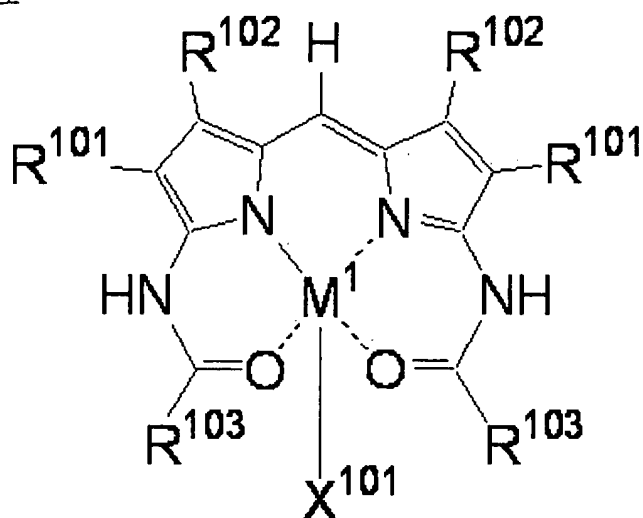
X 為經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基、未經取代之碳數 1~18 之烷基磺醯氧基、未經取代之碳數 6~12 之芳基磺醯氧基、氟原子、或氯原子。其中， R^{13} 及 R^{14} 較佳為相同取代基。

上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的最佳態樣係如下述。亦即，如以下之組合，在上述一般式(4)中：

R^{13} 及 R^{14} 各自獨立為未經取代之碳數 1~12 之烷基、未經取代之碳數 1~12 之烷氧基或氯原子；

X 為經取代或未經取代之碳數 2~3 之醯氧基。其中， R^{13} 及 R^{14} 較佳為相同取代基。

以下係表示特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的具體例，惟本發明並不僅限於該等。又，表 1~6 中的 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} 、 M^1 及 X^{101} 表示下述一般式(5)中的取代基。



一般式(5)

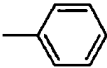
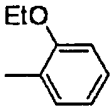
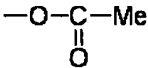
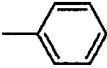
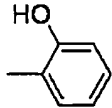
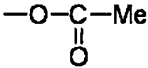
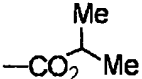
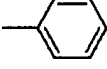
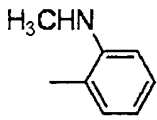
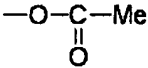
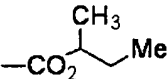
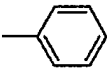
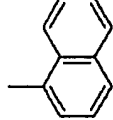
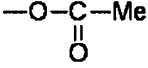
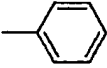
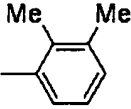
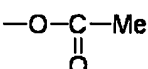
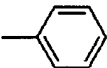
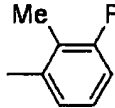
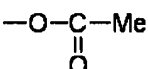

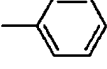
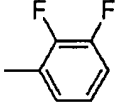
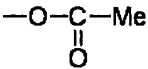
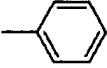
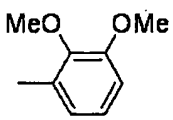
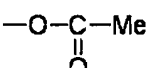
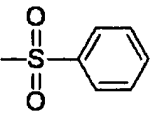
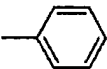
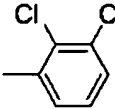
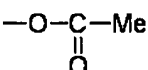
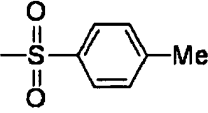
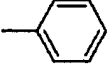
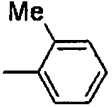
[表 1]

| 例示 化合物 | R ¹⁰¹ | R ¹⁰² | R ¹⁰³ | X ¹⁰¹ | M ¹ |
|-----------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| A1 | | | | | Zn |
| A2 | | | | | Zn |
| A3 | | | | | Zn |
| A4 | | | | -Cl | Zn |
| A5 | | | | -Br | Zn |
| A6 | | | | | Zn |
| A7 | | | | | Zn |
| A8 | | | | | Zn |
| A9 | | | | | Zn |
| A10 | | | | | Zn |

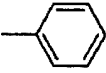
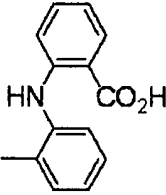
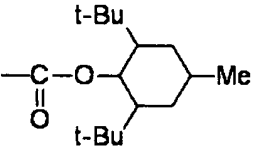
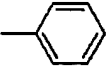
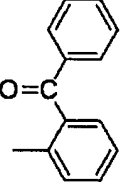
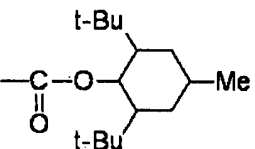
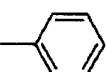
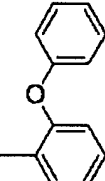
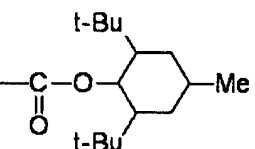
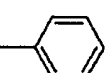
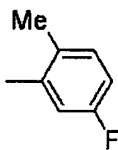
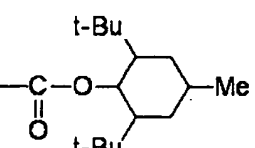
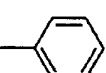
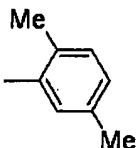
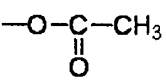
[表 2]

| 例示化合物 | R ¹⁰¹ | R ¹⁰² | R ¹⁰³ | X ¹⁰¹ | M ¹ |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| A11 | | | | | Zn |
| A12 | | | | | Zn |
| A13 | | | | | Zn |
| A14 | | | | | Zn |
| A15 | | | | | Zn |
| A16 | | | | | Zn |
| A17 | | | | | Zn |
| A18 | | | | | Zn |
| A19 | | | | | Zn |
| A20 | -CN | | | | Zn |

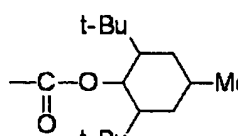
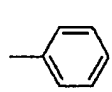
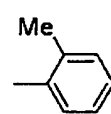
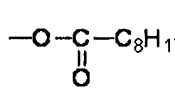
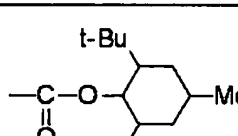
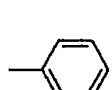
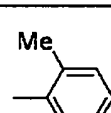
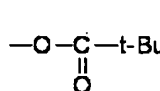
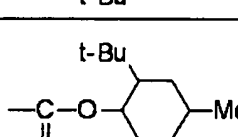
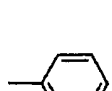
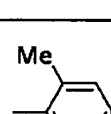
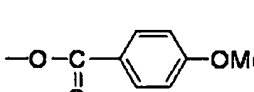
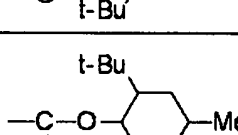

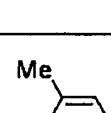
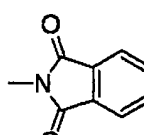
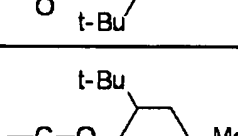

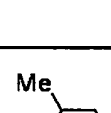
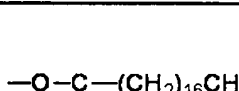
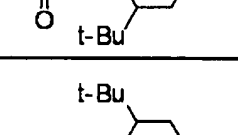


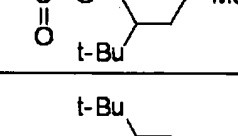


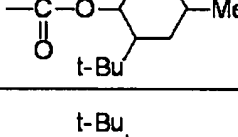
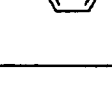
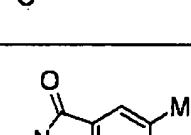
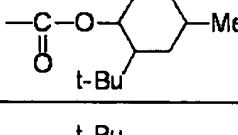

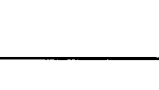
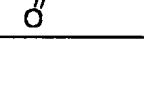
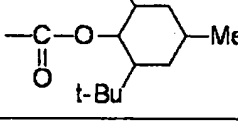
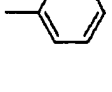
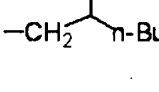
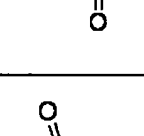
[表 3]

| 例示 化合物 | R ¹⁰¹ | R ¹⁰² | R ¹⁰³ | X ¹⁰¹ | M ¹ |
|-----------|--|---|--|---|----------------|
| A21 | -CO ₂ Me |  |  |  | Zn |
| A22 | -CO ₂ Et |  |  |  | Zn |
| A23 |  |  |  |  | Zn |
| A24 |  |  |  |  | Zn |
| A25 | -CONH ₂ |  |  |  | Zn |
| A26 | -CONHEt |  |  |  | Zn |
| A27 | -CONH-  |  |  |  | Zn |
| A28 | -SO ₂ Me |  |  |  | Zn |
| A29 |  |  |  |  | Zn |
| A30 |  |  |  | -Cl | Cr |

[表 4]

| 例示化合物 | R ¹⁰¹ | R ¹⁰² | R ¹⁰³ | X ¹⁰¹ | M ¹ |
|-------|---|---|--|---|----------------|
| A31 | -CONHAc |  |  | -Cl | Ni |
| A32 |  |  |  | -Cl | Co |
| A33 |  |  |  | -Cl | Fe |
| A34 |  |  |  | -Cl | Cu |
| A35 |  |  |  |  | Zn |

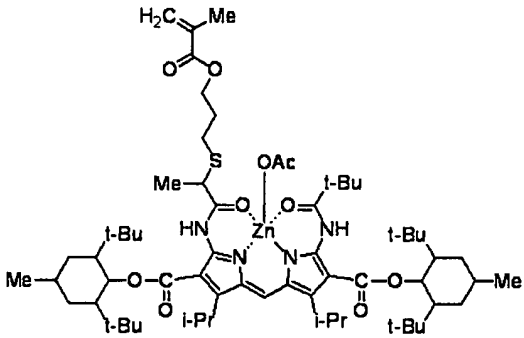
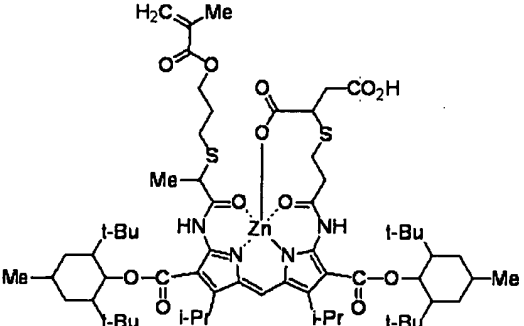
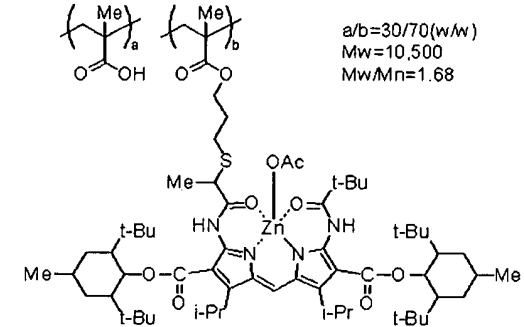
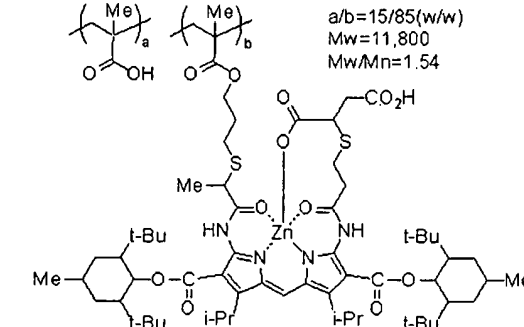
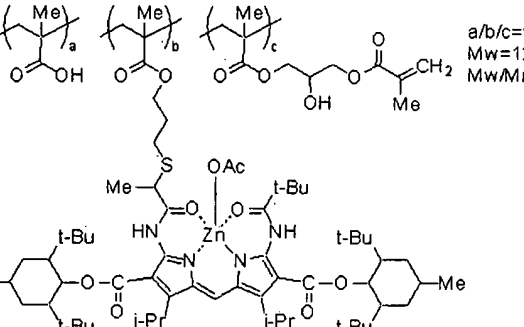
[表 5]

| 例示化合物 | R ¹⁰¹ | R ¹⁰² | R ¹⁰³ | X ¹⁰¹ | M ¹ |
|-------|---|---|---|---|----------------|
| B1 |  |  |  |  | Zn |
| B2 |  |  |  |  | Zn |
| B3 |  |  |  |  | Zn |
| B4 |  |  |  |  | Zn |
| B5 |  |  |  |  | Zn |
| B6 |  |  | -t-Bu |  | Zn |
| B7 |  |  | -t-Bu |  | Zn |
| B8 |  |  | -t-Bu |  | Zn |
| B9 |  |  |  |  | Zn |
| B10 |  |  |  |  | Zn |

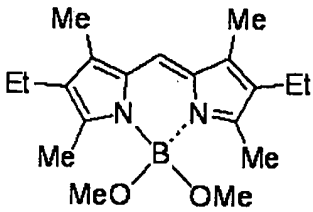
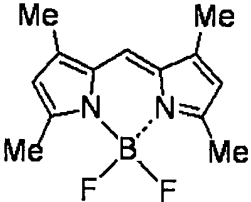
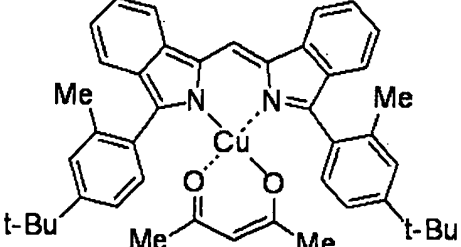
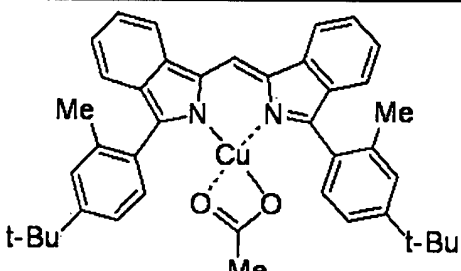
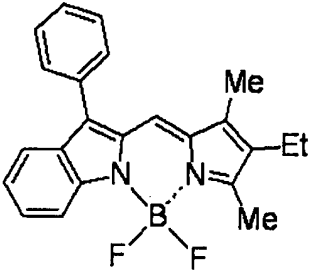
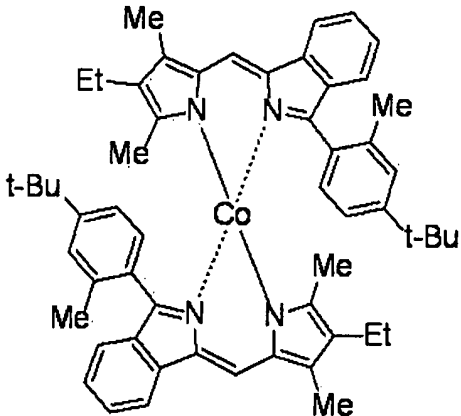
[表 6]

| 例示化合物 | R ¹⁰¹ | R ¹⁰² | R ¹⁰³ | X ¹⁰¹ | M ¹ |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|
| B11 | | -Me | | | Cu |
| B12 | | -Et | -Me | | Fe |
| B13 | | -i-Pr | -Et | | Ni |
| B14 | | | -i-Pr | | Co |
| B15 | | | | | Cr |
| B16 | | | | | Zn |
| B17 | | | | | Zn |
| B18 | -CN | | | | Zn |
| B19 | | | | | Zn |
| B20 | | | | | Zn |

[表 7]

| | |
|-----|--|
| B21 |  |
| B22 |  |
| B23 |  <p> $a/b=30/70(w/w)$ $M_w=10,500$ $M_w/M_n=1.68$ </p> |
| B24 |  <p> $a/b=15/85(w/w)$ $M_w=11,800$ $M_w/M_n=1.54$ </p> |
| B25 |  <p> $a/b/c=5/80/15(w/w)$ $M_w=12,600$ $M_w/M_n=1.88$ </p> |

[表 8]

| | |
|-----|---|
| B26 |  |
| B27 |  |
| B28 |  |
| B29 |  |
| B30 |  |
| B31 |  |

上述例示化合物中，例示化合物(A1)~(A35)、例示化合物(B1)~(B25)亦為上述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的具體例。

上述例示化合物中，例示化合物(A1)~(A35)亦為上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的具體例。

上述例示化合物中，例示化合物(A1)~(A10)亦為上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的具體例。

上述例示化合物之外，亦可列舉如：日本特開 2008-292970 號公報中記載之例示化合物(Ia-3)~(Ia-83)、(IIa-1)~(IIa-20)、(I-1)~(I-36)、(II-1)~(II-11)、及(III-1)~(III-103)；日本專利第 3324279 號公報中記載之例示化合物(I-1)~(I-35)；日本專利第 3279035 號公報中記載之例示化合物(I-1)~(I-13)；日本特開平 11-256057 號公報中記載之例示化合物(2-1)~(2-32)、(3-1)~(3-32)、(4-1)~(4-26)、及(5-1)~(5-26)；日本特開 2005-77953 號公報中記載之例示化合物(I-1)~(I-6)及(VII-1)~(VII-8)；日本特開平 11-352686 號公報中記載之例示化合物(1-1)~(1-45)；日本特開 2000-19729 號公報中記載之例示化合物(1-1)~(1-50)；及日本特開平 11-352685 號公報中記載之例示化合物(1-1)~(1-45)等作為特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物之例。

特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物可參照下述記載而合成：美國專利第 4,774,339 號說明書、美國專利

第 5,433,896 號說明書、日本特開 2001-240761 號公報、日本特開 2002-155052 號公報、專利第 3614586 號公報、Aust. J. Chem, 1965, 11, 1835~1845、J. H. Boger et al, Heteroatom Chemistry, Vol. 1, No. 5, 389(1990)、日本特開 2008-292970 號公報之段落編號 0131~0157 之記載。

特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的莫耳吸光係數，就膜厚度之觀點而言，較佳為儘可能高者。又，特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的最大吸收波長 λ_{max} ，就色純度提高之觀點而言，520nm~580nm 較佳，530nm~570nm 更佳。又，最大吸收波長 λ_{max} 及莫耳吸光係數可藉由分光光度計 UV-2400PC(島津製作所公司製造)而測定。

特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物的著色組成物中的含量係依分子量及莫耳吸光係數而異，惟相對於著色組成物的總固體含量成分，較佳為：10 質量%~70 質量%，更佳為：10 質量%~50 質量%，進一步更佳為：15 質量%~30 質量%。特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物可 1 種單獨使用，亦可併用 2 種以上。

[(B) 酞青系顏料]

本發明之著色組成物中所使用之酞青系顏料，只要具有酞青骨架之顏料，則無特別限制。又，酞青系顏料中所含的中心金屬，只要可構成酞青骨架之金屬者即可，並無特別限制。其中，中心金屬又以鎂、鈦、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、及鋁使用上較佳。

本發明中之酞青系顏料，具體上可列舉如：C.I.顏料

藍 -15、C.I.顏料藍 -15：1、C.I.顏料藍 -15：2、C.I.顏料藍 -15：3、C.I.顏料藍 -15：4、C.I.顏料藍 -15：5、C.I.顏料藍 -15：6、C.I.顏料藍 -16、C.I.顏料藍 -17：1、C.I.顏料藍 -75、C.I.顏料藍 -79、C.I.顏料綠 7、C.I.顏料綠 36、C.I.顏料綠 37、氣鋁酞青、羥鋁酞青、鋁酞青氧化物、鋅酞青。其中，就耐光性與著色力之觀點而言，較佳為：C.I.顏料藍 -15、C.I.顏料藍 -15：6、C.I.顏料藍 -15：1、C.I.顏料藍 -15：2，特別佳為：C.I.顏料藍 -15：6。

本發明之著色組成物中的酞青系顏料之含量，相對於著色組成物的總固體含量成分，較佳為：10 質量%~70 質量%、更佳為：20 質量%~60 質量%、進一步更佳為：35 質量%~50 質量%。

又，特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物與酞青系顏料之含量比，較佳為：酞青系顏料：特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物 = 100：5~100：100、更佳為：100：15~100：75、進一步更佳為：100：25~100：50。

[(C)分散劑]

作為本發明之著色組成物中使用的分散劑，可使用習知的顏料分散劑或界面活性劑。分散劑已知有諸多種類之化合物，可列舉如：酞青衍生物(市售品 EFKA-745、EFKA 公司製造)、Solsperse 5000(日本 Lubrizol(股)製造)、有機矽氧烷聚合物 KP341(信越化學工業(股)製造)、(甲基)丙烯酸系(共)聚合物 Polyflow No.75、No.90、No.95(以上由共榮社油脂化學工業(股)製造)、WOO1(裕

商(股)製造)等之陽離子系界面活性劑；聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等之非離子系界面活性劑；W004、W005、W0017(以上由裕商(股)製造)等之陰離子系界面活性劑；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKA 聚合物 100、EFKA 聚合物 400、EFKA 聚合物 401、EFKA 聚合物 450(以上由森下產業(股)製造)、Disperse aid 6、Disperse aid 8、Disperse aid 15、Disperse aid 9100(以上由 San Nopco(股)製造)等之高分子分散劑；Solsperse 3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000 等各種 Solsperse 分散劑(日本 Lubrizol(股)製造)；ADEKA Pluronic L31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P123(以上由 ADEKA(股)製造)以及 Isonet S-20(三洋化成(股)製造)。

本發明之著色組成物中的分散劑之含量，相對於酞青系顏料，較佳為：1 質量%~80 質量%，更佳為：5 質量%~70 質量%，最佳為：10 質量%~60 質量%。分散劑可 1 種單獨使用，亦可將 2 種以上併用。

[(D)有機溶劑]

本發明之著色組成物中使用的溶劑，只要可滿足並存之各成分的溶解性、著色組成物之塗布性、及作成著色硬化性組成物時之塗布性，即無特別限制。特別是，

以考量作成著色硬化性組成物時之黏合劑的溶解性、塗布性及安全性而選擇者為佳。

有機溶劑中，酯類可列舉如：乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、羥乙酸烷酯類(例如：羥乙酸甲酯、羥乙酸乙酯、羥乙酸丁酯(具體上可列舉：甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯等))、3-羥丙酸烷酯類(例如：3-羥丙酸甲酯、3-羥丙酸乙酯等(具體上可列舉：3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯等))、2-羥丙酸烷酯類(例如：2-羥丙酸甲酯、2-羥丙酸乙酯、2-羥丙酸丙酯等(具體上可列舉：2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯等))、2-氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-氧基-2-甲基丙酸乙酯(具體上可列舉：2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯等)、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧丁酸甲酯、2-氧丁酸乙酯等。

又，醚類可列舉如：二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯等，就泛用性及塗布性之觀點而言，以丙二醇單甲醚乙酸酯為佳。

酮類可列舉如：甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等。

芳香族烴類之例較佳列舉如：甲苯、二甲苯等。

該等有機溶劑，從作成著色組成物及著色硬化性組成物時之各成分的溶解性、塗布面狀之改良等的觀點而言，以混合2種以上較佳。此時，特別佳者係由選自於3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲基醚、及丙二醇甲基醚乙酸酯中之2種以上所構成的混合溶液。

有機溶劑之著色組成物中的含量，較佳為：使組成物中的全固體含量濃度為10質量%~80質量%之量，更佳為：使成為15質量%~60質量%之量。

[其它成分]

本發明之著色組成物除了上述各成分之外，在無損及本發明之效果的範圍內，可含有界面活性劑、抗氧化劑、抗凝聚劑等之其他成分。本發明之著色組成物中可添加的界面活性劑係與下述著色硬化性組成物中可添加的界面活性劑相同。

[著色組成物之調製方法]

本發明之著色組成物係混合上述之必要成分與依所需之任意成分而調製。又，在著色組成物之調製時，可將構成著色組成物之各成分一併混合，亦可將各成分溶解及/或分散在溶劑中後逐次混合。又，混合時之投入順

序及作業條件並無特別限制。例如：亦可將全部成分同時溶解及/或分散在溶劑中而調製組成物，亦可依所需，先適當使各成分成為2個以上之溶液或分散液，使用時(塗布時)再將該等混合調製成組成物。

如上而調製的著色組成物，較佳者係使用孔徑 $0.01\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ ，更佳者係 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ 左右之濾器等加以分濾後，即可供予使用。

著色組成物中之分散狀態的顏料之體積平均粒徑係以 $10\sim 200\text{nm}$ 較佳、 $10\sim 150\text{nm}$ 更佳、 $10\sim 100\text{nm}$ 進一步更佳。

在分散狀態的顏料之平均粒徑係使用 nanotracs 粒度分佈測定裝置 UPA-EX150(日機裝(股)製造)，並依動態光散射法而求得者。

<著色硬化性組成物>

本發明之著色硬化性組成物係含有：已述之著色組成物、(E)聚合性化合物以及(F)聚合起始劑。有關本發明之著色硬化性組成物中所含的著色組成物係如上所述。本發明之著色硬化性組成物係可藉由包含已述之著色組成物，形成對圖案曝光之硬化感度高、耐熱性及耐光性高的著色硬化膜。本發明之著色硬化性組成物中所含的特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，從硬化感度、耐熱性及耐光性之觀點而言，較佳係上述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、更佳係上述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、特別佳係上述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物。

以下，對於本發明之著色硬化性組成物中所含的(E)聚合性化合物與(F)聚合起始劑進行詳細說明。

[(E)聚合性化合物]

本發明之著色硬化性組成物中所使用的聚合性化合物，可列舉例如：具有至少 1 個乙烯性不飽和雙鍵之加成聚合性化合物。具體而言，可選自於具有至少 1 個(以 2 個以上較佳)末端乙烯性不飽和鍵之化合物。如此之化合物群在該產業領域中廣為人知，本發明中，該等之使用並無特別限制。該等可為例如：單體、預聚物、亦即，2 聚物、3 聚物及低聚物、或該等之混合物、及該等之(共)聚合物等的化學型態之任一者。又，本說明書中，有時將丙烯醯基與甲基丙烯醯基統稱記載為(甲基)丙烯醯基，又有時將丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯統稱記載為(甲基)丙烯酸酯。

聚合性化合物可列舉例如：不飽和羧酸(例如：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、異巴豆酸、馬來酸等)，或其酯類、醯胺類，較佳者係使用不飽和羧酸與脂肪族多元醇化合物之酯、不飽和羧酸與脂肪族多胺化合物之醯胺類。又，具有羥基或胺基、巰基等之求核性取代基的不飽和羧酸酯或醯胺類，與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類之加成反應生成物、以及與單官能或多官能之羧酸的脫水縮合反應生成物等使用上亦較佳。

又，較佳為：異氰酸酯基或具有環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能之醇類、胺類、硫醇類的加成反應物，更佳為：具有鹵基、

或甲磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能之醇類、胺類、硫醇類的取代反應物。又，其它例而言，亦可使用將上述不飽和羧酸取代為不飽和膦酸(phosphonic acid)、苯乙烯、乙烯基醚等之化合物群。

脂肪族多元醇化合物與不飽和羧酸之酯的單體之具體例中，丙烯酸酯係有：二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸三乙二醇酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亞甲二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、新戊四醇二丙烯酸酯、新戊四醇三丙烯酸酯、新戊四醇四丙烯酸酯、二新戊四醇二丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、三新戊四醇聚丙烯酸酯(丙烯酸酯基數：1~8)、四新戊四醇聚丙烯酸酯(丙烯酸酯基數：1~10)、五新戊四醇聚丙烯酸酯(丙烯酸酯基數：1~12)、山梨糖醇三丙烯酸酯、山梨糖醇四丙烯酸酯、山梨糖醇五丙烯酸酯、山梨糖醇六丙烯酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)異氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯低聚物、異三聚氰酸 EO 改質三丙烯酸酯等。

甲基丙烯酸酯係有：四亞甲二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙

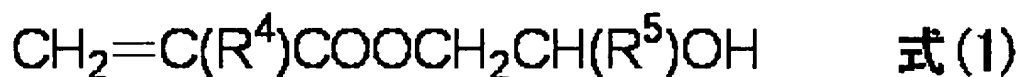
烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇二甲基丙烯酸酯、新戊四醇三甲基丙烯酸酯、新戊四醇四甲基丙烯酸酯、二新戊四醇二甲基丙烯酸酯、二新戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨糖醇三甲基丙烯酸酯、山梨糖醇四甲基丙烯酸酯、雙[p-(3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]二甲基甲烷、雙[p-(3-甲基丙烯醯氧基乙氧基)苯基]二甲基甲烷等。

衣康酸酯係有：乙二醇二衣康酸酯、丙二醇二衣康酸酯、1,3-丁二醇二衣康酸酯、1,4-丁二醇二衣康酸酯、四亞甲二醇二衣康酸酯、新戊四醇二衣康酸酯、山梨糖醇四衣康酸酯等。巴豆酸酯係有：乙二醇二巴豆酸酯、四亞甲二醇二巴豆酸酯、新戊四醇二巴豆酸酯、山梨糖醇四-二巴豆酸酯等。異巴豆酸酯係有：乙二醇二異巴豆酸酯、新戊四醇二異巴豆酸酯、山梨糖醇四異巴豆酸酯等。馬來酸酯係有：乙二醇二馬來酸酯、三乙二醇二馬來酸酯、新戊四醇二馬來酸酯、山梨糖醇四馬來酸酯等。

其它酯之例，使用上較佳者，例如：日本特公昭 51-47334 號公報、日本特開昭 57-196231 號公報中所記載之脂肪族醇系酯類；或日本特開昭 59-5240 號公報、日本特開昭 59-5241 號公報、日本特開平 2-226149 號公報中所記載之具有芳香族系骨架者；日本特開平 1-165613 號公報中記載之含有胺基者等。進一步，上述之酯單體亦可作為混合物使用。

又，脂肪族多胺化合物與不飽和羧酸之醯胺的單體之具體例係有亞甲基雙丙烯醯胺、亞甲基雙甲基丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙丙烯醯胺、1,6-六亞甲基雙甲基丙烯醯胺、二乙三胺三丙烯醯胺、伸二甲苯基雙丙烯醯胺、伸二甲苯基雙甲基丙烯醯胺等。其它較佳的醯胺系單體可列舉例如：日本特公昭 54-21726 號公報中記載之具有伸環己基構造者。

又，使用異氰酸酯與羥基之加成反應而製造的聚胺甲酸酯系加成聚合性化合物亦佳，如此之具體例可列舉例如：在日本特公昭 48-41708 號公報中記載之 1 分子中具有 2 個以上異氰酸酯基的多元異氰酸酯化合物中，加成下述式(1)所示的含有羥基之乙烯單體的 1 分子中含有 2 個以上聚合性乙烯基之乙烯基聚胺甲酸酯化合物等。



惟式(1)中之 R^4 及 R^5 各自獨立表示 H 或 CH_3 。

又，如日本特開昭 51-37193 號公報、日本特公平 2-32293 號公報、日本特公平 2-16765 號公報中所記載之聚胺甲酸酯丙烯酸酯類；或日本特公昭 58-49860 號公報、日本特公昭 56-17654 號公報、日本特公昭 62-39417 號公報、日本特公昭 62-39418 號公報中所記載之具有環氧乙烷系骨架之聚胺甲酸酯化合物類亦佳。進一步，藉由使用日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 1-105238 號公報中所記載之分子內具有胺基構造或硫醚構造之加成聚合性化合物類，可得到感光速度極為優異之著色硬化性組成物。

其它可列舉例如：如日本特開昭 48-64183 號、日本特公昭 49-43191 號、日本特公昭 52-30490 號之各公報中所記載之聚酯丙烯酸酯類；使環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應之丙烯酸環氧酯類等多官能之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。又，亦可列舉例如：日本特公昭 46-43946 號、日本特公平 1-40337 號、日本特公平 1-40336 號之各公報中所記載的特定之不飽和化合物；或日本特開平 2-25493 號公報中所記載之乙烯基膦酸系化合物等。又，有時亦適用日本特開昭 61-22048 號公報中所記載之含有全氟烷基的構造。進一步，亦可使用日本接著協會誌 vol.20、No.7、300~308 頁(1984 年)所介紹之作為硬化性單體及低聚物者。

關於該等聚合性化合物，其構造、單獨使用或併用、添加量等的使用方法之細節，係可配合最終之著色硬化性組成物之性能設計而任意設定。例如由如下之觀點選擇。

就感度的觀點，每分子之不飽和基含量多的構造較佳，較多時，2 官能以上較佳。又，為提高著色影像部，亦即，著色硬化性組成物層之強度，3 官能以上較佳，進一步，藉由併用不同官能數/不同聚合性基(例如：丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、苯乙烯系化合物、乙烯基醚系化合物)者，將感度與強度兩者進行調節之方法亦為有效。就硬化感度之觀點，使用含有 2 個以上(甲基)丙烯酸酯構造之化合物((甲基)丙烯酸酯系多官能單體)較佳，含有 3 個以上之化合物更佳，含有 4 個以上之化合物

最佳。又，就硬化感度及未曝光部之顯影性的觀點，含有 EO 改質體較佳。又，就硬化感度及曝光部強度之觀點，含有胺甲酸酯鍵較佳。

又，著色硬化性組成物層中的其它成分，例如，對於與鹼可溶性樹脂、起始劑之相溶性，加成聚合化合物之選擇/使用法亦為重要因素；例如藉由低純度化合物之使用、或 2 種以上之併用可提高相溶性。又，以提升與基板之密著性為目的，亦可選擇特定構造。

由上述觀點，作為較佳者可列舉例如：雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯 EO 改質體、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三((甲基)丙烯醯氧丙基)醚、三羥甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、乙氧化雙酚 A 二丙烯酸酯、山梨糖醇三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇四(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇五(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯、三((甲基)丙烯醯氧乙基)異氰脲酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯 EO 改質體、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯 EO 改質體等，又，市售品方面，較佳為胺甲酸酯低聚物 UAS-10、UAB-140(Sanyo-Kokusaku pulp 公司製造)、KAYARAD、DPHA(日本化藥公司製造)、NK 酯 A-TMMT、NK 酯 A-TMPT、NK 酯 A-TMM-3(以上均由新中村化學工業公司製造)、Aronix M-305、Aronix M-306

、Aronix M-309、Aronix M-450、Aronix M-402(以上均由東亞合成公司製造)、V#802(大阪有機化學工業公司製造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(以上均為共榮社公司製造)。

其中，雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯 EO 改質體、乙氧化雙酚 A 二丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三((甲基)丙烯酸醯氧乙基)異氰脲酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯 EO 改質體、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯 EO 改質體等，在市售品方面，宜為 KAYARAD、DPHA(日本化藥公司製造)、NK 酯 A-TMMT、NK 酯 A-TMPT、NK 酯 A-TMM-3(以上均由新中村化學工業公司製造)、Aronix M-305、Aronix M-306、Aronix M-309、Aronix M-450、Aronix M-402(以上均由東亞合成公司製造)以及 V#802(大阪有機化學工業公司製造)更佳。

本發明之著色硬化性組成物的全固體含量中之聚合性化合物含量(2種以上時之總含量)並無特別限制，就使本發明之效果得到更佳效果的觀點，10 質量%~80 質量%較佳、15 質量%~75 質量%更佳、20 質量%~60 質量%特別佳。

[(F)聚合起始劑]

本發明之著色硬化性組成物中使用的聚合起始劑，只要得以使上述(E)聚合性化合物之聚合開始者，並無特別限制，就特性、起始效率、吸收波長、取得性及成本等之觀點選擇較佳。

聚合起始劑之例可列舉例如：選自鹵甲基嘓二唑化合物及鹵甲基-s-三吡化合物之至少 1 個活性鹵化物、經 3-芳基取代之香豆素化合物、咯吩二聚物(Lophine dimer)、二苯基酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、環戊二烯-苯-鐵錯合體及其鹽、脞系化合物等。聚合起始劑之具體例可列舉如：日本特開 2004-295116 號公報之段落 0069~0079 所記載者。其中，就聚合反應迅速之觀點而言，係以脞系化合物為佳。

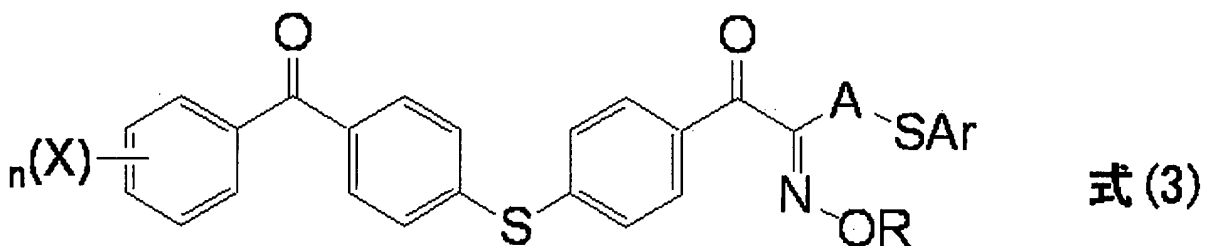
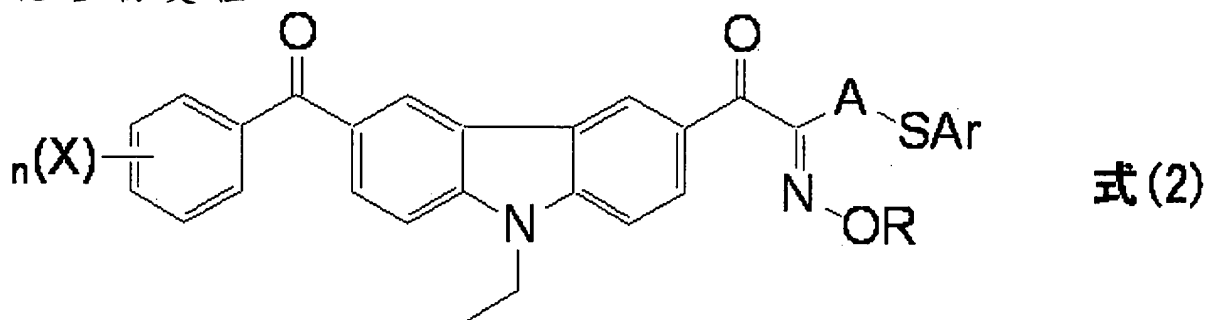
上述脞系化合物(以下亦稱為「脞系光聚合起始劑」)並無特別限制，可列舉例如：日本特開 2000-80068 號公報、WO02/100903A1、日本特開 2001-233842 號公報等記載之脞系化合物。

具體之例可列舉如：2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-戊二酮、2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-己二酮、2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-庚二酮、2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(苯硫基)苯基]-1,2-辛二酮、2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(甲基苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(乙基苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、2-(O-苄醯基脞)-1-[4-(丁基苯硫基)苯基]-1,2-丁二酮、1-(O-乙醯基脞)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苄醯基)9H-吡啶-3-基]乙酮、1-(O-乙醯基脞)-1-[9-甲基-6-(2-甲基苄醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮、1-(O-乙醯基脞)-1-[9-丙基-6-(2-甲基苄醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮、1-(O-乙醯基脞)-1-[9-乙基-6-(2-乙基苄醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮、1-(O-乙醯基脞)-1-[9-

乙基-6-(2-丁基苄醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮等，惟不限於該等。

該等之中，就以更少曝光量可得到形狀(特別是在固態攝影元件時為圖案之矩形性)良好的圖案之觀點，2-(O-苄醯基肱)-1-[4-(苄硫基)苯基]-1,2-辛二酮、1-(O-乙醯基肱)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苄醯基)-9H-吡啶-3-基]乙酮等肱-O-醯系化合物特別佳，具體上可列舉例如：CGI-124、CGI-242(以上為 BASF JAPAN 公司製造)等。

又，本發明中，就感度、歷時安定性、後加熱時之著色的觀點，肱系化合物係下述式(2)及下述式(3)所述之化合物更佳。



上述式(2)及式(3)中，R及X各自獨立表示1價取代基；A表示2價有機基；Ar表示芳基。n表示1~5之整數。

上述之R，就高感度化之觀點而言，醯基較佳，具體而言，乙醯基、丙醯基、苄醯基、甲苯甲醯基較佳。

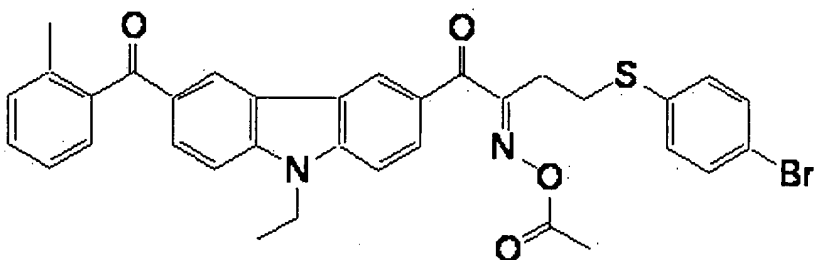
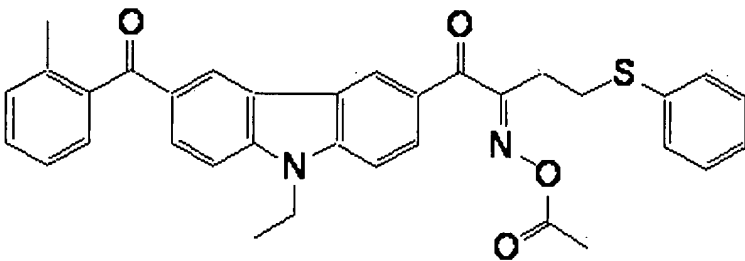
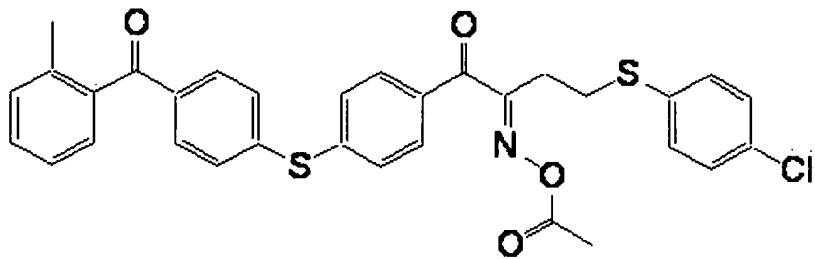
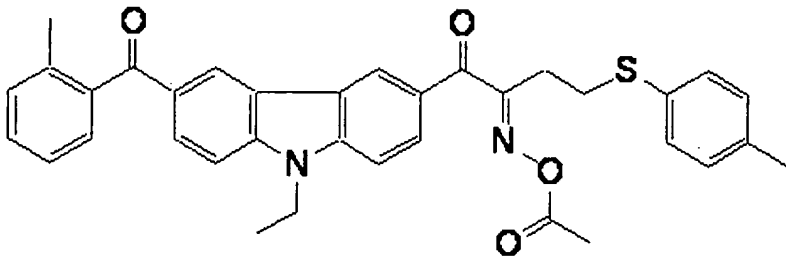
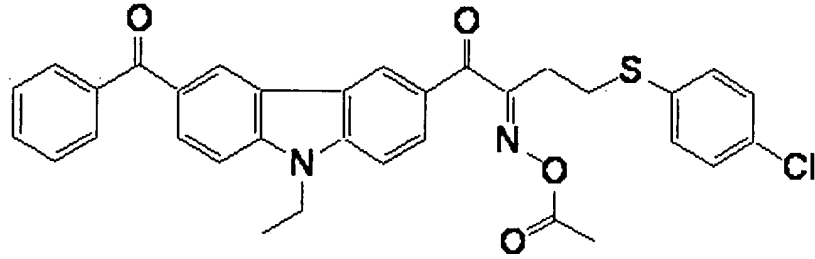
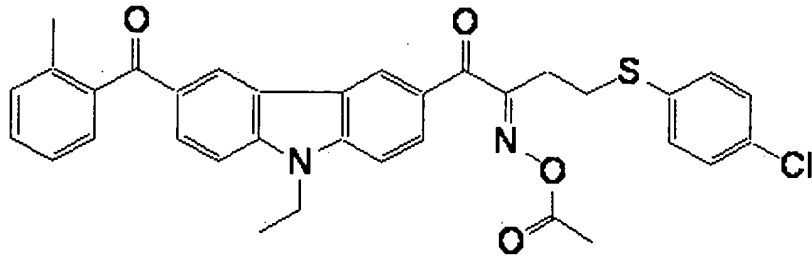
上述之 A，就提高感度、抑制加熱經時所導致之著色之觀點，未經取代之伸烷基、經烷基(例如：甲基、乙基、第三丁基、十二烷基)取代之伸烷基、經烯基(例如：乙烯基、烯丙基)取代之伸烷基、經芳基(例如：苯基、對甲苯基、甲苯基、異丙苯基、萘基、蒽基、菲基、苯乙烯基)取代之伸烷基較佳。

上述之 Ar，就提高感度、抑制加熱經時所導致之著色之觀點，經取代或未經取代之苯基較佳。如為經取代之苯基時，其取代基係例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵基較佳。

上述之 X，就提高溶劑溶解性與長波長領域之吸收效率之觀點，亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳基、亦可具有取代基之烯基、亦可具有取代基之炔基、亦可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之芳氧基、亦可具有取代基之烷硫基、亦可具有取代基之芳硫基、及亦可具有取代基之胺基較佳。

又。式(2)及式(3)中之 n 以 1~2 之整數較佳。

以下，將式(2)及式(3)所示之化合物的具體例示如下，惟本發明不限於該等。



聚合起始劑可含有單獨 1 種或組合 2 種以上。本發明之著色硬化性組成物的全固體含量中之聚合起始劑的含量(2 種以上時為總含量)，就更有效地得到本發明之效果的觀點，3 質量%~20 質量%較佳，4 質量%~19 質量%更佳，5 質量%~18 質量%特別佳。

[其它成分]

本發明之著色硬化性組成物，除了上述各成分，在無損及本發明之效果的範圍內，亦可進一步含有鹼可溶性黏合劑、光增敏劑、鏈轉移劑、阻聚劑、界面活性劑、密著改良劑、交聯劑、顯影促進劑等之其它成分。

[鹼可溶性黏合劑]

鹼可溶性黏合劑除了具有鹼可溶性之外並無特別限制，較佳者係可從耐熱性、顯影性、取得性等之觀點選擇。

鹼可溶性黏合劑係以線狀有機高分子聚合物且可溶於有機溶劑並可以弱鹼性水溶液顯影者較佳。如此之線狀有機高分子聚合物，可列舉如側鏈上具有羧酸之聚合物，例如：日本特開昭 59-44615 號、日本特公昭 54-34327 號、日本特公昭 58-12577 號、日本特公昭 54-25957 號、日本特開昭 59-53836 號、日本特開昭 59-71048 號之各公報中記載的甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、衣康酸共聚物、巴豆酸共聚物、馬來酸共聚物、部分酯化馬來酸共聚物等，同樣地，可使用側鏈上具有羧酸之酸性纖維素衍生物。

除了上述者之外，本發明中之鹼可溶性黏合劑亦可使用：酸酐加成在具有羥基之聚合物者等、或聚羥基苯乙烯系樹脂、聚矽氧烷系樹脂、聚((甲基)丙烯酸 2-羥乙酯)、聚乙烯吡咯啉酮、或聚氧乙烯、聚乙醇等。又，線狀有機高分子聚合物亦可為具有親水性之單體經共聚者。如此之例可列舉如：(甲基)丙烯酸烷氧基烷酯、(甲基)丙烯酸羥基烷酯、(甲基)丙烯酸甘油酯、(甲基)丙烯酸醯胺、N-羥甲基丙烯酸醯胺、2級或3級之烷基丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸二烷基胺基烷酯、(甲基)丙烯酸味福林酯、N-乙基吡咯啉酮、N-乙基己內醯胺、乙基咪唑、乙基三唑、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、分支或直鏈之(甲基)丙烯酸丙酯、分支或直鏈之(甲基)丙烯酸丁酯，或者，(甲基)丙烯酸苯氧基羥基丙酯等。其它，具有親水性之單體亦可使用包含：四氫糠基(tetrahydrofurfuryl)、磷酸基、磷酸酯基、四級銨鹽基、乙氧基鏈、丙氧基鏈、源自磺酸基及其鹽之基、N-味福林乙基等而成之單體。

鹼可溶性黏合劑，為提高交聯效率亦可在側鏈上具有聚合性基，例如亦可使用側鏈上含有烯丙基、(甲基)丙烯酸基、烯丙氧基烷基等之聚合物等。含有上述聚合性基之聚合物之例可列舉如：市售品之 KS resist-106(大阪有機化學工業(股)製造)、Cyclomer P 系列(Daicel 化學工業(股)製造)等。又，為提升硬化皮膜之強度，亦可使用醇可溶性尼龍或 2,2-雙(4-羥苯基)-丙烷與表氯醇之聚醚等。

即使在該等各種鹼可溶性黏合劑之中，就耐熱性之觀點，係聚羥基苯乙烯系樹脂、聚矽氧烷樹脂、丙烯酸系樹脂、丙烯醯胺系樹脂、丙烯酸/丙烯醯胺共聚物樹脂較佳；就抑制顯影性之觀點，以丙烯酸系樹脂、丙烯醯胺系樹脂、丙烯酸/丙烯醯胺共聚物樹脂較佳。

上述丙烯酸系樹脂係以包含選自(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯醯胺等之單體的共聚物、或市售品之 KS resist-106(大阪有機化學工業(股)製造)、Cyclomer P 系列(Daicel 化學工業(股)製造)等較佳。

鹼可溶性黏合劑，就顯影性、液體黏度等之觀點，係重量平均分子量(以 GPC 法測定之聚苯乙烯換算值)為 $1000\sim 2\times 10^5$ 之聚合物較佳， $2000\sim 1\times 10^5$ 之聚合物更佳， $5000\sim 5\times 10^4$ 之聚合物特別佳。

[光增敏劑]

可在本發明之著色硬化性組成物中使用的典型之光增敏劑可列舉如：Crivello [J.V.Crivello, Adv.in Polymer Sci, 62, 1(1984)] 中所揭示者，具體上可列舉如：芘、芘、吡啶、噻噸酮、2-氯噻噸酮、苯并黃素、N-乙烯基吡啶、9,10-二丁氧基蒽、蒽醌、二苯基酮、香豆素、香豆素酮、菲、樟腦醌、吩噻吡(phenothiazine)、及該等之衍生物等。光增敏劑相對於聚合起始劑，添加 50~200 重量% 之比例較佳。

[鏈轉移劑]

可在本發明之著色硬化性組成物中使用的鏈轉移劑

，可列舉例如：N,N-二甲胺基苯甲酸乙酯等之N,N-二烷胺基苯甲酸烷酯、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并呋唑、2-巰基苯并咪唑、N-苯基巰基苯并咪唑、1,3,5-三(3-巰基丁氧基乙基)-1,3,5-三吡-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等之具有雜環之巰基化合物、及新戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷等之脂肪族多官能巰基化合物等。鏈轉移劑可單獨使用1種，亦可將2種以上併用。鏈轉移劑之添加量，相對於本發明之著色硬化性組成物的全固體含量在0.01~15重量%之範圍者，就降低感度不均之觀點上較佳，0.1~10重量%更佳，0.5~5重量%特別佳。

[阻聚劑]

本發明之著色硬化性組成物中使用的阻聚劑係一種物質，其係對於因光或熱而在著色硬化性組成物中產生的自由基等的聚合起始種施行供給氫(或授予氫)、供給能量(或授予能量)、供給電子(或授予電子)等，使聚合起始種失活，而發揮抑制聚合的功能，該聚合為非所欲而開始者。可使用日本特開 2007-334322 號公報之段落 0154~0173 所記載的阻聚劑等。該等之中，阻聚劑可列舉對甲氧基酚較佳。

本發明之著色硬化性組成物中的阻聚劑含量，相對於聚合性化合物之總重量，0.0001~5重量%較佳，0.001~5重量%更佳，0.001~1重量%特別佳。

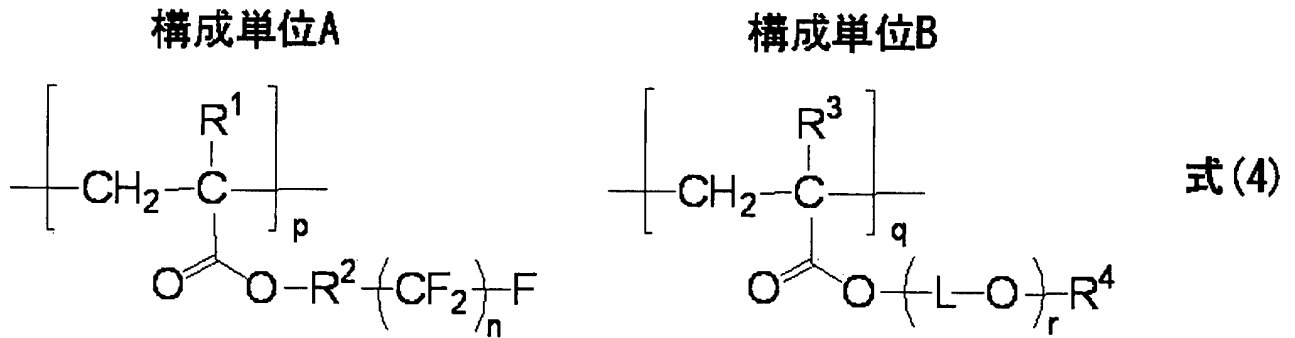
[界面活性劑]

可在本發明之著色硬化性組成物中使用的界面活性

劑可為陰離子系、陽離子系、非離子系或兩性之任一者，惟以非離子系界面活性劑較佳。具體上可列舉：日本特開 2009-098616 號公報之段落 0058 所記載的非離子系界面活性劑，其中以氟系界面活性劑較佳。

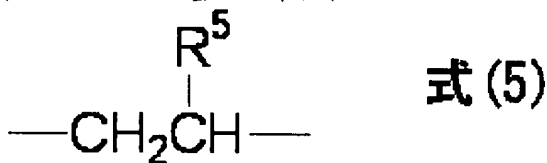
本發明中可使用之其它界面活性劑，可列舉：市售品之 Megafac F142D、Megafac F172、Megafac F173、Megafac F176、Megafac F177、Megafac F183、Megafac F479、Megafac F482、Megafac F554、Megafac F780、Megafac F781、Megafac F781-F、Megafac R30、Megafac R08、Megafac F-472SF、Megafac BL20、Megafac R-61、Megafac R-90(DIC(股)製造)、Fluorad FC-135、Fluorad FC-170C、Fluorad FC-430、Fluorad FC-431、Novec FC-4430(Sumitomo 3M(股)製造)、AashiGuard AG7105、7000、950、7600、Surflon S-112、Surflon S-113、Surflon S-131、Surflon S-141、Surflon S-145、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-102、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC-106(旭硝子(股)製造)、Eftop EF351、Eftop EF352、Eftop EF801、Eftop EF802(三菱材料電子化成(股)製造)、FTERGENT 250(Neos(股)製造)等。

又，界面活性劑之較佳例可列舉：包含下述式(4)所示之構成單位 A 及構成單位 B，且將 THF 作為溶媒並以凝膠滲透層析儀測定之聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)為 1,000 以上 10,000 以下之共聚物。



式(4)中， R^1 及 R^3 各自獨立表示氫原子或甲基； R^2 表示碳數 1 以上 4 以下之直鏈伸烷基； R^4 表示氫原子或碳數 1 以上 4 以下之烷基；L 表示碳數 3 以上 6 以下之伸烷基；p 及 q 表示聚合比之重量百分率，p 表示 10 重量%以上 80 重量%以下之數值；q 表示 20 重量%以上 90 重量%以下之數值；r 表示 1 以上 18 以下之整數；n 表示 1 以上 10 以下之整數。

上述之 L，下述式(5)所示之分支伸烷基較佳。式(5)中之 R^5 表示碳數 1 以上 4 以下之烷基，就相溶性與對被塗布面的沾濕性之觀點，碳數 1 以上 3 以下之烷基較佳、碳數 2 或 3 之烷基更佳。p+q 之和 (p+q) 係 $p+q=100$ ，亦即 100 重量%較佳。



上述共聚物之重量平均分子量 (Mw) 以 1,500 以上 5,000 以下更佳。

界面活性劑可單獨使用 1 種或將 2 種以上混合使用。本發明之著色硬化性組成物中的界面活性劑之添加量，以固體含量中 0.01~2.0 重量%較佳、0.02~1.0 重量%特別佳。在該範圍時，塗布性與硬化膜之均一性變佳。

[密著改良劑]

可在本發明之著色硬化性組成物中使用之密著改良劑，係得以提升成為基材之無機物，例如：玻璃、矽、氧化矽、氮化矽等矽化合物、金、銅、鋁等與硬化膜之密著性的化合物。具體上可列舉：矽烷偶合劑、硫醇系化合物等。作為密著改良劑之矽烷偶合劑係以界面之改質為目的者，並無特別限制，可使用習知者。

矽烷偶合劑係以日本特開 2009-98616 號公報之段落 0048 中所記載之矽烷偶合劑較佳，其中以 γ -丙烯醯氧丙基三烷氧矽烷或 γ -甲基丙烯醯氧丙基三烷氧矽烷更佳。該等可單獨使用 1 種或併用 2 種以上。

本發明之著色硬化性組成物中的密著改良劑之含量，相對於全固體含量係 0.1~20 重量%較佳、0.2~5 重量%更佳。

[交聯劑]

本發明之著色硬化性組成物亦可使用補充用交聯劑，更加提高將著色硬化性組成物硬化而成的著色硬化膜之硬度。交聯劑只要可藉由交聯反應而使膜硬化者均可，並無特別限制，可列舉例如：(a)環氧樹脂、(b)經選自羥甲基、烷氧甲基及醯氧甲基中之至少 1 種取代基取代的三聚氰胺化合物、胍胺化合物、乙炔脲化合物或脲化合物、(c)經選自羥甲基、烷氧甲基及醯氧甲基中之至少 1 種取代基取代的酚化合物、萘酚化合物或羥基蒽化合物。其中又以多官能環氧樹脂較佳。

交聯劑之具體例等的詳細內容可參照日本特開 2004-295116 號公報之段落 0134~0147 的記載。

[顯影促進劑]

在意圖促進非曝光領域之鹼溶解性，使著色硬化性組成物之顯影性進一步提升時，亦可添加顯影促進劑。較佳之顯影促進劑係分子量 1000 以下之低分子量有機羧酸化合物、分子量 1000 以下之低分子量酚化合物。具體而言，可列舉例如：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、三甲基乙酸、己酸、二乙基乙酸、庚酸、辛酸等脂肪族單羧酸；乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十三烷二酸、甲基丙二酸、乙基丙二酸、二甲基丙二酸、甲基丁二酸、四甲基丁二酸、甲基順丁烯二酸等脂肪族二羧酸；丙三羧酸、烏頭酸、降樟腦三酸等脂肪族三羧酸；苯甲酸、甲基苯甲酸、小茴香酸、2,3-二甲基苯甲酸、3,5-二甲基苯甲酸等芳香族單羧酸；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、偏苯四酸、均苯四甲酸等芳香族多元羧酸；苯乙酸、氫龍葵酸、氫桂皮酸、杏仁酸、苯基丁二酸、阿托酸、桂皮酸、桂皮酸甲酯、桂皮酸苄酯、亞桂皮基乙酸、香豆酸、繖形酸等。

[其它添加劑]

本發明之著色硬化性組成物中，因應必要可混合各種添加物，例如：填充劑、上述以外之高分子化合物、紫外線吸收劑、抗氧化劑、去絮凝劑等。該等添加物可列舉：日本特開 2004-295116 號公報之段落 0155~0156 中所記載者。

本發明之著色硬化性組成物中，可含有日本特開 2004-295116 號公報之段落 0078 中所記載之光安定劑及同公報之段落 0081 中所記載之熱聚合防止劑。

[著色硬化性組成物之調製方法]

本發明之著色硬化性組成物係將上述必要成分與因應所需之任意成分混合而調製。又，在調製著色硬化性組成物時，亦可將構成著色硬化性組成物之各成分一併混合，亦可將各成分溶解及/或分散在溶劑後而逐次混合。又，混合時的投入順序及作業條件並無特別限制。例如：亦可將全部成分同時溶解及/或分散在溶劑以調製組成物，亦可因應必要，先適當地將各成分作成 2 種以上溶液或分散液，在使用時(塗布時)將該等混合調製成組成物。

經如此操作而調製之著色硬化性組成物，較佳者可使用孔徑 $0.01\ \mu\text{m}\sim 3.0\ \mu\text{m}$ (更佳者為 $0.05\ \mu\text{m}\sim 0.5\ \mu\text{m}$) 左右之濾器等，經分濾後即可供予使用。

本發明之著色硬化性組成物，由於可形成硬化感度高、穿透性、保存安定性優異，且耐熱性及耐光性優異的著色硬化膜，因此可較佳使用於顯示裝置(例如 LCD)及固態攝影元件(例如 CCD、CMOS 等)中所使用的彩色濾光片等之著色像素形成用途、又印刷印墨、噴墨印墨、及塗料等的製作用途。特別是，可較佳使用作為 CCD(Charge Coupled Device：電荷耦合元件)及 CMOS(Complementary Metal-Oxide-Semiconductor：互補金氧半導體)等之固態攝影元件用的著色像素形成用途以及顯示裝置用的著色像素形成用途。

<彩色濾光片>

本發明之彩色濾光片係具有使用上述著色組成物或上述著色硬化性組成物所形成之著色層者。

具體而言，係具有將上述著色組成物或上述著色硬化性組成物塗布在基板上而成之著色層的彩色濾光片。基板與塗布方法係與下述之彩色濾光片的製造方法中的基板與塗布方法相同。

本發明之彩色濾光片，就製造效率及製造精度之觀點，以使用上述著色硬化性組成物並藉由下述彩色濾光片之製造方法進行製造者較佳。

本發明之彩色濾光片，因具有上述著色組成物或使用上述著色硬化性組成物而形成之著色層，故穿透率高且耐熱性及耐光性優異。

<彩色濾光片之製造方法>

本發明之彩色濾光片的製造方法係包含：將上述著色硬化性組成物塗布在基板上形成著色層之著色層形成步驟；對於上述著色層進行圖案般的曝光後形成潛影之曝光步驟；及將上述已形成潛影之著色層進行顯影而形成圖案之顯影步驟。

上述彩色濾光片之製造方法，可依所需而含有其他步驟，以再設有下列步驟之態樣較佳：對於經顯影之圖案照射紫外線之步驟、與對於經紫外線照射之圖案進行加熱處理之步驟。

[著色層形成步驟]

著色層形成步驟係在基板上塗布上述著色硬化性組成物而形成著色層。塗布方法可為旋轉塗布、狹縫塗布、流塗法、輥塗法、棒塗法、噴墨塗布等之任一者。

上述著色層之厚度可因應目的而適當地選擇。於液晶顯示裝置用彩色濾光片，乾燥後的膜厚較佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ ~ $5.0\ \mu\text{m}$ 之範圍、更佳為 $1.0\ \mu\text{m}$ ~ $4.0\ \mu\text{m}$ 之範圍。固態顯影元件用彩色濾光片，乾燥後的膜厚較佳為 $0.2\ \mu\text{m}$ ~ $5.0\ \mu\text{m}$ 之範圍、更佳為 $0.3\ \mu\text{m}$ ~ $2.5\ \mu\text{m}$ 之範圍。

基板可列舉例如：液晶顯示裝置等中使用之鈉玻璃(soda glass)、無鹼玻璃、硼矽玻璃、石英玻璃、矽基板、樹脂基板等。又，在該等之基板上，可依所需，為改善與著色層之密著、防止物質擴散或表面的平坦化，亦可設有底塗層。

在形成上述著色層後，將該著色層經由例如加熱(預熱)或真空乾燥等使之乾燥較佳。預熱條件可列舉：使用加熱板或烘箱在 $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ 下加熱 0.5 分鐘~15 分鐘左右之條件。

[曝光步驟]

曝光步驟係對於上述著色層進行圖案般之曝光而形成潛影。可適用曝光之光或放射線以 g 線、h 線、i 線較佳、i 線特別佳。使用 i 線為照射光時，以 $5\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之曝光量照射較佳。曝光光源係可使用超高壓、高壓、中壓、低壓之各水銀燈；化學燈、碳弧燈、氬氣燈、金屬鹵素燈及各種雷射光源等。

~使用雷射光源之曝光步驟~

在使用雷射光源之曝光方式中，照射光係以波長在300nm~410nm之範圍的波長範圍之紫外線雷射較佳，進一步較佳者為300nm~360nm之範圍的波長。具體而言，特別以輸出大、較為便宜的固體雷射之Nd:YAG雷射的三次諧波(355nm)或準分子雷射之XeCl(308nm)、XeF(353nm)使用上較佳。曝光量方面，就生產性之觀點，在 $1\text{ mJ/cm}^2\sim 100\text{ mJ/cm}^2$ 之範圍較佳， $1\text{ mJ/cm}^2\sim 50\text{ mJ/cm}^2$ 之範圍更佳。

曝光裝置並無特別限制，可使用作為市售者之Callisto(V-technology(股)製造)或EGIS(V-technology(股)製造)或DF2200G(大日本Screen(股)製造)等。又，上述以外之裝置亦為適用。

[顯影步驟]

顯影步驟係將上述已形成潛影之著色層進行顯影而形成圖案。曝光區域係硬化成為圖案狀，而在顯影處理中，例如藉由鹼顯影處理，將上述曝光步驟中之未照射部分(未硬化部分)於鹼性水溶液中溶出而去除，僅殘留經光硬化之部分，即可形成圖案。

顯影液係以有機鹼顯影液及無機鹼顯影液或其混合液使用上較佳。顯影液中使用的鹼性水溶液，較佳為鹼濃度調整成為pH10~13。鹼性水溶液可列舉例如：氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氫氧化四甲銨、氫氧化四乙銨、膽鹼、吡咯、哌啶、1,8-二吡雙環[5.4.0]-7-十一烯等之鹼性水溶液。

顯影時間以 30 秒~300 秒較佳、30 秒~120 秒更佳。顯影溫度以 20℃~40℃ 較佳、23℃ 更佳。顯影可使用葉片方式、淋幕方式、噴霧方式等進行。使用鹼性水溶液顯影後，以水清洗較佳。

[後曝光步驟]

本發明之彩色濾光片的製造方法中，為使圖案進一步硬化，設置對於顯影圖案照射(後曝光)紫外線之曝光步驟較佳。後曝光步驟中之紫外線的照射條件係與上述之曝光步驟相同。

[後烘步驟]

本發明之彩色濾光片的製造方法中，對於經上述紫外線照射而已進行後曝光之圖案，進一步設置施行加熱處理之步驟較佳。藉由將已形成之圖案進行加熱處理(所謂的後烘處理)可使圖案進一步硬化。該加熱處理可藉由例如加熱板、各種電熱器、烘箱等而進行。加熱處理時之溫度係 100℃~300℃ 較佳、150℃~250℃ 更佳。又，加熱時間以 10 分鐘~120 分鐘左右較佳。

如此操作而得之著色圖案係構成彩色濾光片中之像素。於具有複數色相之像素的彩色濾光片之製作中，可將上述著色層形成步驟、曝光步驟、顯影步驟以及應所需之後曝光步驟及後烘步驟，配合所需要之色數而反覆操作。後曝光步驟與後烘步驟亦可在分別完成 1 色的著色層形成、曝光、顯影時進行，亦可在所需要之全部色數的著色層形成、曝光、顯影結束後進行 1 次。

由本發明之彩色濾光片的製造方法而得的彩色濾光片，由於係使用上述之著色硬化性組成物，因此成為耐熱性及耐光性優異者。是故，上述彩色濾光片可使用在 CCD 影像感測器、CMOS 影像感測器等之固態攝影元件及使用該固態攝影元件之攝影系統，其中，又較佳使用於著色圖案以微小尺寸形成於薄膜，且對於良好矩形之剖面圖有所要求的固態攝影元件之用途，特別是超出 100 萬像素之高解析度的 CCD 元件或 CMOS 等之用途。

由本發明之彩色濾光片的製造方法而得的彩色濾光片，由於係使用上述之著色硬化性組成物，因此耐久性(光及熱)、色相優異。使用在液晶顯示裝置時，在達成良好色相之同時且分光特性(藍色光穿透率)優異，從而可達成為得到鮮明影像之高亮度化、或藉由減低背光之光量之省電化，故適於各種影像顯示裝置等之用途。

<固態攝影元件>

本發明之固態攝影元件係具備本發明之彩色濾光片者。本發明之彩色濾光片係具有高耐熱性及耐光性者，使得具備該彩色濾光片之固態攝影元件可得到優異之色彩重現性。

固態攝影元件之構成係具備本發明之彩色濾光片，且只要為發揮固態攝影元件之功能的構成，則無特別限制，可列舉例如如下之構成。

亦即，該構成係於基板上具有傳送電極，該傳送電極係由構成 CCD 影像感測器(固態攝影元件)之光接收區域的複數個光二極體及多晶矽等所構成，並在其上設置本發明之彩色濾光片，接著層積顯微透鏡(microlens)者。

又，具備本發明之彩色濾光片之攝影系統，就色材之光褪色性之觀點，相機鏡頭及紅外線濾光片(IR cut filter)具備經二色塗層之載玻片、顯微透鏡等，且該材料之光學特性為部分或全部吸收400nm以下之UV光者較佳。又，攝影系統之構造，為了抑制色材的氧化退色，以成為得以降低彩色濾光片之透氧性的構造較佳，例如：部分或全部之攝影系統係以氮封較佳。

<影像顯示裝置>

本發明之影像顯示裝置係具備本發明之彩色濾光片者。本發明之彩色濾光片因色相優異、且具有無缺損、無剝落及無扭曲之著色像素，因此特別適用於液晶顯示裝置用的彩色濾光片。具有本發明之彩色濾光片的液晶顯示裝置可顯示高品質之影像。

顯示裝置之定義及各顯示裝置之說明係記載於例如「電子顯示裝置」(佐佐木昭夫著；工業調查會(股)、1990年出版)、「顯示裝置」(伊吹順章著；產業圖書(股)、1989年出版)等。又，關於液晶顯示裝置係記載於例如「下世代液晶顯示技術」(內田龍男編著；工業調查會(股)、1994年出版)。本發明可適用之液晶顯示裝置並無特別限制，可適用於例如上述之「下世代液晶顯示技術」中所記載之各種方式的液晶顯示裝置。

本發明之彩色濾光片之中，對彩色TFT方式之液晶顯示裝置特別有效。關於彩色TFT方式之液晶顯示裝置係記載於「彩色TFT液晶顯示裝置」(共立出版(股)、1996年出版)。進一步，本發明亦適用在IPS等之橫向電場驅

動方式、MVA 等之像素分割方式等的視角經擴大的液晶顯示裝置，或 STN、TN、VA、OCS、FFS 以及 R-OCB 等。

又，本發明之彩色濾光片亦可供予鮮明高精細之 COA(Color-filter On Array；彩色濾波陣列)方式。COA 方式之液晶顯示裝置中，對於彩色濾光片層之要求特性，除了如上述之一般所要求的特性之外，亦須有層間絕緣膜之要求特性，亦即低電容率及剝離液耐性。本發明之彩色濾光片，被認為除了經由紫外線雷射之曝光方法以外，並藉由選擇本發明所規定的像素之色相及膜厚，而提高曝光之光的紫外線雷射之穿透性。藉此，由於可提高著色像素之硬化性，形成無缺損、無剝落及無扭曲之像素，因此，特別提升直接或間接設置在 TFT 基板上之著色層的剝離液耐性而可用在 COA 方式之液晶顯示裝置。為滿足低電容率之要求特性，亦可在彩色濾光片層之上裝設樹脂覆膜。

進一步，於經由 COA 方式而形成之著色層，為使配置在著色層上之 ITO 電極與著色層下方之驅動用基板的端子導通，必須形成一邊長度 1~15 μm 左右之矩形通孔或口字型凹槽等的通路 (conducting path)，且使通路尺寸 (亦即，一邊的長度) 為在 5 μm 以下較佳，惟亦可藉由使用本發明以形成 5 μm 以下之通路。

該等影像顯示方式記載於例如「EL、PDP、LCD 顯示技術與市場的最新動向」(Toray 研究中心調查研究部門；2001 年出版)的 43 頁等。

本發明之液晶顯示裝置，除了本發明之彩色濾光片以外，係由電極基板、偏光膜、相位差膜、背光、間隔物、視角補償膜等各式各樣的構件所構成。本發明之彩色濾光片可適用在以該等之習知構件所構成的液晶顯示裝置。

該等構件係例如記載於「1994 液晶顯示裝置周邊材料·化學市場」(島健太郎；CMC(股)、1994 年出版)、「2003 液晶相關市場的現狀與未來展望(下卷)」(表良吉；富士總研(Fuji Chimera Research Institute, Inc.)、2003 年出版)。

關於背光，係記載於 SID meeting Digest 1380(2005) (A. Konno et.al)、及「月刊顯示器」2005 年 12 月號的 18~24 頁(島康裕)及 25~30 頁(八木隆明)等。

如在液晶顯示裝置中使用本發明之彩色濾光片，與以往習知之冷陰極管的三波長管組合時，可實現高對比，進一步，藉由將紅、綠、藍之 LED 光源(RGB-LED)作為背光，則可提供一種亮度高且色純度高的色再顯性優異之液晶顯示裝置。

[實施例]

以下，依據實施例以進一步具體地說明本發明，然本發明在未超出其主旨下，並未受限於以下之實施例。另外，如無特別記載，其中之「份」與「%」係質量基準。

<實施例 1>

[影像顯示裝置用彩色濾光片]

- 著色組成物之調製 -

將 7 份之特定的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物之上述例示化合物 A1、6 份之 C.I. 顏料藍 -15:6、4 份之丙烯酸系顏料分散劑((商品名稱: Macromonomer AA-6); 東亞合成(股)公司製造)與 Light Ester HO-MS(商品名稱: 共榮社化學(股)製造)之共聚物(重量平均分子量 28,000、酸值 79), 與 40 份之丙二醇單甲醚乙酸酯混合, 以珠磨機使顏料充分分散, 調製成顏料分散液(S-1)。使用 nanotracs 粒度分佈測定裝置 UPA-EX150(日機裝(股)製造)計測。顏料分散液(S-1)中的顏料之體積平均粒徑為 48nm。

接著, 將 10 份之上述所得顏料分散液(S-1)、30 份之聚苯乙烯(重量平均分子量 70,000)與 60 份之甲基乙基酮/甲苯(1/1=v/v)混合, 製作著色組成物。

- 藉由著色組成物製作彩色濾光片 -

將上述所得著色組成物在基板上藉由線棒塗布, 使乾燥時的厚度成為 $1\mu\text{m}$ 之方式進行塗布, 製作著色玻璃。該著色玻璃係鮮亮之藍色彩色濾光片。

將上述所得著色組成物在室溫中保存 1 個月, 以肉眼觀察保存後之異物的析出程度時, 看不出有異物的析出。

<實施例 101>

[影像顯示裝置用彩色濾光片]

- 著色硬化性組成物 1 之調製 -

準備著色硬化性組成物 1 之調製用的以下各成分。

(S-2)顏料分散液：將 12.8 份之 C.I.顏料藍 -15：6 與 7.2 份之丙烯酸系顏料分散劑((商品名稱：Macromonomer AA-6)；東亞合成(股)公司製造)與 Light Ester HO-MS(商品名稱：共榮社化學(股)製造)之共聚物(重量平均分子量 28,000、酸值 79)、及 80.0 份之丙二醇單甲醚乙酸酯混合，以珠磨機使顏料充分分散，調製成顏料分散液。

• (T-1)聚合性化合物：Kayarad DPHA(日本化藥(股)製造；二新戊四醇五丙烯酸酯與二新戊四醇六丙烯酸酯之混合物)

• (U-1)鹼可溶性黏合劑：甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物(75/25[質量比]；重量平均分子量 12,000)之丙二醇單甲醚乙酸酯溶液(固體成分 40.0%)

• (V-1)聚合起始劑：2-(苄醯氧基胺基)-1-[4-(苄硫基)苄基]-1-辛酮

• (V-2)聚合起始劑：2-(乙醯氧基亞胺基)-4-(4-氯苄硫基)-1-[9-乙基-6-(2-甲基苄醯基)-9H-咪唑-3-基]-1-丁酮

• (W-1)光增敏劑：4,4'-雙(二乙基胺基)二苯基酮

• (X-1)有機溶劑：丙二醇單甲醚乙酸酯

• (X-2)有機溶劑：3-乙氧基丙酸乙酯

• (Y-1)界面活性劑：Megafac F781-F(大日本印墨化學工業(股)製造)

依據下述組成，混合各成分，調製著色硬化性組成物 1。

[著色硬化性組成物 1 之組成]

| | |
|-----------------------------------|---------|
| • 上述例示化合物 A1(二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物)..... | 6.9 份 |
| • 上述(S-2) | 43.0 份 |
| • 上述(T-1) | 103.4 份 |
| • 上述(U-1) | 212.2 份 |
| (換算固體成分 | 84.9 份) |
| • 上述(V-1) | 21.2 份 |
| • 上述(V-2) | 3.8 份 |
| • 上述(W-1) | 3.5 份 |
| • 上述(X-1) | 71.9 份 |
| • 上述(X-2) | 3.6 份 |
| • 上述(Y-1) | 0.06 份 |

-藉由著色硬化性組成物製作彩色濾光片-

將上述所得之著色硬化性組成物 1 塗布在 100mm×100mm 之玻璃基板(康寧公司製造;編號 1737)上,成為色濃度之指標的 x 值成為 0.650,以 90°C 之烘箱乾燥 60 秒鐘(預烘)。然後,隔著解析度評價用之具有 10~100 μm 的遮罩孔寬之光罩並以高壓水銀燈曝光,將曝光後之塗膜以鹼顯影液 CDK-1(富士膜電子材料(股)製造)之 1% 水溶液淹蓋,靜置 60 秒鐘。靜置後,將純水散佈成淋幕狀,清洗顯影液。然後,將施予如上所述之曝光及顯影之塗膜在 220°C 之烘箱中進行 1 小時的加熱處理(後烘),在玻璃基板上形成彩色濾光片用之著色圖案(著色樹脂覆膜),製作實施例 101 之彩色濾光片。

- 評價 -

對於上述所得之彩色濾光片進行下述之評價。評價結果呈示於下述表 9。

(硬化感度)

預烘後，經由光罩以高壓水銀燈曝光後，測定成為與光罩寬度相同之線寬所需的曝光量，依據下述判定基準進行評價。曝光量愈少，感度愈高。

<判定基準>

○：未達 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$

△： $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上未達 $600\text{mJ}/\text{cm}^2$

×： $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上

(耐熱性)

使用加熱板將彩色濾光片在 230°C 下加熱 30 分鐘，於色度計 MCPD-1000(大塚電子製造)中測定加熱前後之色差(ΔE^*_{ab} 值)，依據下述判定基準進行評價。 ΔE^*_{ab} 值愈小時，耐熱性佳。

<判定基準>

○： $\Delta E^*_{ab} < 3$

△： $3 \leq \Delta E^*_{ab} < 10$

×： $\Delta E^*_{ab} \geq 10$

(耐光性)

以 5 萬 lux 氙燈對於彩色濾光片照射 20 小時(相當於 100 萬 lux/小時)，於色度計 MCPD-1000(大塚電子製造)中測定照射前後之色差(ΔE^*_{ab} 值)，依據下述判定基準進行評價。 ΔE^*_{ab} 值愈小時，耐光性佳。

<判定基準>

◎ : $\Delta E^*_{ab} < 1$ ○ : $1 \leq \Delta E^*_{ab} < 3$ △ : $3 \leq \Delta E^*_{ab} < 10$ × : $\Delta E^*_{ab} \geq 10$

(亮度)

於顯微分光測定裝置 OSP-SP200(Olympus(股)製造)中測定彩色濾光片之亮度(Y值),依據下述判定基準進行評價。Y值愈高,作為液晶顯示器用之彩色濾光片的性能良好。

<判定基準>

○ : Y 值 ≥ 10 △ : $9 \leq Y \text{ 值} < 10$ × : Y 值 < 9

(保存安定性)

將用於製作彩色濾光片之著色硬化性組成物於室溫下保存1個月,以肉眼觀察保存後之異物的析出程度時,依據下述判定基準進行評價。

<判定基準>

○ : 未確認析出。

△ : 僅確認若干析出。

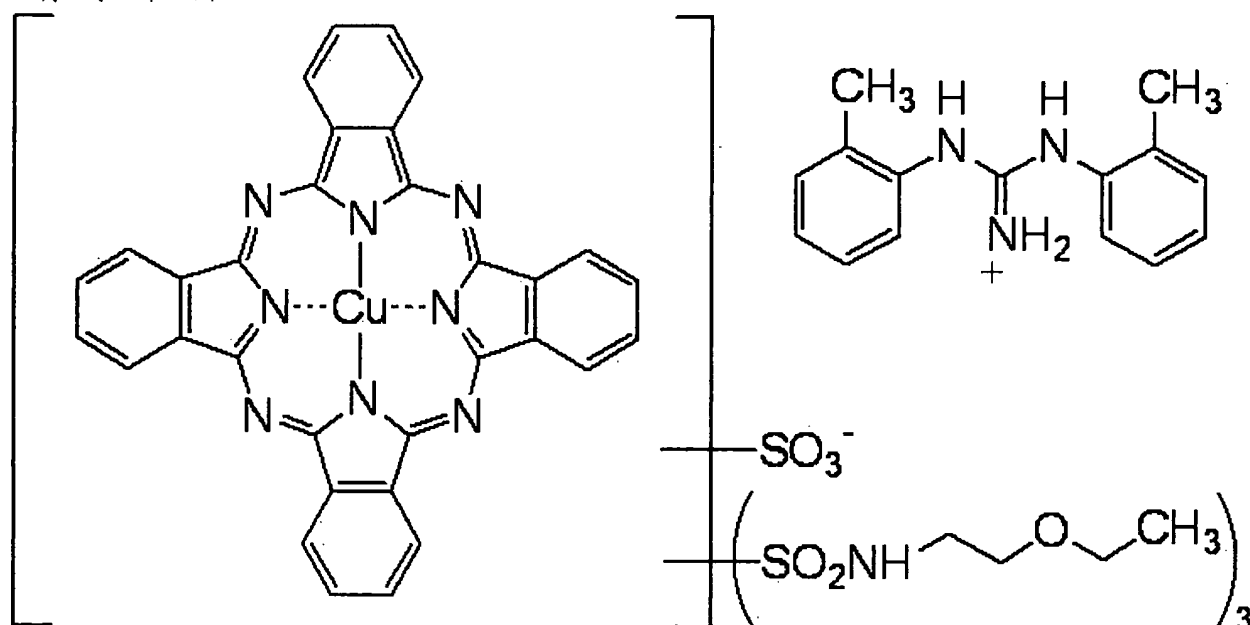
× : 確認析出。

<實施例 102~115、比較例 101~109>

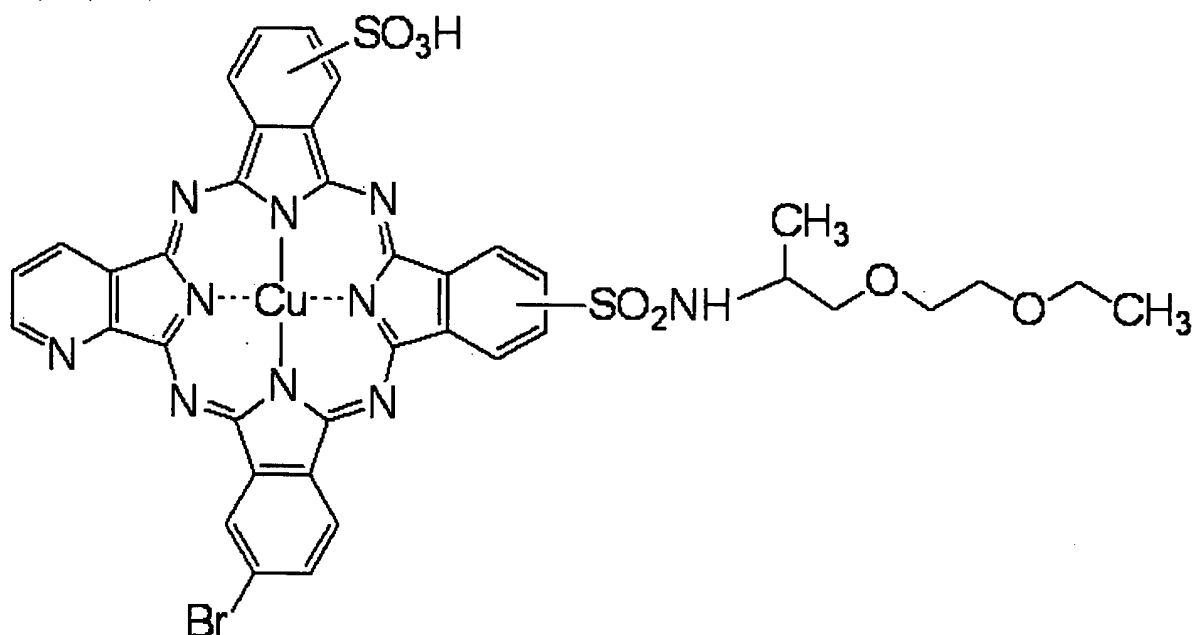
實施例 101 中,將例示化合物 A1 分別置換為下述表 9 所記載之上述例示化合物(二吡咯亞甲基金屬錯合體化

合物)或比較色素，將 C.I.顏料藍-15:6 分別置換為下述表 9 所記載之酞青系顏料或比較色素，除了調整例示化合物與 (S-2)顏料分散液之比例以使顏色相符之外，與實施例 101 相同方式，分別製作實施例 102~115 及比較例 101~109 之彩色濾光片。又，比較例 101~103 及 106 係將實施例 101 中之例示化合物 A1 置換為等質量之表 9 所記載的色素，並在未添加 C.I.顏料藍-15:6 下調製。又，比較例 109 係在未添加實施例 101 中之例示化合物 A1 下調製。表 9 中之酞青系染料 A 與酞青系染料 B 分別為下述之化合物。

酞青系染料 A



酞青系染料 B



[表 9]

| | 二吡咯亞甲基金屬錯合體 化合物或比較色素 | 酞青系顏料 或比較色素 | 硬化 感度 | 耐熱性 | 耐光性 | 亮度(Y 值) | 保存 安定性 |
|---------|-------------------------|----------------|----------|-----|-----|---------|-----------|
| 實施例 101 | A1 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 實施例 102 | A3 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 實施例 103 | A4 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 實施例 104 | A5 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 實施例 105 | A19 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ |
| 實施例 106 | B2 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 實施例 107 | B6 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 實施例 108 | B9 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 實施例 109 | B10 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 實施例 110 | B20 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 實施例 111 | B30 | C.I.顏料藍-15:6 | △ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 實施例 112 | B31 | C.I.顏料藍-15:6 | △ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 實施例 113 | A1 | C.I.顏料藍-15:3 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 實施例 114 | A3 | C.I.顏料藍-15:3 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 實施例 115 | A1 | C.I.顏料藍-15 | ○ | ○ | ○ | △ | ○ |
| 比較例 101 | A1 | — | ○ | ○ | × | — | ○ |
| 比較例 102 | A3 | — | ○ | ○ | × | — | ○ |
| 比較例 103 | A5 | — | ○ | ○ | × | — | ○ |
| 比較例 104 | A1 | 酞青系染料 A | △ | △ | ○ | × | × |
| 比較例 105 | A1 | 酞青系染料 B | △ | △ | ○ | △ | △ |
| 比較例 106 | C.I.酸性紫 17 | — | × | × | × | — | ○ |
| 比較例 107 | C.I.酸性紫 17 | C.I.顏料藍-15:6 | × | × | × | × | △ |
| 比較例 108 | C.I.顏料紫 23 | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 比較例 109 | — | C.I.顏料藍-15:6 | ○ | ○ | ○ | — | ○ |

又，比較例 101、102、103、106 及 109 因使用單一色素而無法調整為與實施例 101 同色，故在表 9 中之亮度(Y 值)欄中記載「-」。此處所謂的同色係指色空間 RGB 表色系中的 Y_{xy} 之 x 值及 y 值分別一致。

經由實施例 101~105 與比較例 101~103 之比較，可知在併用特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物與酞青系顏料，即可使彩色濾光片之耐光性提高。

經由實施例 101~115 與比較例 104、105、107 及 108(包含以往習知之色素混合物的著色硬化性組成物)之比較，可了解使用本發明之著色硬化性組成物所製作之彩色濾光片係具有高亮度(Y 值)者。

由於實施例 101~105 之耐光性特佳，可知特定之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物為一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物時，可顯著地提高耐光性。

本發明之著色硬化性組成物即使包含染料之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，硬化感度亦高。

又，可知本發明之著色硬化性組成物之保存安定性均優異。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1117533(5)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

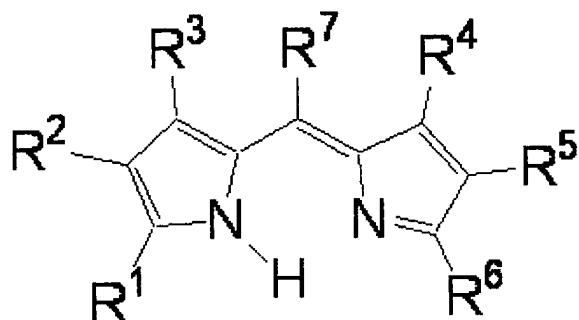
※申請案號：100130888 C07D 207/46 (2006.01)
 ※申請日：100.8.29 ※IPC 分類：C09B 67/46 (2006.01)
 G03F 7/004 (2006.01)
 G02B 5/20 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

著色組成物、著色硬化組成物、彩色濾光片、彩色濾光片之製造方法、固態攝影元件、及液晶顯示裝置
 COLORED COMPOSITION, COLORED CURABLE COMPOSITION,
 COLOR FILTER, METHOD FOR PRODUCING COLOR
 FILTER, SOLID-STATE IMAGING DEVICE, AND LIQUID CRYSTAL
 DISPLAY DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種可形成耐熱性及耐光性均高的著色膜之保存安定性優異的著色組成物；該著色組成物係含有：(A-1)包含下述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(B)酞青系顏料、(C)分散劑以及(D)有機溶劑，一般式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立表示氫原子或1價取代基， R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基。



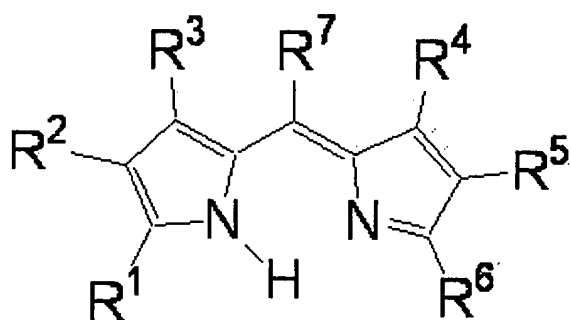
一般式(1)

三、英文發明摘要：

無。

七、申請專利範圍：

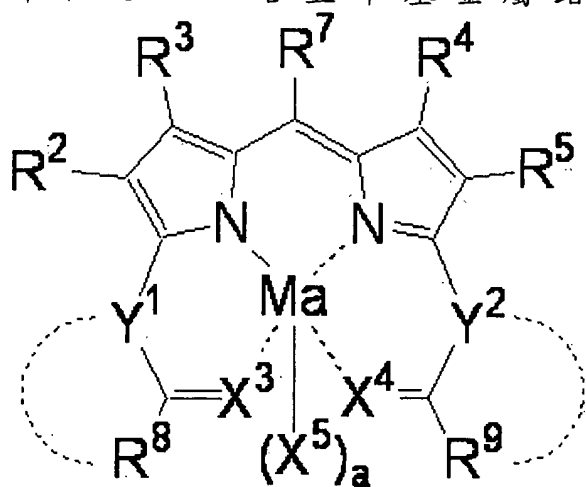
1. 一種著色組成物，其係含有：(A-1)包含下述一般式(1)所示之化合物與金屬原子或金屬化合物的二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物、(B)酞青系顏料、(C)分散劑、及(D)有機溶劑，



一般式(1)

[一般式(1)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 各自獨立表示氫原子或1價取代基； R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基]。

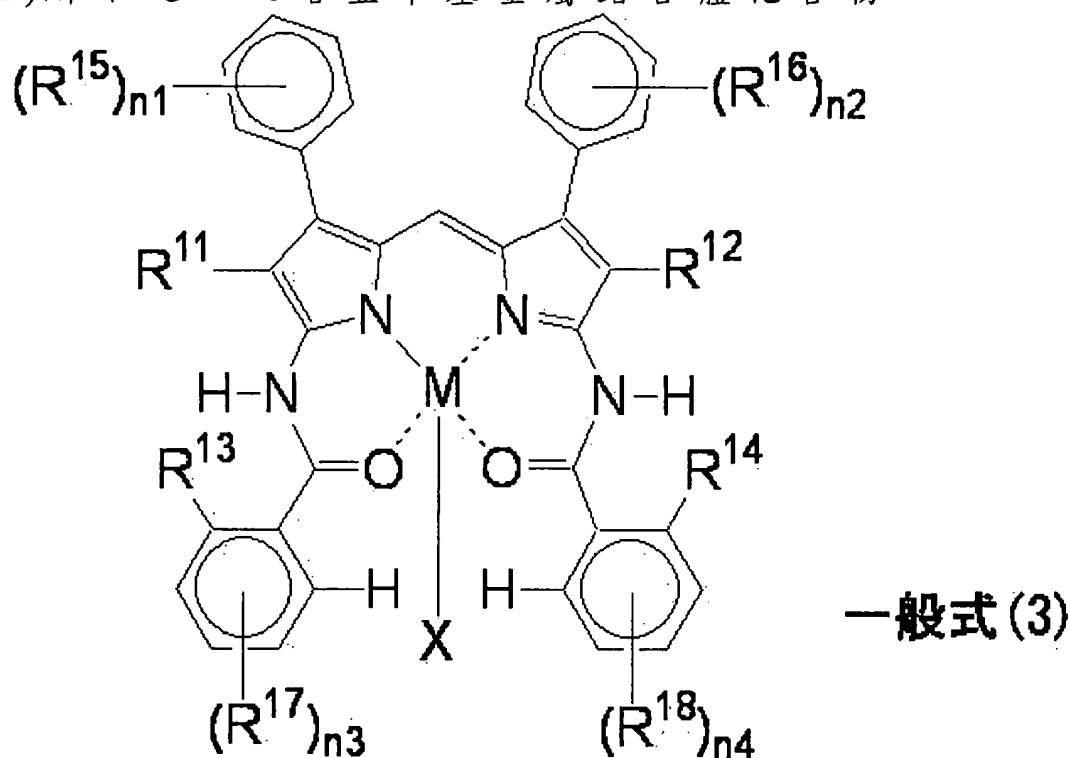
2. 如申請專利範圍第1項之著色組成物，其中，該(A-1)二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係(A-2)下述一般式(2)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，



一般式(2)

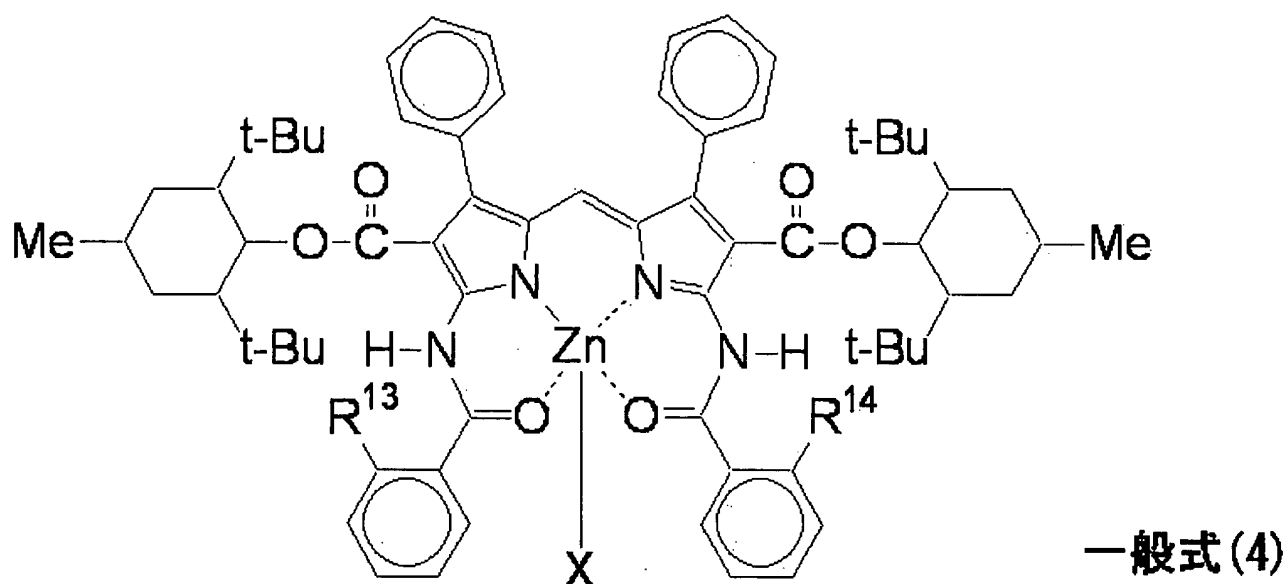
[一般式(2)中， R^2 、 R^3 、 R^4 及 R^5 各自獨立表示氫原子或1價取代基； R^7 表示氫原子、鹵原子、烷基、芳基或雜環基； R^8 及 R^9 各自獨立表示烷基、烯基、芳基、雜環基、烷氧基、芳氧基、烷胺基、芳胺基或雜環胺基；Ma表示金屬原子或金屬化合物； X^3 及 X^4 各自獨立表示NRa(Ra表示氫原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、醯基、烷基磺醯基或芳基磺醯基)、氧原子或硫原子； Y^1 及 Y^2 各自獨立表示NRb(Rb表示氫原子、烷基、烯基、芳基、雜環基、醯基、烷基磺醯基或芳基磺醯基)或碳原子； X^5 表示可與Ma鍵結之基，a表示0、1或2； R^8 與 Y^1 亦可互相結合而形成5員、6員或7員之環， R^9 與 Y^2 亦可互相結合而形成5員、6員或7員之環]。

3. 如申請專利範圍第1項之著色組成物，其中，該(A-1)二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係(A-3)下述一般式(3)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，



[一般式(3)中， R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 各自獨立表示1價取代基；M表示金屬或金屬化合物；X表示經取代或未經取代之碳數2~3之醯氧基、經取代或未經取代之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之芳基磺醯氧基、或鹵原子；n1及n2各自獨立表示0~5之整數；n3及n4各自獨立表示0~3之整數]。

- 4.如申請專利範圍第1項之著色組成物，其中，該(A-1)二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物係(A-4)下述一般式(4)所示之二吡咯亞甲基金屬錯合體化合物，



[一般式(4)中， R^{13} 及 R^{14} 各自獨立表示1價取代基；X表示經取代或未經取代之碳數2~3之醯氧基、經取代或未經取代之烷基磺醯氧基、經取代或未經取代之芳基磺醯氧基、或鹵原子]。

- 5.如申請專利範圍第1項之著色組成物，其中，該(B)酞菁系顏料係顏料藍15：6。

6. 一種著色硬化性組成物，其係含有：如申請專利範圍第1~5項中任一項之著色組成物、(E)聚合性化合物、及(F)聚合起始劑。
7. 如申請專利範圍第6項之著色硬化性組成物，其中，該(E)聚合性化合物係(甲基)丙烯酸酯系多官能單體。
8. 如申請專利範圍第6項之著色硬化性組成物，其中，該(F)聚合起始劑係肟系化合物。
9. 一種彩色濾光片，係具有使用如申請專利範圍第1~5項中任一項之著色組成物所形成之著色層。
10. 一種彩色濾光片之製造方法，其係包含下述步驟：
將如申請專利範圍第6項之著色硬化性組成物塗布於基板上形成著色層的著色層形成步驟；
對該著色層進行圖案般的曝光而形成潛影之曝光步驟；及
將上述已形成潛影之著色層進行顯影而形成圖案之顯影步驟。
11. 一種彩色濾光片，其係經由如申請專利範圍第10項之彩色濾光片的製造方法而製造。
12. 一種固態攝影元件，其係具備如申請專利範圍第11項之彩色濾光片。
13. 一種液晶顯示裝置，其係具備如申請專利範圍第11項之彩色濾光片。

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。