

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137888 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 57/10 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
C07D 207/44 (2006.01) *G02B 5/22* (2006.01)
C09B 67/46 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059416
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-083546 2011 年 4 月 5 日(05.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ▲高▼▲崎
▼ 勇太 (TAKASAKI, Yuta) [JP/JP]; 〒4210396 静岡
県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フィル
ム株式会社内 Shizuoka (JP). 佐々木 大輔 (SA-
SAKI, Daisuke) [JP/JP]; 〒4210396 静岡県榛原郡吉

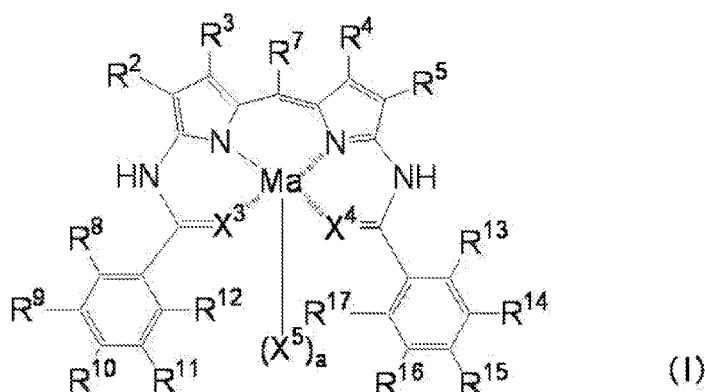
田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フィルム株式会
社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 中島 淳, 外 (NAKAJIMA, Jun et al.); 〒
1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号
H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 Tokyo
(JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: COLORED COMPOSITION, COLORED CURED FILM, COLOR FILTER, METHOD FOR PRODUCING COLOR FILTER, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, AND NOVEL DIPYRROMETHENE-TYPE METAL COMPLEX COMPOUND OR TAUTOMER THEREOF

(54) 発明の名称: 着色組成物、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、並びに、新規なジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体



(57) Abstract: A colored composition containing at least one compound selected from a compound represented by general formula (I) and a tautomer thereof. In general formula (I), R^2 to R^5 independently represent a hydrogen atom or a univalent substituent; R^7 represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group or a heterocyclic group; Ma represents a metal or a metal compound; X^3 and X^4 independently represents NR (wherein R represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkenyl group, an aryl group, a heterocyclic group, an acyl group, an alkylsulfonyl group or an arylsulfonyl group), a nitrogen atom, an oxygen atom or a sulfur atom; X^5 represents a group that is required for neutralizing the electrical charge of Ma; a represents 1 or 2; and R^8 to R^{17} independently represents a hydrogen atom or a univalent substituent, wherein at least one of R^8 to R^{17} represents a specific polymerizable substituent.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/137888 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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択された少なくとも 1 種を含有する着色組成物。一般式 (I) 中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表し、 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し、 Ma は、金属又は金属化合物を表し、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 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、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表し、 X^5 は Ma 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。 $R^8 \sim R^{17}$ は各々独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{17}$ のうち少なくとも 1 つは特定の重合性置換基を表す。

明 細 書

発明の名称：

着色組成物、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、並びに、新規なジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体

技術分野

[0001] 本発明は、着色組成物、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、並びに、新規なジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体に関する。

背景技術

[0002] 従来、カラーフィルタは、有機顔料や無機顔料を分散させた顔料分散組成物と、多官能モノマー、重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂及びその他の成分とを含有して着色感光性組成物とし、これを用いてフォトリソ法、インクジェット法などにより着色パターンを形成することで製造されている。

近年、カラーフィルタは、液晶表示素子（LCD）用途においてモニターのみならずテレビ（TV）へと用途が拡大する傾向にある。この用途拡大の傾向に伴い、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。

[0003] しかしながら、従来の顔料分散系では、顔料の粗大粒子による散乱の発生、分散安定性不良による粘度上昇等の問題が起きやすく、コントラスト、輝度をさらに向上させることは困難であることが多い。

[0004] そこで、従来から着色剤としては、顔料だけでなく、染料を用いることが検討されている（例えば、特許文献1参照）。着色剤として染料を使用すると、染料自体の色純度やその色相の鮮やかさにより、画像表示させたときの表示画像の色相や輝度を高めることができ、かつ粗大粒子がなくなるためコ

ントラストを向上させられる点で有用とされている。

特にジピロメテン系金属錯体化合物を色素構造として含むジピロメテン系染料は、色純度が高く耐熱性や耐光性にも優れた染料として知られている（例えば特許文献2、3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 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2010－848414号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、カラーフィルタを作製するための着色組成物に染料を使用した場合、従来の顔料を使用した場合と比較して、耐光性の低下が生じやすい。また、染料を使用したカラーフィルタを液晶表示装置に適用したときには、電圧保持率の低下が生じやすい。特に、電圧保持率の低下は、駆動電圧の上昇、消費電力の増加、コントラストの低下、表示ムラ、あるいは色変わりの原因にもなることから、極力低減されることが望ましい。

[0007] また、従来から知られている染料である上記の化合物は、これを含有する着色組成物を用いてカラーフィルタを作製した場合において耐光性が不足する。また、該カラーフィルタを液晶表示装置に適用したときには電圧保持率が不十分であり、表示画質の改善が望まれていた。

[0008] 本発明は、上記状況に鑑みなされたものであり、カラーフィルタの作製に有用であり、色純度が高く、薄層で大きな吸光係数が得られ、堅牢性（特に耐光性）に優れた着色硬化膜を形成でき、且つ、該着色硬化膜を有するカラーフィルタを備えた液晶表示装置に電圧を印可した際において優れた電圧保持率が得られる着色組成物、該着色組成物により得られた着色硬化膜、カラーフィルタ及びその製造方法、表示画像の彩色が鮮やかで高いコントラスト

を示す液晶表示装置、並びに、色ムラが低減され、色分解能が向上した固体撮像素子を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

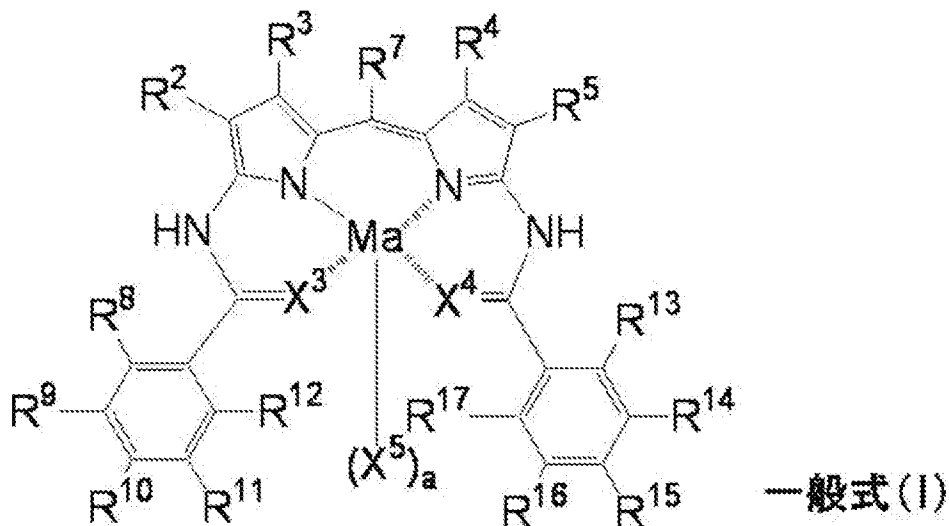
また、本発明は、色純度に優れ、薄層化可能な大きな吸光係数を有し、堅牢性（特に耐光性）に優れ、且つ、カラーフィルタが備える着色膜形成に有用な、新規ジピロメテン系金属錯体化合物及びその互変異性体を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記の課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

<1> 下記一般式（I）で表される化合物及びその互変異性体から選択された少なくとも1種を含有する着色組成物。

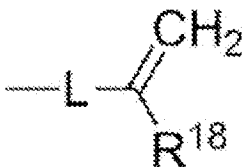
[0010] [化1]



[0011] 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。 Ma は、金属又は金属化合物を表し、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、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、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表す。 X^5 は Ma 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^5 は同じであっ

ても異なってもよい。R⁸～R¹⁷は各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但しR⁸～R¹⁷のうち少なくとも1つは下記一般式(ⅠⅠ)で示される置換基を表す。

[0012] [化2]



一般式(ⅠⅠ)

一般式(ⅠⅠ)中、R¹⁸は水素原子又はメチル基を表す。Lは単結合又は2価の連結基を表す。前記一般式(Ⅰ)で表される化合物又はその互変異性体が一般式(ⅠⅠ)で表される置換基を複数有している場合には、それらの置換基は同一でも異なってもよい。

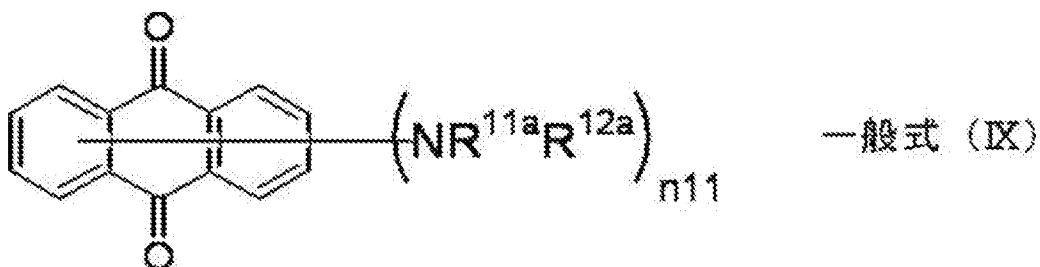
<2> 前記一般式(Ⅰ)中、R⁸～R¹²のうち少なくともいずれか1つが前記一般式(ⅠⅠ)で表される置換基であり、かつR¹³～R¹⁷のうち少なくともいずれか1つが前記一般式(ⅠⅠ)で表される置換基である<1>に記載の着色組成物。

<3> 更に重合性化合物と光重合開始剤とを含有する<1>又は<2>に記載の着色組成物。

<4> 更に、顔料またはアントラキノン化合物を含有する、或いは、顔料とアントラキノン化合物とを共に含有する<1>～<3>のいずれか1項に記載の着色組成物。

<5> 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<4>に記載の着色組成物。

[0013] [化3]



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

<6> 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選択された少なくとも1種の含有量が、前記着色組成物の全固形分に対して0.1～30質量%である<1>～<5>のいずれか1項に記載の着色組成物。

<7> <1>～<6>のいずれかに記載の着色組成物を硬化して得られた着色硬化膜。

<8> <7>に記載の着色硬化膜を備えたカラーフィルタ。

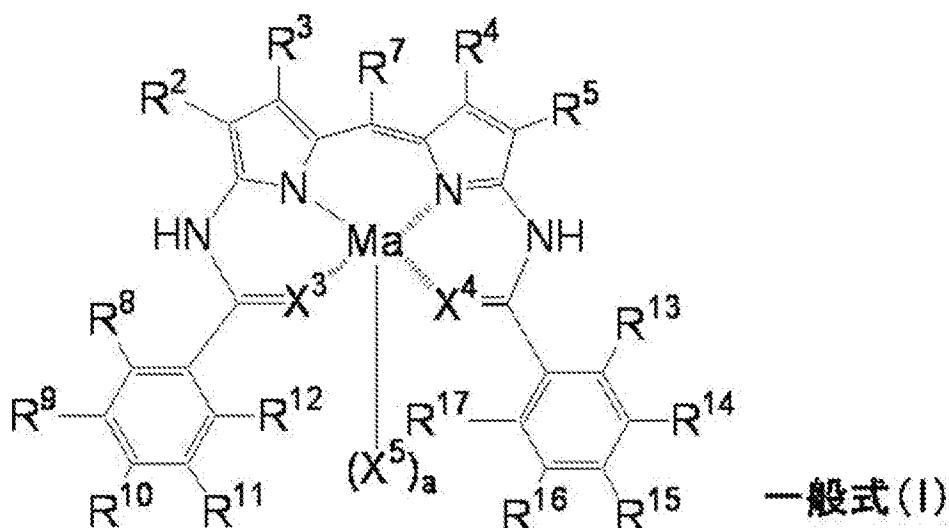
<9> <1>～<6>のいずれかに記載の着色組成物を支持体上に付与し、着色層を形成する着色層形成工程と、形成された前記着色層をパターン状に露光し、現像してパターン状の着色硬化膜を形成する着色硬化膜形成工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

<10> <8>に記載のカラーフィルタ又は<9>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液晶表示装置。

<11> <8>に記載のカラーフィルタ、又は<9>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。

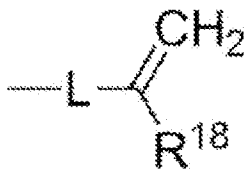
<12> 下記一般式 (I) で表される化合物又はその互変異性体。

[0014] [化4]



[0015] 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。 $M a$ は、金属又は金属化合物を表し、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 $N R$ (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、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表す。 X^5 は $M a$ 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^5 は同じであっても異なってもよい。 $R^8 \sim R^{17}$ は各々独立に、水素原子又は 1 価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{17}$ のうち少なくとも 1 つは下記一般式 (II) で示される置換基を表す。

[0016] [化5]



一般式 (II)

[0017] 一般式 (II) 中、 R^{18} は水素原子又はメチル基を表す。 L は単結合又は 2 価の連結基を表す。前記一般式 (I) で表される化合物又はその互変異性体が一般式 (II) で表される置換基を複数有している場合には、それらの置換基は同一でも異なってもよい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、カラーフィルタの作製に有用であり、色純度が高く、薄層で大きな吸光係数が得られ、堅牢性（特に耐光性）に優れた着色硬化膜を形成でき、且つ、該着色硬化膜を有するカラーフィルタを備えた液晶表示装置に電圧を印可した際において優れた電圧保持率が得られる着色組成物、該着色組成物により得られた着色硬化膜、カラーフィルタ及びその製造方法を提供することができる。

本発明によれば、表示画像の彩色が鮮やかで高いコントラストを示す液晶

表示装置、並びに、色ムラが低減され、色分解能が向上した固体撮像素子を提供することができる。

本発明によれば、色純度に優れ、薄層化可能な大きな吸光係数を有し、堅牢性（特に耐光性）に優れ、且つ、カラーフィルタが備える着色膜形成に有用な、新規ジピロメテン系金属錯体化合物及びその互変異性体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の着色組成物、着色組成物に有用な新規ジピロメテン系金属錯体化合物及びその互変異性体、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、液晶表示装置並びに固体撮像素子について詳述する。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值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、着色組成物を構成する溶剤を除いた、着色組成物の全成分の合計含有量のことである。

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ものである。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）をも包含するものである。

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ルの双方、又は、いずれかを表す。

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。

[0020] 本発明は、一般式(1)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る少なくとも1種を含有する着色組成物に関する。

[0021] 一般式(1)で表される化合物又はその互変異性体は、一般式(11)で表される重合性置換基を特定の位置に有しており、当該一般式(1)で表される化合物又はその互変異性体を着色剤として使用すると、電圧保持率、耐熱性、耐光性、コントラスト及び輝度に優れたカラーフィルタを提供することができる。

[0022] 本発明の作用は明確ではないが以下のように推定している。

すなわち、カラーフィルタの電圧保持率の低下は、カラーフィルタに電場がかかった際に、カラーフィルタから液晶中に溶出した金属錯体化合物に起因すると考えられる。そのため、金属錯体化合物をカラーフィルタの膜中に固定化することができれば、電圧保持率の低下抑制が可能であると推測される。

一般式(1)で表される化合物及びその互変異性体は、一般式(11)で表される重合性置換基を特定位置に有しており、カラーフィルタ作製時の露光工程や熱処理工程において、カラーフィルタ中に存在する他の重合性成分(例えば、モノマー、バインダーポリマーなど)と共有結合を形成することにより、該ジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体が膜中に固定化され、液晶中への溶出が抑制されたと考えられる。

[0023] 《着色組成物》

本発明の着色組成物は、以下に示す一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体の少なくとも１種を含有するものであり、好ましくは、更に重合性化合物、光重合開始剤を用いて感光性を有する組成物として構成される。

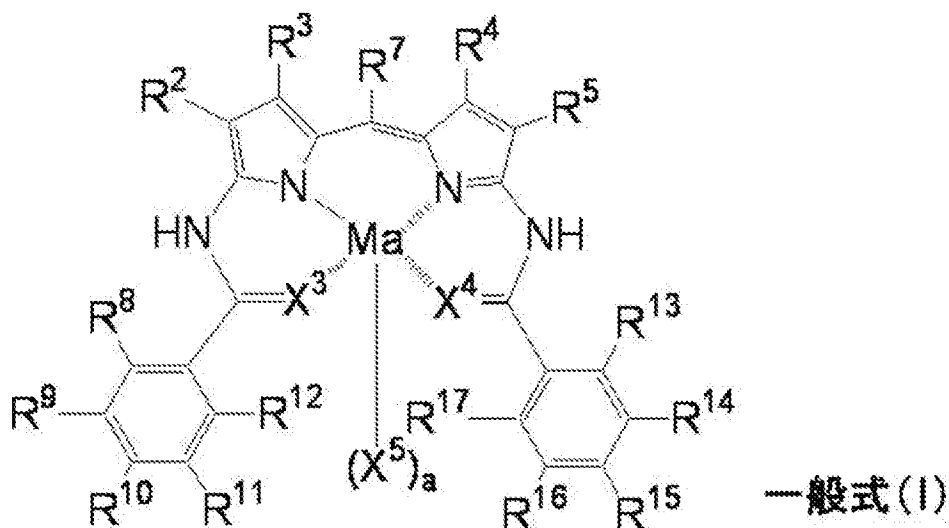
また、本発明の着色組成物は、必要に応じて、更に、アルカリ可溶性バインダー及び有機溶剤を含有して構成することが好ましく、必要に応じて、更に、各種添加剤を用いて構成することができる。

さらに、本発明の着色組成物には、本発明のジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体の構造とは異なる他の構造の染料や顔料及びその分散物を含んでもよい。

[0024] 《一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体化合物》

本発明の着色組成物は、以下に示す一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体（以下、適宜「ジピロメテン系金属錯体化合物」と称する場合がある。）の少なくとも１種を含有し、２種以上を併用してもよい。

[0025] [化6]

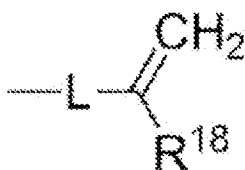


[0026] 一般式（I）中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は、各々独立に、水素原子又は１価の置換基を表す。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 Ma は、金属又は金属化合物を表し、 X^3 及び X

⁴は、各々独立に、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、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表す。

X⁵はMa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、X⁵は同じであっても異なってもよい。R⁸～R¹⁷は各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但しR⁸～R¹⁷のうち少なくとも1つは下記一般式（I I）で示される置換基を表す。

[0027] [化7]



一般式（I I）

[0028] 一般式（I I）中、R¹⁸は水素原子又はメチル基を表す。Lは単結合又は2価の連結基を表す。前記一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体が一般式（I I）で表される置換基を複数有している場合には、それらの置換基は同一でも異なってもよい。

[0029] 一般式（I）におけるR²～R⁵で表される1価の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。）、アルキル基（好ましくは、炭素数1～48、より好ましくは、炭素数1～24の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基で、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、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-ノルボルニル基、1-アダマンチル基等が挙げられる。）、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-イル基等が挙げられる。）、アリール基（好ましくは、炭素数6～48、より好ましくは、炭素数6～24のアリール基で、例えば、フェニル基

、ナフチル基等が挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは、炭素数1～32、より好ましくは、炭素数1～18のヘテロ環基で、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。）、

[0030] 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、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ヘキシルジメチルシリル基等が挙げられる。）、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基（好ましくは、炭素数1～48、より好ましくは、炭素数1～24のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、ドデシルオキシ基等が挙げられる。）又はシクロアルキルオキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等が挙げられる。））、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6～48、より好ましくは、炭素数6～24のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基等が挙げられる。）、

[0031] 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等が挙げられる。）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数1～32、より好ましくは、炭素数1～18のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基等が挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは、炭素数2～48、より好ましくは、炭素数2～24のアシルオキシ基で、例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基等が挙げられる。）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2～48、より好ましくは、炭素数2～24のアルコキシカルボニルオキシ基（例えば、エトキシカルボニルオキシ基、*t*-ブトキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。）、シク

ロアルキルオキシカルボニルオキシ基（例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。））、

- [0032] アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数 7～32、より好ましくは、炭素数 7～24 のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基等が挙げられる。）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数 1～48、より好ましくは、炭素数 1～24 のカルバモイルオキシ基で、例えば、N，N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N-ブチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ基等が挙げられる。）、スルファモイルオキシ基（好ましくは、炭素数 1～32、より好ましくは、炭素数 1～24 のスルファモイルオキシ基で、例えば、N，N-ジエチルスルファモイルオキシ基、N-プロピルスルファモイルオキシ基等が挙げられる。）、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等が挙げられる。）、アリールスルホニルオキシ基（好ましくは、炭素数 6～32、より好ましくは、炭素数 6～24 のアリールスルホニルオキシ基で、例えば、フェニルスルホニルオキシ基等が挙げられる。）、
- [0033] アシル基（好ましくは、炭素数 1～48、より好ましくは、炭素数 1～24 のアシル基で、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、テトラデカノイル基、シクロヘキサノイル基等が挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数 2～48、より好ましくは、炭素数 2～24 のアルコキシカルボニル基で、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等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数 7～32、より好ましくは、炭素数 7～24 のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル基等が挙げら

れる。）、

- [0034] 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等が挙げられる。）、アミノ基（好ましくは、炭素数 32 以下、より好ましくは、炭素数 24 以下のアミノ基で、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、N，N－ジエチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、2－エチルヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等が挙げられる。）、アニリノ基（好ましくは、炭素数 6～32、より好ましくは 6～24 のアニリノ基で、例えば、アニリノ基、N－メチルアニリノ基等が挙げられる。）、
- [0035] 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－ピリジルアミノ基等が挙げられる。）、カルボンアミド基（好ましくは、炭素数 2～48、より好ましくは 2～24 のカルボンアミド基で、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、ピバロイルアミド基、シクロヘキサナアミド基等が挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは、炭素数 1～32、より好ましくは、炭素数 1～24 のウレイド基で、例えば、ウレイド基、N，N－ジメチルウレイド基、N－フェニルウレイド基等が挙げられる。）、イミド基（好ましくは、炭素数 36 以下、より好ましくは、炭素数 24 以下のイミド基で、例えば、N－スクシンイミド基、N－フタルイミド基等が挙げられる。）、
- [0036] 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、t－ブトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数 7～32、より好ましくは、炭素数 7～24 の

アリーールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基等が挙げられる。）、スルホンアミド基（好ましくは、炭素数 1～48、より好ましくは、炭素数 1～24 のスルホンアミド基で、例えば、メタン
スルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基等が挙げられる。）、

[0037] 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等が挙げられる。）、アゾ基（好ましくは、炭素数 1～32、より好ましくは、炭素数 1～24 のアゾ基で、例えば、フェニルアゾ基、3-ピラゾリルアゾ基等が挙げられる。）、

[0038] 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等が挙げられる。）、アリーールチオ基（好ましくは、炭素数 6～48、より好ましくは、炭素数 6～24 のアリーールチオ基で、例えば、フェニルチオ基等が挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは、炭素数 1～32、より好ましくは、炭素数 1～18 のヘテロ環チオ基で、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ピリジルチオ基、1-フェニルテトラゾリルチオ基等が挙げられる。）、アルキルスルフィニル基（好ましくは、炭素数 1～32、より好ましくは、炭素数 1～24 のアルキルスルフィニル基で、例えば、ドデカンスルフィニル基等が挙げられる。）、

[0039] アリー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 のアリーールスルフィニル基で、例えば、フェニルスルフィニル基等が挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは、炭素数 1～48、より好ましくは、炭素数 1～24 のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチ

ルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基等が挙げられる。）、アリールスルホニル基（好ましくは、炭素数6～48、より好ましくは、炭素数6～24のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基等が挙げられる。）、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等が挙げられる。）、

[0040] 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等が挙げられる。）又は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等が挙げられる。）、等が挙げられる。

[0041] 一般式(1)中の $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基が、更に置換可能な基である場合には、 $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基は、 $R^2 \sim R^5$ で説明した1価の置換基を更に有していてもよい。 $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基が、2個以上の1価の置換基を有している場合には、それらの1価の置換基は同一であっても異なってもよい。

[0042] 一般式(1)において、 R^2 と R^3 又は／及び R^4 と R^5 は、各々独立に、互いに結合して5員、6員又は7員の環を形成していてもよい。

なお、形成される環としては、飽和環又は不飽和環がある。この5員、6員又は7員の飽和環又は5員、6員又は7員の不飽和環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン

環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環又はピリダジン環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環又はピリジン環が挙げられる。

[0043] 一般式(1)における R^2 と R^3 又は／及び R^4 と R^5 によって形成される5員、6員及び7員の環が、更に置換可能な基である場合には、 $R^2 \sim R^5$ で説明した1価の置換基を更に有していてもよく、5員、6員及び7員の環が2個以上の1価の置換基を有している場合には、それらの1価の置換基は同一であっても異なってもよい。

[0044] 一般式(1)において、前記 R^2 及び R^5 としては、上記の中でも、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトリル基、イミド基又はカルバモイルスルホニル基が好ましく、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、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。

[0045] 一般式(1)において、前記 R^3 及び R^4 としては、上記の中でも、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましい。

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

[0046] 一般式(1)において、 R^3 及び R^4 がアルキル基を表す場合、該アルキル基としては、好ましくは、炭素数1～12の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基であり、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基又はベンジル基が挙げられ、より好ましくは、炭素数1～12の分岐鎖、又は環状

のアルキル基であり、より具体的には、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基が挙げられ、更に好ましくは、炭素数1～12の2級のアシル基又は3級のアシル基であり、より具体的には、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基又はシクロヘキシル基が挙げられる。

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

[0047] 一般式(1)において、 R^3 及び R^4 がアリール基を表す場合、該アリール基としては、好ましくは、フェニル基又はナフチル基が挙げられ、より好ましくはフェニル基が挙げられる。

[0048] R^3 及び R^4 がヘテロ環基を表す場合、該ヘテロ環基としては、好ましくは、2-チエニル基、4-ピリジル基、3-ピリジル基、2-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基又はベンゾトリアゾール-1-イル基が挙げられ、より好ましくは2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基又は1-ピリジル基が挙げられる。

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

[0049] 一般式(1)中、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

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

[0050] 一般式(1)中の R^7 で表されるアルキル基、アリール基又はヘテロ環基が更に置換可能な基である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基として説明した置換基で置換されていてもよい。 R^7 で表されるアルキル基、ア

リール基又はヘテロ環基が2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0051] 一般式(1)中のMaは、金属又は金属化合物を表す。Maは、金属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。

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

金属化合物としては、例えば、AlCl、InCl、FeCl、TiCl₂、SnCl₂、SiCl₂、GeCl₂等の金属塩化物、TiO、VO等の金属酸化物、Si(OH)₂等の金属水酸化物が挙げられる。

[0052] 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、一般式(1)中のMaは、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)が最も好ましい。これらの中でも、特にZnが好ましい。

[0053] 一般式(1)中、X³及びX⁴は、各々独立に、NR、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表す。

Rは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1～36、より好ましくは1～12の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基で、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。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～24、より好ましくは2～12のアルケニル基で、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。）、アリール基（好ましくは炭素数6～36、より好ましくは6～18のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げら

れる。）、

[0054] ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは1～12のヘテロ環基で、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。）、アシル基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは2～18のアシル基で、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-エチルヘキシル基、ベンゾイル基、シクロヘキサノイル基等が挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは1～18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、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。）又はアリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～24、より好ましくは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。）を表す。

また、Rが置換可能な場合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。

[0055] X^3 及び X^4 として好ましくは、各々独立に、酸素原子又は硫黄原子であり、 X^3 及び X^4 として特に好ましくは、ともに酸素原子である。

[0056] 一般式(1)中、 X^5 は、Maの電荷を中和するために必要な基を表し、例えば、ハロゲン原子、水酸基、カルボン酸基、燐酸基、スルホン酸基、 $R-C(=O)NHCO-R$ （Rは、各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基）又は $R-C(=O)NHOSO_2-R$ （Rは、各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基）等が挙げられ、中でも、製造の点で、ハロゲン原子、水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基、 $R-C(=O)NHCO-R$ 又は $R-C(=O)NHOSO_2-R$ が好ましく、水酸基、カルボン酸基又は $R-C(=O)NHCO-R$ がより好ましい。

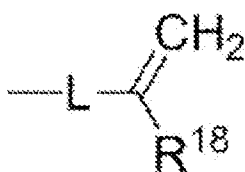
[0057] aは1又は2を表す。

[0058] 一般式(1)中、 $R^8 \sim R^{17}$ は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を

表す。R⁸～R¹⁷のうち2つ以上が1価の置換基を表す場合、それらは同一であっても異なっても良い。R⁸～R¹⁷で表される1価の置換基の例としては、R²～R⁵で表される1価の置換基として例示したものが挙げられる。R⁸～R¹⁷で表される1価の置換基は、前記R²～R⁵の置換基で説明した基で更に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は、それらの置換基は同一であっても異なっても良い。

[0059] 一般式(Ⅰ)中、R⁸～R¹⁷のうち少なくとも1つは一般式(ⅠⅠ)で示される置換基を表す。

[化8]



一般式(ⅠⅠ)

[0060] 一般式(ⅠⅠ)中、R¹⁸は水素原子又はメチル基を表す。

一般式(ⅠⅠ)中、Lは単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基又は2価のヘテロ環基であるか、あるいは、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び2価のヘテロ環基からなる群より選ばれる基と、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---CO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---N(R}^b\text{)---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 $\text{---CON(R}^c\text{)---}$ 、 $\text{---N(R}^c\text{)CO---}$ 、 $\text{---N(R}^c\text{)COO---}$ 、 $\text{---OOCN(R}^c\text{)---}$ 、 $\text{---N(R}^c\text{)CON(R}^d\text{)---}$ 、 $\text{---SO}_2\text{N(R}^c\text{)---}$ 及び $\text{---N(R}^c\text{)SO}_2\text{---}$ からなる群より選ばれる基とを含んで形成される2価の連結基が好ましい。

更に好ましくは、アルキレン基、アラルキレン基又はアリーレン基であるか、あるいは、アルキレン基、アラルキレン基及びアリーレン基からなる群より選ばれる基と、 ---O--- 、 ---S--- 、 ---CO--- 、 $\text{---SO}_2\text{---}$ 、 $\text{---N(R}^b\text{)---}$ 、 ---COO--- 、 ---OCO--- 、 $\text{---CON(R}^c\text{)---}$ 及び $\text{---N(R}^c\text{)CO---}$ からなる群より選ばれる基とを含んで形成される2価の連結基である。

[0061] Lがアルキレン基を表す場合のアルキレン基としては、好ましくは炭素数1～18、より好ましくは炭素数1～12の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキレン基であって、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、シクロプロピレン、シクロブチレン又はシクロヘキシレン等が挙げられる。

Lがアラルキレン基を表す場合のアラルキレン基としては、好ましくは炭素数7～18、より好ましくは炭素数7～16のアラルキレン基であって、例えば、ベンジレン又はフェネチレン等が挙げられる。

Lがアリーレン基を表す場合のアリーレン基としては、好ましくは炭素数6～18、より好ましくは6～12のアリーレン基であって、例えば、*o*-フェニレン、*m*-フェニレン、*p*-フェニレン又は1,4-ナフチレン等が挙げられる。

Lが2価のヘテロ環基を表す場合の2価のヘテロ環基に含まれるヘテロ環としては、例えばピリジン環、ピロール環、チオフェン環、フラン環等が挙げられる。

[0062] Lがアルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基又は2価のヘテロ環基を表す場合、それらが、更に置換可能であれば、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0063] Lは、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基、2価のヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^b)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(R^c)-$ 、 $-N(R^c)CO-$ 、 $-N(R^c)COO-$ 、 $-OOCN(R^c)-$ 、 $-N(R^c)CON(R^d)-$ 、 $-SO_2N(R^c)-$ 及び $-N(R^c)SO_2-$ からなる群から選ばれる2価の基が2以上組み合わせられて形成される2価の基であってもよい。

[0064] R^b 、 R^c 及び R^d は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。

[0065] R^b で表される1価の置換基としては、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が挙げられ、それらは、前記 $R_2 \sim R_5$ の置換基で説明したアルキル基、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と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R_b で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基が置換可能な基である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は、同一であっても異なってもよい。

[0066] R_c で表される1価の置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基が挙げられ、それらは、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明したアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R_c で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基が置換可能な基である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は、同一であっても異なってもよい。

R_d で表される1価の置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基が挙げられ、それらは、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明したアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

R_d で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基又はヘテロ環基が置換可能な基である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は、同一であっても異なってもよい。

[0067] また、一般式 (11) で表される置換基の置換数としては、一般式 (1) で表される化合物はモノマー及び他の重合性化合物とより多くの共有結合によって固定化されるという観点で、一般式 (1) で表される該化合物が、一

一般式 (I) で表される置換基を 2 以上有することが好ましい。

また、一般式 (I) で表される置換基の置換位置としては、合成の容易さ等から、一般式 (I) 中、 $R^8 \sim R^{12}$ のうち少なくともいずれか 1 つが一般式 (I) で表される置換基であり、さらに $R^{13} \sim R^{17}$ のうち少なくともいずれか 1 つが一般式 (I) で表される置換基であることが好ましく、更に好ましくは、 $R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{17}$ の置換様式が対称であることである。

本明細書において対称であるとは、一般式 (I) 中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} で表される置換基が、それぞれ R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} (又は R^{17} 、 R^{16} 、 R^{15} 、 R^{14} 及び R^{13}) で表される置換基と同一であることを意味する。

[0068] 一般式 (I) で表される化合物の好ましい態様を以下に示す。

即ち、 R^2 及び R^5 が、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、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を表し、

[0069] R^3 及び R^4 が、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、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、アシル基、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を表し、

[0070] R^7 が、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

表し、M aが、Z n、M g、S i、P t、P d、M o、M n、C u、N i、C o、T i O、B又はV Oを表し、

[0071] X^3 及び X^4 は、各々独立にNR（Rは水素原子、アルキル基、ヘテロ環基）又は酸素原子であり、 X^5 は酸素原子又は窒素原子を介して結合する基であり、aは0又は1を表し、

[0072] $R^8 \sim R^{17}$ が各々独立に、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、ヒドロキシル基、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を表す。

[0073] 該一般式（I）に含まれる一般式（II）で表される置換基の好ましい態様を以下に示す。

Lは単結合又は2価の連結基を表し、該2価の連結基が、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基又は2価のヘテロ環基であるか、あるいは、アルキレン基、アラルキレン基、アリーレン基及び2価のヘテロ環基からなる群より選ばれる基と、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^b)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(R^c)-$ 、 $-N(R^c)CO-$ 、 $-N(R^c)COO-$ 、 $-OOCN(R^c)-$ 、 $-N(R^c)CON(R^d)-$ 、 $-SO_2N(R^c)-$ 及び $-N(R^c)SO_2-$ からなる群より選ばれる基を含んで形成される2価の連結基である態様が挙げられる。

また、該一般式（I）に含まれる一般式（II）で表される置換基の好ましい置換位置としては、一般式（I）中、 $R^8 \sim R^{12}$ のうち少なくともいずれか1つが一般式（II）で表される置換基であり、さらに $R^{13} \sim R^{17}$ のうち少なくともいずれか1つが一般式（II）で表される置換基であり、更に $R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{17}$ の置換様式が対称である態様が挙げられる。

[0074] 一般式（I）で表される化合物のより好ましい態様を以下に示す。

即ち、 R^2 及び R^5 が、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、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はスルファモイル基を表し、

[0075] R^3 及び R^4 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、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を表し、

[0076] R^7 が、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し、 Ma が、 Zn 、 Mg 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 B 又は VO を表し、 X^3 及び X^4 は、酸素原子であり、 X^5 は酸素原子又は窒素原子を介して結合する基であり、

[0077] a は0又は1を表し、 $R^8 \sim R^{17}$ は各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基又はスルファモイル基を表す。

[0078] 該一般式(1)に含まれる一般式(11)で表される置換基のより好ましい態様を以下に示す。

L は単結合又は2価の連結基であり、該2価の連結基が、アルキレン基、アラルキレン基又はアリーレン基であるか、あるいは、アルキレン基、アラルキレン基及びアリーレン基からなる群より選ばれる基と、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R^b)-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CON(R^c)-$ 及び $-N(R^c)CO-$ からなる群より選ばれる基とを含んで形成される2価の連結基である態様が挙げられる。

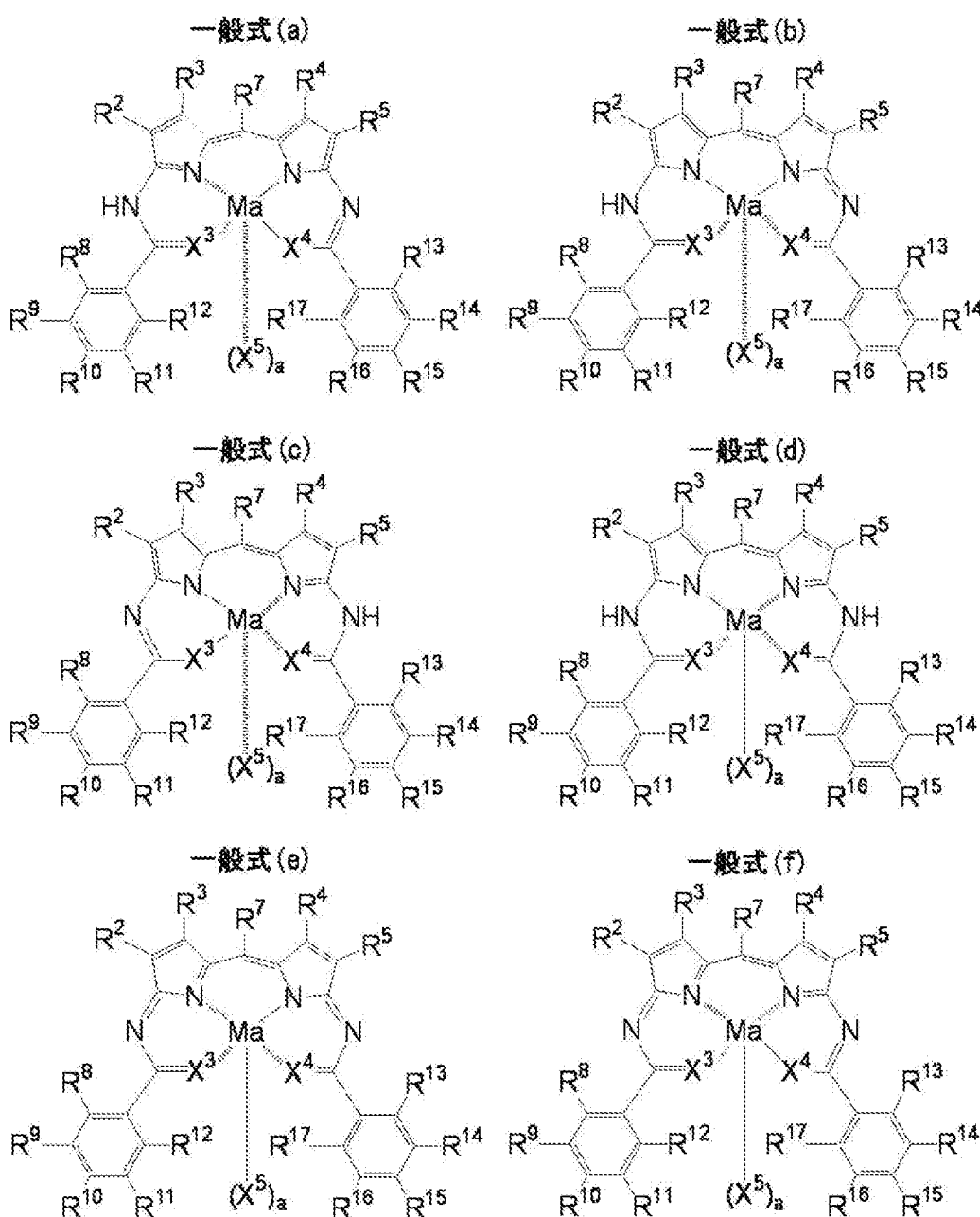
また、該一般式(1)に含まれる一般式(11)で表される置換基のより好ましい置換位置としては、一般式(1)中、 $R^8 \sim R^{12}$ のうち少なくともい

いずれか1つが一般式(Ⅰ)で表される置換基であり、さらに $R^{13} \sim R^{17}$ のうち少なくともいずれか1つが一般式(Ⅰ)で表される置換基であり、更に $R^8 \sim R^{12}$ 及び $R^{13} \sim R^{17}$ の置換様式が対称である態様が挙げられる。

[0079] なお、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、例えば下記の一般式(a)から一般式(f)の構造等であってもよい。

[0080] [化9]

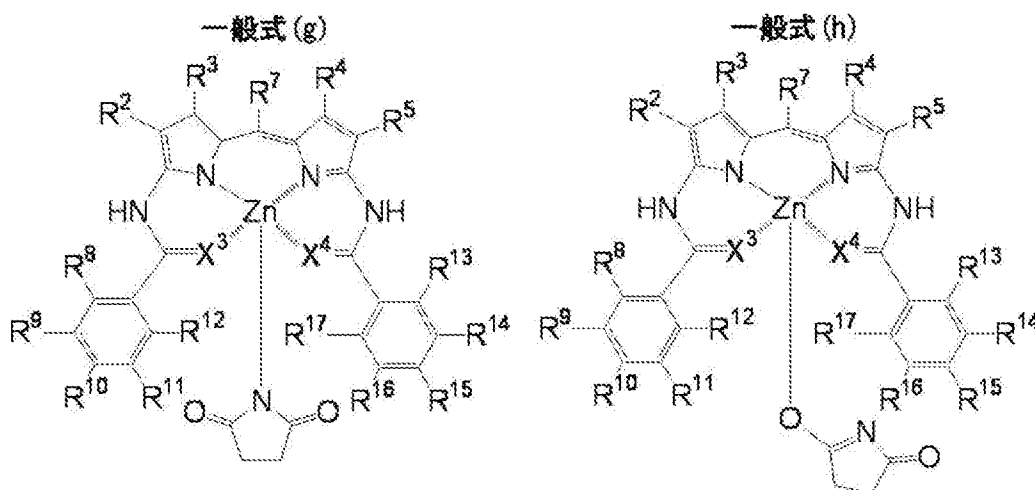


[0081] 上記の構造は、互変異性体構造の一例であって、 $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{17}$ 、 $X^3 \sim X^5$ の構造により様々な異性体構造を取り得る。

ここで、一般式(a)から一般式(f)における $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{17}$ 、 $X^3 \sim X^5$ 、Ma及びaは、上記一般式(1)で表される $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{17}$ 、 $X^3 \sim X^5$ 、Ma及びaと同義である。

例えば、 X^5 における「Maと結合可能な基」がコハク酸イミド由来の1価の基である場合、さらに2種類の異性体構造が考えられる。

[0082] [化10]



[0083] 一般式(g)及び一般式(h)における $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{17}$ 、 $X^3 \sim X^4$ は、上記一般式(1)における $R^2 \sim R^5$ 、 $R^7 \sim R^{17}$ 、 $X^3 \sim X^4$ と同義である。

[0084] 本発明における前記一般式(1)で表される化合物又はその互変異性体の着色組成物中における含有量としては、分子量及びその吸光係数によって異なるが、着色組成物の全固形分に対して、質量基準で0.1～30質量%が好ましく、0.5～20質量%がより好ましい。

前記一般式(1)で表される化合物又はその互変異性体の含有量を、上記範囲とすることによって、良好な色濃度（例えば、液晶表示するのに適した色濃度）が得られ、且つ、画素のパターニングが良好になる点で有利である。

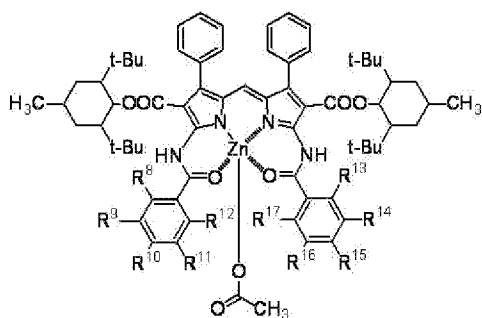
[0085] 本発明におけるジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体のモル吸光係数は、膜厚の観点から、できるだけ高い方が好ましい。また、最大吸収波長 λ_{max} は、色純度向上の観点から、520nm～580nmが好ましく、530nm～570nmが更に好ましい。なお、最大吸収波長及びモル吸光係数は、分光光度計UV-1800PC〔（株）島津製作所製〕により測定されるものである。

[0086] 次に、本発明におけるジピロメテン系金属錯体化合物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。

[0087] 下記具体例A-1～A-16は、置換様式が対称な化合物を表す。ここで、対称であるとは、下記化合物式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} で表される置換基が、それぞれ R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} （又は R^{17} 、 R^{16} 、 R^{15} 、 R^{14} 及び R^{13} ）で表される置換基と同一であることを意味し、下表中では、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} で表される置換基が、それぞれ R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 及び R^{17} で表される置換基と同一である場合を記している。

[0088]

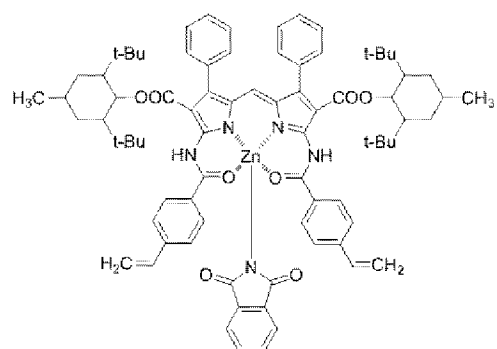
[化11]



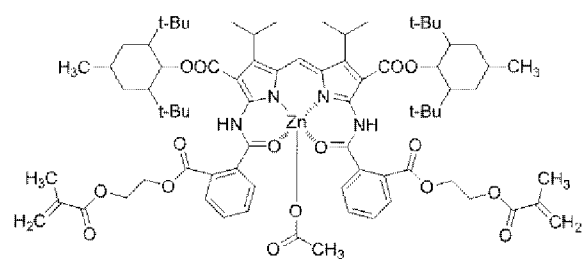
化合物番号	R ⁹ =R ¹³	R ⁹ =R ¹⁴	R ¹⁰ =R ¹⁵	R ¹¹ =R ¹⁶	R ¹² =R ¹⁷
A-1		—H	—H	—H	—H
A-2		—H	—H	—H	—H
A-3	—H		—H	—H	—H
A-4	—H	—H		—H	—H
A-5	—H	—H		—H	—H
A-6		—H	—OCH ₃	—H	—H
A-7	—H		—CH ₃	—H	—H
A-8		—H	—CH ₃	—H	—H
A-9		—H	—OCH ₃	—H	—H
A-10	—H		—H	—CH ₃	—H
A-11	—H		—Br	—H	—H
A-12		—H	—H	—H	—H
A-13		—H		—H	—H
A-14	—H			—H	—H
A-15	—C ₂ H ₅	—H		—H	—C ₂ H ₅
A-16		—H	—H		—H

[0089]

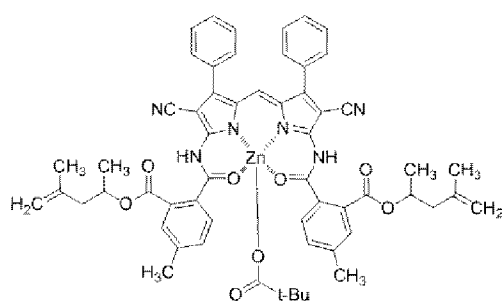
[化12]



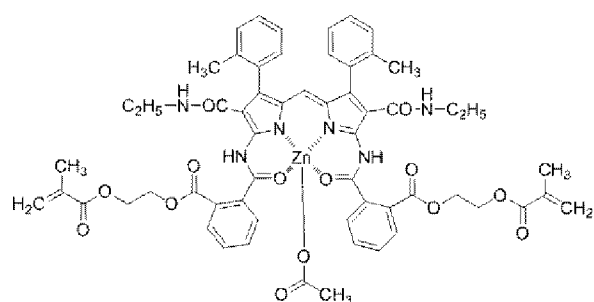
B-1



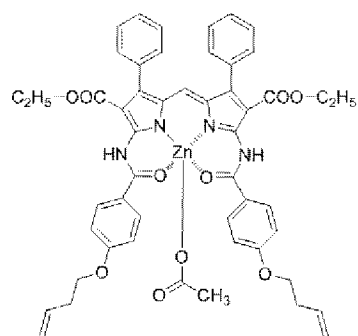
B-2



B-3



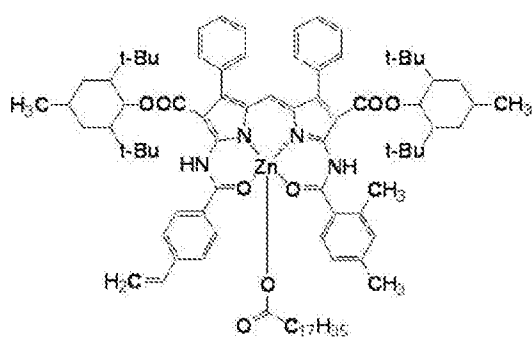
B-4



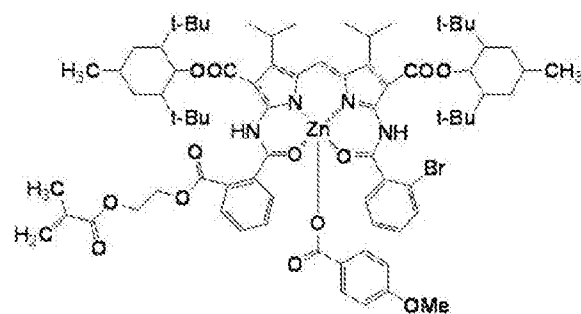
B-5

[0090]

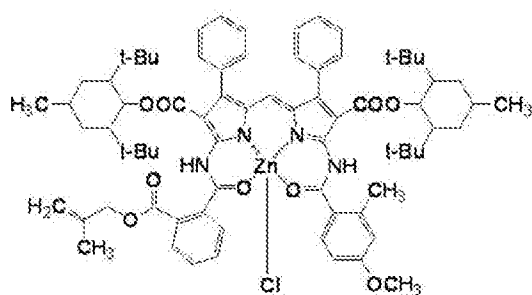
[化13]



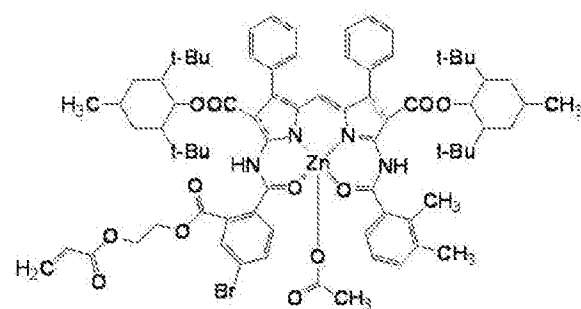
C-1



C-2

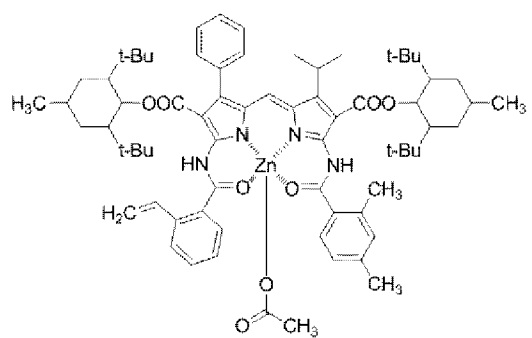


C-3

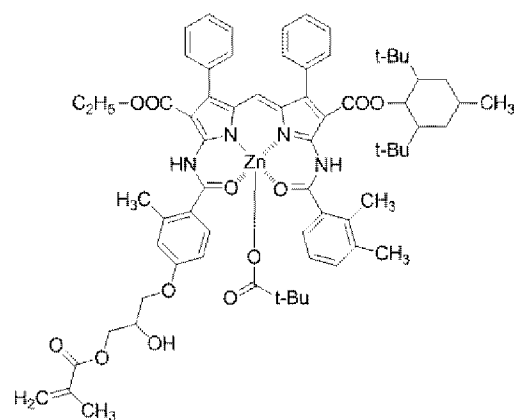


C-4

[0091] [化14]



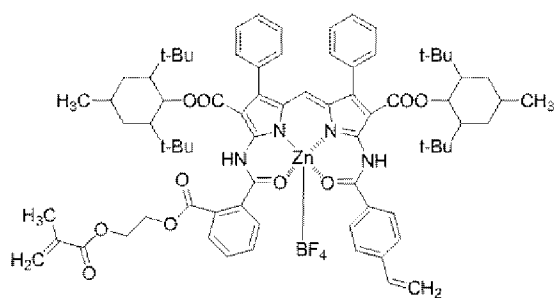
C-5



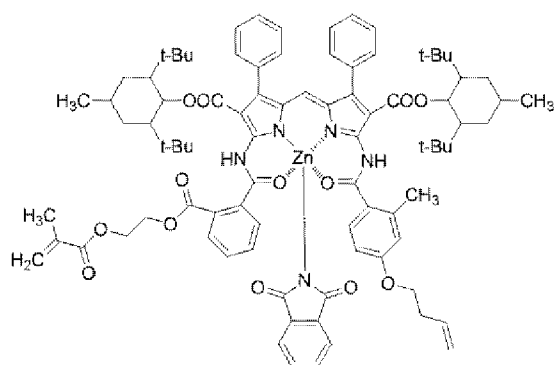
C-6

[0092]

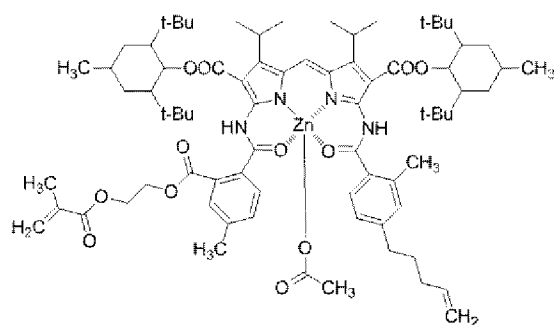
[化15]



D-1

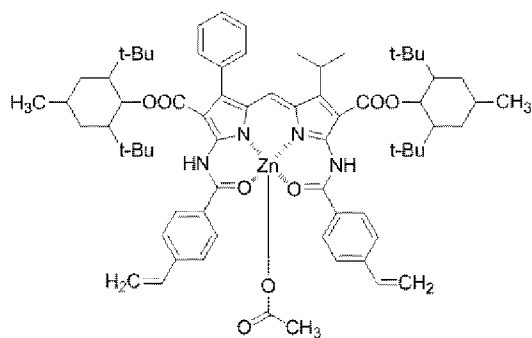


D-2

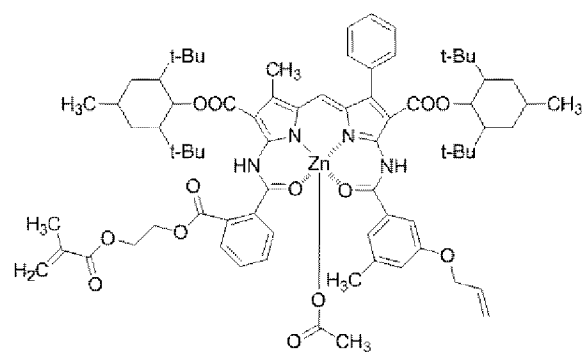


D-3

[0093] [化16]

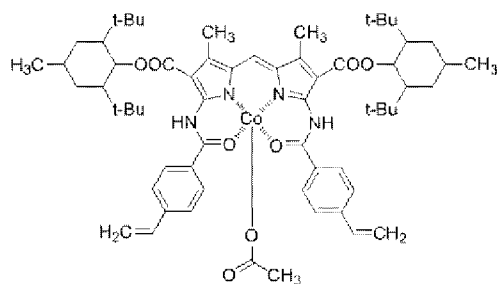


D-4

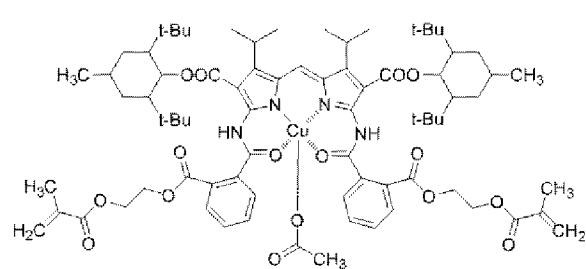


D-5

[0094] [化17]



D-6

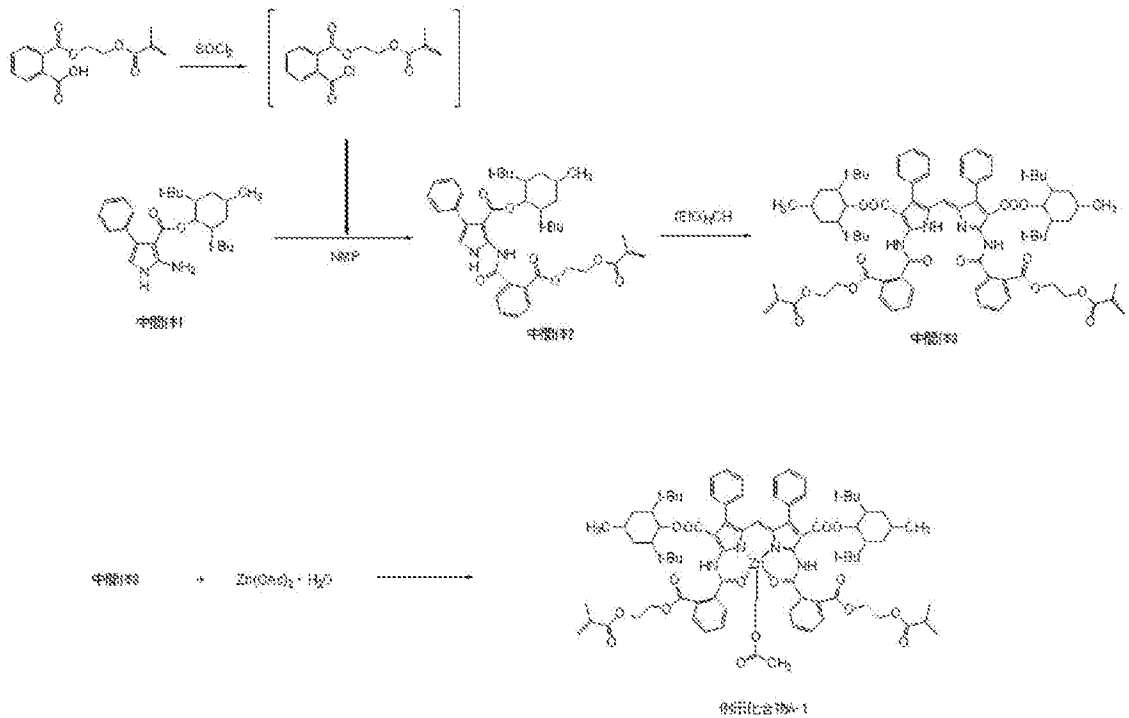


D-7

[0095] 以下に上記例示化合物A-1の反応スキームAを示す。

[0096] [化18]

反応スキームA



[0097] (中間体1の合成)

米国特許出願公開第2008/0076044号明細書に記載の方法により合成できる。

[0098] (中間体2の合成)

60 ml のN-メチルピロリドンに、2-メタクリロイロキシエチルフタル酸40.7 g (0.14 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17.3 g (0.14 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。

米国特許出願公開第2008/0076044号明細書に記載の方法で得た49.2 g (0.12 mol) の中間体1にN-メチルピロリドン100 ml 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、反応液を酢酸エチル500 ml に溶解させ、水500 ml で分液精製した。有機層を硫酸ナトリウムにて乾燥後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた固体をアセトニトリルで洗浄し、乾燥した。このようにし

て、中間体2を65g（収率：81％）得た。

[0099] 尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 11.04 (s, 1H)、10.86 (s, 1H)、7.92 (d, 1H)、7.72~7.35 (m, 9H)、6.35 (s, 1H)、6.11 (s, 1H)、5.82 (s, 1H)、5.56 (s, 1H)、4.58 (m, 2H)、4.42 (m, 2H)、1.95 (s, 3H)、1.27~1.12 (m, 4H)、1.06~0.92 (m, 2H)、0.84 (s, 18H)、0.70 (d, 3H)、0.63~0.47 (m, 2H) であった。

[0100] (中間体3の合成)

無水酢酸50ml中に、中間体2を33.5g(0.05mol)、オルトギ酸トリエチルを3.7g(0.025mol)加え、室温で攪拌した。この溶液に対して、トリフルオロ酢酸75mlを滴下しながら加え、室温で5時間攪拌した。反応終了後、反応液を酢酸エチル170mlと水750mlに炭酸水素ナトリウム112gを加えた溶液中に注ぎ、1時間攪拌した後、析出物をろ過した。得られた固体を、ヘキサン/酢酸エチル=5/1の溶液を用いたシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、中間体3を13.5g(40%)得た。

尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 11.08 (s, 2H)、7.92 (m, 4H)、7.39~7.13 (m, 14H)、6.15 (s, 1H)、6.02 (s, 2H)、5.98 (s, 2H)、5.44 (s, 2H)、4.56 (m, 4H)、4.40 (m, 4H)、1.95 (s, 6H)、1.30~1.08 (m, 8H)、0.98~0.92 (m, 4H)、0.84 (m, 36H)、0.65 (d, 6H)、0.50~0.35 (m, 4H) であった。

[0101] (例示化合物A-1の合成)

テトラヒドロフラン50mlに中間体3を6.8g(0.005mol)加え、室温下で攪拌し、その液中に、メタノール25mlに酢酸亜鉛2水和物1.3g(0.006mol)加えた液を添加し、3時間攪拌した。その後反

応液と析出した固体をろ過し、得られたろ物をメタノール150ml中に加え、1時間攪拌した。その後減圧濃縮し、得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。このようにして、例示化合物A-1を5.2g(70%)得た。

[0102] 尚、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 11.38 (s, 2H)、7.93 (t, 4H)、7.71~7.52 (m, 4H)、7.32~7.10 (m, 12H)、6.28 (s, 1H)、6.08 (s, 2H)、5.80 (s, 2H)、5.53 (s, 2H)、4.43 (m, 4H)、4.25 (m, 4H)、1.86 (s, 6H)、1.22 (m, 6H)、0.98 (d, 4H)、0.88 (s, 36H)、0.64 (d, 6H)、0.52 (m, 2H)、0.28 (m, 2H) であった。

[0103] 本発明におけるジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体は、いずれも上記反応スキームAに従い合成することができる。なお必要に応じて、本発明におけるジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体は、米国特許第4,774,339号明細書、米国特許第5,433,896号明細書、特開2001-240761号公報、特開2002-155052号公報、国際公開第2008/0076044号パンフレット、特許第3614586号明細書、Aust. J. Chem, 1965, 11, 1835-1845、J. H. Boger et al, Heteroatom Chemistry, Vol. 1, No. 5, 389 (1990) 等に記載の方法を参照し、合成することができる。

[0104] <アントラキノ化合物>

本発明の着色組成物は、一般式(1)で表される化合物及びその互変異性体から選択された少なくとも1種以上を用いて構成されたものであり、更に、アントラキノ化合物を含有してもよい。

アントラキノ化合物を含有することにより、本発明の着色組成物を用いて得られたカラーフィルタのコントラストを効果的に高めることができる。

[0105] 本発明におけるアントラキノ化合物は、400nm~700nmに吸収

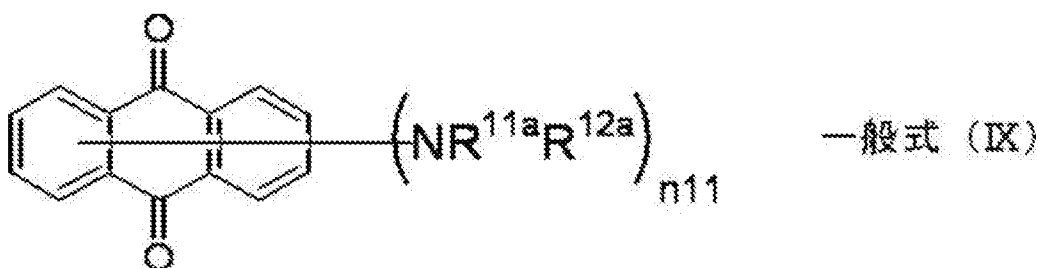
極大を有する化合物であり、本発明において好ましくは、500nm～700nmに吸収極大を有し、特に好ましくは550nm～700nmに吸収極大を有するアントラキノン化合物である。このような吸収極大を有するアントラキノン化合物であれば、特に構造上限定されるものではなく、コントラスト向上効果に優れる。

[0106] 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)で表されるアミノアントラキノン化合物である。

この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。

[0107] 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。

[0108] [化19]



[0109] 前記一般式(IX)において、R¹¹ᵃ及びR¹²ᵃ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、R¹¹ᵃとR¹²ᵃとが同時に水素原子を表すことはない。

[0110] R¹¹ᵃ、R¹²ᵃで表されるアルキル基として好ましくは、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。

[0111] R^{11a} 、 R^{12a} で表されるアリール基として好ましくは、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-ジブロモフェニル、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。

[0112] R^{11a} 、 R^{12a} で表されるヘテロ環基として好ましくは、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。

[0113] また、 R^{11a} 、 R^{12a} で表されるアルキル基、アリール基、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、*t*er-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。）、

- [0114] 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。）、
- [0115] 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。）、

[0116] 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。）、

[0117] 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。）、

[0118] 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。)、

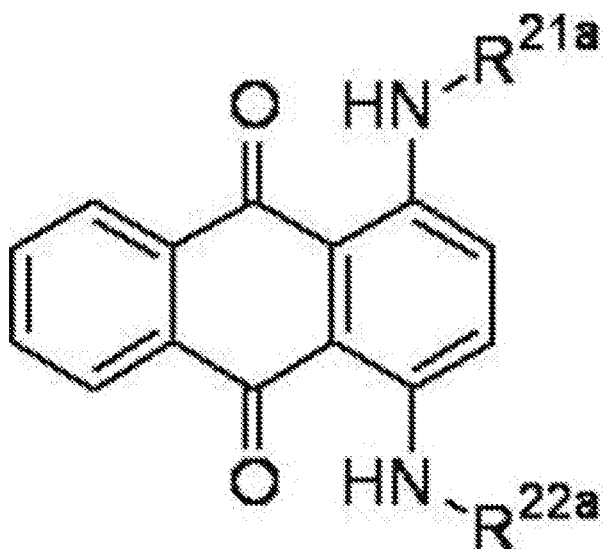
[0119] ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～12 のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子が含まれる。具体的な例としては、例えば、イミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、チエニル、ピペリジル、モルホリノ、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。)、シリル基（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、更に置換されてもよい。

[0120] 前記一般式 (I X) 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 $N^{R^{11a}}$ は同一でも異なってもよい。

[0121] 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。

[0122]

[化20]



一般式 (X)

[0123] 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。

[0124] R^{21a} 、 R^{22a} で表されるアルキル基として好ましくは、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、*t*ert-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。

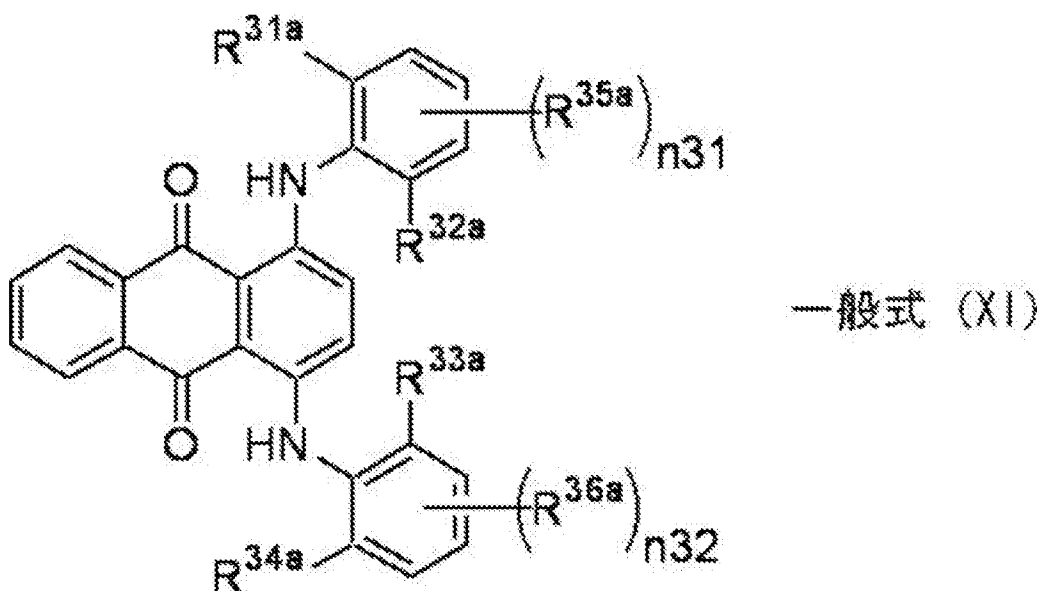
[0125] R^{21a} 、 R^{22a} で表されるアリール基として好ましくは、炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 のアリール基であり、例えば、フェニル、*o*-メチルフェニル、*p*-メチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,6-ジエチルフェニルビフェニル、2,6-ジブROMフェニル、ナフチル、アントラニル、フェナントリルなどが挙げられる。

[0126] また、前記 R^{21a} 、 R^{22a} で表されるアルキル基、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、アルコシカルボニル基、アリールオシカルボニル基、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、カルボキシル基などである。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。

[0127] 次に、一般式 (X I) 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。

[0128] [化21]



[0129] 前記一般式 (X I) において、 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。

[0130] R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} で表されるアルキル基として好ましくは、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。

[0131] R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} で表される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。

- [0132] 前記一般式 (X I) において、 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、又はアリールオキシスルホニル基を表す。
- [0133] R^{35a} 、 R^{36a} で表されるアルキル基は、前記 R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} で表されるアルキル基と同義であり、好ましい態様も同様である。
- [0134] R^{35a} 、 R^{36a} で表されるアルコキシ基は、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。
- [0135] R^{35a} 、 R^{36a} で表されるアリールオキシ基は、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。
- [0136] R^{35a} 、 R^{36a} で表されるスルホ基及びその塩は、スルホン酸基及びスルホン酸塩に由来の基が好ましい。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）のスルホン酸塩が特に好ましい。
- [0137] R^{35a} 、 R^{36a} で表され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、特に好ましくは炭素数 2～15 の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、sec-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sec-ブチルアミノスルホニル基、ジsec-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。

[0138] R^{35a} 、 R^{36a} で表され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、ブトキシスルホニル基、ヘキシルオキシスルホニル基、デシルオキシスルホニル基、ドデシルオキシスルホニル基などが挙げられる。

[0139] R^{35a} 、 R^{36a} で表されるアリールオ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のアリールオ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、トリルオキシスルホニル基などが挙げられる。

[0140] R^{35a} 、 R^{36a} 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(I X)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。

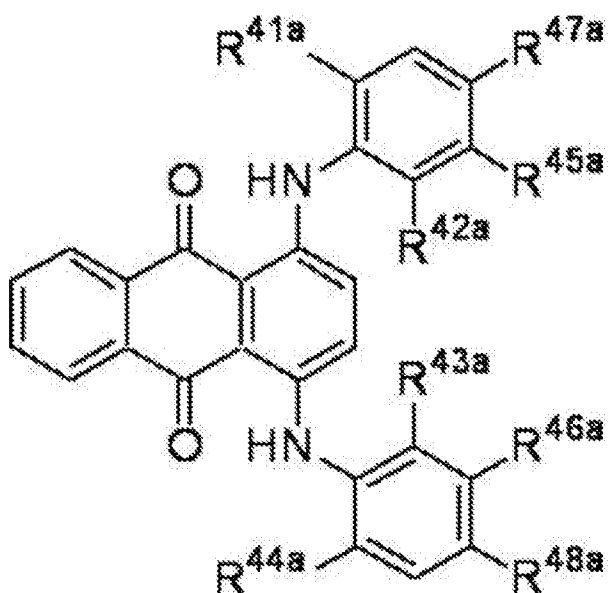
[0141] 前記一般式(X I)において、 n^{31} 、 n^{32} は、0～2の整数を表し、 n^{31} 、 n^{32} が2の場合、複数の R^{35a} 、 R^{36a} は同一でも異なってもよい。

[0142] 上記の中でも、下記一般式(X I I)又は下記一般式(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が好ましい。

[0143] (一般式(X I I)で表されるジアミノアントラキノン化合物)

[0144]

[化22]



一般式 (XII)

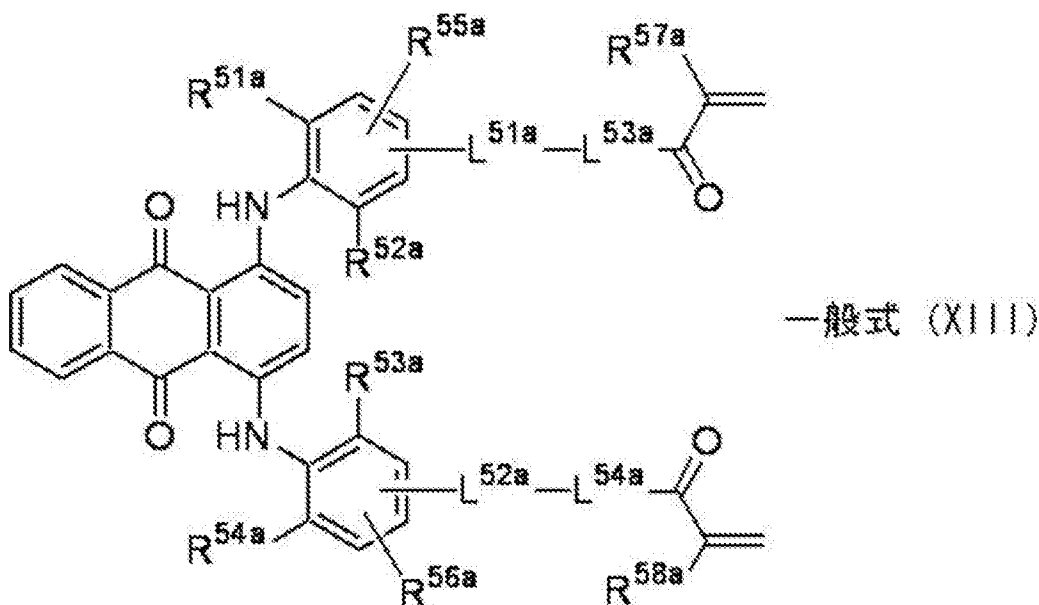
[0145] 前記一般式 (X I I) において、 R^{41a} 、 R^{42a} 、 R^{43a} 、及び R^{44a} は、各々独立に、アルキル基、又はハロゲン原子を表し、前記一般式 (X I) 中の R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} におけるアルキル基、ハロゲン原子と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0146] 前記一般式 (X I I) 中の 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} は、前記一般式 (X I) 中の R^{35a} 、 R^{36a} で表されるアルキル基、スルホ基もしくはその塩、アミノスルホニル基と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0147] (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)

[0148]

[化23]



[0149] 前記一般式 (XIII) において、 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、一般式 (XI) 中の R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} におけるアルキル基、ハロゲン原子と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0150] 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、該アルキル基は前記一般式 (XI) 中の R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} におけるアルキル基と同義であり、好ましい態様も同様である。

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。

[0151] 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のアリーレン基、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。

[0152] 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。

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。

[0153] 前記一般式(X I I I)中、L^{53a}及びL^{54a}は、各々独立に、酸素原子、又は－NH－基を表す。

[0154] 上記のうち、本発明において好ましいアントラキノ化合物は、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^{41a}、R^{42a}、R^{43a}、及びR^{44a}が

メチル基、エチル基、もしくは臭素原子であって、 R^{45a} 、 R^{46a} が炭素数2～15のアミノスルホニル基であり、 R^{47a} 、 R^{48a} がメチル基である場合が好ましく、

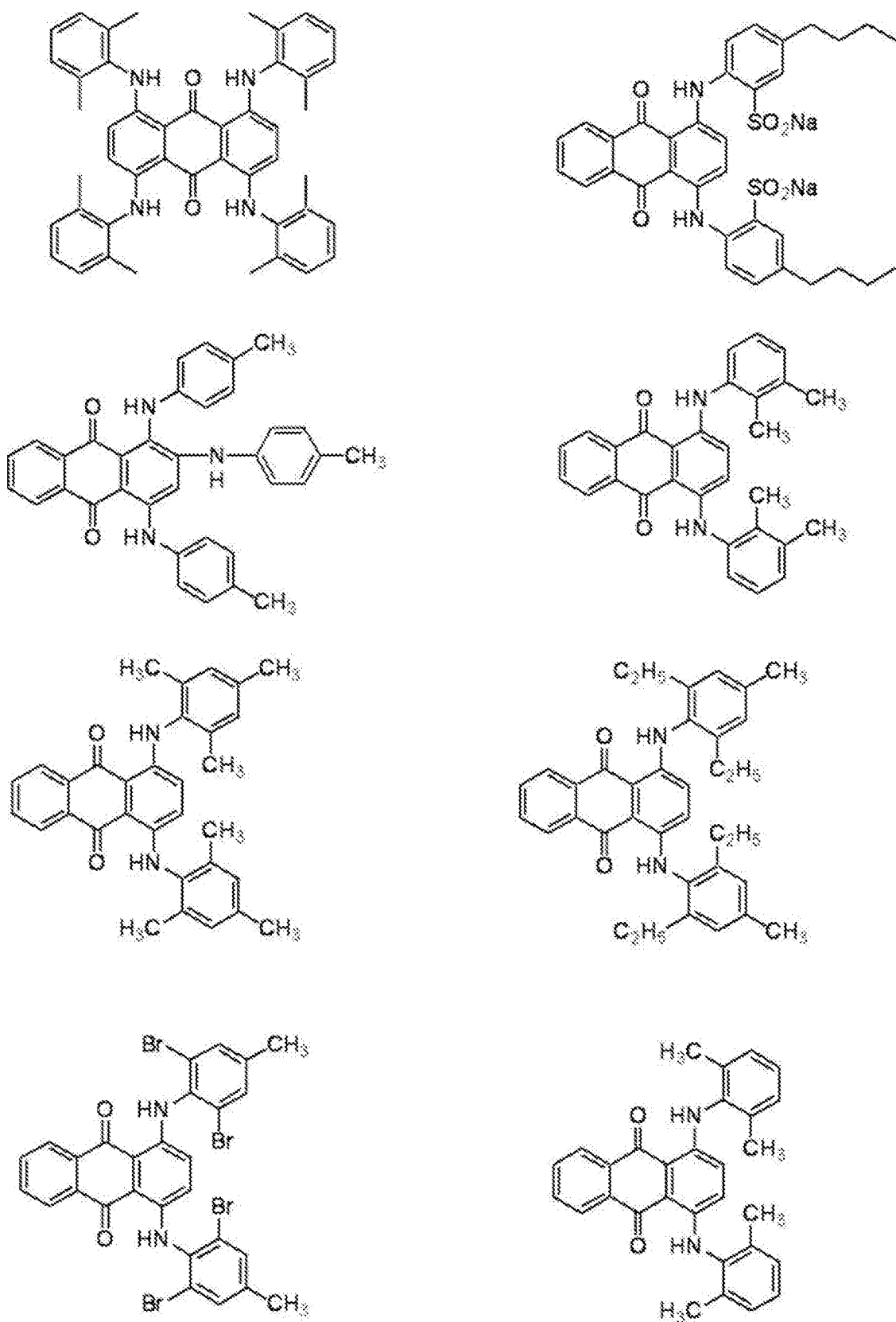
また、前記一般式(XIII)においては、 R^{51a} 、 R^{52a} 、 R^{53a} 、及び R^{54a} がメチル基、エチル基、もしくは臭素原子であって、 R^{55a} 及び R^{56a} が水素原子もしくはメチル基であり、 R^{57a} 及び R^{58a} が水素原子、メチル基であって、 L^{51a} 及び L^{52a} が炭素数1～10のアルキレンアミノスルホニル基、炭素数7～12のアラルキレンアミノスルホニル基、又は炭素数2～10のアルキレンオキシ基であり、 L^{53a} 及び L^{54a} が酸素原子である場合が好ましい。

この場合において、一般式(I)で表されるジピロメテン系金属錯体化合物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。

[0155] 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。

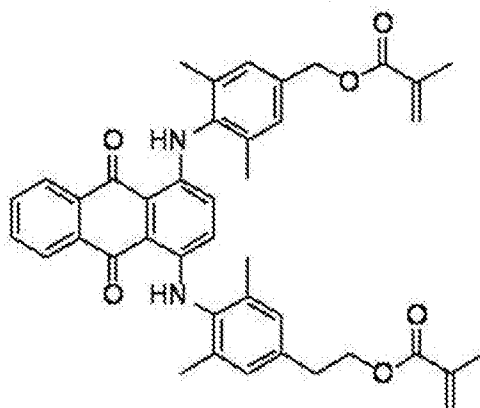
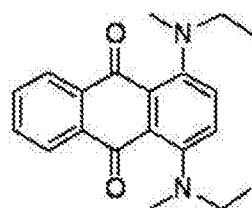
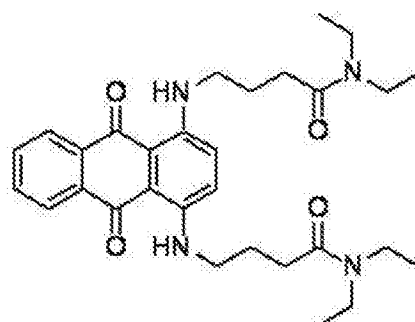
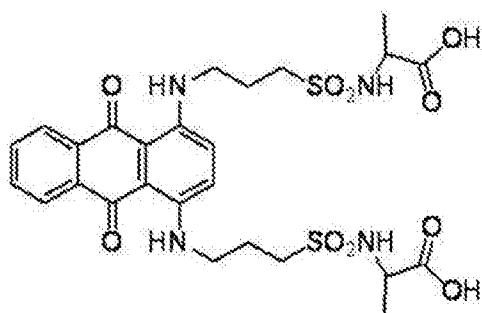
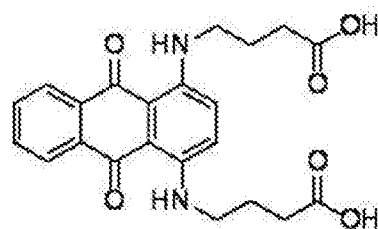
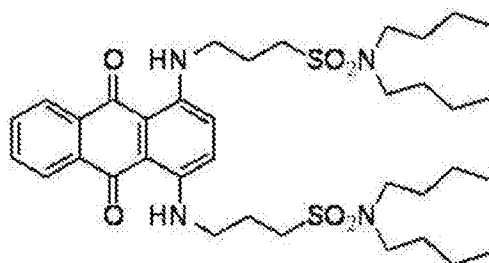
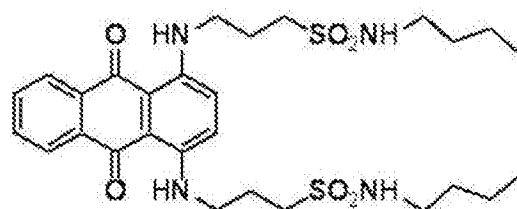
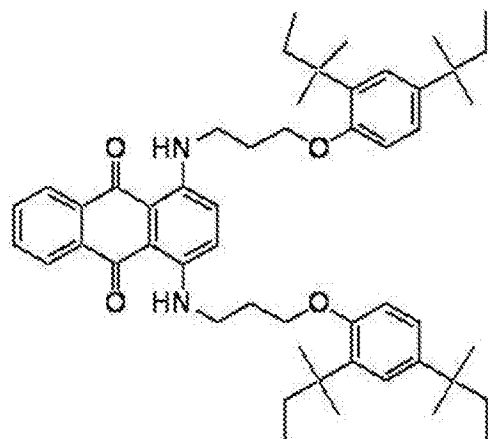
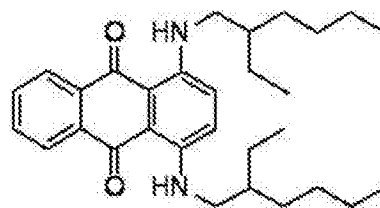
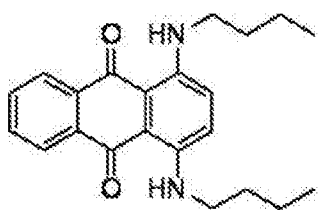
[0156]

[化24]



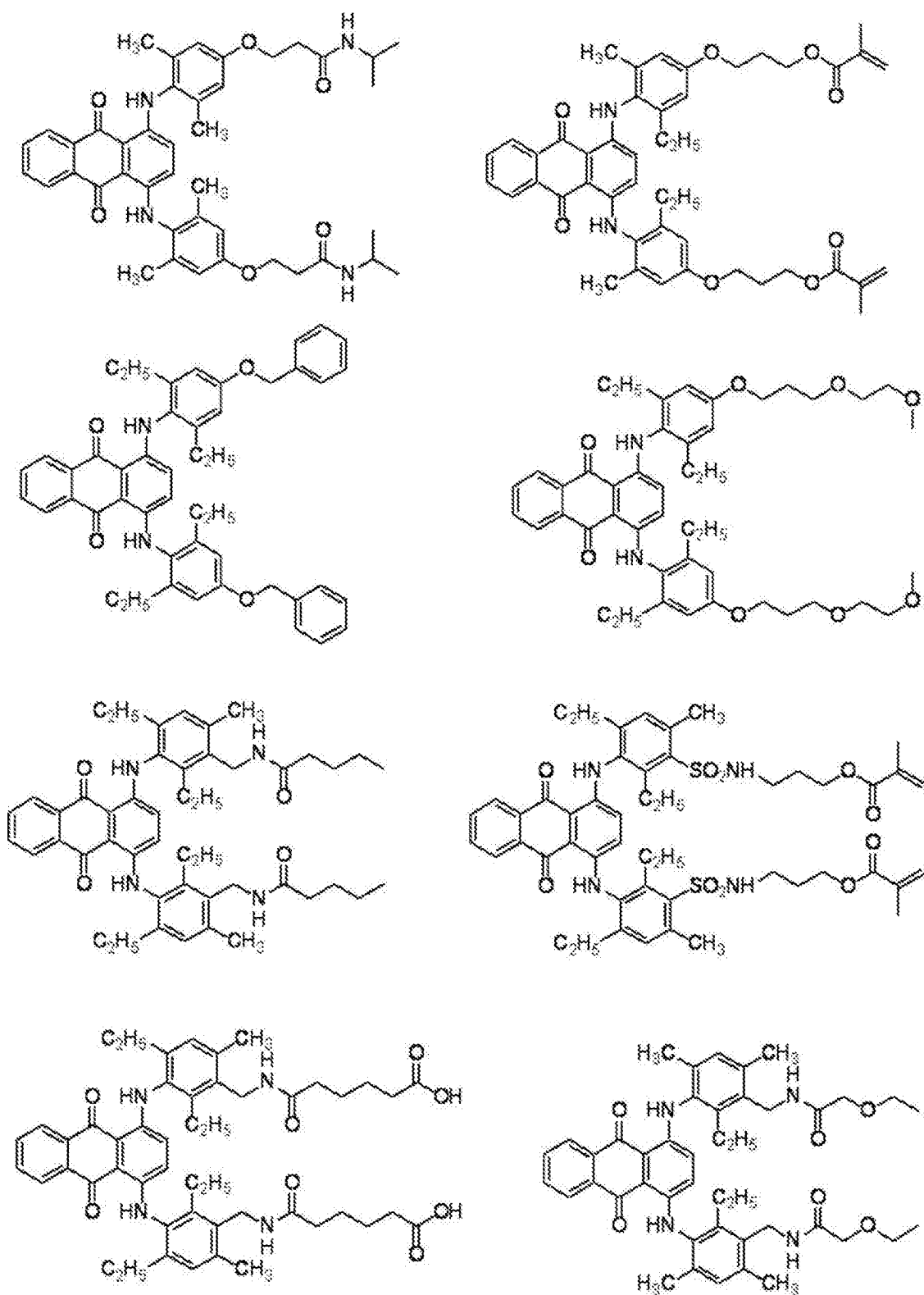
[0157]

[化25]



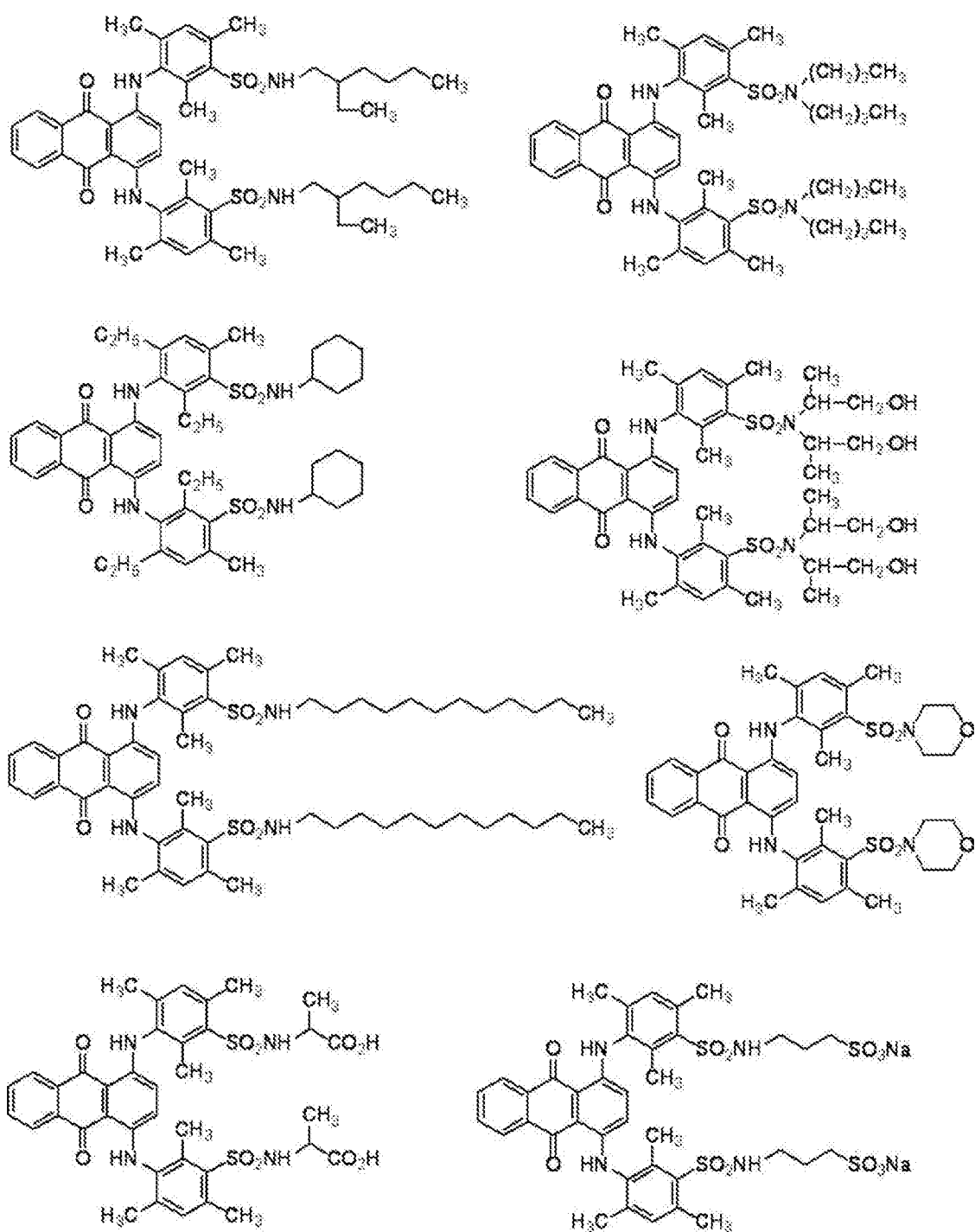
[0158]

[化26]



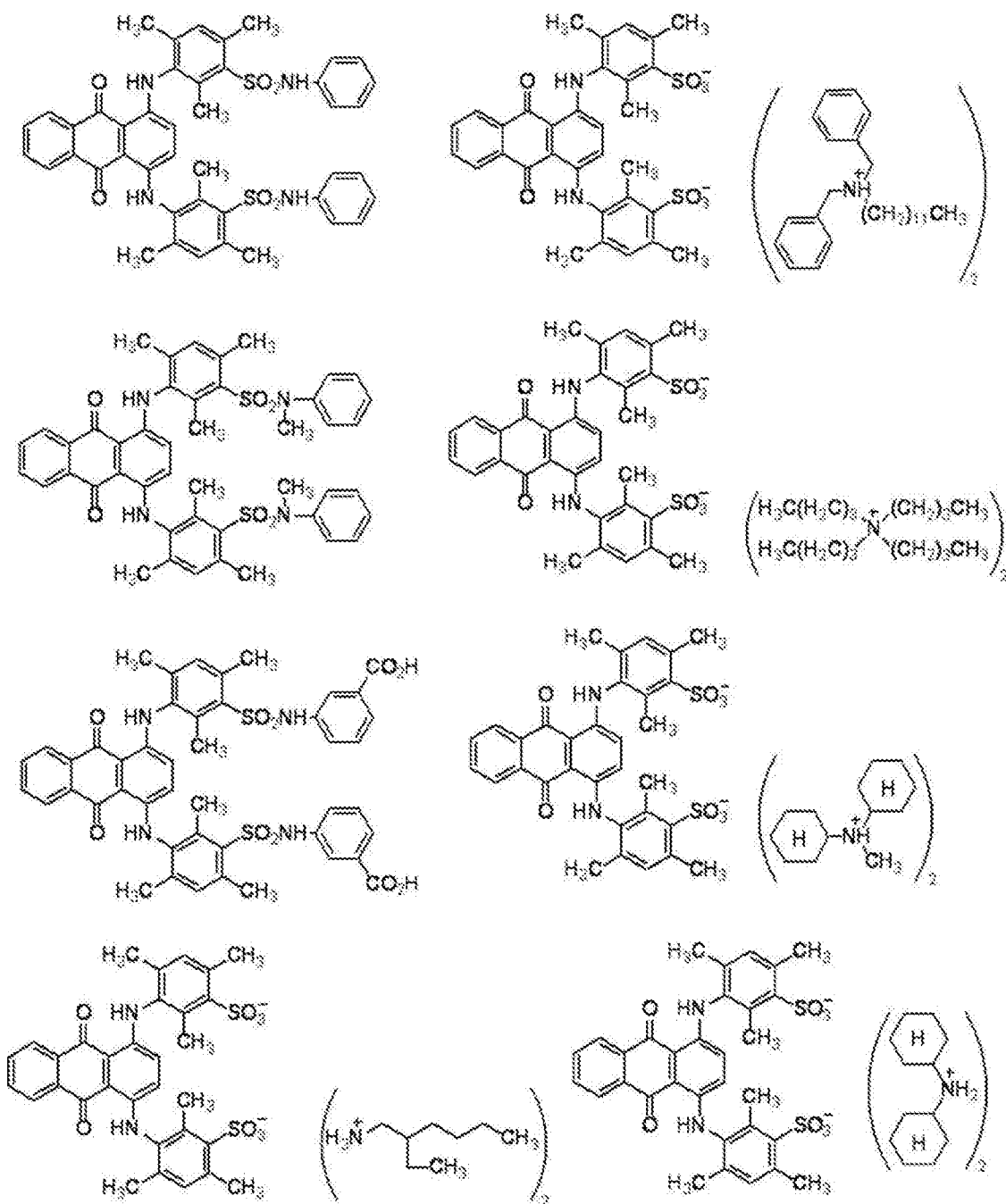
[0159]

[化27]



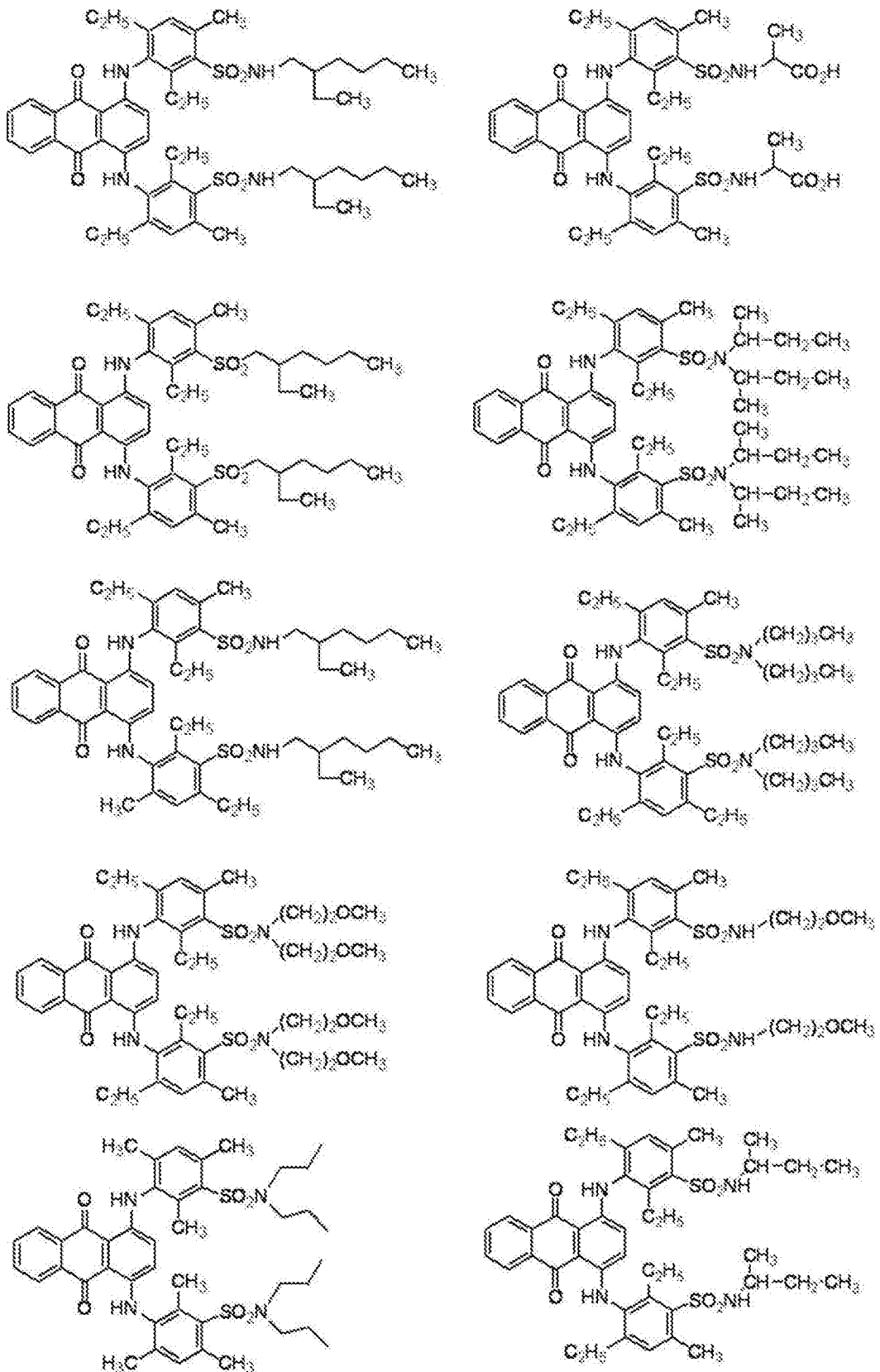
[0160]

[化28]



[0161]

[化29]



[0162] 前記アントラキノ化合物の、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する比率は、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。

[0163] <その他の構造を有する染料>

本発明の着色組成物にはピロメテン染料以外のその他の構造を有する染料を用いることができる。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が挙げられる。

[0164] その他の構造を有する染料の化学構造としては、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、アントラキノン系、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、キサンテン系、スクアリリウム系、フタロシアニン系、ペンゾピラン系、インジゴ系等の染料が挙げられる。中でも、キサンテン系、又はスクアリリウム系が色相の点で好ましい。

[0165] 本発明の着色組成物は、染料を１種単独含有してもよいし、２種以上の染料を併用してもよい。

染料の着色組成物中における含有量としては、着色組成物の全固形分に対して、質量基準で０．１～３０質量％が好ましく、０．５～２０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、良好な色濃度（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。

[0166] (顔料)

本発明の着色組成物では、上述の染料と顔料と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以上３０ｎｍ以下の顔料が好ましい。上記態様であると、色相とコントラストに優れる着色組成物が得られる。

[0167] 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。

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

[0168] 顔料を用いる場合、本発明の着色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質量%であることが好ましく、1～30質量%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。

[0169] <顔料分散剤>

本発明の着色組成物は、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、顔料分散剤を含有することができる。

本発明に用い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。

[0170] 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。

[0171] 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組成物が示す現像性の観点から特に好ましい。

[0172] 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組成物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。

- [0173] 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。
- [0174] 本発明に用いる顔料分散剤は、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「EFKA 4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA 4330～4340（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）」、味の素ファンテクノ社製「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、873 SN、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

0、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル社製「ニコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-1EX（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」、サンノプコ（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「アデカプルロニック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。

[0175] 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を酸無水物で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。

[0176] 着色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。

[0177] <重合性化合物>

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

[0178] 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。

[0179] 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。

[0180] 具体例としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートEO変性体などが、並びに、市販品としては、NKエステル A-TMMT、NKエステル A-TMM-3、NKオリゴUA-32P、NKオリゴUA-7200（以上、新中村化学工業（株）製）、アロニックス M-305、アロニックス M-306、アロニックス M-309、アロニックス M-450、アロニックス M-402、TO-1382（以上、東亜合成（株）製）、V#802（大阪有機化学工業（株）製）、カヤラド D-330、カヤラド D-320、カヤラド D-310、カヤラド DPHA（以上、日本化薬株式会社製）等を好ましい例として挙げることができる。

これらの重合性化合物は単独で、或いは2種以上の併用で用いることができる。

[0181] 着色組成物の全固形分中における重合性化合物の含有量（2種以上の場合には総含有量）としては、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。

[0182] <光重合開始剤>

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は、前記重合性化合物を重合させ得るものであれば、特に制限はなく、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれるのが好ましい。

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

[0183] 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、ヘキサアリールビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン（オキシド）、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体等が挙げられる。

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

[0184] オキシムエステル化合物としては、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2004-534797号公報、国際公開第2005/080337号、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。

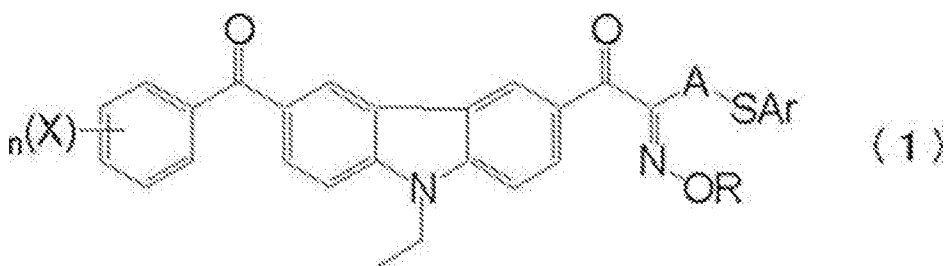
[0185] 具体的な例としては、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ペンタンジオン

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

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

[0186]

[化30]



[0187] 前記一般式(1)中、R及びXは、各々独立に、1価の置換基を表し、Aは、2価の有機基を表し、Arは、アリール基を表す。nは、0～5の整数である。

[0188] 一般式(1)中、Rとしては、高感度化の点から、アシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルイル基が好ましい。

一般式(1)中、Aとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、無置換のアルキレン基、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基)で置換されたアルキレン基、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基)で置換されたアルキレン基、アリール基(例えば、フェニル基、p-トリル基、キシリル基、クメニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントリル基、スチリル基)で置換されたアルキレン基が好ましい。

[0189] 一般式(1)中、Arとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換又は無置換のフェニル基が好ましい。置換フェニル基の場合、その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基が好ましい。

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

アリールチオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基が好ましい。

一般式（１）における n は 1 ～ 2 の整数が好ましい。

[0190] 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、 A_r は、アリール基を表す。 n は、0 ～ 5 の整数である。

[0191] 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. H u t t “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。

[0192] ヘキサアリールビイミダゾール化合物の例としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス（*o*-クロロフェニル）-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール、2,2'-ビス（*o*-ブromo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。

[0193] 光重合開始剤は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、露光波長に吸収を持たない開始剤を用いる場合には、増感剤を使用する必要がある。

[0194] 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重量%～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。

[0195] <有機溶剤>

本発明の着色組成物は、有機溶剤を含有して構成することができる。

有機溶剤は、各成分の溶解性や着色組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はないが、特に紫外線吸収剤、アルカリ可溶性樹脂や分散剤等の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。また、本発明における着色組成物を調製する際には、少なくとも2種類の有機溶剤を含むことが好ましい。

[0196] 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（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（例えば、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））、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-

メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル)、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル(例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、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、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等、並びに、ケトン類として、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、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0197] これらの有機溶剤は、紫外線吸収剤及びアルカリ可溶性樹脂の溶解性、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、上記の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。

[0198] 有機溶剤の着色組成物中における含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が5質量%～80質量%になる量とすることが好ましく、5質量%～60質量%が更に好ましく、10質量%～50質量%が特に好ましい。

[0199] <他の成分>

本発明の着色組成物は、上述の各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、アルカリ可溶性バインダー、架橋剤などの他の成分を含んでいてもよい。

[0200] (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。

[0201] 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。

[0202] 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。

[0203] また、アルカリ可溶性バインダーは、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、例えば、アリル基、（メタ）アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。上述の重合性基を含有するポリマーの例としては市販品のダイヤナールNRシリーズ（三菱レイヨン（株）製）；Photomer 6173（COOH基含有 Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co. Ltd, 製）；ビスコートR-264、KSレジスト106（いずれも大阪有機化学工業（株）製）；サイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ（いずれもダイセル化学工業（株）製）；Ebecryl 3800（ダイセルサイテック（株）製）等が挙げられる。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-プロパンとエピクロルヒドリンとのポリエーテル等も有用である。

[0204] 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。

[0205] 前記アクリル系樹脂としては、ベンジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体や、市販品のダイヤナールN Rシリーズ（三菱レイヨン（株）製）、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、プラクセルCF200シリーズ（ダイセル化学工業（株）製）等が好ましい。

[0206] アルカリ可溶性バインダーは、現像性、液粘度等の観点から、重量平均分子量（GPC法で測定されたポリスチレン換算値）が $1000 \sim 2 \times 10^5$ の重合体が好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$ の重合体がより好ましく、 $5000 \sim 5 \times 10^4$ の重合体が特に好ましい。単独でもちいることも2種以上を併用することもできる。

[0207] （架橋剤）

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

架橋剤としては、架橋反応により膜硬化を行なえるものであれば、特に限定はなく、例えば、（a）エポキシ樹脂、（b）メチロール基、アルコキシメチル基、及びアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアナミン化合物、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号公報の段落番号[0134]～[0147]の記載を参照することができる。

[0208] （重合禁止剤）

本発明の着色組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

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

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

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

[0209]（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。

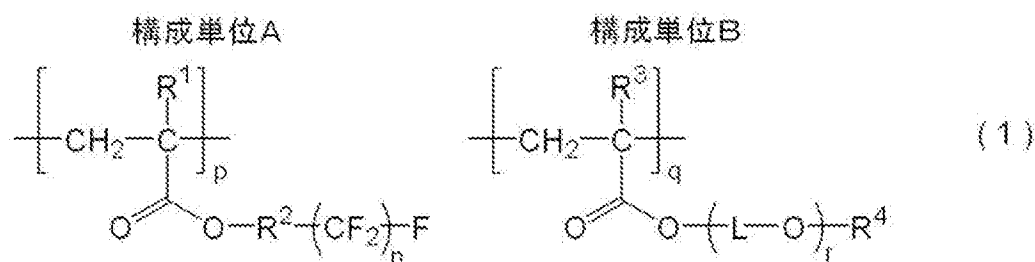
界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、又は、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。具体的には、特開2009-098616号公報の段落0058に記載のノニオン系界面活性剤が挙げられ、中でもフッ素系界面活性剤が好ましい。

[0210] 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-10

5、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。

[0211] また、界面活性剤として、下記式（1）で表される構成単位A及び構成単位Bを含み、テトラヒドロフランを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ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事ができる。

[0212] [化31]

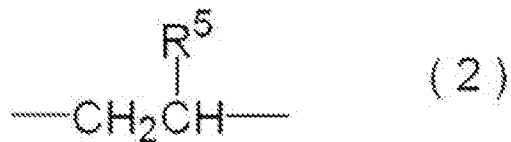


[0213] 式（1）中、R¹及びR³はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R²は炭素数1以上4以下の直鎖アルキレン基を表し、R⁴は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、Lは炭素数3以上6以下のアルキレン基を表し、p及びqは重合比を表す重量百分率であり、pは10質量%以上80質量%以下の数値を表し、qは20質量%以上90質量%以下の数値を表し、rは1以上18以下の整数を表し、nは1以上10以下の整数を表す。）

[0214] 前記Lは、下記式（2）で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。式（2）におけるR⁵は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2又は3のアルキル基がより好ましい。pとqとの和（p+q）は、p+q=100、すなわち、100質量%であることが好ましい。

[0215]

[化32]



[0216] 前記共重合体の重量平均分子量（M_w）は、1,500以上5,000以下がより好ましい。

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

[0217] （密着改良剤）

本発明の着色組成物は、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。

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。

本発明の着色組成物における密着改良剤の含有量は、全固形分量に対して、0.1質量%～20質量%が好ましく、0.2質量%～5質量%がより好ましい。

[0218] （増感剤）

本発明の着色組成物には増感剤を加えることもできる。本発明に用いる

典型的な増感剤としては、クリベロ [J. V. Crivello, Adv. in Polymer Sci., 62, 1 (1984)] に開示しているものが挙げられ、具体的には、ピレン、ペリレン、アクリジン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビン、N-ビニルカルバゾール、9, 10-ジブトキシアントラセン、アントラキノン、ベンゾフェノン、クマリン、ケトクマリン、フェナントレン、カンファキノン、フェノチアジン誘導体などを挙げることができる。増感剤は、光重合開始剤に対し、50質量%~200質量%の割合で添加することが好ましい。

[0219] (連鎖移動剤)

本発明の着色組成物には連鎖移動剤を加えることもできる。

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

連鎖移動剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

[0220] (現像促進剤)

非露光領域のアルカリ溶解性を促進し、着色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。

[0221] （その他の添加物）

着色組成物には、必要に応じて、その他の各種添加物、例えば、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、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号公報の段落番号[0155]～[0156]に記載のものを挙げることができる。

本発明の着色組成物においては、特開2004-295116号公報の段落番号[0078]に記載の光安定剤を含有することができる。

[0222] ＜着色組成物の調製＞

本発明の着色組成物の調製態様については特に制限されないが、例えば、一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体、重合性化合物、光重合開始剤など前述の各成分と必要に応じて任意成分とを混合することで調製することができる。

[0223] なお、着色組成物の調製に際しては、着色組成物に含有される各成分を一

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

[0224] なお、本発明に係る着色組成物の調製に際しては、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、各成分を混合した後、フィルタにより濾過することが好ましい。フィルタは、従来、ろ過用途等に用いられているものが特に限定されることなく用いられる。具体的には、例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロンー6、ナイロンー6，6等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これらフィルタ素材の中でも、ナイロンー6、ナイロンー6，6等のポリアミド系樹脂、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

フィルタの孔径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $7.0\mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $2.5\mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $2.0\mu\text{m}$ 程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一な着色組成物の調製を阻害する、微細な異物が確実に除去され、均一及び平滑な着色組成物の形成が可能となる。

[0225] フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタを用いたフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせ、第1のフィルタを複数のフィルタからなるものとして、第1回目のフィルタリングとしてもよい。ここでいう孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

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

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

[0226] 本発明の着色組成物は、固体撮像素子用のカラーフィルタ、液晶表示装置用のカラーフィルタ、印刷用インク、インクジェット用インク等に適用することができる。

特に本発明の着色組成物を硬化させて得られた着色硬化膜は、色純度が高く、薄層で大きな吸光係数が得られ、堅牢性及び電圧保持率に優れたものであることから、固体撮像素子用のカラーフィルタ及び液晶表示装置用のカラーフィルタにおける着色画素の形成に有用である。また、該着色硬化膜を、液晶表示装置が備えるカラーフィルタに適用した場合には、電圧を印可した際において優れた電圧保持率を得ることができる。

[0227] 《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、任意の支持体上に、本発明の着色組成物により形成された着色領域（着色硬化膜）を設けて構成されたものである。

[0228] 支持体上の着色領域は、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。

[0229] 本発明のカラーフィルタは、一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体含有して硬化されたパターン状の着色領域（着色硬化膜）を形成できる方法であれば、いずれの方法で形成されてもよい。本発明のカラーフィルタは、好ましくは本発明のカラーフィルタの製造方法を用いて作製される。

[0230] 本発明のカラーフィルタの製造方法は、支持体上に、本発明の着色組成物を付与して該着色組成物からなる着色層を形成する着色層形成工程と、形成された前記着色層をパターン状に露光し、現像してパターン状の着色硬化膜を形成する着色硬化膜形成工程とを含む。

以下、本発明の製造方法における各工程について説明する。

[0231] 本発明のカラーフィルタは、基板と、該基板上に染料化合物として前記一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体を含む着色領域と、を設けて構成されたものである。基板上の着色領域は、カラーフィルタの各画素をなす例えば赤（R）、緑（G）、青（B）等の着色膜で構成されている。本発明のカラーフィルタは、所定の構造を持つジピロメテン系金属錯体化合物を含ませて形成されるので、画像表示したときの彩色が鮮やかでコントラストが高く、特に液晶表示装置用として好適である。

[0232] 本発明のカラーフィルタは、ジピロメテン系金属錯体化合物を含有して硬化されたパターン状の着色硬化膜を形成できる方法であれば、いずれの方法で形成されてもよい。好ましくは、本発明の着色組成物を用いて作製される。

[0233] 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組成物を塗布し、着色層（着色組成物層ともいう）を形成する工程（A）と、工程（A）にて形成された着色組成物層を（好ましくはマスクを介して）パターン状に露光し、塗布膜の未硬化部を現像液で現像除去して着色領域（着色パターン）を形成する工程（B）とを設けて構成されている。これらの工程を経ることで、各色（3色或いは4色）の画素からなる着色パターンが形成され、カラーフィルタを得ることができる。また、本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、工程（B）で形成された着色パターンに対して紫外線を照射する工程（C）と、工程（C）で紫外線が照射された着色パターンに対して加熱処理を行なう工程（D）とを更に設けた態様が好ましい。

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

以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について、より具体的に説明する。

[0234] ー工程（A）ー

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

[0235] 支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えば、シリコン基板や、プラスチック基板等が挙げられる。また、これらの支持体上には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されていたり、密着促進等のために透明樹脂層が設けられたりしていてもよい。また、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。

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

[0236] このほか、支持体として、薄膜トランジスター（TFT）方式カラー液晶表示装置の薄膜トランジスター（TFT）が配置された駆動用基板（以下、「TFT方式液晶駆動用基板」という。）を用い、この駆動用基板上にも、本発明の着色組成物を用いてなる着色パターンを形成し、カラーフィルタを作製することができる。

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

[0237] 本発明の着色組成物を、直接又は他の層を介して基板に回転塗布、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、着色組成物の塗布膜を形成することができる。

[0238] 工程Aにおいて、本発明の着色組成物を基板に塗布する方法としては、特に限定されるものではないが、スリット・アンド・スピン法、スピンレス塗布法等のスリットノズルを用いる方法（以下、スリットノズル塗布法という）が好ましい。

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

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

[0239] 工程Aにおいて、通常は、塗布後にプリベーク処理を施す。必要によっては、プリベーク前に真空処理を施すこともできる。真空乾燥の条件は、真空度が、通常、 $0.1\text{ torr} \sim 1.0\text{ torr}$ 、好ましくは $0.2\text{ torr} \sim 0.5\text{ torr}$ 程度である。

[0240] プリベークの条件としては、ホットプレートやオーブンを用いて、 $70^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$ で、 $0.5\text{ 分間} \sim 15\text{ 分間}$ 程度加熱する条件が挙げられる。

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

なお、着色組成物層の厚みは、プリベーク後の膜厚である。

[0241] ー工程 (B) ー

続いて、本発明のカラーフィルタの製造方法では、支持体上に前述のようにして形成された着色組成物からなる塗布膜（着色組成物層）に対し、例えばフォトリソマスクを介して露光が行なわれる。露光に適用し得る光もしくは放射線としては、g線、h線、i線、j線、KrF光、ArF光が好ましく、特にi線が好ましい。照射光にi線を用いる場合、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 10000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射することが好ましい。

[0242] また、その他の露光光線としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視及び紫外の各種レーザー光源、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等も使用できる。

[0243] ～レーザー光源を用いた露光工程～

レーザー光源を用いた露光方式では、光源として紫外光レーザーを用いることが好ましい。

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

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

[0244] 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、Calisto（バイテクノロジー株式会社製）やEGIS（バイテクノロジー株式会社製）やDF2200G（大日本スクリーン（株）製）などが使用

可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

液晶表示装置用のカラーフィルタを製造する際には、プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機により、主として、h線、i線を使用した露光が好ましく用いられる。また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する際には、ステッパー露光機にて、主として、i線を使用することが好ましい。なお、TFT方式液晶駆動用基板を用いてカラーフィルタを製造する際には、用いられるフォトリソマスクは、画素（着色パターン）を形成するためのパターンの他、スルーホール或いはコの字型の窪みを形成するためのパターンが設けられているものが使用される。

[0245] 上記のようにして露光された着色組成物層は加熱することができる。

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

[0246] 続いて、露光後の着色組成物層に対して、現像液にて現像が行なわれる。これにより、ネガ型もしくはポジ型の着色パターン（レジストパターン）を形成することができる。現像工程では、露光後の塗布膜の未硬化部を現像液に溶出させ、硬化分のみを基板上に残存させる。

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

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

前記アルカリ性水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、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-ジアザビスクロロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.00

1 質量%～10 質量%、好ましくは0.01 質量%～1 質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。現像液がアルカリ性水溶液である場合、アルカリ濃度は、好ましくはpH 11～13、更に好ましくはpH 11.5～12.5となるように調整するのがよい。

アルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加することもできる。

[0247] 現像温度としては、通常は20℃～30℃であり、現像時間としては20秒～90秒である。

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

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

[0248] 現像処理後は、余剰の現像液を洗浄除去するリンス処理を経て、乾燥を施した後、硬化を完全なものとするために、加熱処理（ポストバーク）が施される。

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

[0249] リンス処理後、水切り、乾燥をした後には通常、約200℃～250℃の加熱処理を行なわれる。この加熱処理（ポストバーク）は、現像後の塗布膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式或いはバッチ式で行なうことができる。

[0250] 以上の各工程を、所望の色相数に合わせて各色毎に順次繰り返すことにより、複数色の着色された硬化膜（着色パターン）が形成されてなるカラーフィルタを作製することができる。

本発明のカラーフィルタは、コントラストが高く、色濃度ムラが小さく、色特性が良好であることから、固体撮像素子又は液晶表示素子に好適に用いることができる。

[0251] ー工程（C）ー

本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、着色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。

[0252] ー工程（D）ー

上記のような紫外線照射による後露光が行なわれた着色パターンに対して、さらに加熱処理を行なうことが好ましい。形成された着色パターンを加熱処理（いわゆるポストバーク処理）することにより、着色パターンを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。

[0253] 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。

[0254] 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、本発明の着色組成物を用いていることから、画像表示したときの彩色が鮮やかでコントラストが高く、堅牢性、電圧保持率に優れる。

本発明のカラーフィルタは、液晶表示装置や固体撮像素子に用いることが可能であり、特に液晶表示装置の用途に好適である。液晶表示装置に用いた場合、染料を着色剤として用い、良好な色相を達成しながら、分光特性及びコントラストに優れた画像の表示が可能となり、更には、電圧保持率にも優れたものとなる。

[0255] 本発明の着色組成物の用途としては、上記において主にカラーフィルタの着色パターンの形成用途を中心に説明したが、カラーフィルタを構成する着色パターン（画素）を隔離するブラックマトリックスの形成にも適用することができる。

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

[0256] 《液晶表示装置》

本発明の液晶表示装置は、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液晶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液晶表示装置は、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。

[0257] 表示装置の定義や各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方

式の液晶表示装置に適用できる。

[0258] 本発明におけるカラーフィルタは、カラーTFT方式の液晶表示装置に用いてもよい。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。更に、本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、及びR-OCB等にも適用できる。

[0259] 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方式の液晶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方式の液晶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。

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。

[0260] 本発明におけるカラーフィルタを備えた液晶表示装置は、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、視野角補償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液晶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。

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。

[0261] 本発明におけるカラーフィルタを液晶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液晶表示装置を提供することができる。

[0262] 《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。

[0263] 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。

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

[0264] 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。

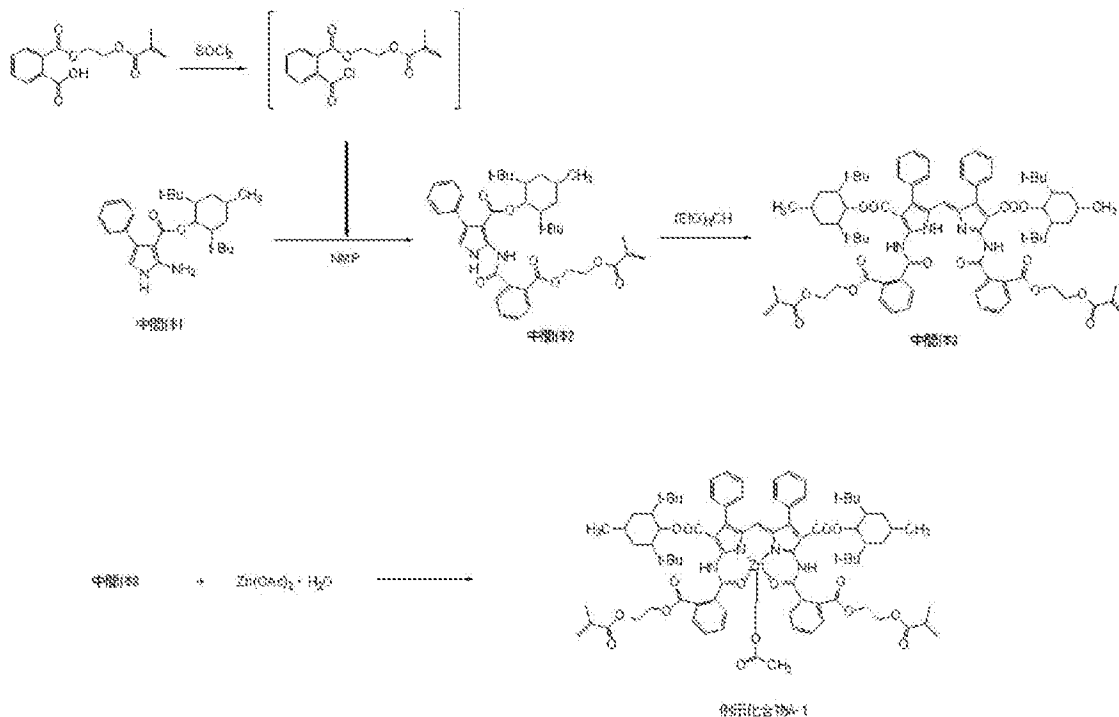
[0265] <実施例1>：ジピロメテン系金属錯体化合物の合成

下記反応スキームAに従って、本発明のジピロメテン系金属錯体化合物の

既述の例示化合物 A-1 を合成した。なお、例示化合物 B-1 についても下記反応スキーム A に従って合成した。

[0266] [化33]

反応スキーム A



[0267] 中間体 1 に関しては、米国特許出願公開第 2008/0076044 号明細書に記載の方法により合成した。中間体 2 から中間体 3、例示化合物 A-1 を以下に示すように合成した。

[0268] (中間体 2 の合成)

60 ml の N-メチルピロリドンに、2-メタクリロイロキシエチルフタル酸 40.7 g (0.14 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 17.3 g (0.14 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。

米国特許出願公開第 2008/0076044 号明細書に記載の方法で得た 49.2 g (0.12 mol) の中間体 1 に N-メチルピロリドン 100 ml 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、反応液を酢酸エチル 500 ml に溶解させ、水 500 ml で

分液精製した。有機層を硫酸ナトリウムにて乾燥後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた固体をアセトニトリルで洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体2を65g（収率：81％）得た。

[0269] 尚、得られた中間体2について測定した¹H-NMR（CDCl₃）の詳細は、 δ ：11.04（s、1H）、10.86（s、1H）、7.92（d、1H）、7.72～7.35（m、9H）、6.35（s、1H）、6.11（s、1H）、5.82（s、1H）、5.56（s、1H）、4.58（m、2H）、4.42（m、2H）、1.95（s、3H）、1.27～1.12（m、4H）、1.06～0.92（m、2H）、0.84（s、18H）、0.70（d、3H）、0.63～0.47（m、2H）であった。

[0270]（中間体3の合成）

無水酢酸50ml中に、中間体2を33.5g（0.05mol）、オルトギ酸トリエチルを3.7g（0.025mol）加え、室温で攪拌した。この溶液に対して、トリフルオロ酢酸75mlを滴下しながら加え、室温で5時間攪拌した。反応終了後、反応液を酢酸エチル170mlと水750mlに炭酸水素ナトリウム112gを加えた溶液中に注ぎ、1時間攪拌した後、析出物をろ過した。得られた固体を、ヘキサン/酢酸エチル＝5／1の溶液を用いたシリカゲルクロマトグラフィーにより精製し、中間体3を13.5g（40％）得た。

尚、得られた中間体3について測定した¹H-NMR（CDCl₃）の詳細は、 δ ：11.08（s、2H）、7.92（m、4H）、7.39～7.13（m、14H）、6.15（s、1H）、6.02（s、2H）、5.98（s、2H）、5.44（s、2H）、4.56（m、4H）、4.40（m、4H）、1.95（s、6H）、1.30～1.08（m、8H）、0.98～0.92（m、4H）、0.84（m、36H）、0.65（d、6H）、0.50～0.35（m、4H）であった。

[0271]（例示化合物A-1の合成）

テトラヒドロフラン50mlに中間体3を6.8g（0.005mol）加

え、室温下で攪拌し、その液中に、メタノール 25 ml に酢酸亜鉛 2 水和物 1.3 g (0.006 mol) 加えた液を添加し、3 時間攪拌した。その後反応液と析出した固体をろ過し、得られたろ物をメタノール 150 ml 中に加え、1 時間攪拌した。その後減圧濃縮し、得られた固体をシリカゲルクロマトグラフィーにより精製した。このようにして、例示化合物 A-1 を 5.2 g (70%) 得た。

[0272] 尚、得られた例示化合物 A-1 について測定した $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 11.38 (s, 2H)、7.93 (t, 4H)、7.71~7.52 (m, 4H)、7.32~7.10 (m, 12H)、6.28 (s, 1H)、6.08 (s, 2H)、5.80 (s, 2H)、5.53 (s, 2H)、4.43 (m, 4H)、4.25 (m, 4H)、1.86 (s, 6H)、1.22 (m, 6H)、0.98 (d, 4H)、0.88 (s, 36H)、0.64 (d, 6H)、0.52 (m, 2H)、0.28 (m, 2H) であった。

[0273] また、得られた化合物について、酢酸エチル溶液中のモル吸光係数 (ϵ) を分光光度計 UV-1800PC (島津製作所社製) を用いて測定し、さらに最大吸収波長 (λ_{max}) での吸光度 (Abs) を 1.0 に規格化して 450 nm の吸光度を評価した。

例示化合物 A-1 の最大吸収波長 λ_{max} は 556 nm であり、モル吸光係数 (ϵ) は 88000 であった。尚、吸光度 (Abs 値)、最大吸収波長 λ_{max} とモル吸光係数 (ϵ) の結果は表 1 に示す。

<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 (ジピロメテン系金属錯体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) の測定を行なった。測定結果を、実施例 1 で得た例示化合物 A-1 の結果とともに下記表 1 に示す。

[0274]

[表1]

例示化合物	λ max(nm)	ϵ	450nmのAbs値(*1)
A-1	88000	556	0.030
A-2	101000	562	0.042
A-4	94000	566	0.055
A-5	96000	565	0.054
A-6	110000	557	0.033
A-8	90000	556	0.024
A-13	87000	556	0.034
A-15	98000	559	0.030
B-1	96000	566	0.062
B-2	90000	552	0.048
C-1	102000	558	0.042
C-3	101000	556	0.028
D-1	96000	560	0.042

*1: λ maxでAbs=1.0に規格化したときの450nmのAbs値

[0275] 表1の結果より、本発明の化合物は、モル吸光係数 (ϵ) が高く、且つ、450nmの吸光度が低く、色分離に優れ、カラーフィルタに適した化合物であることが分かった。

以下、着色組成物、カラーフィルタを作製する具体的な例を示す。

<実施例3>

まず、着色組成物の調製に用いる各成分を以下に示す。

(S-1) C. 1. 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）

[0276] -B1. 着色組成物（塗布液）の調製-

下記組成中の成分を混合して、着色組成物1を調製した。

<組成>

- ・前記例示化合物A-1 6.9部
（ジピロメテン系金属錯体化合物）
- ・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

[0277] -B2. 着色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（プリベーク）。その後、解像度評価用の10μm～100μmのマスク孔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（ポストベーク）、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。

[0278] -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。

[0279] <1. 耐光性>

カラーフィルタ1に対し、耐光性テストとしてキセノンランプを5万luxで20時間照射（100万lux・h相当）した後、耐光テスト前後の色差のΔE*ab値を測定した。ΔE*ab値の小さい方が、耐光性が良好であることを示す。

-判定基準-

5 : ΔE*ab値<3

4 : 3≤ΔE*ab値<5

3 : 5≤ΔE*ab値<10

2 : 10≤ΔE*ab値<20

1 : 20≤ΔE*ab値

[0280] <2. 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。

[0281] <3. 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上に挟み、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。

ー判定基準ー

- 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

[0282] <4. 電圧保持率>

ITO電極つきのガラス基板（商品名：1737 コーニング社製）上に、着色組成物を乾燥後の膜厚2.0 μ mとなるように塗布し、90℃のオーブンで60秒乾燥（プリベーク）した。その後、マスクを介さずに100mJ/cm²の露光（照度は20mW/cm²）をし、アルカリ現像液（商品名：CDK-1、富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の1%水溶液を用いて25℃で現像し、水洗、乾燥後の塗布膜を230℃のオーブンで30分間加熱処理（ポストベーク）し、着色硬化膜を形成した。次いで、この着色硬化膜を形成した基板とITO電極を所定形状に蒸着しただけの基板とを、5 μ mのガラスビーズを混合したシール剤で貼り合わせたのち、基板間にメルク製液晶MJ971189（商品名）を注入して、液晶セルを

作製した。

次いで、液晶セルを 70℃の恒温層に 48 時間入れた後、液晶セルの電圧保持率を、東陽テクニカ製液晶電圧保持率測定システム VHR-1A 型（商品名）を用いて下記の測定条件により測定し、下記基準に示す点数により評価した。点数が高いほど電圧保持率は良好である。

[0283] 測定条件

- ・電極間距離 : 5 μm ~ 15 μm
- ・印加電圧パルス振幅 : 5 V
- ・印加電圧パルス周波数 : 60 Hz
- ・印加電圧パルス幅 : 16.67 msec

*電圧保持率 : 16.7 ミリ秒後の液晶セル電位差 / 0 ミリ秒で印加した電圧の値

*判定法

90%以上	: 5
85~90%未満	: 4
80~85%未満	: 3
75~80%未満	: 2
75%未満	: 1

[0284] <実施例 4 ~ 実施例 15>

実施例 3 の着色組成物 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（ジピロメテン系金属錯体化合物）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 と同様にして着色組成物 2 ~ 着色組成物 13 を調製し、次いで、カラーフィルタ 2 ~ カラーフィルタ 13 を作製した。

着色組成物 2 ~ 着色組成物 13 及びカラーフィルタ 2 ~ カラーフィルタ 13 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。

[0285] <実施例 16>

実施例 3 において、下記組成中の成分を混合して着色組成物 1 4 を調製し、着色組成物 1 に代えて着色組成物 1 4 を用いたこと以外は、実施例 3 と同様に、カラーフィルタ 1 4 を得た。

着色組成物 1 4 及びカラーフィルタ 1 4 を用いて実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

— 組成 —

・ 前記例示化合物 A - 1	・ ・ ・ ・ ・ 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
・ 有機溶剤：前記 (X - 2)	・ ・ ・ ・ ・ 3 . 6 部
・ 界面活性剤：前記 (Y - 1)	・ ・ ・ ・ 0 . 0 6 部

[0286] <実施例 1 7 ~ 1 9>

実施例 1 6 の着色組成物 1 4 の調製において、例示化合物 A - 1 を表 2 に示す既述の例示化合物 (ジピロメテン系金属錯体化合物) 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) の比率を調節したこと以外は、実施例 1 6 と同様に着色組成物 1 5 ~ 着色組成物 1 7 を調製し、次いでカラーフィルタ 1 5 ~ カラーフィルタ 1 7 を得た。

着色組成物 1 5 ~ 着色組成物 1 7 及びカラーフィルタ 1 5 ~ カラーフィルタ 1 7 を用いて実施例 3 と同様に評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0287] <実施例 2 0>

実施例 3 において、下記組成中の成分を混合して着色組成物 1 8 を調製し、着色組成物 1 に代えて着色組成物 1 8 を用いたこと以外は、実施例 3 と同

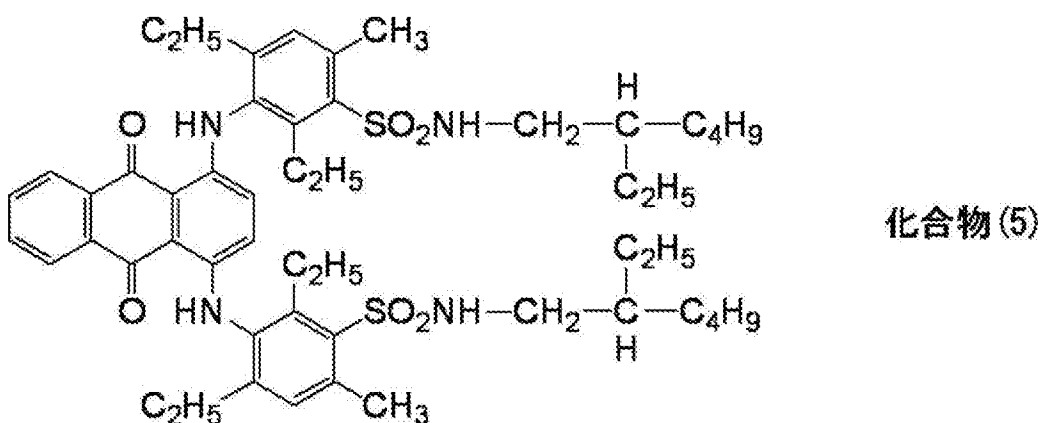
様にして、カラーフィルタ 18 を得た。

着色組成物 18 及びカラーフィルタ 18 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－1	・ ・ ・ ・ ・ 4. 7 部
・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

[0288] [化34]



[0289] 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。

[0290] ＜実施例 2 1＞

実施例 20 の着色組成物 18 の調製において、例示化合物 A-1 を B-1 に代えて着色組成物 19 を調製し、着色組成物 18 に代えて着色組成物 19 を用いたこと以外は、実施例 20 と同様にして、カラーフィルタ 19 を得た。

着色組成物 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。

[0291] <比較例 1～比較例 4>

実施例 3 の着色組成物 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 4 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、着色組成物 101～着色組成物 104 を調製した。さらに、着色組成物 1 に代えて、着色組成物 101～着色組成物 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 104 を得た。

着色組成物 101～着色組成物 104 及びカラーフィルタ 101～カラーフィルタ 104 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。

なお、比較化合物 1～比較化合物 4 の詳細は、次のとおりである。

[0292] 比較化合物 1・・・C. I. Acid Violet 17

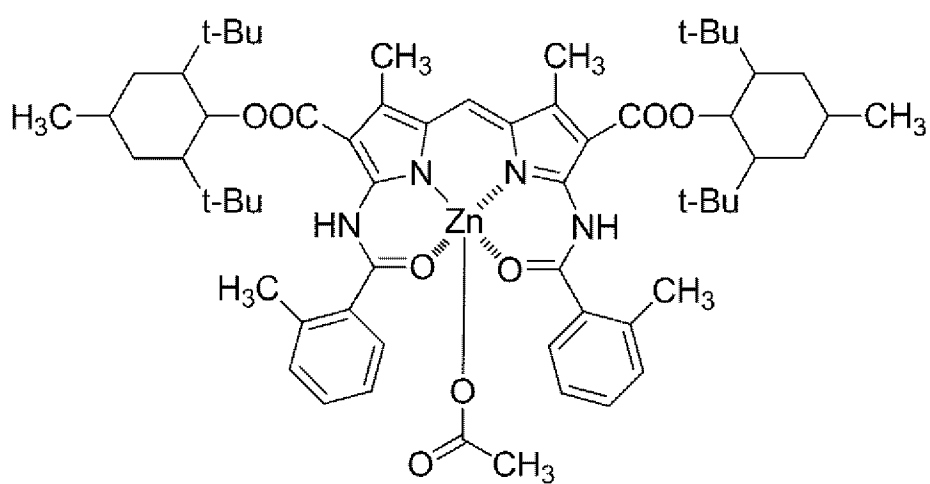
比較化合物 2・・・C. I. Acid Violet 49

比較化合物 3 (米国特許出願公開第 2008/0076044 号明細書記載の化合物 III-1)

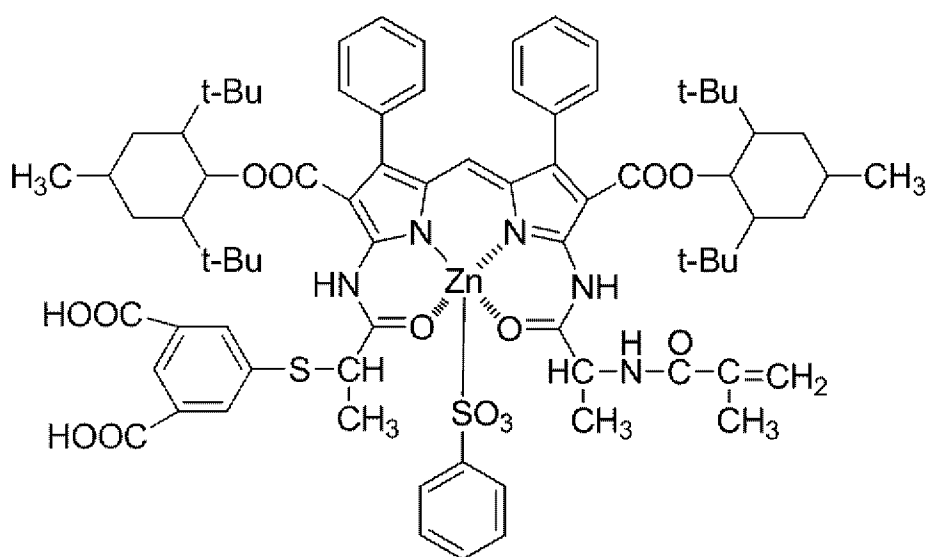
比較化合物 4 (特開 2010-84141 号公報記載の化合物 H-12)

[0293]

[化35]



比較化合物3



比較化合物4

[0294]

[表2]

実施例	例示化合物、 又は比較化合物	着色組成物	カラーフィルタ	耐光性	Y値	コントラスト	電圧保持率
実施例3	A-1	着色組成物1	カラーフィルタ1	5	10.8	5	5
実施例4	A-2	着色組成物2	カラーフィルタ2	4	10.7	4	5
実施例5	A-4	着色組成物3	カラーフィルタ3	4	10.3	4	5
実施例6	A-6	着色組成物4	カラーフィルタ4	5	10.2	4	5
実施例7	A-6	着色組成物5	カラーフィルタ5	4	10.8	5	5
実施例8	A-8	着色組成物6	カラーフィルタ6	5	10.9	4	5
実施例9	A-13	着色組成物7	カラーフィルタ7	5	10.5	4	5
実施例10	A-15	着色組成物8	カラーフィルタ8	5	10.9	4	5
実施例11	B-1	着色組成物9	カラーフィルタ9	4	10.3	4	5
実施例12	B-2	着色組成物10	カラーフィルタ10	4	10.5	5	5
実施例13	C-1	着色組成物11	カラーフィルタ11	5	10.5	4	4
実施例14	C-3	着色組成物12	カラーフィルタ12	5	10.9	4	4
実施例15	D-1	着色組成物13	カラーフィルタ13	4	10.5	4	5
実施例16	A-1	着色組成物14	カラーフィルタ14	5	10.9	5	5
実施例17	A-2	着色組成物15	カラーフィルタ15	4	10.8	4	5
実施例18	A-13	着色組成物16	カラーフィルタ16	4	10.5	4	5
実施例19	B-1	着色組成物17	カラーフィルタ17	5	10.5	4	5
実施例20	A-1	着色組成物18	カラーフィルタ18	5	10.8	5	5
実施例21	B-1	着色組成物19	カラーフィルタ19	5	10.4	5	5
比較例1	比較化合物1	着色組成物101	カラーフィルタ101	3	8.7	2	2
比較例2	比較化合物2	着色組成物102	カラーフィルタ102	2	8.5	2	2
比較例3	比較化合物3	着色組成物103	カラーフィルタ103	4	10.7	3	3
比較例4	比較化合物4	着色組成物104	カラーフィルタ104	4	10.9	3	3

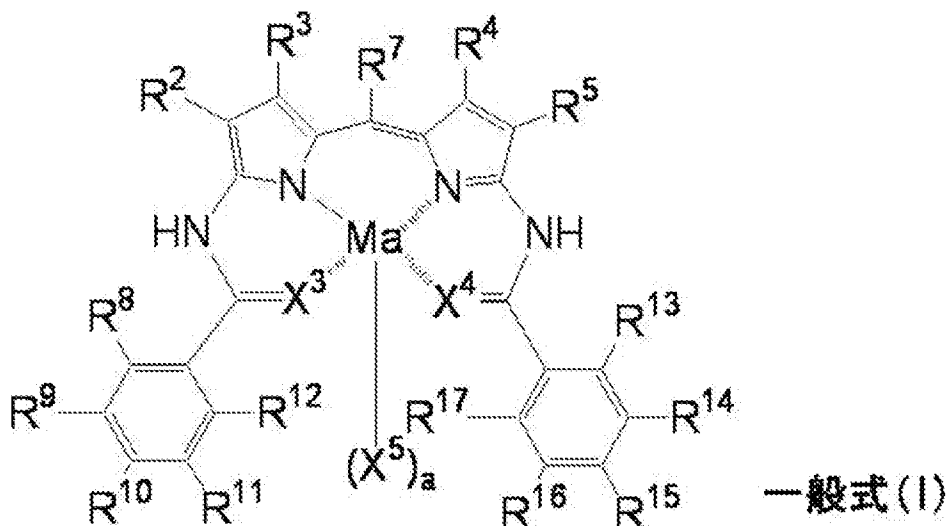
[0295] 表2に示すように、従来公知の化合物を用いた比較例（比較例1、2）と比較して、実施例では輝度（Y値）に関して予想以上に大きな改良効果が認められた。さらに、従来公知のジピロメテン系金属錯体化合物を用いた比較例（比較例3、4）と比較して、実施例では高い電圧保持率を維持することが可能となった。

[0296] 以上の結果より、本発明のジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体を利用して作製したカラーフィルタは、諸堅牢性（耐熱性及び耐光性）と良好な色相、高い電圧保持率等の性能を兼ね備えたものであり、本発明のジピロメテン系金属錯体化合物又はその互変異性体は、汎用性の高い染料といえる。

請求の範囲

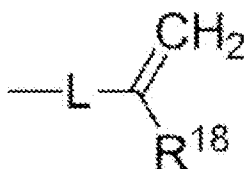
[請求項1] 下記一般式（I）で表される化合物及びその互変異性体から選択された少なくとも1種を含有する着色組成物。

[化1]



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。 Ma は、金属又は金属化合物を表し、 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 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、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表す。 X^5 は Ma 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^5 は同じであっても異なってもよい。 $R^8 \sim R^{17}$ は各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{17}$ のうち少なくとも1つは下記一般式（II）で示される置換基を表す。

[化2]



一般式 (I I)

一般式 (I I) 中、 R^{18} は水素原子又はメチル基を表す。L は単結合又は 2 価の連結基を表す。前記一般式 (I) で表される化合物又はその互変異性体が一般式 (I I) で表される置換基を複数有している場合には、それらの置換基は同一でも異なってもよい。

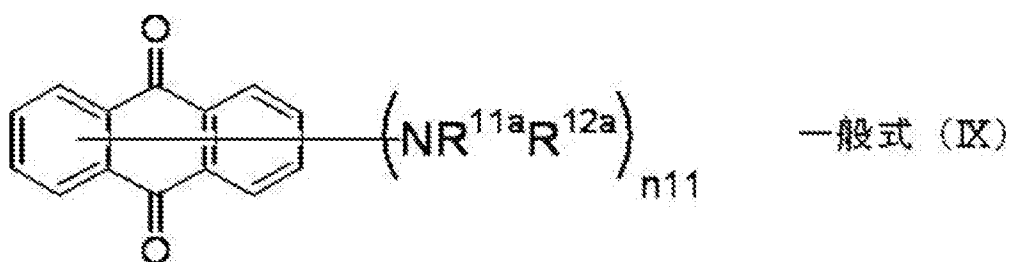
[請求項2] 前記一般式 (I) 中、 $R^8 \sim R^{12}$ のうち少なくともいずれか 1 つが前記一般式 (I I) で表される置換基であり、かつ $R^{13} \sim R^{17}$ のうち少なくともいずれか 1 つが前記一般式 (I I) で表される置換基である請求項 1 に記載の着色組成物。

[請求項3] 更に重合性化合物と光重合開始剤とを含有する請求項 1 に記載の着色組成物。

[請求項4] 更に、顔料またはアントラキノン化合物を含有する、或いは、顔料とアントラキノン化合物とを共に含有する請求項 1 に記載の着色組成物。

[請求項5] 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 4 に記載の着色組成物。

[化3]



一般式 (IX) において、 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。

[請求項6] 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選択された少なくとも 1 種の含有量が、前記着色組成物の全固形分に対して

0. 1～30質量％である請求項1に記載の着色組成物。

[請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の着色組成物を硬化して得られた着色硬化膜。

[請求項8] 請求項7に記載の着色硬化膜を備えたカラーフィルタ。

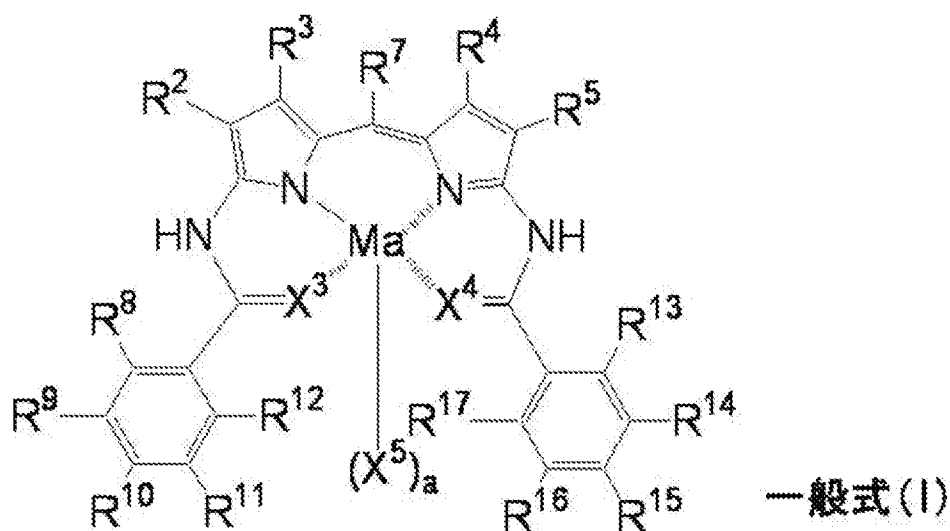
[請求項9] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の着色組成物を支持体上に付与し、着色層を形成する着色層形成工程と、形成された前記着色層をパターン状に露光し、現像してパターン状の着色硬化膜を形成する着色硬化膜形成工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

[請求項10] 請求項8に記載のカラーフィルタを備えた液晶表示装置。

[請求項11] 請求項8に記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

[請求項12] 下記一般式(1)で表される化合物又はその互変異性体。

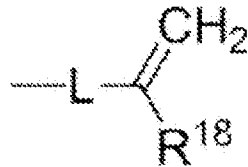
[化4]



一般式(1)中、R²～R⁵は、各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。R⁷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。Maは、金属又は金属化合物を表し、X³及びX⁴は、各々独立に、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、アシル基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を表す。X⁵はMa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^5 は同じであっても異なってもよい。 $R^8 \sim R^{17}$ は各々独立に、水素原子又は1価の置換基を表す。但し $R^8 \sim R^{17}$ のうち少なくとも1つは下記一般式(11)で示される置換基を表す。

[化5]



一般式(11)

一般式(11)中、 R^{18} は水素原子又はメチル基を表す。 L は単結合又は2価の連結基を表す。前記一般式(1)で表される化合物又はその互変異性体が一般式(11)で表される置換基を複数有している場合には、それらの置換基は同一でも異なってもよい。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059416

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B57/10(2006.01)i, C07D207/44(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B57/10, C07D207/44, C09B67/46, G02B5/20, G02B5/22, G03F7/004

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-292970 A (Fujifilm Corp.), 04 December 2008 (04.12.2008), claims; general formula (III); paragraphs [0048], [0078] to [0091], [0254], [0260]; compounds III-12, 55, 58, 67, 103 & US 2008/0076044 A1	1-4, 6-12 5
Y	JP 2001-108815 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 20 April 2001 (20.04.2001), claims; general formula (I) (Family: none)	5
A	JP 2010-84141 A (Fujifilm Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; compounds H-11 to 14 & US 2010/0055582 A1	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T"

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

"X"

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

"Y"

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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 May, 2012 (25.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059416

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-13639 A (Fujifilm Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; compound III-58; examples 5 to 6, 8, 15 & CN 101619178 A	1-12
A	JP 2010-85758 A (Fujifilm Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; general formula (5) (Family: none)	1-12
P,X	JP 2011-180307 A (Fujifilm Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claims; general formula (2); compounds III-55, 58, 64-2; paragraphs [0115] to [0123]; chemical formula 52; paragraph [0186] & EP 2362266 A2	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B57/10(2006.01)i, C07D207/44(2006.01)i, C09B67/46(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B57/10, C07D207/44, C09B67/46, G02B5/20, G02B5/22, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-292970 A (富士フイルム株式会社) 2008. 12. 04, 請求の範囲、一般式 (I I I)、段落【0048】、【0078】-【0091】、【0254】、【0260】、化合物 I I I - 12、55、58、67、	1 - 4、6 - 12
Y	103 & US 2008/0076044 A1	5
Y	JP 2001-108815 A (凸版印刷株式会社) 2001. 04. 20, 請求の範囲、一般式 (I) (ファミリーなし)	5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岩井 好子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

4 1 6 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-84141 A (富士フイルム株式会社) 2010. 04. 15, 請求の範囲、 化合物 H-1 1 ~ 1 4 & US 2010/0055582 A1	1 - 1 2
A	JP 2010-13639 A (富士フイルム株式会社) 2010. 01. 21, 請求の範囲、 化合物 I I I - 5 8、実施例 5 - 6、8、1 5 & CN 101619178 A	1 - 1 2
A	JP 2010-85758 A (富士フイルム株式会社) 2010. 04. 15, 請求の範囲、 一般式 (5) (ファミリーなし)	1 - 1 2
P X	JP 2011-180307 A (富士フイルム株式会社) 2011. 09. 15, 請求の範 囲、一般式 (2)、化合物 I I I - 5 5、5 8、6 4 - 2、段落【0 1 1 5】 - 【0 1 2 3】、【化 5 2】、【0 1 8 6】 & EP 2362266 A2	1 - 1 2