

(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)



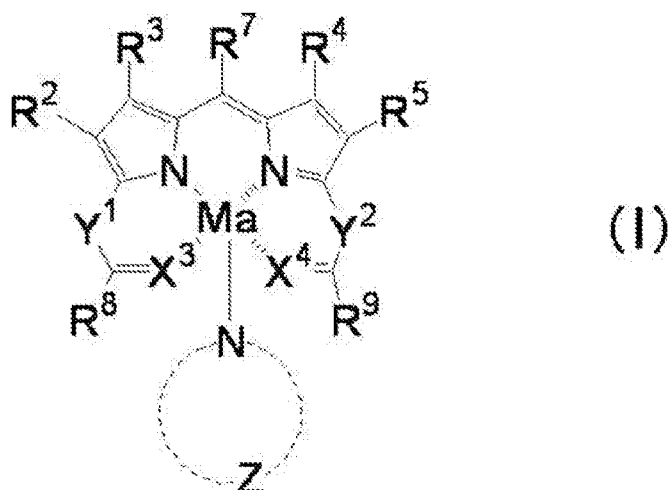
(10) 国際公開番号
WO 2012/137852 A1

- (51) 国際特許分類:
C09B 67/20 (2006.01) *G02B 5/22* (2006.01)
C09B 23/00 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
C09B 67/42 (2006.01) *H01L 27/14* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059267
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 4 日(04.04.2012)
- (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 2011-083181 2011 年 4 月 4 日(04.04.2011) 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): 佐々木 大
輔 (SASAKI, 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,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[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 DIPYRROMETHANE-BASED 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 a compound represented by general formula (I) and/or the tautomer of said compound. In general formula (I), R² to R⁵ represent a hydrogen atom or a univalent substituent; R⁷ represents a hydrogen atom, a halogen atom, or an alkyl group; Ma represents a metal or a metal compound; X³ and X⁴ represent NR, a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom; R represents a hydrogen atom or an alkyl group; Y¹ and Y² represent NRc, a nitrogen atom, or a carbon atom; Rc represents a hydrogen atom or an alkyl group; R⁸ and R⁹ represent an alkyl group or an alkenyl group; and Z represents a group of atoms forming a nitrogen-containing ring having a specific structure.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/137852 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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、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、アルキル基等を表し、 Ma は、金属又は金属化合物を表し、 X^3 、 X^4 は、 NR 、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を表し、 R は、水素原子、アルキル基等を表し、 Y^1 及び Y^2 は、 NR_c 、窒素原子、又は炭素原子を表し、 R_c は水素原子、アルキル基等を表し、 R^8 及び R^9 は、アルキル基、アルケニル基等を表す。 Z は、特定構造の含窒素環を形成する原子群を表す。

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、及び必要に応じその他の成分とを含有することにより着色組成物とし、これを用いてフォトリソグラフィ法、インクジェット法などによって着色パターンを形成することで製造されている。

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、同様に色ムラの低減、色分解能の向上など色特性の更なる向上が求められるようになっている。

[0003] しかしながら、従来の顔料分散系を用いたカラーフィルタでは、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。

[0005] 染料の例としては、ジピロメテン系染料、ピリミジンアゾ系染料、ピラゾールアゾ系染料、キサンテン系染料など、多種多様な色素母体を持つ化合物が知られている（例えば、特許文献2～4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6－75375号公報

特許文献2：特開2008－292970号公報

特許文献3：特開2007－039478号公報

特許文献4：特許第3387541号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 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、耐熱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。

[0008] 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熱性が不足する。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。

[0009] 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（特に耐熱性及び耐光性）に優れた着色膜を形成でき、且つ、該着色膜を有するカ

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。

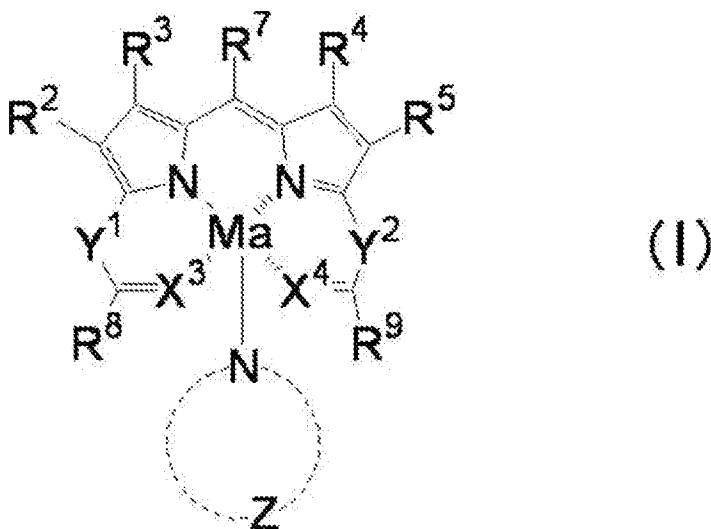
また、本発明は、色純度に優れ、薄層化可能な大きな吸光係数を有し、堅牢性（特に耐熱性及び耐光性）に優れ、且つ、カラーフィルタが備える着色膜形成に有用な、新規ジピロメテン系金属錯体化合物及びその互変異性体を提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 前記課題を解決するための手段は以下の通りである。

<1> 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。

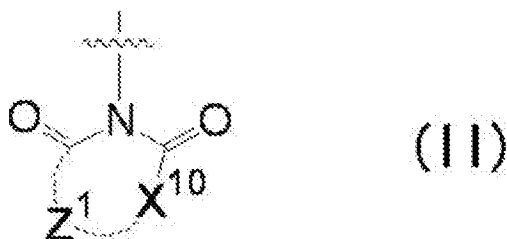
[0011] [化1]



[0012] 一般式（I）中、R²、R³、R⁴、及びR⁵は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。R²とR³及びR⁴とR⁵は、各々独立に、互いに結合

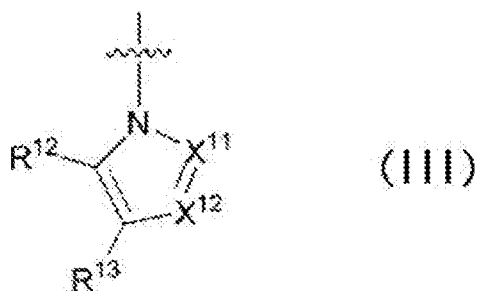
して5員、6員又は7員の飽和環又は不飽和環を形成していてもよい。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基を表す。 Ma は、金属又は金属化合物を表す。 X^3 及び X^4 は、各々独立に、 NR （ R は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR_c （ R_c は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。）、窒素原子、又は炭素原子を表す。 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 R^8 と Y^1 とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよい。 Z は、隣接する窒素原子と共に下記一般式(II)又は一般式(III)で表される構造を形成する原子群を表す。

[0013] [化2]



[0014] 一般式(II)中、 X^{10} は、 NR^{15} （ R^{15} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。）、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Z^1 は、0又は1個の窒素原子と炭素原子とからなる鎖状構造を有し、該鎖状構造により隣接するカルボニル炭素及び X^{10} 間を連結して5員環又は6員環を形成する原子群を表す。

[0015] [化3]



〔一般式 (III) 中、 X^{11} 及び X^{12} は、各々独立に、窒素原子、 CR^{16} (R^{16} は、水素原子、又は置換基を表す) を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。〕

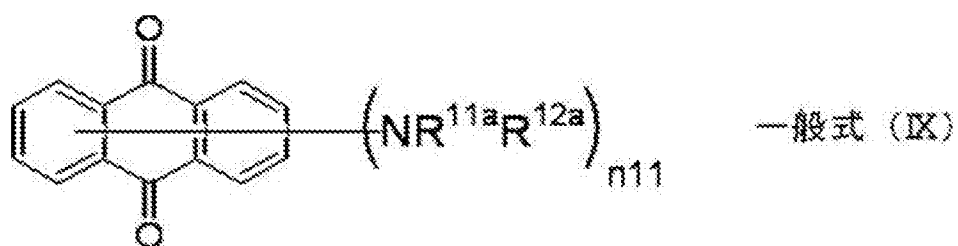
<2> 前記一般式 (I) における Ma が、 Fe 、 Zn 、 Co 、 $V=O$ 、又は Cu を表す <1> に記載の着色組成物。

<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。

[0016] [化4]



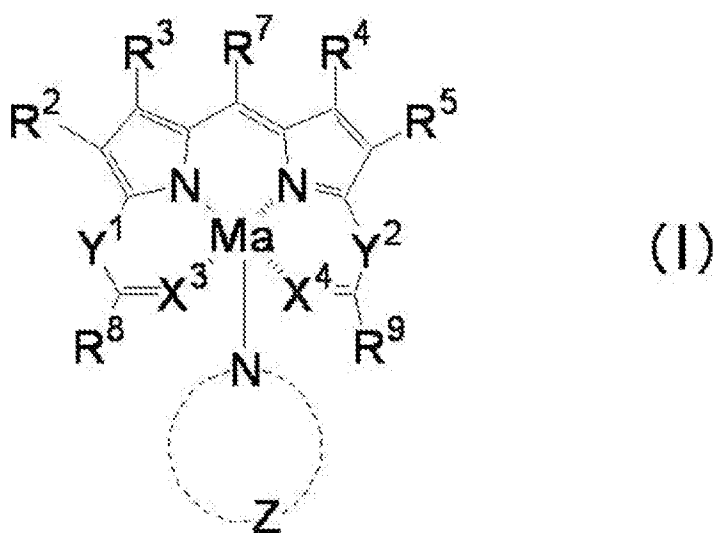
一般式 (IX) において、 R^{11a} 及び R^{12a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表すが、 R^{11a} と R^{12a} とが同時に水素原子を表すことはない。 n^{11} は、1 ~ 4 の整数を表し、 n^{11} が 2 ~ 4 の整

数である場合、複数の $\text{NR}^{11a}\text{R}^{12a}$ は同一でも異なってもよい。

<6> 前記一般式(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。

[0017] <7> 下記一般式(1)で表される化合物又はその互変異性体。

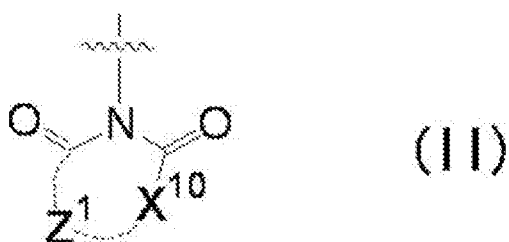
[0018] [化5]



[0019] 一般式(1)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^2 と R^3 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員の飽和環又は不飽和環を形成していてもよい。 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す。 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。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR_c (R_c 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、又は炭素原子を表す。 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキ

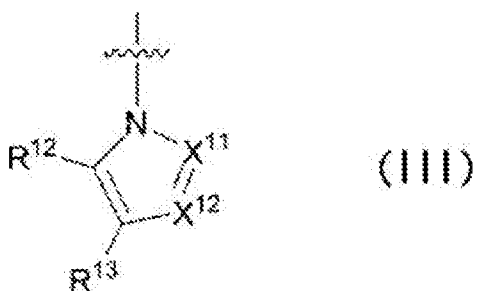
ル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 R^8 と Y^1 とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよい。 Z は、隣接する窒素原子と共に下記一般式 (II) 又は一般式 (III) で表される構造を形成する原子群を表す。

[0020] [化6]



[0021] 一般式 (II) 中、 X^{10} は、 NR^{15} (R^{15} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Z^1 は、0又は1個の窒素原子と炭素原子とからなる鎖状構造を有し、該鎖状構造により隣接するカルボニル炭素及び X^{10} 間を連結して5員環又は6員環を形成する原子群を表す。

[0022] [化7]



[0023] 一般式 (III) 中、 X^{11} 及び X^{12} は、各々独立に、窒素原子、 CR^{16} (R^{16}

⁶は、水素原子、又は置換基を表す)を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。

[0024] <8> <1>～<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。

[0025] <9> <8>に記載の着色硬化膜を備えたカラーフィルタ。

<10> <1>～<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、着色組成物層を形成する工程と、形成された前記着色組成物層をパターン状に露光し、現像してパターン状の着色領域を形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

<11> <9>に記載のカラーフィルタ、又は<10>に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを備えた液晶表示装置。

<12> <9>に記載のカラーフィルタ、又は<10>に記載のカラーフィルタの製造方法により作製されたカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

発明の効果

[0026] 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（特に耐熱性及び耐光性）に優れた着色膜を形成でき、且つ、該着色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（特に耐熱性及び耐光性）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

[0027] 以下、本発明の着色組成物、該着色組成物を硬化して得られた着色硬化膜、カラーフィルタ及びその製造方法、液晶表示装置及び固体撮像素子、並びに、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について詳細に説明する。

[0028] 本発明の着色組成物、並びに、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は、従来公知の染料を用いたカラーレジストで達成できなかった課題が解決されるため、固体撮像素子や画像表示装置（例えば、液晶表示装置や有機EL表示装置など）に用いられるカラーフィルタに特に有用である。

[0029] 以下に記載する本発明の構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされるものであるが、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。

[0030] 本発明の着色組成物において、全固形分とは、着色組成物の全組成から有機溶剤を除いた成分の総質量をいう。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書においては、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。

[0031] 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。

[0032] <着色組成物、及び、一般式(1)で表される化合物及びその互変異性体>

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化合物(以下、適宜「特定金属錯体化合物」と称する。)から選択された少なくとも1種を含有するものであり、好ましくは、更に、重合性化合物及び光重合開始剤を含有して感光性に構成される。

また、本発明の着色組成物は、更に、アルカリ可溶性樹脂等のバインダー、有機溶剤を含有することが好ましく、必要に応じて、各種添加剤を含有してもよい。

[0033] 本発明においては、ジピロメテン系金属錯体化合物の中でも、特に金属又は金属化合物に配位する配位子として特定の含窒素環配位子を有する金属錯体化合物である一般式(1)で表される化合物及びその互変異性体(特定金属錯体化合物)から選択された少なくとも1種を含有する。特定金属錯体化合物は新規化合物であり、本発明の着色組成物に着色剤として含有される。

[0034] 特定の含窒素環配位子を有する特定金属錯体化合物を着色剤として含有することにより、耐熱性、耐光性、電圧保持率、コントラスト、及び輝度に優れた着色硬化膜(着色パターン)を形成しうる着色組成物、ひいては、これを含むカラーフィルタを提供することが可能になる。特に、本発明の特定金属錯体化合物は、着色剤として用いられてきた各種の公知の染料化合物に比して、カラーフィルタ等の作製用の着色組成物に含有させた場合において、

電圧保持率の向上に優れた効果を発揮する。

このような、本発明の特定金属錯体化合物及びそれを含有する着色組成物が示す優れた効果は、本発明の発明者らによる下記の知見に基づくものである。

[0035] 従来公知の染料化合物をカラーフィルタ等の作製用の着色組成物に含有させた場合、染料化合物の種類によっては電圧保持率が低下する。従来公知の染料化合物を適用した場合において、電圧保持率の低下が生じる作用機構については明確ではないが、カラーフィルタとした際にかかる電場により金属錯体化合物が電離してイオンを生成することで引き起こされるためと考えられる。そのため、金属錯体化合物の安定性（金属－配位子間の結合力）の向上が重要と考えられる。

[0036] ここで、一般的に金属錯体の配位結合は、L e w i s 酸である金属イオンと、塩基である配位子との中和反応によってできた結合とみなすことができる。従って、このような過程で生成した金属錯体の安定性は、配位子の塩基性に大きく影響される。

[0037] しかしながら、例えば、配位子として CH_3COO^- を有する金属錯体では、配位子の電子密度が低く塩基性度が小さいため、金属錯体の安定性（金属－配位子間の結合力）が低く、電離的に解離しやすい。このため、そのような金属錯体を含む着色組成物を用いて得られたカラーフィルタでは、電圧保持率の低下が引き起こされる傾向にあると考えられる。

[0038] 一方、本発明の特定金属錯体化合物は、一般式（I）に示される如く、その配位子は電子密度が高い含窒素環を有していることが特徴である。このため、原理的には必ずしも明確ではないが、特定金属錯体化合物における配位子は、塩基性度が高くなることから、金属との配位力が強くなり、錯体安定性が向上して電離しにくくなると考えられる。

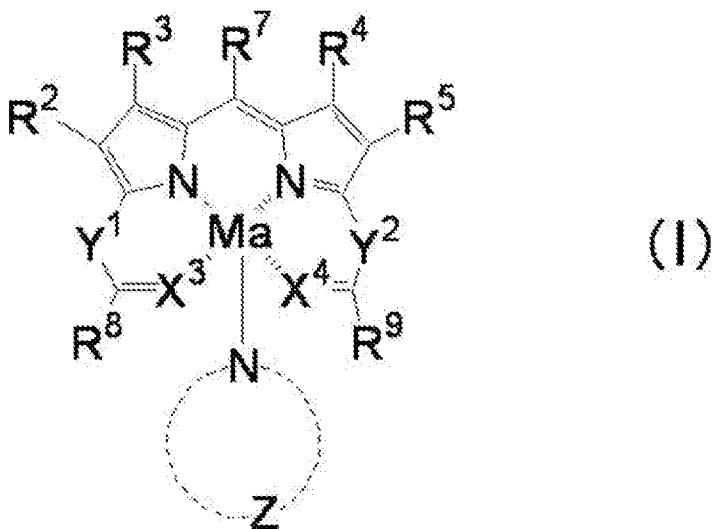
したがって、このような安定性の高い特定金属錯体化合物を含有する着色組成物を用いて形成された着色硬化膜を備えたカラーフィルタは、優れた電圧保持率を発揮することができるものと考えられる。

[0039] また、特定金属錯体化合物が示す優れた安定性は、耐熱性及び耐光性の向上に関しても寄与すると考えられる。このため、特定金属錯体化合物を含有する着色組成物を用いることで、熱や光によって輝度の低下を起こさず、色変化の少ないカラーフィルタを得ることができる。

[0040] <一般式（I）で表される化合物及びその互変異性体化合物>

本発明の着色組成物は、下記一般式（I）で表される化合物又はその互変異性体（特定金属錯体化合物）を少なくとも1種含有する。

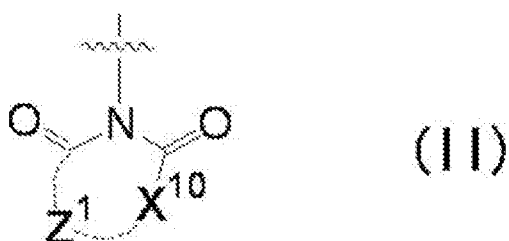
[0041] [化8]



[0042] 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^2 と R^3 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員の飽和環又は不飽和環を形成していてもよい。 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す。 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。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR_c （ R_c は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ

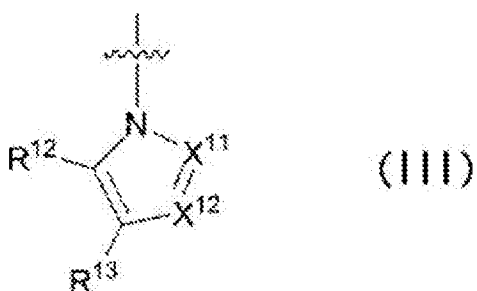
環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、又は炭素原子を表す。R⁸及びR⁹は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。R⁸とY¹とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよく、R⁹とY²とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよい。Zは、隣接する窒素原子と共に下記一般式 (II) 又は一般式 (III) で表される構造を形成する原子群を表す。

[0043] [化9]



[0044] 一般式 (II) 中、X¹⁰は、NR¹⁵ (R¹⁵は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。Z¹は、0又は1個の窒素原子と炭素原子とからなる鎖状構造を有し、該鎖状構造により隣接するカルボニル炭素及びX¹⁰間を連結して5員環又は6員環を形成する原子群を表す。]

[0045] [化10]



[0046] 一般式 (III) 中、 X^{11} 及び X^{12} は、各々独立に、窒素原子、 CR^{16} (R^{16} は、水素原子、又は置換基を表す) を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。

[0047] 一般式 (I) について詳細に説明する。

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。

一般式 (I) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、又は R^5 で表される 1 価の置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。）、アルキル基（好ましくは炭素数 1～48、より好ましくは炭素数 1～24 の、直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、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-アダマンチル基などが挙げられる。）、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 のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数 6～48、より好ましくは炭素数 6～24 のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～32、より好ましくは炭素数 1～18 のヘテロ環基であり、例えば、2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、1-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基などが挙げられる。）、シリル基（好ましくは炭素数 3～38、より好ましくは炭素数 3～18 のシリル基であり、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ヘキシルジメチルシリル基などが挙げられる。）、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基（好ましくは炭素数 1～48、より好ましくは炭素数 1～24 のアルコキシ基で

あり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソプロポキシ基、t-ブトキシ、ドデシルオキシ基、シクロアルキルオキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基）などが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリールオキシ基であり、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基などが挙げられる。）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のヘテロ環オキシ基であり、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基などが挙げられる。）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のシリルオキシ基であり、例えば、トリメチルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基などが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアシルオキシ基であり、例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニルオキシ基であり、例えば、エトキシカルボニルオキシ基、t-ブトキシカルボニルオキシ基、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基（例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基など）などが挙げられる。）、

[0048] アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数7～32、より好ましくは炭素数7～24のアリールオキシカルボニルオキシ基であり、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。）、カルバモイルオキシ基（好ましくは炭素数1～48、よりこの好ましくは炭素数1～24のカルバモイルオキシ基であり、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N-ブチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ基などが挙げられる。）、スルファモイルオキシ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素

数 1 ～ 24 のスルファモイルオキシ基であり、例えば、N，N－ジエチルスルファモイルオキシ基、N－プロピルスルファモイルオキシ基などが挙げられる。）、アルキルスルホニルオキシ基（好ましくは炭素数 1 ～ 38、より好ましくは炭素数 1 ～ 24 のアルキルスルホニルオキシ基であり、例えば、メチルスルホニルオキシ基、ヘキサデシルスルホニルオキシ基、シクロヘキシルスルホニルオキシ基などが挙げられる。）、アリールスルホニルオキシ基（好ましくは炭素数 6 ～ 32、より好ましくは炭素数 6 ～ 24 のアリールスルホニルオキシ基であり、例えば、フェニルスルホニルオキシ基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数 1 ～ 48、より好ましくは炭素数 1 ～ 24 のアシル基であり、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、テトラデカノイル基、シクロヘキサノイル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数 2 ～ 48、より好ましくは炭素数 2 ～ 24 のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2，6－ジ－tert－ブチル－4－メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリーロキシカルボニル基（好ましくは炭素数 7 ～ 32、より好ましくは炭素数 7 ～ 24 のアリーロキシカルボニル基であり、例えば、フェノキシカルボニル基などが挙げられる。）、カルバモイル基（好ましくは炭素数 1 ～ 48、より好ましくは炭素数 1 ～ 24 のカルバモイル基であり、例えば、カルバモイル基、N，N－ジエチルカルバモイル基、N－エチル－N－オクチルカルバモイル基、N，N－ジブチルカルバモイル基、N－プロピルカルバモイル基、N－フェニルカルバモイル基、N－メチルN－フェニルカルバモイル基、N，N－ジシクロヘキシルカルバモイル基などが挙げられる。）、アミノ基（好ましくは炭素数 32 以下、より好ましくは炭素数 24 以下のアミノ基であり、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、N，N－ジブチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、2－エチルヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基などが挙げられる。）、アニリノ基（好ましくは炭素数 6 ～ 32、

より好ましくは6～24のアニリノ基であり、例えば、アニリノ基、N-メチルアニリノ基などが挙げられる。）、

- [0049] ヘテロ環アミノ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは1～18のヘテロ環アミノ基であり、例えば、4-ピリジルアミノ基などが挙げられる。）、カルボンアミド基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは2～24のカルボンアミド基であり、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、ピバロイルアミド基、シクロヘキサンアミド基などが挙げられる。）、ウレイド基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のウレイド基であり、例えば、ウレイド基、N、N-ジメチルウレイド基、N-フェニルウレイド基などが挙げられる。）、イミド基（好ましくは炭素数36以下、より好ましくは炭素数24以下のイミド基であり、例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～48、より好ましくは炭素数2～24のアルコキシカルボニルアミノ基であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、t-ブトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～32、より好ましくは炭素数7～24のアリールオキシカルボニルアミノ基であり、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基などが挙げられる。）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のスルホンアミド基であり、例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基などが挙げられる。）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のスルファモイルアミノ基であり、例えば、N、N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイルアミノ基などが挙げられる。）、アゾ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のアゾ基であり、例えば

、フェニルアゾ基、3-ピラゾリルアゾ基などが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のアルキルチオ基であり、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、オクチルチオ基、シクロヘキシルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリールチオ基であり、例えば、フェニルチオ基などが挙げられる。）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～18のヘテロ環チオ基であり、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2-ピリジルチオ基、1-フェニルテトラゾリルチオ基などが挙げられる。）、アルキルスルフィニル基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のアルキルスルフィニル基であり、例えば、ドデカンスルフィニル基などが挙げられる。）

、

[0050] アリールスルフィニル基（好ましくは炭素数6～32、より好ましくは炭素数6～24のアリールスルフィニル基であり、例えば、フェニルスルフィニル基などが挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～48、より好ましくは炭素数1～24のアルキルスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基などが挙げられる。）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～48、より好ましくは炭素数6～24のアリールスルホニル基であり、例えば、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基などが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のスルファモイル基であり、例えば、スルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N-エチル-N-フェニルスルファモイル基、N-シクロヘキシルスルファモイル基などが挙げられる。）、スルホ基、ホスホニル基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のホスホニル基で

あり、例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基などが挙げられる。）、ホスフィノイルアミノ基（好ましくは炭素数1～32、より好ましくは炭素数1～24のホスフィノイルアミノ基であり、例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ基、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基などが挙げられる。）等が挙げられる。

[0051] 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、該 $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基は、 $R^2 \sim R^5$ で説明した置換基を更に有していてもよい。 $R^2 \sim R^5$ で表される1価の置換基が、2個以上の1価の置換基を有している場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0052] 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員の飽和環又は不飽和環を形成していてもよい。

R^2 と R^3 、又は、 R^4 と R^5 により形成される5員、6員、又は7員の飽和環又は不飽和環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、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。

[0053] 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。

[0054] 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。

[0055] 一般式 (I) において、前記 R^3 及び R^4 としては、上記の中でも、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましい。

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。

[0056] 一般式 (I) において、 R^3 及び R^4 がアルキル基を表す場合、該アルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基であり、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基又はベンジル基が挙げられ、より好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、より具体的には、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基が挙げられ、更に好ましくは、炭素数 1 ~ 12 の 2 級のアシル基又は 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アルキル基は、無置換であってもよいし、既述の置換基を有していてもよい。

[0057] 一般式 (I) において、 R^3 及び R^4 がアリール基を表す場合の、該アリール基としては、好ましくは、置換又は無置換のフェニル基、置換又は無置換のナフチル基が挙げられ、より好ましくは置換又は無置換のフェニル基である。

一般式（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。

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

[0058] 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ヘテロ環基は、無置換であってもよいし、既述の置換基を有していてもよい。

[0059] 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、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。

[0060] 一般式（１）において R^7 で表されるアルキル基、アリール基又はヘテロ環基が更に置換可能な基である場合には、前記 $R^2 \sim R^5$ で表される１価の置換基として説明した置換基で置換されていてもよい。 R^7 で表されるアルキル基、アリール基又はヘテロ環基が２個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0061] 一般式（１）中の M_a は、金属又は金属化合物を表す。

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

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

Maで表される金属化合物としては、 $AlCl$ 、 $InCl$ 、 $FeCl$ 、 $TiCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $SiCl_2$ 、 $GeCl_2$ 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。

[0062] これらの中でも、錯体の安定性、分光特性、耐熱、耐光性、及び製造適性等の観点から、Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、 TiO 、B、又はVOが好ましく、Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、B、又はVOが更に好ましく、Fe、Zn、Cu、Co、B、又はVO ($V=O$) が最も好ましい。これらの中でも、Maとしては、特にZnが好ましい。

[0063] 一般式(1)中、 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキル基（好ましくは炭素数1～36、より好ましくは1～12の直鎖、分岐鎖、又は環状のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、1,1-ジメチルプロピル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ドデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、1-アダマンチル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～24、より好ましくは2～12のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、3-ブテン-1-イル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～36、より好ましくは6～18のアリール基であり、例えば、フェニル、ナフチル、トリル基などが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは1～12のヘテロ環基であり、例えば、2-チエニル、4-ピリジル、2-フリル、2-ピリミジニル、1-ピリジル、2-ベンゾチアゾリル、1-イミダゾリル、1-ピラゾリル、ベンゾトリアゾール-1-イル基などが挙げられる。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～36、より好ましくは1～18のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、ヘキ

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

[0064] 一般式(1)中、 R^8 又は R^9 で表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基が、更に置換可能な基である場合には、 R^8 又は R^9 は、前記 $R^2 \sim R^5$ で説明した1価の置換基で置換されていてもよく、2個以上の1価の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0065] 一般式(1)中、 X^3 及び X^4 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あり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、シクロプロ

ピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～24、より好ましくは2～12のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基などが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～36、より好ましくは6～18のアリール基であり、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは1～12のヘテロ環基であり、例えば、2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、1-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは2～18のアシル基であり、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-エチルヘキシル基、ベンゾイル基、シクロヘキサノイル基などが挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは1～18のアルキルスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基などが挙げられる。）、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あり、例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基）を表す。

[0066] R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は、置換可能な場合には、更に、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した1価の置換基で置換されていてもよく、複数の1価の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0067] 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。

[0068] 一般式(1)中、 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR_c 、窒素原子、又は炭素原子を表し、 R_c は、前記 X^3 又は X^4 で表されるNRのRと同義である。

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

[0069] 一般式（I）中、R⁸とY¹とは、互いに結合して、R⁸、Y¹、及びこれらが結合する炭素原子と共に5員環（例えば、シクロペンタン環、ピロリジン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、テトラヒドロチオフェン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環などが挙げられる。）、6員環（例えば、シクロヘキサン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、ジオキサン環、ペンタメチレンスルフィド環、ジチアン環、ベンゼン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピリダジン環、キノリン環、キナゾリン環などが挙げられる。）、又は7員環（例えば、シクロヘプタン環、ヘキサメチレンイミン環などが挙げられる。）を形成してもよい。

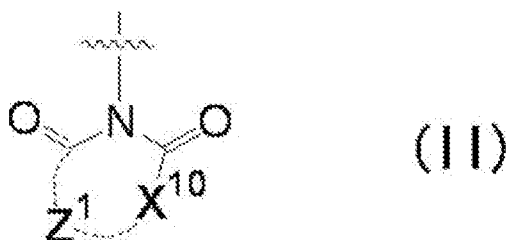
一般式（I）中、R⁹とY²とは、互いに結合して、R⁹、Y²、及び炭素原子と共に5員、6員、又は7員の環を形成していてもよい。形成される5員、6員、及び7員の環は、前記のR⁸、Y¹及び炭素原子で形成される環と同様のものが挙げられる。

一般式（I）中、R⁸とY¹、及びR⁹とY²が結合して形成される5員、6員、及び7員の環が、更に置換可能な環である場合には、前記R²～R⁵の置換基で説明した1価の置換基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの1価の置換基は同一であっても異なってもよい。

[0070] 一般式（I）中、Zは、隣接する窒素原子と共に下記一般式（II）又は一般式（III）で表される構造を形成する原子群を表す。

[0071]

[化11]



[0072] 一般式 (II) 中、 X^{10} は、 NR^{15} 、酸素原子、又は硫黄原子を表す。

R^{15} 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あり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-アダマンチル基などが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～24、より好ましくは2～12のアルケニル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、3-ブテン-1-イル基）、アリール基（好ましくは炭素数6～36、より好ましくは6～18のアリール基であり、例えば、フェニル、ナフチル基などが挙げられる。）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは1～12のヘテロ環基であり、例えば、2-チエニル基、4-ピリジル基、2-フリル基、2-ピリミジニル基、1-ピリジル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基などが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは2～18のアシル基であり、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2-エチルヘキシル基、ベンゾイル基、シクロヘキサノイル基などが挙げられる。）、アルキルスルホニル基（好ましくは炭素数1～24、より好ましくは1～18のアルキルスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基などが挙げられる。）、アリールスルホニル基（好ましくは炭素数6～24、より好ましくは6～18のアリールスルホニル基であり、例えば、

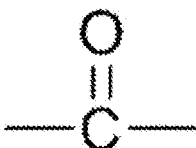
フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基などが挙げられる。)を表す。

[0073] R^{15} 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は、更に、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した1価の置換基で置換されていてもよく、複数の1価の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

[0074] X^{10} として好ましくは、 NR^{15} (R^{15} は、水素原子、アルキル基、又はアリール基が好ましい)、又は酸素原子である。

[0075] Z^1 は、O又は1個の窒素原子と炭素原子とからなる鎖状構造を有し、該鎖状構造により隣接するカルボニル炭素及び X^{10} 間を連結して5員環又は6員環を形成する原子群を表す。 Z^1 における該鎖状構造は、更に置換基を有していてもよい。該置換基としては、水素原子、アミノ基、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、ケト性の酸素(下記に示す構造)、などが挙げられる。

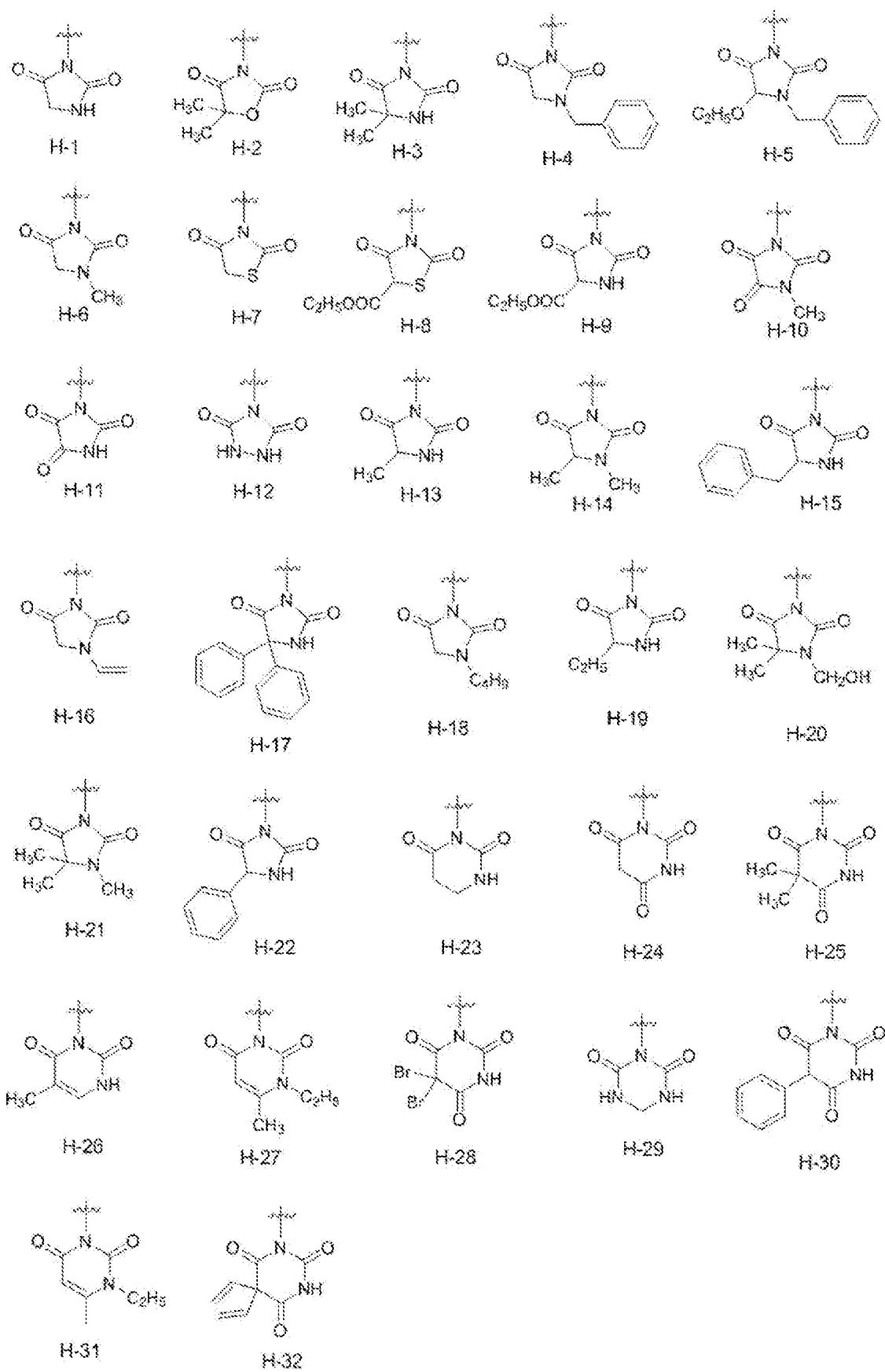
[0076] [化12]



[0077] 以下、一般式(II)で表される構造の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

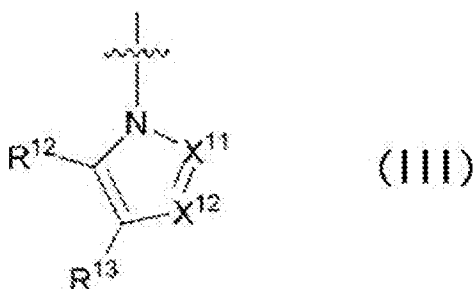
[0078]

[化13]



[0079] 上記の具体例の中でも、合成適正、耐熱性、及び溶解性の観点からは、H-1～H-9、H-14、H-16、H-17、H-18、H-20、H-21、H-23、H-24、H-25、H-27、H-32がより好ましく、H-1、H-2、H-4、H-5、H-6、H-8、H-17、H-18、H-23、H-24が更に好ましい。

[0080] [化14]



[0081] 一般式 (III) 中、 X^{11} 及び X^{12} は、各々独立に、窒素原子、 CR^{16} (R^{16} は、水素原子、又は置換基を表す) を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表す。

[0082] R^{16} は、水素原子、又は 1 価の置換基を表し、該 1 価の置換基は、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した 1 価の置換基と同義である。

R^{16} で表される 1 価の置換基の中でも、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基が好ましく、更に好ましくはアルキル基又はアリール基である。

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。

[0083] R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、又は 1 価の置換基を表し、該 1 価の置換基は、前記 $R^2 \sim R^5$ の置換基で説明した 1 価の置換基と同義である。

[0084] R^{12} 又は R^{13} で表される 1 価の置換基の中でも、アルキル基、アリール基、又はヘテロ環基が好ましく、更に好ましくはアルキル基又はアリール基で

ある。

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。

[0085] 一般式 (III) においては、 R^{12} と R^{13} とが互いに結合して、 R^{12} 、 R^{13} 、及び、これらが結合する炭素原子と共に5員環（例えば、シクロペンタン環、ピロリジン環、テトラヒドロフラン環、ジオキサラン環、テトラヒドロチオフェン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、インドール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環などが挙げられる。）、6員環（例えば、シクロヘキサン環、ピペリジン環、ピペラジン環、モルホリン環、テトラヒドロピラン環、ジオキサン環、ペンタメチレンスルフィド環、ジチアン環、ベンゼン環、ピペリジン環、ピペラジン環、ピリダジン環、キノリン環、キナゾリン環などが挙げられる。）、又は7員環（例えば、シクロヘプタン環、ヘキサメチレンイミン環などが挙げられる。）を形成してもよい。

[0086] 一般式 (III) において、 R^{12} 、 R^{13} 又は R^{16} 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、及び、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、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級又は3級のアルキル基であり、より具体的には、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、*i*-ブチル基、*t*-ブチル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。

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

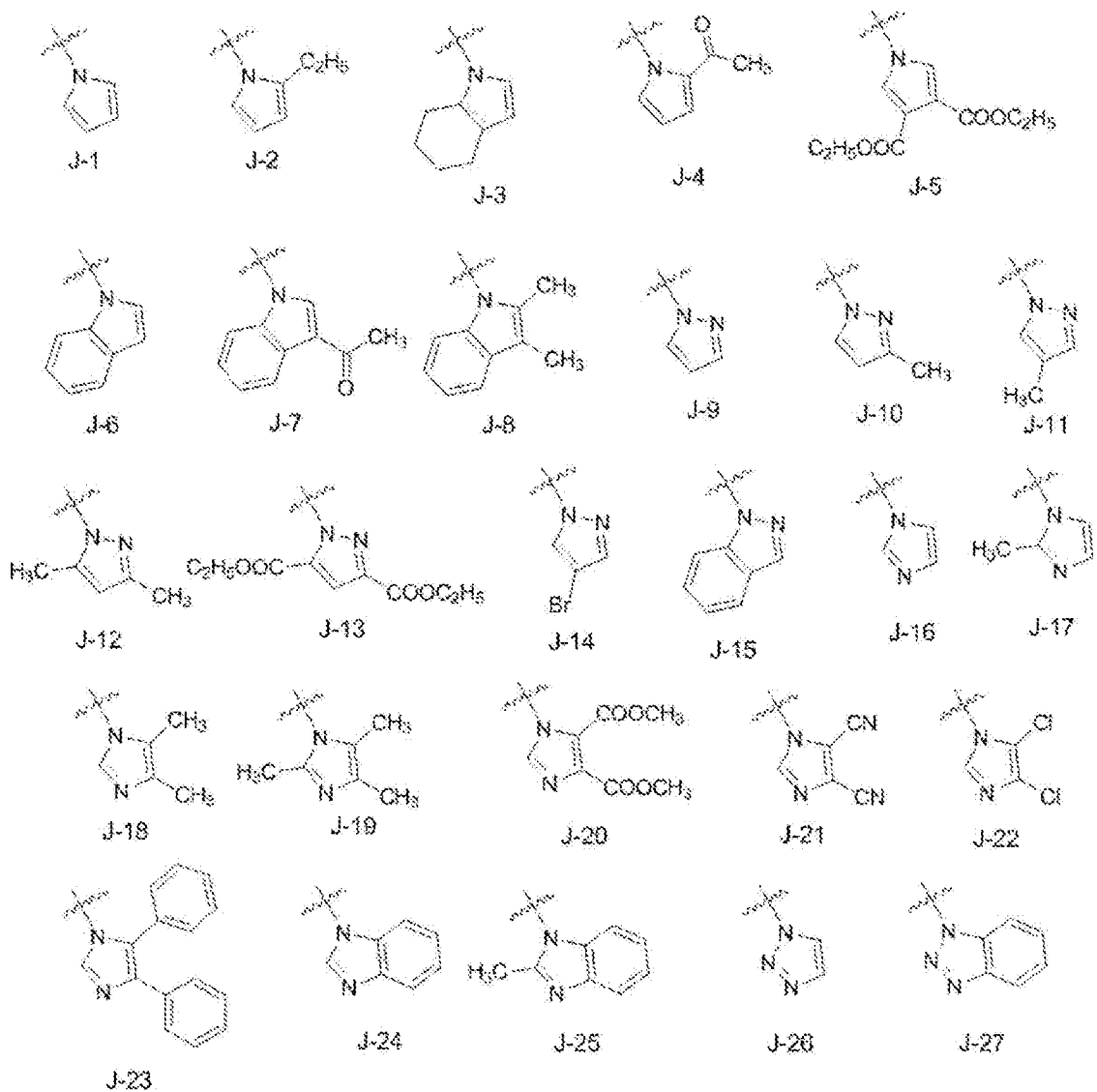
[0087] 一般式 (III) において、 R^{12} 、 R^{13} 又は R^{16} がアリール基を表す場合、

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である。

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

[0088] 以下、一般式 (III) で表される構造の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0089] [化15]



[0090] 上記の具体例の中でも、合成適正、耐熱性、溶解性の観点からは、J-1、J-2、J-4、J-6、J-9、J-12、J-13、J-16、J-18、J-20、J-21、J-24がより好ましく、J-1、J-2、J

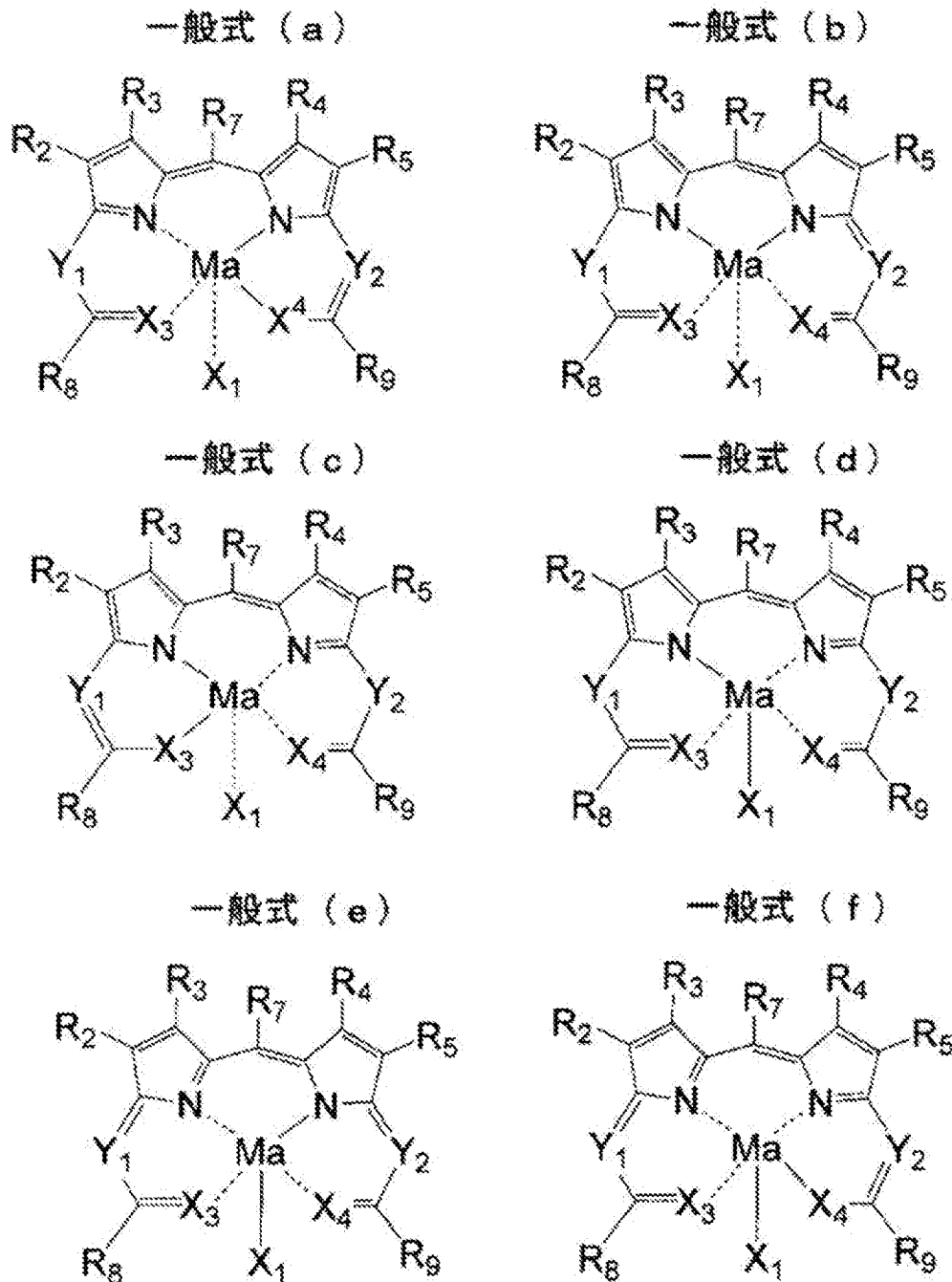
－6、J－9、J－13、J－16、J－18、J－20、J－21、J－24が更に好ましい。

[0091] 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。

なお、一般式(a)から一般式(f)における R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X^3 、 X^4 、 Y^1 、 Y^2 、及びMaは、一般式(Ⅰ)における R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 X^3 、 X^4 、 Y^1 、 Y^2 、及びMaに対応する。また、一般式(a)から一般式(f)における X_1 は、一般式(Ⅰ)における前記一般式(Ⅱ)又は一般式(Ⅲ)で表される構造を総括して示したものである。

[0092]

[化16]



[0093] 特定金属錯体化合物のモル吸光係数は、該化合物を含む着色組成物により着色膜を形成した際における膜厚の薄膜化の観点から、できるだけ高いほうが好ましい。

また、特定金属錯体化合物最大吸収波長 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。

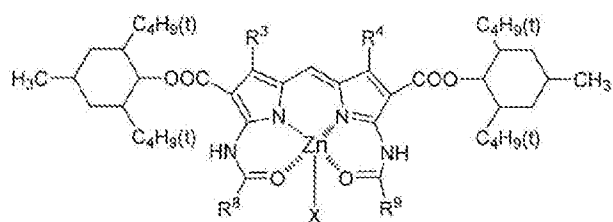
なお、最大吸収波長及びモル吸光係数は、分光光度計UV-2400PC（島津製作所社製）により測定されるものである。

[0094] 以下に、特定金属錯体化合物の例示化合物を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるわけではない。

なお、例示化合物A-1～A-112において、「X」の欄に示される記号は、一般式（II）又は（III）で表される構造の具体例として前掲した構造に付した記号に対応する。

[0095]

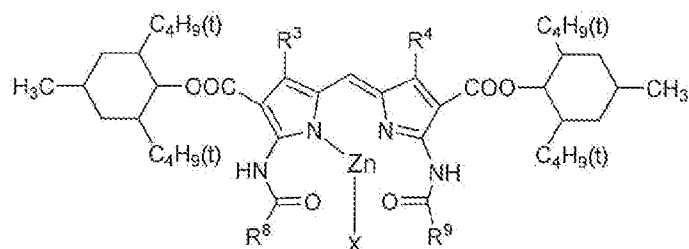
[化18]



化合物番号	R ³ =R ⁴	R ⁵ =R ⁶	X	化合物番号	R ³ =R ⁴	R ⁵ =R ⁶	X
A-21			H-4	A-31			J-9
A-22			H-25	A-32			J-22
A-23			J-5	A-33			H-9
A-24			J-18	A-34			H-18
A-25			H-6	A-35			J-15
A-26			H-31	A-36			J-25
A-27			J-8	A-37			H-16
A-28			J-16	A-38			H-17
A-29			H-7	A-39			J-10
A-30			H-14	A-40			J-17

[0097]

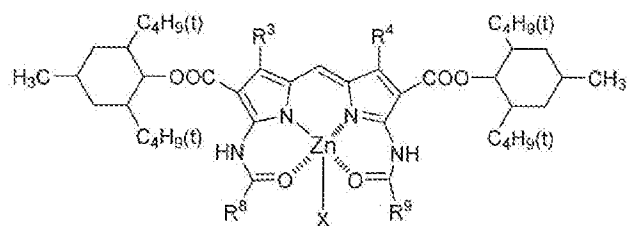
[化19]



化合物番号	R ³ =R ⁴	R ⁸ =R ⁹	X	化合物番号	R ³ =R ⁴	R ⁸ =R ⁹	X
A-41			H-10	A-51			J-7
A-42			H-29	A-52			J-27
A-43			J-3	A-53			H-2
A-44			J-19	A-54			H-27
A-45			H-12	A-55			J-11
A-46			H-20	A-56			J-12
A-47			J-23	A-57			H-5
A-48			J-26	A-58			H-8
A-49			H-30	A-59			J-6
A-50			H-32	A-60			J-14

[0098]

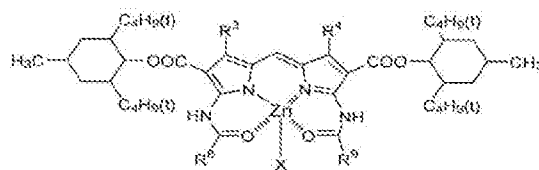
[化20]



化合物番号	R ³ =R ⁴	R ⁵ =R ⁶	X	化合物番号	R ³ =R ⁴	R ⁵ =R ⁶	X
A-61			H-24	A-71			J-2
A-62			H-28	A-72			J-19
A-63			J-13	A-73			H-18
A-64			J-20	A-74			H-27
A-65			H-3	A-75			J-6
A-66			H-25	A-76			J-18
A-67			J-10	A-77			H-21
A-68			J-21	A-78			H-29
A-69			H-19	A-79			J-5
A-70			H-21	A-80			J-13

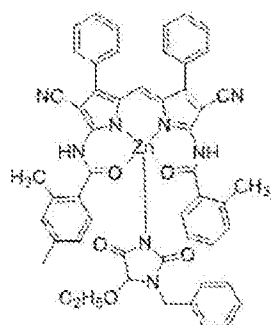
[0099]

[化22]

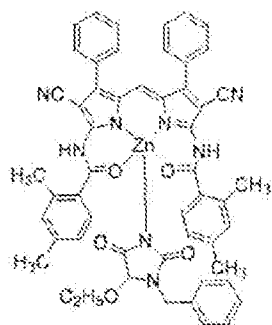


化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X	化合物番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X
A-101					H-5	A-107					H-5
A-102					H-5	A-108					H-2
A-103					J-20	A-109					H-5
A-104					H-5	A-110					H-2
A-105					H-5	A-111					J-20
A-106					H-2	A-112					H-5

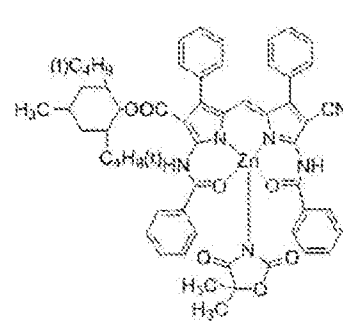
[0101] [化23]



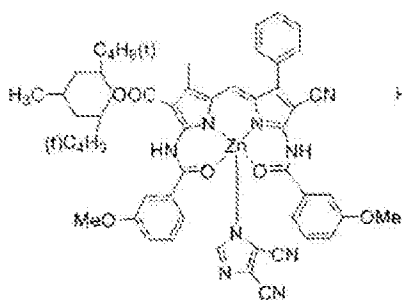
A-113



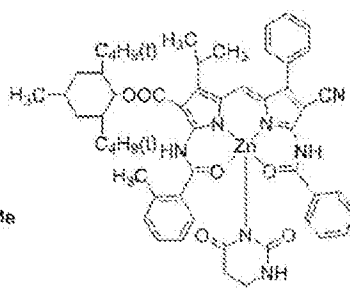
A-114



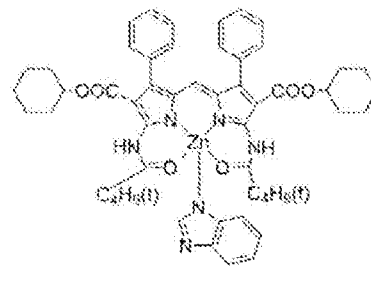
A-115



A-116



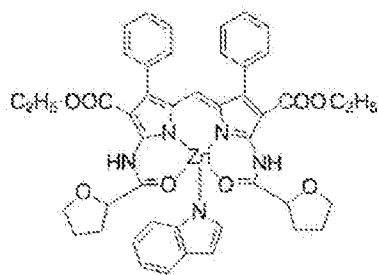
A-117



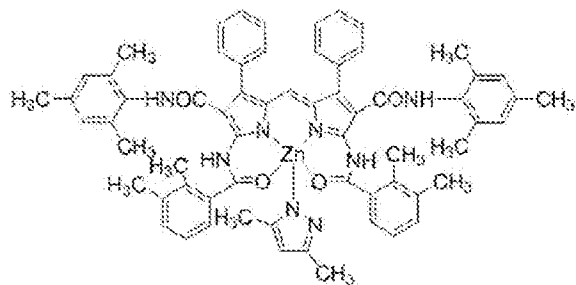
A-118

[0102]

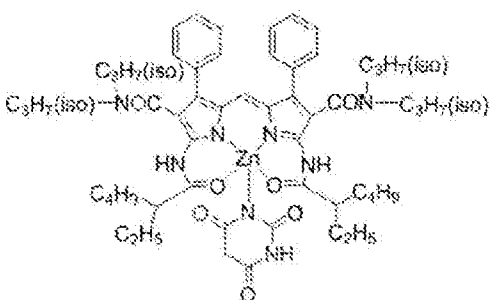
[化24]



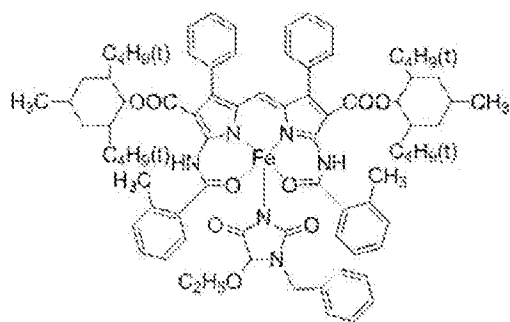
A-119



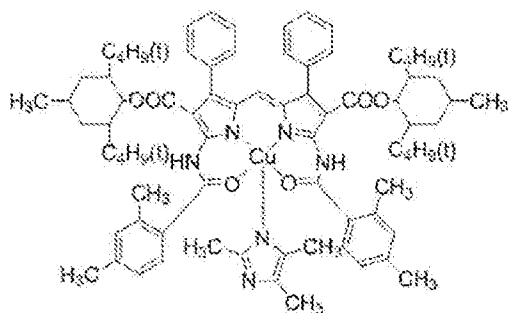
A-120



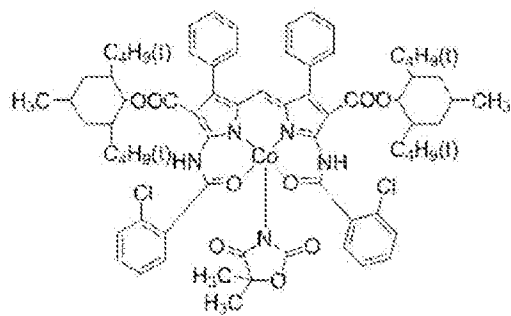
A-121



A-122



A-123



A-124

[0103] 特定金属錯体化合物は、米国特許第4,774,339号明細書、米国特許5,433,896号明細書、特開2001-240761号公報、同2002-155052号公報、特開2008-0076044号公報、特許第3614586号公報、Aust. J. Chem, 1965, 11, 1835-1845、J. H. Boger et al, Heteroatom Chemistry, Vol.1, No.5, 389(1990)、等に記載の方法で合成することができる。

[0104] 本発明の着色組成物では、特定金属錯体化合物を1種単独で含有してもよいし、二種以上併用してもよい。

[0105] 特定金属錯体化合物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%であることが好ましく、0.5～20質量%であることがより好ましい。

特定金属錯体化合物の含有量を、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。

[0106] 本発明の着色組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、特定金属錯体化合物以外に、その他の構造を有する染料や顔料を併用してもよい。

[0107] （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。

[0108] 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、ベンゾピラン系、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。

[0109] 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%であることが好ましく、0.5～20質量%であることがより好ましい。

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。また、本発明の着色組成物において、特定金属錯体化合物とその他の染料が併用される場合、特定金属錯体化合物以外のその他の染料は、特定金属錯体化合物に対して、1質量%～200質量%、好ましくは10質量%～150質量%であることが好ましい。

[0110] (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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] ー顔料分散剤ー

本発明の着色組成物は、特定金属錯体化合物と共に、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。

[0114] 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。

[0115] 顔料表面へのアンカー部位を有するグラフト型高分子としては、例えば、ポリエステル系分散剤等が挙げられ、具体的には、特開昭 54-37082 号公報、特表平 8-507960 号公報、特開 2009-258668 号公報等に記載のポリ（低級アルキレンイミン）とポリエステルの反応生成物、特開平 9-169821 号公報等に記載のポリアリルアミンとポリエステルの反応生成物、特開平 10-339949 号公報、特開 2004-37986 号公報等に記載のマクロモノマーと、窒素原子モノマーとの共重合体、特開 2003-238837 号公報、特開 2008-9426 号公報、特開 2008-81732 号公報等に記載の有機色素の部分骨格や複素環を有するグラフト型高分子、特開 2010-106268 号公報等に記載のマクロモノマーと酸基含有モノマーの共重合体等が挙げられる。特に、特開 2009-203462 号公報に記載の塩基性基と酸性基を有する両性分散樹脂は、顔料分散物の分散性、分散安定性、及び顔料分散物を用いた着色組成物が示す現像性の観点から特に好ましい。

[0116] 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。

[0117] 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。

[0118] 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「EFKA4047、4050~4010~4165 (ポリウレタン系)、EFKA4330~4340 (ブロック共重合体)、4400~4402 (変性ポリアクリレート)、5010 (ポリエステルアミド)、5765 (高分子量ポリカルボン酸塩)、6220 (脂肪酸ポリエステル)、6745 (フタロシアニン誘導体)、6750 (アゾ顔料誘導体)」、味の素ファンテクノ社製「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、873SN、874、#2150 (脂肪族多価カルボン酸)、#7004 (ポリエーテルエステル)、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N (ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物)

、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパス5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル社製「ニコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYSEX（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」、サンノブコ（株）製「ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100」等の高分子分散剤、（株）ADEKA製「アデカプルロニック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。

[0119] 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。

[0120] 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、5 質量部～100 質量部の範囲が好ましく、10 質量部～80 質量部の範囲であることがより好ましい。

[0121] 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。

[0122] <他の成分>

本発明の着色組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、更に、以下に説明する他の成分を含んでもよい。

[0123] （アントラキノン化合物）

本発明の着色組成物は、アントラキノン化合物を含有してもよい。

[0124] アントラキノン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。

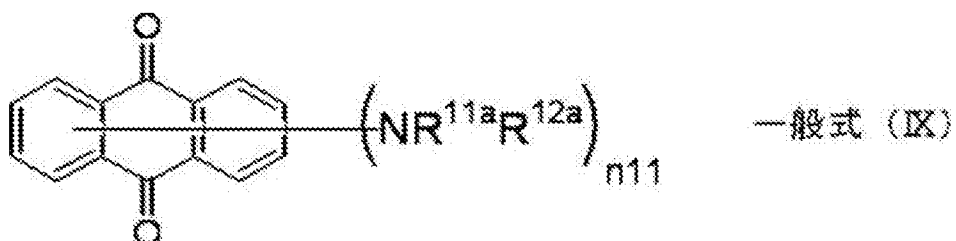
[0125] 本発明におけるアントラキノン化合物は、400nm～700nmに吸収極大を有する化合物であり、本発明において好ましくは、500nm～700nmに吸収極大を有し、特に好ましくは550nm～700nmに吸収極大を有するアントラキノン化合物である。このような吸収極大を有するアントラキノン化合物であれば、特に構造上限定されるものではなく、コントラスト向上効果に優れる。

[0126] 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(I X)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でも、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(X I)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(X I I)又は下記一般式(X I I I)で表される化合物が特に好ましい。

[0127] まず、下記一般式(I X)で表される化合物について説明する。

[0128] [化25]



[0129] 一般式(I X)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。

[0130] 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、メチル基、エチル基、i s o－プロピル基、t e r t－ブチル基、n－オクチル基、n－デシル基、n－ヘキサデシル基、シクロブ

ロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0131] 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、フェニル基、*o*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニルビフェニル基、2,6-ジブROMフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基などが挙げられる。

[0132] 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、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ナフトチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。

[0133] 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、例えばメチル基、エチル基、*i*so-プロピル基、*tert*-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-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、例えばビニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ペンテニル基などが挙げられる。）、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基、3-ペンチニル基などが挙げられる。）、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、例えばフェニル基、p-メチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基などが挙げられる。）、

[0134] 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、アミノ基、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基などが挙げられる。）、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基などが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～30、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、フェニルオキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられる。）、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、ピリジルオキシ基、ピラジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、キノリルオキシ基などが挙げられる。）、

[0135] 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、アセチル基、ベンゾイル基、ホルミル基、ピバロイル基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～30、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基、エトキシカルボニル基などが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～30、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、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基などが挙げられる。）、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、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2～30、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基などが挙げられる。）、

[0136] 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基などが挙げられる。）、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基、ベンゼンスルホニルアミノ基などが挙げられる。）、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、スルファモイル基、メチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基などが挙げられる。）、

[0137] 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、カルバモイル基、メチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基などが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数 1～30、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、メチルチオ基、エチルチオ基などが挙げられる。）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6～30、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基などが挙げられる。）、

[0138] 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、ピリジルチオ基、2-ベンズイミゾリルチオ基、2-ベンズオキサゾリルチオ基、2-ベンズチアゾリルチオ基などが挙げられる。）、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、メシル基、トシル基などが挙げられる。）、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基、ベンゼンスルフィニル基などが挙げられる。）、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、ウレイド基、メチルウレイド基、フェニルウレイド基などが挙げられる。）、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基、フェニルリン酸アミド基などが挙げられる。）、

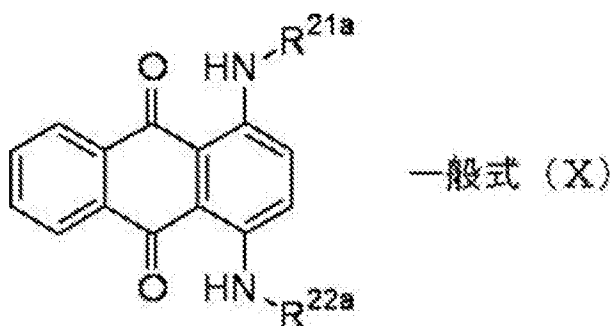
[0139] ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは炭素数 1～12 のヘテロ環基であり、ヘテロ原子としては例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子がふくまれる。具体的な例としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ピペリジル基、モルホリノ基、ベンズオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基などが挙げられる。）、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、トリメチルシリル基、トリフェニルシリル基などが挙げられる。）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

。

[0140] 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 $NR^{11a}R^{12a}$ は同一でも異なってもよい。

[0141] 次に、一般式 (X) で表される化合物について説明する。

[0142] [化26]



[0143] 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。

[0144] 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、メチル基、エチル基、*i*so-プロピル基、*t*ert-ブチル基、*n*-オクチル基、*n*-デシル基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシルなどの基が挙げられる。

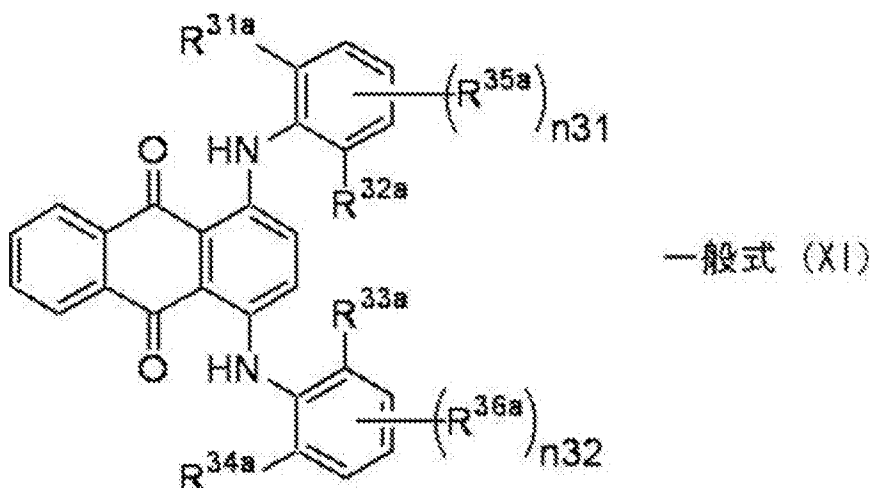
[0145] R^{21a} 、 R^{22a} で表されるアリール基として好ましくは、炭素数 6～30、より好ましくは炭素数 6～20、特に好ましくは炭素数 6～12 のアリール基であり、例えば、フェニル基、*o*-メチルフェニル基、*p*-メチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、2,6-ジエチルフェニルビフェニル基、2,6-ジブromoフェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナントリル基などが挙げられる。

[0146] 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。

[0147] 次に、一般式 (X I) で表される化合物について説明する。

[0148] [化27]



[0149] 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。

[0150] 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、メチル基、エチル基、i s o -プロピル基、t e r t -ブチル基、n -オクチル基、n -デシル基、n -ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 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。

[0154] 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。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] 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。

[0158] 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。

[0159] 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。

[0160] 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。

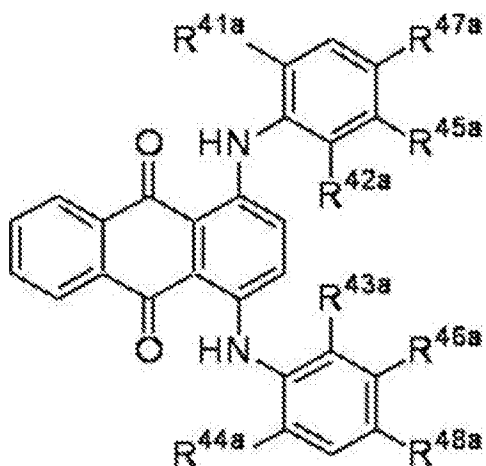
[0161] 前記一般式(X I)において、 n^{31} 、 n^{32} は、0～2の整数を表し、 n^{31} 、 n^{32} が2の場合、複数の R^{35a} 、 R^{36a} は同一でも異なってもよい。

[0162] 上記のジアミノアントラキノン化合物中でも、下記一般式(X I I)又は下記一般式(X I I I)で表される化合物より選択される化合物が好ましい。

[0163] (一般式(X I I)で表される化合物)

[0164]

[化28]



一般式 (XII)

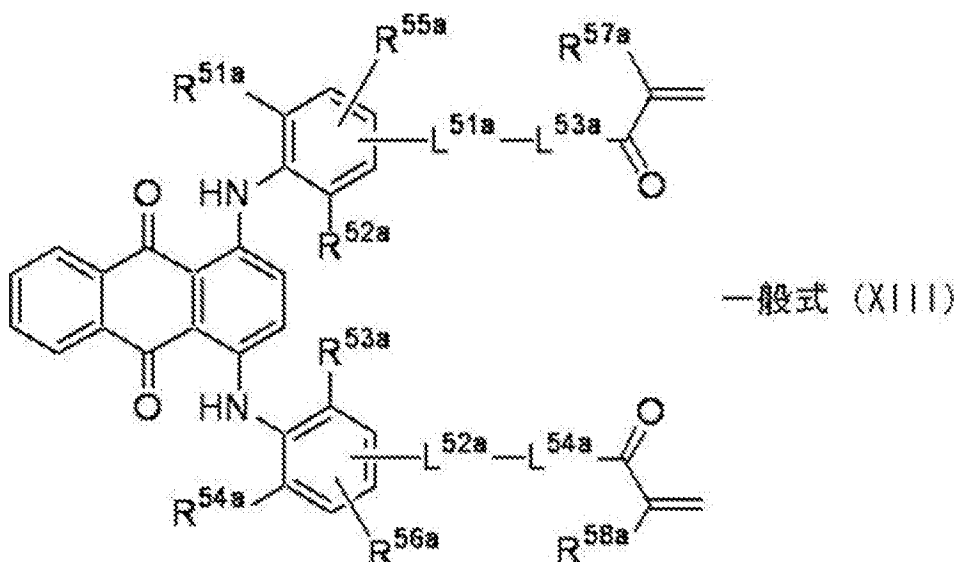
[0165] 一般式 (X I I) において、 R^{41a} 、 R^{42a} 、 R^{43a} 、及び R^{44a} は、各々独立に、アルキル基、又はハロゲン原子を表し、前記一般式 (XI) 中の R^{31a} 、 R^{32a} 、 R^{33a} 、 R^{34a} におけるアルキル基、ハロゲン原子と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0166] 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。

[0167] (一般式 (X I I I) で表される化合物)

[0168]

[化29]



[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 前記一般式 (XIII) 中、 L^{51a} 及び L^{52a} は、各々独立に2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2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2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 2 価の連結基である。

[0172] 前記炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基又はこれと $-O-$ 等とを組み合わせるなる 2 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 $-O-$ 等とを組み合わせるなる 2 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。

[0173] 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。

[0174] 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、

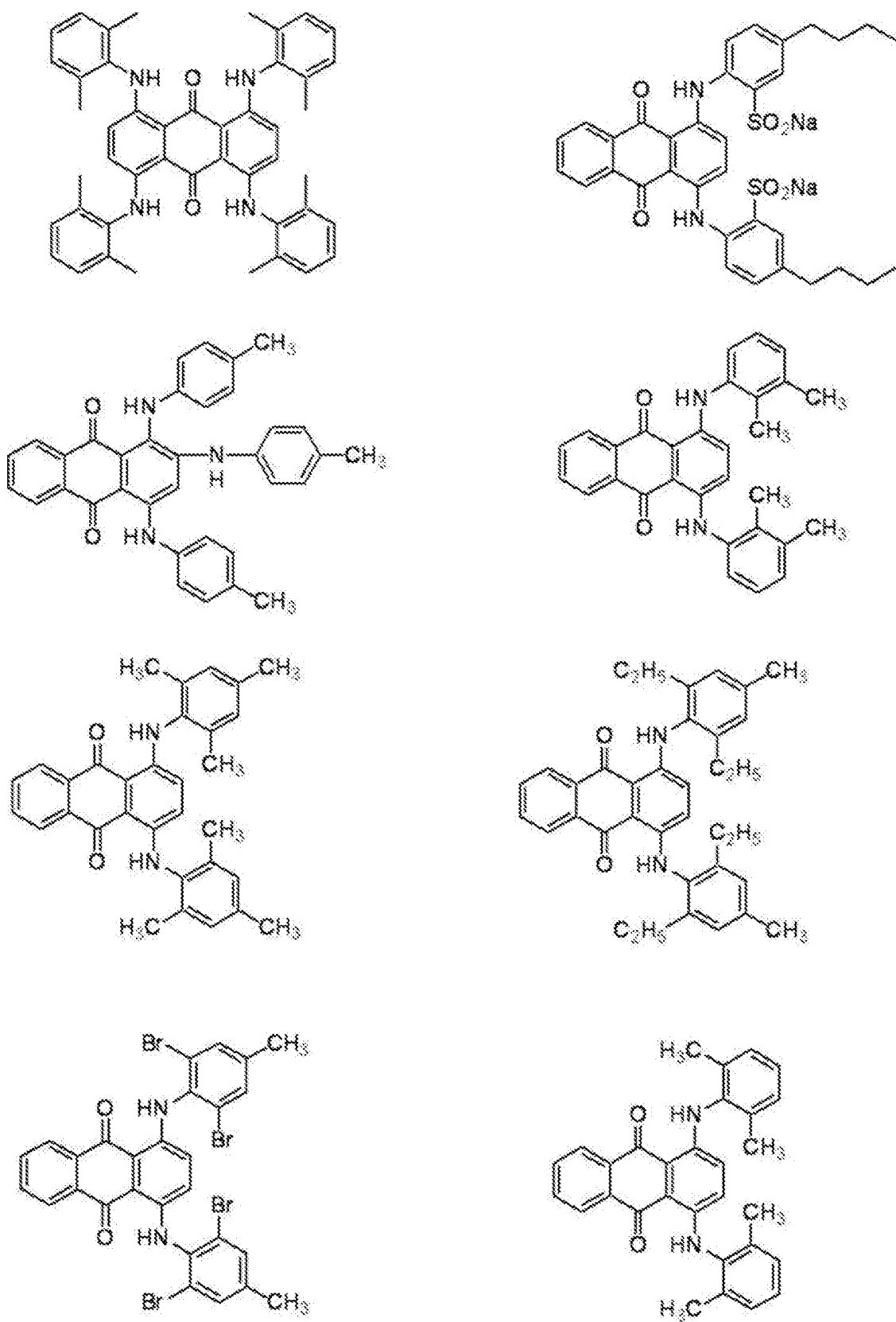
また、前記一般式(XIII)においては、 R^{51a} 、 R^{52a} 、 R^{53a} 、及び R^{54a} がメチル基、エチル基、もしくは臭素原子であって、 R^{55a} 及び R^{56a} が水素原子もしくはメチル基であり、 R^{57a} 及び R^{58a} が水素原子、メチル基であって、 L^{51a} 及び L^{52a} が炭素数1～10のアルキレンアミノスルホニル基、炭素数7～12のアラルキレンアミノスルホニル基、又は炭素数2～10のアルキレンオキシ基であり、 L^{53a} 及び L^{54a} が酸素原子である場合が好ましい。

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。

[0175] 以下、本発明におけるアントラキノ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。

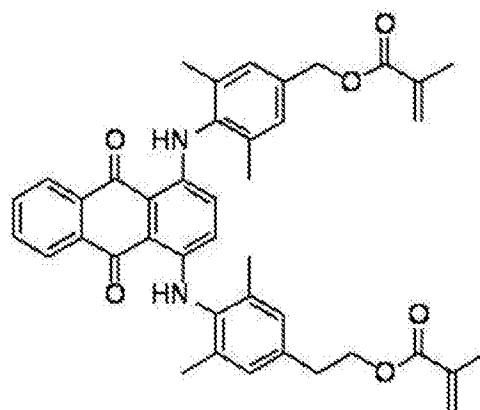
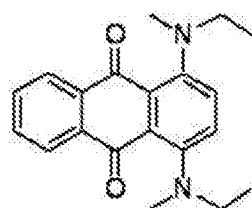
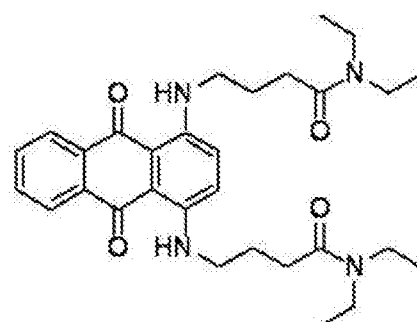
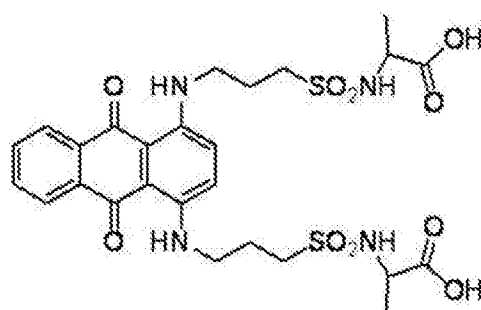
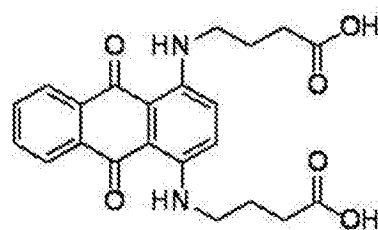
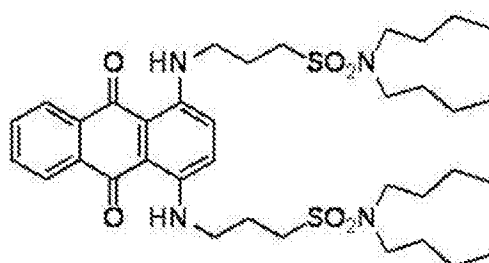
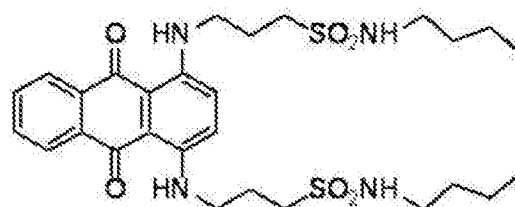
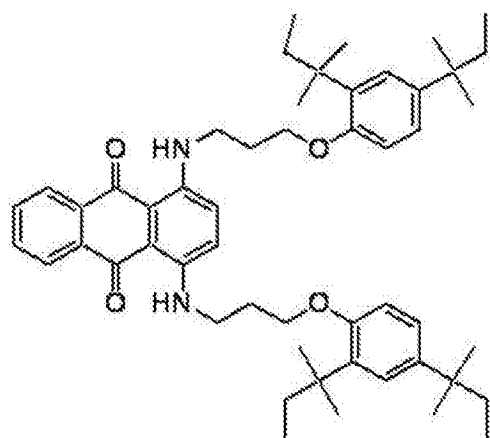
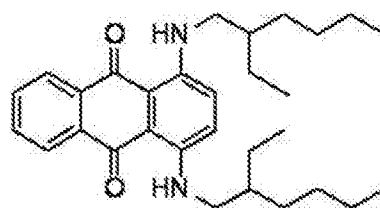
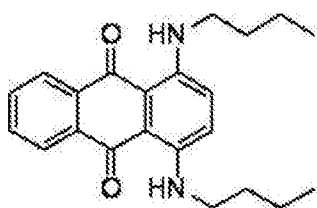
[0176]

[化30]



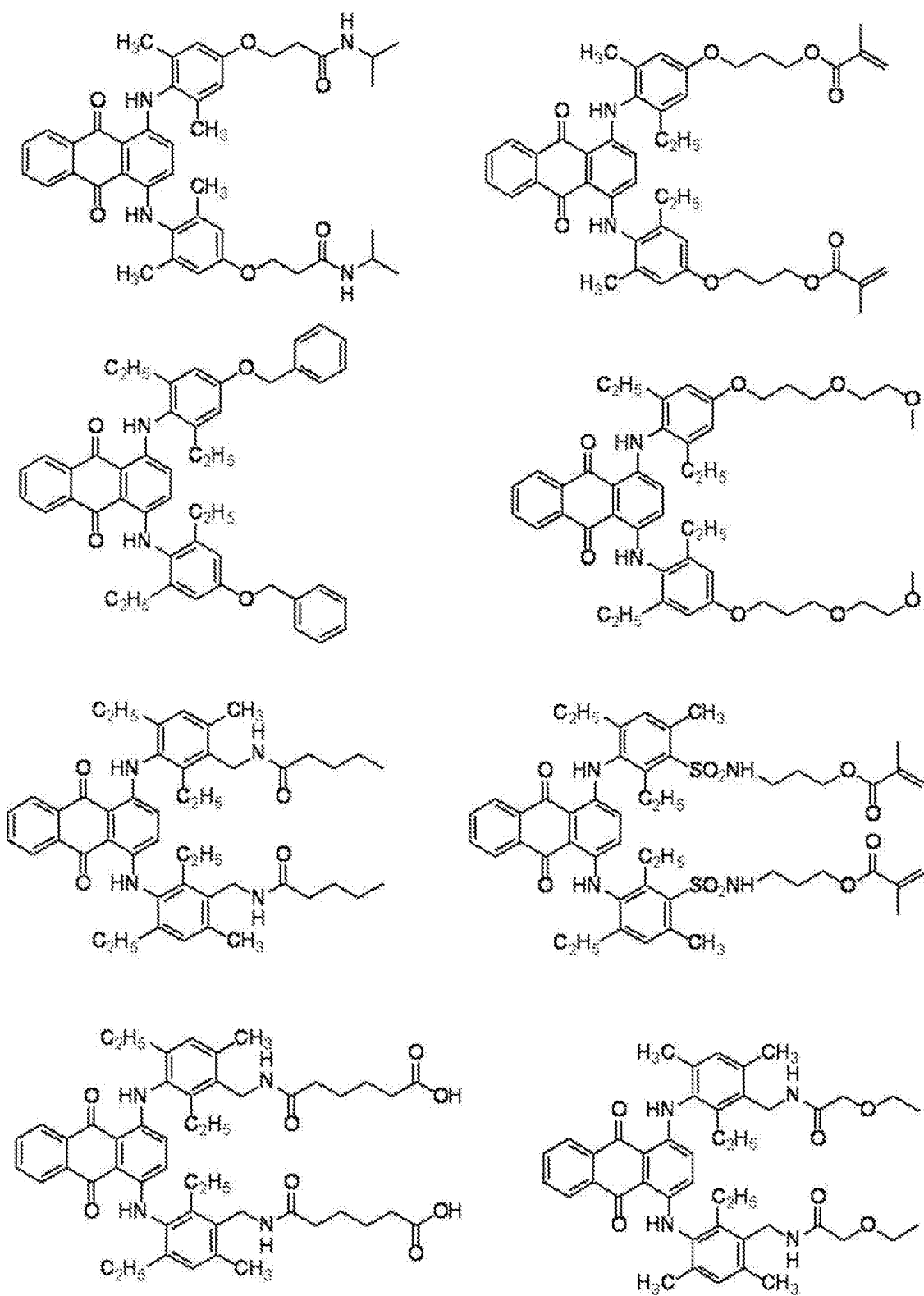
[0177]

[化31]



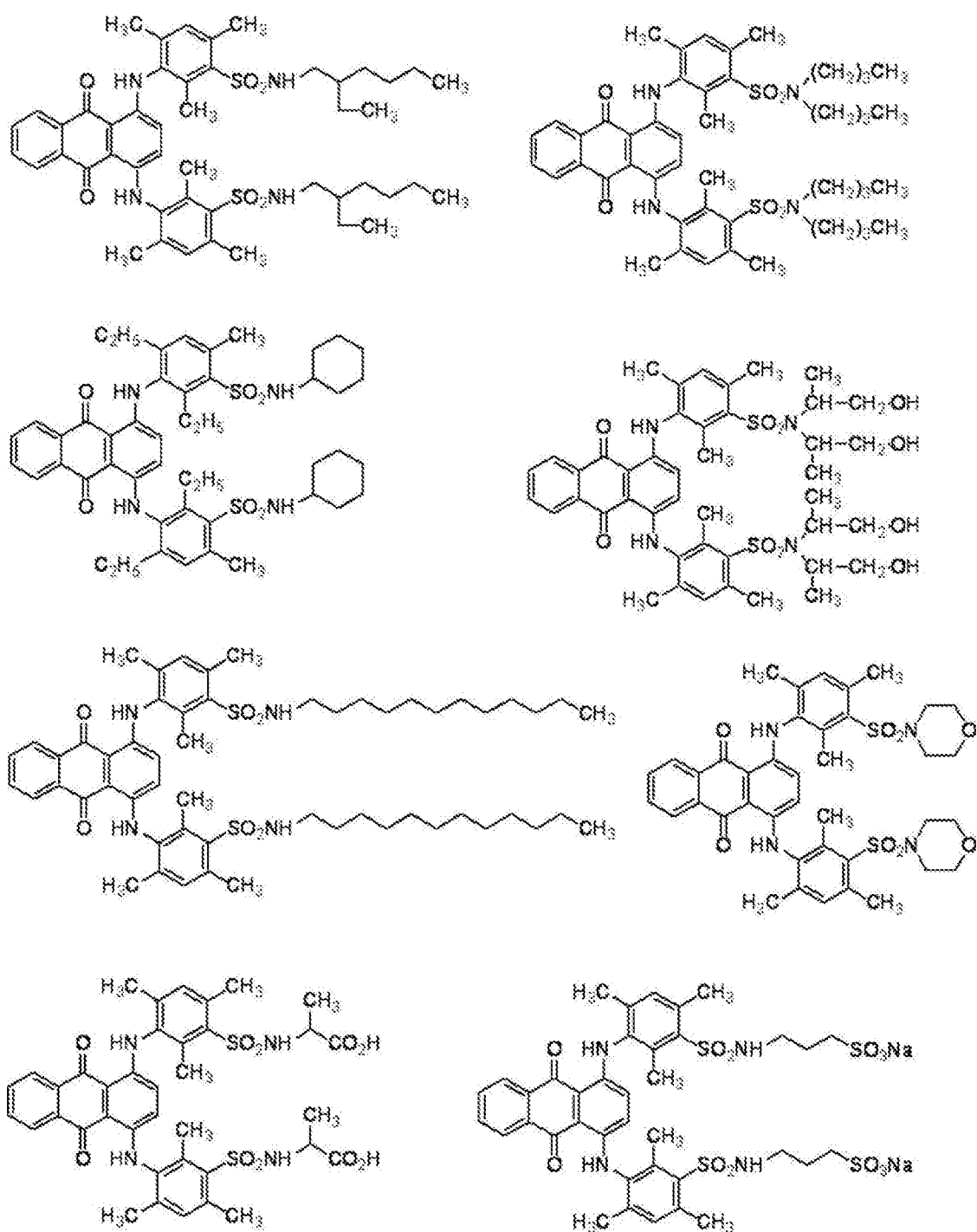
[0178]

[化32]



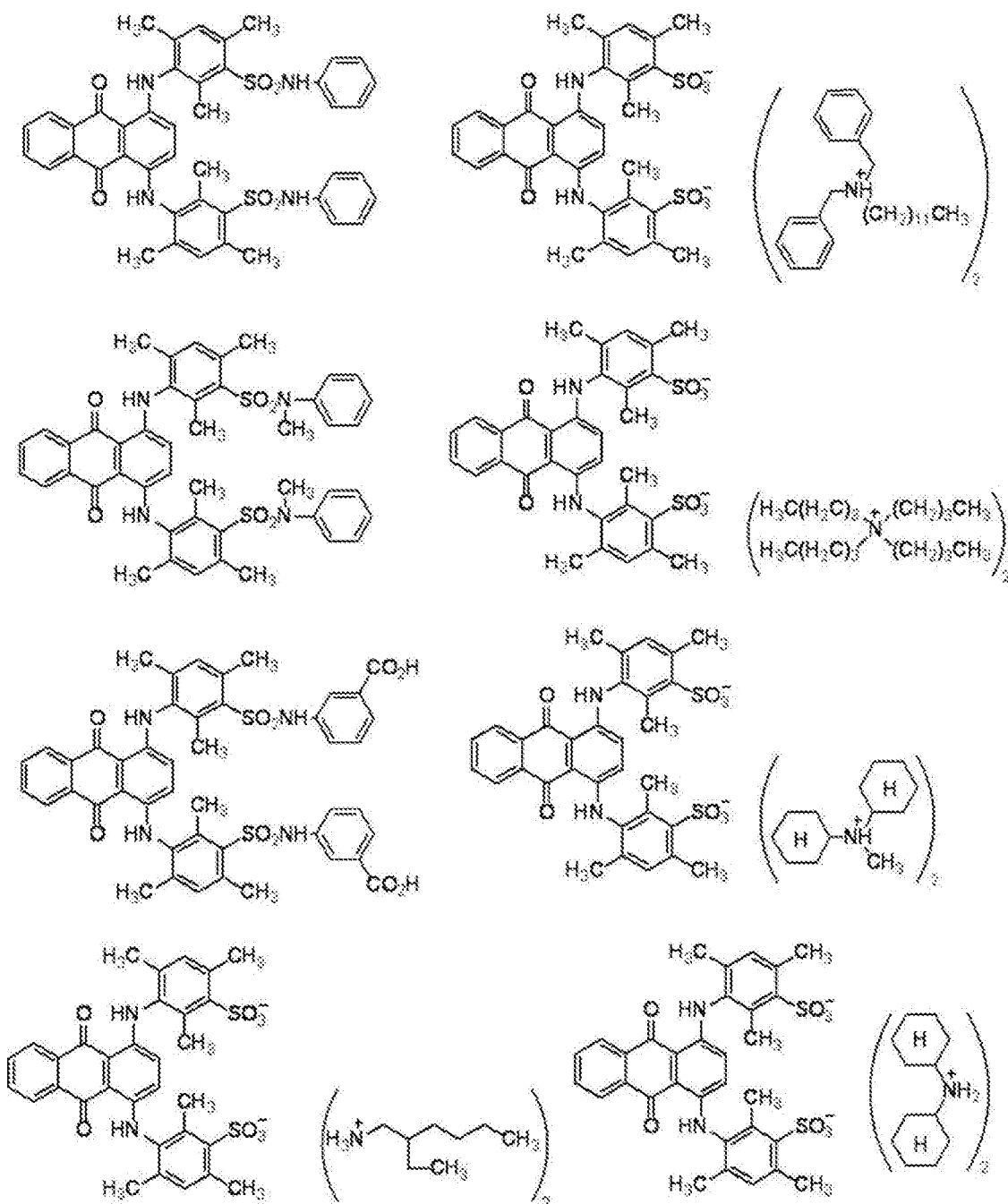
[0179]

[化33]



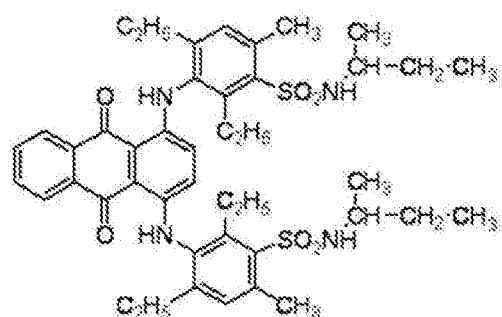
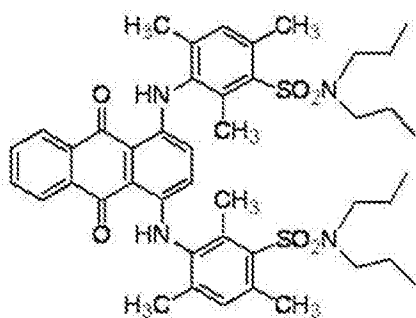
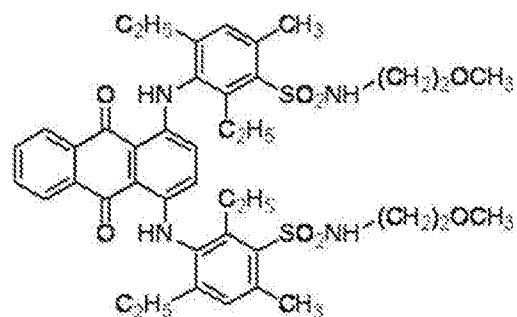
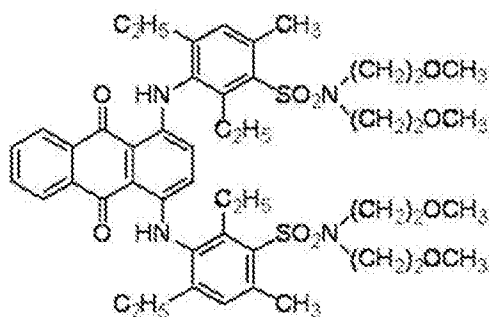
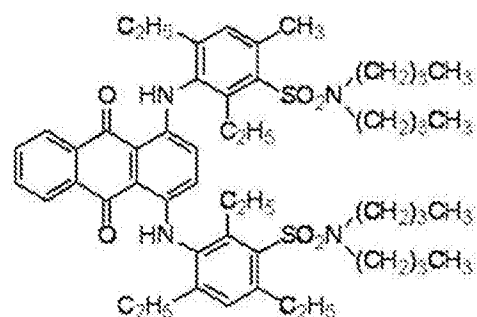
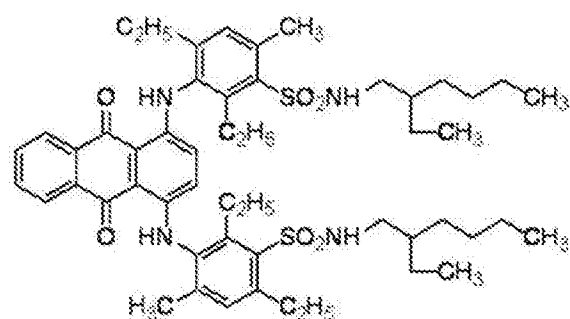
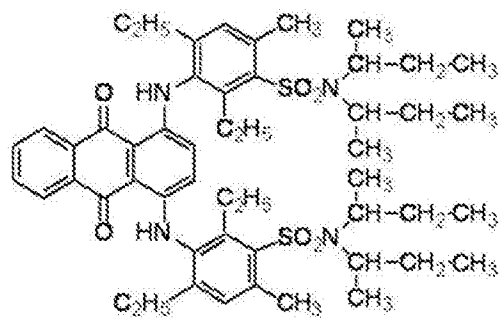
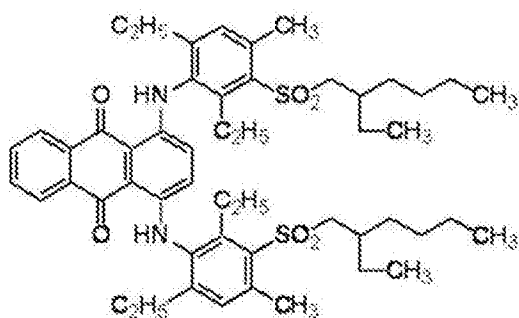
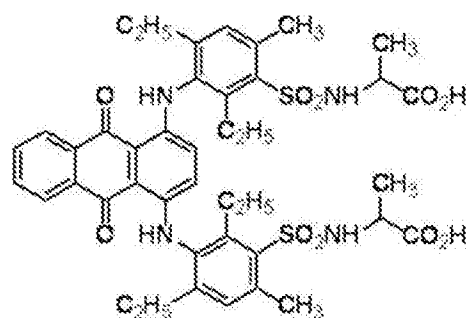
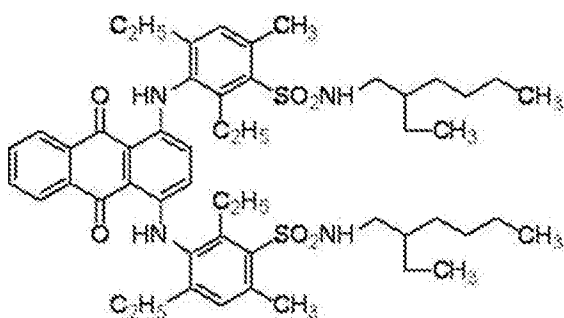
[0180]

[化34]



[0181]

[化35]



[0182] 前記アントラキノン化合物の特定金属錯体化合物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。

[0183] (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。

[0184] また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン付加重合性化合物も好適であり、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に記載のエチレンオキサイド骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

その他の例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタ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。

[0185] 具体例としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートEO変性体などが、並びに、市販品としては、NKエステル A-TMMT、NKエステル A-TMM-3、NKオリゴUA-32P、NKオリゴUA-7200（以上、新中村化学工業（株）製）、アロニックス M-305、アロニックス M-306、アロニックス M-309、アロニックス M-450、アロニックス M-402、TO-1382（以上、東亜合成（株）製）、V#802（大阪有機化学工業（株）製）、カヤラド D-330、カヤラド D-320、カヤラド D-310、カヤラド DPHA（以上、日本化薬（株）製）等を好ましい例として挙げるができる。

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。

[0186] 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。

[0187] （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。

[0188] 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。

[0189] 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。

[0190] 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 CF 200 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。

[0191] 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。

[0192] 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-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 CF 200 シリーズ (ダイセル化学工業 (株) 製) 等が好ましい。

[0193] 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。

[0194] (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。

[0195] 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。

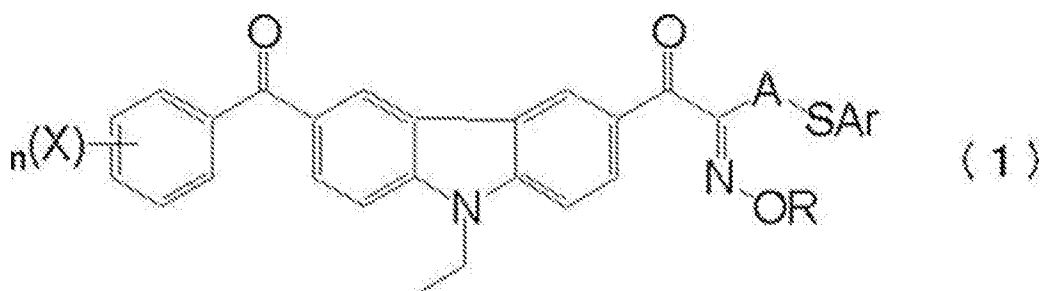
[0196] オキシムエステル化合物としては、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2004-534797号公報、国際公開第2005/080337号パンフレット、国際公開第2006/018973号パンフレット、特開2007-210991号公報、特開2007-231000号公報、特開2007-269779号公報、特開2009-191061号公報、国際公開第2009/131189号パンフレットに記載の化合物を使用できる。

[0197] 具体的な例としては、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ペンタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ヘキサンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ヘプタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オ

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

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。

[0198] [化36]



[0199] 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。

[0200] 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。

[0201] 一般式(1)中、A_rとしては、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換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。

[0202] 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 (N o 3) , (1 9 7 0) 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。

[0203] ヘキサアリールバ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(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ブROMOFENIL)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(m-メトキシフェニル)バイミダゾール、2, 2'-ビス(オ, o'-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-ニトロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-トリフルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール等が挙げられる。

[0204] 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。

[0205] 光重合開始剤の総含有量は、着色組成物中の全固形分に対して、0.5質量%~30質量%であることが好ましく、2質量%~20質量%であることがより好ましく、5質量%~18質量%が最も好ましい。この範囲内である

と、露光時の感度が高く、また色特性も良好である。

[0206] (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。

[0207] (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。

[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] (有機溶剤)

本発明の着色組成物は、有機溶剤を含有することができる。

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

[0210] 有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキルエステル類（例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル（具体的には、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等が挙げられる。）、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル

ル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等が挙げられる。

[0211] また、エーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等が挙げられる。

ケトン類としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等が挙げられる。

芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

[0212] これらの有機溶剤は、前述の各成分の溶解性、及びアルカリ可溶性バインダーを含む場合はその溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液である。

[0213] 有機溶剤の着色組成物中における含有量としては、組成物中の全固形分濃度が5質量%～80質量%になる量が好ましく、5質量%～60質量%になる量がより好ましく、10質量%～60質量%になる量が特に好ましい。

[0214] (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。

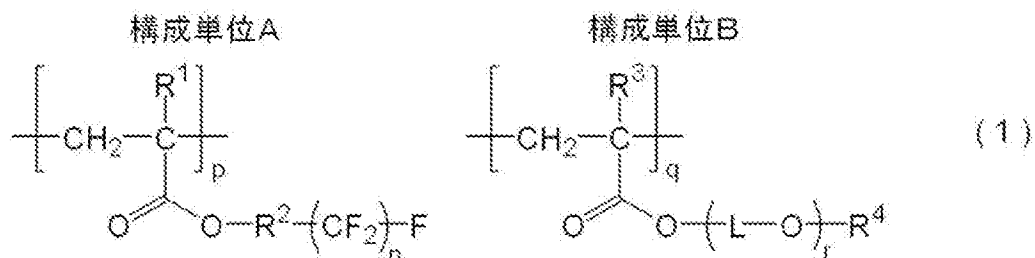
界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系、又は、両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤はノニオン系界面活性剤である。具体的には、特開2009-098616号公報の段落0058に記載のノニオン系界面活性剤が挙げられ、中でもフッ素系界面活性剤が好ましい。

[0215] 本発明に用いることができるこの他の界面活性剤としては、例えば、市販品である、メガファックF142D、同F172、同F173、同F176、同F177、同F183、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781、同F781-F、同R30、同R08、同F-472SF、同BL20、同R-61、同R-90(DIC(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431、Novac FC-4430(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG7105、7000、950、7600、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106(旭硝子(株)製)、エフトップEF351、同352、同801、同802(三菱マテリアル電子化成(株)製)、フタージェント250(ネオス(株)製)などが挙げられる。

[0216] 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。

[0217]

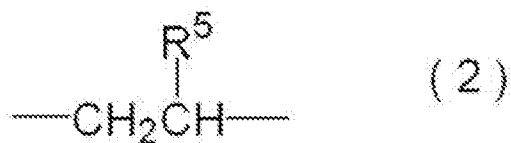
[化37]



[0218] 式(1)中、 R^1 及び R^3 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素数1以上4以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^4 は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、 L は炭素数3以上6以下のアルキレン基を表し、 p 及び q は重合比を表す重量百分率であり、 p は10質量%以上80質量%以下の数値を表し、 q は20質量%以上90質量%以下の数値を表し、 r は1以上18以下の整数を表し、 n は1以上10以下の整数を表す。

[0219] 前記 L は、下記式(2)で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。式(2)における R^5 は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2又は3のアルキル基がより好ましい。 p と q との和($p+q$)は、 $p+q=100$ 、すなわち、100質量%であることが好ましい。

[0220] [化38]



[0221] 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.

0.1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。

[0222] (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。

[0223] (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〔0134〕～〔0147〕の記載を参照することができる。

[0224] (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。

[0225] (その他の添加物)

本発明の着色組成物には、必要に応じて、その他の各種添加物、例えば、充填剤、上記以外的高分子化合物、紫外線吸収剤、酸化防止剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開 2004-295116 号公報の段落〔0155〕～〔0156〕に記載のものを挙げるることができる。

本発明の着色組成物においては、特開 2004-295116 号公報の段落〔0078〕に記載の光安定剤、同公報の段落〔0081〕に記載の熱重

合防止剤を含有することができる。

[0226] <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、特定金属錯体化合物、重合性化合物、光重合開始剤など前述の各成分と必要に応じて任意成分とを混合することで調製することができる。

[0227] 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。

[0228] なお、本発明の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、0.01～7.0 μm 程度が適しており、好ましくは0.01～2.5 μm 程度、さらに好ましくは0.01～2.0 μm 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。

[0229] 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

て、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。

[0230] 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の各種の用途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、薄層で高い吸光係数が得られ、堅牢性（特に耐熱性及び耐光性）に優れたものであることから、液晶表示装置用のカラーフィルタ、及び、固体撮像素子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。

[0231] 《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。

[0232] 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。

[0233] 本発明のカラーフィルタは、特定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力

ラーフィルタの製造方法を用いて作製される。

[0234] 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、着色組成物層を形成する工程（以下、工程（A）とも称する。）と、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、現像してパターン状の着色領域（着色硬化膜）を形成する工程（以下、工程（B）とも称する。）とを有する。

これらの工程を複数回経ることで、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）で形成されたパターン状の着色領域に対して紫外線を照射する工程（以下、工程（C）とも称する。）と、紫外線が照射された着色領域に対して加熱処理を行なう工程（以下、工程（D）とも称する。）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。

[0235] 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方法により付与して、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（プリベーク）を行ない、該着色組成物層を乾燥させる。

[0236] 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。

[0237] 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。

[0238] 本発明の着色組成物を支持体上に付与する方法としては、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が挙げられる。

[0239] 工程（Ａ）において、本発明の着色組成物を支持体上に付与する方法としては、特に限定されるものではないが、スリット・アンド・スピン法、スピンレス塗布法等のスリットノズルを用いる方法（以下、スリットノズル塗布法という）が好ましい。

スリットノズル塗布法において、スリット・アンド・スピン塗布法とスピンレス塗布法は、塗布基板の大きさによって条件は異なるが、例えば、スピンレス塗布法により第五世代のガラス基板（１１００ｍｍ×１２５０ｍｍ）を塗布する場合、スリットノズルからの着色組成物の吐出量は、通常、５０

0マイクロリットル／秒～2000マイクロリットル／秒、好ましくは800マイクロリットル／秒～1500マイクロリットル／秒であり、また、塗工速度は、通常、50mm／秒～300mm／秒、好ましくは100mm／秒～200mm／秒である。

また、工程（A）で用いられる着色組成物の固形分としては、通常、10質量％～20質量％、好ましくは13質量％～18質量％である。

[0240] 工程（A）において、通常は、着色組成物層の形成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、0.1torr～1.0torr、好ましくは0.2torr～0.5torr程度である。

[0241] 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℃～130℃で、0.5分間～15分間程度加熱する条件が挙げられる。

また、着色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、0.2μm～5.0μmの範囲が好ましく、1.0μm～4.0μmの範囲が更に好ましく、1.5μm～3.5μm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、0.2μm～5.0μmの範囲が好ましく、0.3μm～2.5μmの範囲が更に好ましく、0.3μm～1.5μm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。

[0242] 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、100mJ／cm²～10000mJ／cm²の露光量で照射することが好ましい。

[0243] また、その他の露光光線としては、超高压、高压、中压、低压の各水銀灯

、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。

[0244] ～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、 $1\text{ mJ/cm}^2 \sim 100\text{ mJ/cm}^2$ の範囲であり、 $1\text{ mJ/cm}^2 \sim 50\text{ mJ/cm}^2$ 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。

[0245] 露光装置としては、特に制限はないが市販されているものとしては、Callisto（バイテクノロジー株式会社製）やEGIS（バイテクノロジー株式会社製）やDF2200G（大日本スクリーン（株）製）などが使用可能である。また上記以外の装置も好適に用いられる。

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

[0246] 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。

[0247] 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、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビスクロロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001質量%～10質量%、好ましくは0.01質量%～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。現像液がアルカリ性水溶液である場合、アルカリ濃度は、好ましくはpH 11～13、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。

[0248] 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。

[0249] 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（ポストベーク）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。

[0250] 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（ポストベーク）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。

[0251] 以上の各工程を、所望の色相数に合わせて各色毎に順次繰り返し行うことにより、複数色の着色された硬化膜（着色パターン）が形成されてなるカラーフィルタを作製することができる。

[0252] 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パターン状の着色領域（着色画素）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。

[0253] 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パターン状の着色領域に対して、さらに加熱処理を行なうことが好ましい。形成された着色領域を加熱処理（いわゆるポストベーク処理）することにより、着色領域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、オープンなどにより行なうことができる。

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

[0254] このようにして得られたパターン状の着色領域は、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。

[0255] 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（特に耐熱性及び耐光性）、電圧保持率に優れる。

本発明のカラーフィルタは、液晶表示素子や固体撮像素子に用いることが可能であり、特に液晶表示装置の用途に好適である。液晶表示装置に用いた場合、染料を着色剤として用い、良好な色相を達成しながら、分光特性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。

[0256] 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。

[0257] 《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。

[0258] 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」に記載されている様々な方式の液晶表示装置に適用できる。

[0259] 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、OC S、FFS、及びR-OCB等にも適用できる。

[0260] 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ー(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。

[0261] 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。

[0262] 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。

[0263] <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。

[0264] 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

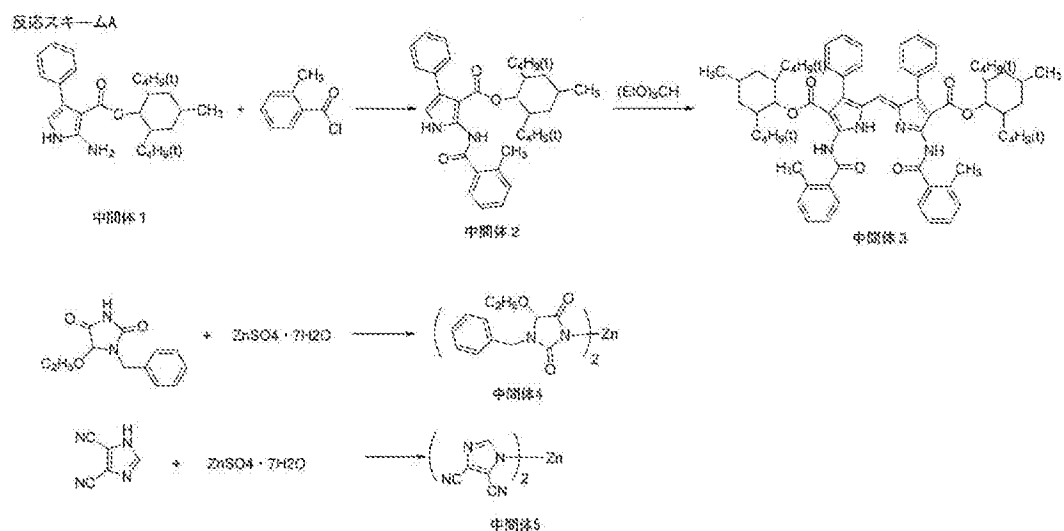
[0265] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「％」は質量基準である。

[0266] [実施例 1：特定金属錯体化合物の合成]

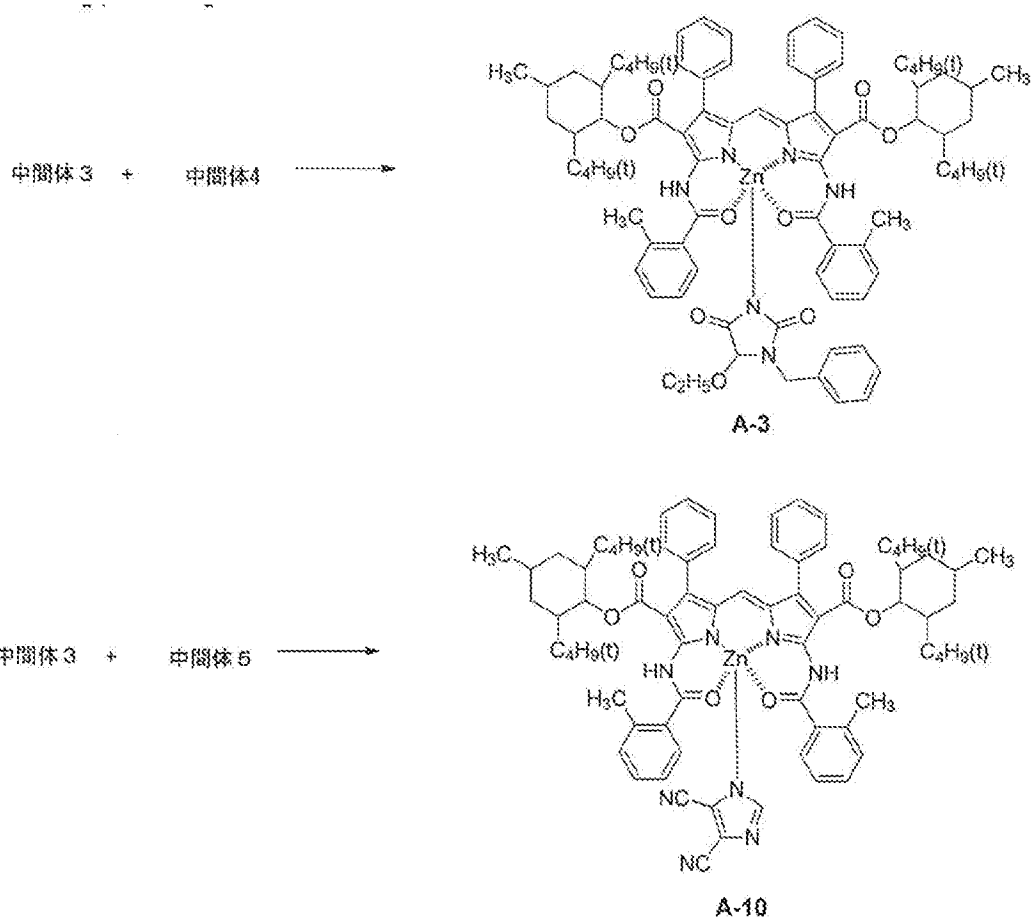
ー例示化合物 A-3 及び A-10 の合成例ー

下記反応スキーム A に従って、特定金属錯体化合物の具体例として前掲した例示化合物 A-3 及び A-10 を合成した。

[0267] [化39]



[化40]



[0268] (中間体1の合成)

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

中間体2から中間体5、例示化合物A-3及びA-10は、以下に示すようにして合成した。

[0269] (中間体2の合成)

米国特許出願公開2008/0076044号明細書に記載の方法で得た225.8g(0.55mol)の中間体1に、アセトニトリル690mlを加え、氷冷下で攪拌した。この溶液に対して、o-トルオイルクロリド93.5g(0.61mol)を滴下しながら加えた。その後、この液に、ピリジン52.2g(0.66mol)を滴下しながら加え、氷冷下で1時間、室温で2時間攪拌した。反応終了後、析出した固体をろ過し、ろ物をアセ

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229 g (収率: 79%) 得た。

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 (d, 2H)、7.64 (d, 1H)、7.45~7.23 (m, 8H)、6.37 (d, 1H)、5.86 (s, 1H)、2.60 (s, 3H)、1.27~1.12 (m, 3H)、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420 ml中に、中間体2を222.1 g (0.42 mol)、オルトギ酸トリエチルを31.1 g (0.21 mol) 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630 mlを滴下しながら加え、室温で3時間攪拌した。反応終了後、反応液を水6400 mlに炭酸水素ナトリウム940 gを加えた溶液中に注ぎ、酢酸エチル3200 mlで抽出、その後飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和した。硫酸ナトリウムにて乾燥後、ろ過し、ろ液を減圧濃縮した。得られた固体に、メタノール2600 mlを加え、60℃1時間加熱攪拌し、その後、熱いまろ過、再度メタノールで洗浄し、得られた固体を乾燥した。このようにして、中間体3を170.3 g (76%) 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 : 11.10 (s, 2H)、7.72 (d, 2H)、7.39~7.13 (m, 16H)、6.12 (s, 1H)、5.85 (s, 2H)、2.70 (s, 6H)、1.29~1.08 (m, 6H)、1.02~0.92 (m, 4H) 0.80 (s, 36H)、0.64 (d, 6H)、0.44~0.31 (m, 4H) であった。

[0271] (中間体4の合成)

メタノール30 ml中に1-ベンジル-5-エトキシヒダントイン15.46 g (0.066 mol)、28%ナトリウムメトキシドメタノール溶液

12.73 g (0.066 mol) を加え、室温で攪拌した。この液に、水 50 ml に硫酸亜鉛 7 水和物 8.63 g (0.03 mol) を溶かした液を加え、室温で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、得られた析出物をろ過し、ろ物を水で洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体 4 を 15.4 g (97%) 得た。

尚、得られた中間体 4 について測定した $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 7.30~7.20 (m, 10H)、4.84~4.68 (m, 4H)、4.17~4.12 (m, 2H)、3.59~3.24 (m, 4H)、1.26~0.96 (m, 6H) であった。

[0272] (中間体 5 の合成)

メタノール 100 ml 中に 4, 5-ジシアノイミダゾール 7.8 g (0.066 mol)、28% ナトリウムメトキシドメタノール溶液 12.73 g (0.066 mol) を加え、室温で攪拌した。この液に、水 50 ml に硫酸亜鉛 7 水和物 8.63 g (0.03 mol) を溶かした液を加え、室温で 2 時間攪拌した。攪拌終了後、得られた析出物をろ過し、ろ物を水で洗浄し、乾燥した。このようにして、中間体 5 を 8.1 g (90%) 得た。

尚、得られた中間体 5 について測定した $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 1.25 (s, 2H) であった。

[0273] (例示化合物 A-3 の合成)

テトラヒドロフラン 50 ml に中間体 3 を 5.34 g (5 mmol) 加え、室温下で攪拌し、その液の中に中間体 4 を 3.72 g (7 mmol) を添加し、3 時間攪拌した。続いて、不溶物をろ過したのち、ろ液を留去することで粗 A-3 を得た。続いて、粗 A-3 にメタノールを 50 ml 加え、50°C で 1 時間加熱攪拌した後、ろ過を行なうという作業を 3 回繰り返し、そのようにすることで得た固体を乾燥した。このようにして、例示化合物 A-3 を 6.5 g (95%) 得た。

[0274] 尚、得られた例示化合物 A-3 について測定した $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

)の詳細は、 δ : 11.62 (s、2H)、7.78 (d、2H)、7.45~7.19 (m、21H)、6.38 (s、1H)、5.87 (s、2H)、4.76~4.72 (m、2H)、4.15 (d、1H)、3.42~3.37 (m、1H)、3.25~3.20 (m、1H)、2.64 (d、6H)、1.28~1.14 (m、6H)、1.01~0.94 (m、7H) 0.87 (s、18H)、0.75 (s、18H)、0.65 (d、6H)、0.57~0.48 (m、2H)、0.27~0.15 (m、2H)であった。

[0275] 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 ((株)島津製作所製)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450nmの吸光度を評価した。

例示化合物A-3の最大吸収波長 λ_{max} は558nmであり、モル吸光係数 (ϵ) は137000であった。なお、吸光度 (Abs値)、最大吸収波長 λ_{max} 、及びモル吸光係数 (ϵ) の結果は、下記表1に示す。

[0276] (例示化合物A-10の合成)

テトラヒドロフラン50mlに中間体3を5.34g (5mmol) 加え、室温下で攪拌し、その液中に中間体5を2.1g (7mmol) を添加し、50℃で3時間攪拌した。続いて、不溶物をろ過したのち、ろ液を留去することで粗A-10を得た。続いて、粗A-10にメタノールを50ml加え、50℃で1時間加熱攪拌した後、ろ過を行なうという作業を3回繰り返し、そのようにすることで得た固体を乾燥した。このようにして、例示化合物A-10を5.8g (93%) 得た。

尚、得られた例示化合物A-10について測定した $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) の詳細は、 δ : 11.90 (s、2H)、7.79 (d、2H)、7.55~7.14 (m、16H)、6.42 (s、1H)、5.87 (s、2H)、2.65 (d、6H)、1.28~1.20 (m、7H)、1.03~0.99 (m、4H) 0.83 (d、36H)、0.68 (d、6H)、0

． 4.8 ～ 0.21 (m, 4 H) であった。

また、例示化合物 A-1 の場合と同様の方法で、最大吸収波長 λ_{max} とモル吸光係数 (ϵ) の測定を行なったところ、例示化合物 D-2 の最大吸収波長 λ_{max} は 558 nm であり、モル吸光係数 (ϵ) は 135000 であった。

[0277] [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 に示す各例示化合物（特定金属錯体化合物）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。

測定結果は、実施例 1 で得た例示化合物の結果とともに下記表 1 に示す。

[0278]

[表1]

例示化合物	ϵ	λ max (nm)	λ maxでAbs=1.0に規格化したときの450nmのAbs値
A-1	134000	558	0.006
A-2	129000	558	0.012
A-3	137000	558	0.009
A-4	128000	558	0.007
A-5	133000	558	0.015
A-6	131000	558	0.023
A-8	130000	558	0.021
A-9	128000	558	0.013
A-10	135000	558	0.008
A-11	138000	560	0.011
A-12	139000	560	0.011
A-15	132000	560	0.006
A-18	112000	555	0.056
A-21	131000	559	0.013
A-24	130000	559	0.007
A-25	129000	558	0.013
A-28	127000	558	0.021
A-34	129000	563	0.008
A-38	122000	550	0.064
A-57	113000	559	0.025
A-64	116000	551	0.045
A-80	122000	558	0.026

[0279] 表1に示される結果より、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。

[0280] <着色組成物及びカラーフィルタの実施例>

以下、上記にて合成した各特定金属錯体化合物を含有する着色組成物、及び、該着色組成物を用いて得られたカラーフィルタの実施例及び比較例を示

す。

[0281] [実施例 3]

まず、本実施例の着色組成物を含む各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）

(U-1) バインダー樹脂：ベンジルメタクリレート／メタクリル酸（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 質量%）

(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) 光重合開始助剤：4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン

(X-1) 溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(X-2) 溶剤：3-エトキシプロピオン酸エチル

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

[0282] -B 1. 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>

・特定金属錯体化合物：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：（S－1）	・・・43.0部
・重合性化合物：（T－1）	・・・103.4部
・バインダー樹脂：（U－1）	・・・212.2部
（固形分換算値：84.9部）	
・光重合開始剤：（V－1）	・・・21.2部
・光増感剤：（W－1）	・・・3.5部
・有機溶剤：（X－1）	・・・71.9部
・有機溶剤：（X－2）	・・・3.6部
・界面活性剤：（Y－1）	・・・0.06部

[0283] －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1（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%水溶液にて覆い、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の着色硬化膜を形成し、着色フィルタ基板1（カラーフィルタ1）を作製した。

[0284] －評価－

上記で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。評価結果は、下記表2に示す。

[0285] ＜1. 耐熱性＞

カラーフィルタ1に対し、耐熱テストとして、ホットプレートにより250℃で10分加熱した後、色度計MCPD-1000（大塚電子製）にて、

耐熱テスト前後の色差の $\Delta E^* a b$ 値を測定して、下記基準に従って評価した。 $\Delta E^* a b$ 値の小さい方が、耐熱性が良好であることを示す。

<判定基準>

5 : $\Delta E^* a b$ 値 < 3

4 : $3 \leq \Delta E^* a b$ 値 < 5

3 : $5 \leq \Delta E^* a b$ 値 < 10

2 : $10 \leq \Delta E^* a b$ 値 < 20

1 : $20 \leq \Delta E^* a b$ 値

[0286] <2. 耐光性>

カラーフィルタ1に対し、耐光テストとして、キセノンランプを5万 lx で20時間照射(100万 lx・h相当)した後、耐光テスト前後の色差の $\Delta E^* a b$ 値を測定した。 $\Delta E^* a b$ 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 : $\Delta E^* a b$ 値 < 3

4 : $3 \leq \Delta E^* a b$ 値 < 5

3 : $5 \leq \Delta E^* a b$ 値 < 10

2 : $10 \leq \Delta E^* a b$ 値 < 20

1 : $20 \leq \Delta E^* a b$ 値

[0287] <3. 輝度>

カラーフィルタ1の輝度を、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。

[0288] <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1を乾燥後の膜厚が2.0 μm となるように塗布し、90℃のオーブンで60秒乾燥(プリバーク)した。その後、マスクを介さずに100 mJ/cm²で露光し(照度は20 mW/cm²)、アルカリ現像液(商品

名：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質量%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（ポストバーク）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、5μmのガラスビーズを混合したシール剤で貼り合わせた後、基板間にメルク社製の液晶MJ971189（商品名）を注入し、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、（株）東陽テクニカ製の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。

液晶セルの電圧保持率が低いことは、液晶セルは16.7ミリ秒の時間、印加電圧を所定レベルに保持できず、十分に液晶を配向させることができないことを意味する。

点数が高いほど電圧保持率が良好であることを示す。

<測定条件>

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

*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

<判定基準>

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

[0289] [実施例 4 ～ 2 4]

実施例 3 において、着色組成物 1 の調製に用いた例示化合物 A-1 を、表 2 に示す各化合物（いずれも特定金属錯体化合物の例示化合物として前掲した化合物）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）との比率を調節して調製した着色組成物 2 ～ 2 2 を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にしてカラーフィルタ 2 ～ 2 2 を作製した。

着色組成物 2 ～ 2 2、及び、カラーフィルタ 2 ～ 2 2 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。

[0290] [実施例 2 5]

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 2 3 を調製し、着色組成物 1 に代えて着色組成物 2 3 を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、カラーフィルタ 2 3 を得た。

〈組成〉

・ 特定金属錯体化合物：例示化合物 A-2	・ ・ ・ 6. 9 部
・ 顔料分散液：（S-1）	・ ・ ・ 4 3. 0 部
・ 重合性化合物：（T-1）	・ ・ ・ 1 0 3. 4 部
・ バインダー樹脂：（U-1）	・ ・ ・ 2 1 2. 2 部

（固形分換算値：8 4. 9 部）

・ 光重合開始剤：（V-2）	・ ・ ・ 2 1. 2 部
・ 光増感剤：（W-1）	・ ・ ・ 3. 5 部
・ 有機溶剤：（X-1）	・ ・ ・ 7 1. 9 部
・ 有機溶剤：（X-2）	・ ・ ・ 3. 6 部
・ 界面活性剤：（Y-1）	・ ・ ・ 0. 0 6 部

[0291] （実施例 2 6 ～ 2 8）

実施例 2 5 において、着色組成物 2 3 の調製に用いた例示化合物 A-2 を、表 2 に示す各化合物（いずれも特定金属錯体化合物の例示化合物として前掲した化合物）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）との比率を調節して着色組成物 2 4 ～ 2 6 を調製したこと以

外は、実施例 25 と同様にして、カラーフィルタ 24 ～ 26 を得た。

着色組成物 24 ～ 26、及び、カラーフィルタ 24 ～ 26 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。

[0292] (実施例 29)

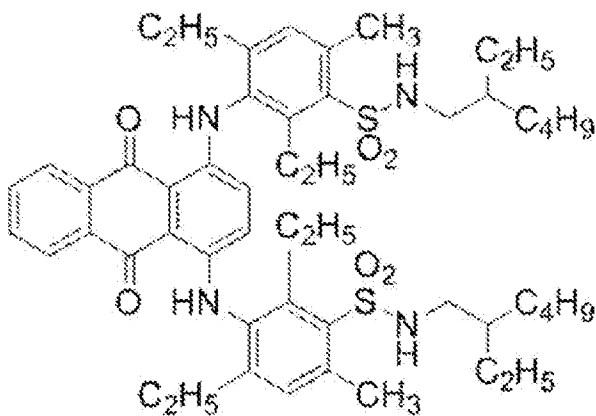
実施例 3 において、下記組成中の成分を混合して着色組成物 27 を調製し、着色組成物 1 に代えて着色組成物 27 を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、カラーフィルタ 27 を得た。

着色組成物 27、及び、カラーフィルタ 27 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。

[0293] <組成>

- ・ 特定金属錯体化合物：例示化合物 A-3 . . . 4. 7 部
- ・ 顔料分散液：(S-1) . . . 42. 1 部
- ・ 下記化合物 (5) . . . 2. 3 部

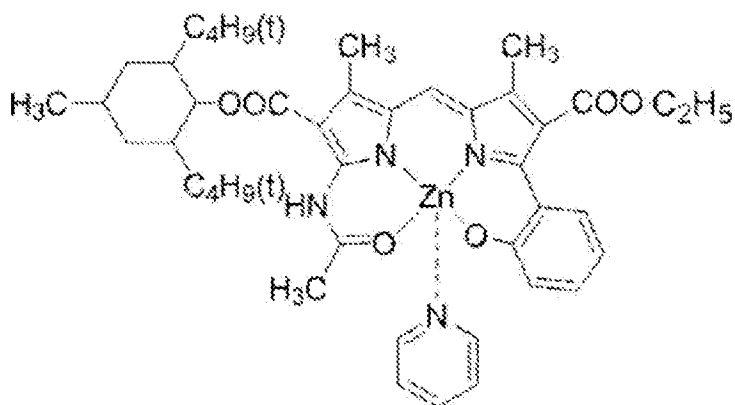
[化41]



化合物 (5)

- ・ 重合性化合物：(T-1) . . . 103. 4 部
- ・ バインダー樹脂：(U-1) . . . 212. 2 部
- (固形分換算値：84. 9 部)
- ・ 光重合開始剤 (V-2) . . . 21. 2 部
- ・ 光増感剤：(W-1) . . . 3. 5 部
- ・ 有機溶剤：(X-1) . . . 71. 9 部

[化43]



比較化合物 2

[0299] [比較例 5]

実施例 25 の着色組成物 23 の調製において、例示化合物 A-2 を C. 1, Acid Violet 17 に代えて着色組成物 C5 を調製したこと以外は、実施例 25 と同様にして、カラーフィルタ C5 を得た。

着色組成物 C5、及び、カラーフィルタ C5 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。

[0300] [比較例 6]

実施例 29 の着色組成物 27 の調製において、例示化合物 A-3 を C. 1, Acid Violet 49 に代えて着色組成物 C6 を調製したこと以外は、実施例 29 と同様にして、カラーフィルタ C6 を得た。

着色組成物 C6、及び、カラーフィルタ C6 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。

[0301]

[表2]

	例示化合物 又は 比較化合物	着色組成物	カラーフィルタ	耐熱性	耐光性	輝度 (Y値)	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	4	5	10.6	4
実施例4	A-2	着色組成物2	カラーフィルタ2	5	5	10.7	5
実施例5	A-3	着色組成物3	カラーフィルタ3	5	5	10.8	5
実施例6	A-4	着色組成物4	カラーフィルタ4	4	5	10.6	4
実施例7	A-5	着色組成物5	カラーフィルタ5	5	5	10.6	5
実施例8	A-6	着色組成物6	カラーフィルタ6	5	5	10.7	5
実施例9	A-8	着色組成物7	カラーフィルタ7	4	5	10.6	5
実施例10	A-9	着色組成物8	カラーフィルタ8	4	5	10.7	4
実施例11	A-10	着色組成物9	カラーフィルタ9	5	5	10.8	5
実施例12	A-11	着色組成物10	カラーフィルタ10	5	5	10.9	5
実施例13	A-12	着色組成物11	カラーフィルタ11	5	5	10.7	5
実施例14	A-15	着色組成物12	カラーフィルタ12	5	5	10.9	5
実施例15	A-18	着色組成物13	カラーフィルタ13	5	5	10.5	5
実施例16	A-21	着色組成物14	カラーフィルタ14	5	5	10.6	5
実施例17	A-24	着色組成物15	カラーフィルタ15	5	5	10.7	5
実施例18	A-25	着色組成物16	カラーフィルタ16	5	5	10.8	5
実施例19	A-28	着色組成物17	カラーフィルタ17	4	5	10.6	4
実施例20	A-34	着色組成物18	カラーフィルタ18	5	5	10.4	5
実施例21	A-38	着色組成物19	カラーフィルタ19	5	5	10.4	5
実施例22	A-57	着色組成物20	カラーフィルタ20	5	5	10.4	5
実施例23	A-64	着色組成物21	カラーフィルタ21	5	5	10.5	5
実施例24	A-80	着色組成物22	カラーフィルタ22	4	5	10.8	4
実施例25	A-2	着色組成物23	カラーフィルタ23	5	5	10.7	5
実施例26	A-3	着色組成物24	カラーフィルタ24	5	5	10.8	5
実施例27	A-10	着色組成物25	カラーフィルタ25	5	5	10.8	5
実施例28	A-12	着色組成物26	カラーフィルタ26	5	5	10.7	5
実施例29	A-3	着色組成物27	カラーフィルタ27	5	5	10.7	5
実施例30	A-10	着色組成物28	カラーフィルタ28	5	5	10.7	5
比較例1	C-1, Acid Violet 17	着色組成物C1	カラーフィルタC1	4	4	8.7	1
比較例2	C-1, Acid Violet 49	着色組成物C2	カラーフィルタC2	2	1	8.5	1
比較例3	比較化合物1	着色組成物C3	カラーフィルタC3	4	4	9.9	2
比較例4	比較化合物2	着色組成物C4	カラーフィルタC4	4	4	9.8	2
比較例5	C-1, Acid Violet 17	着色組成物C5	カラーフィルタC5	4	4	8.6	1
比較例6	C-1, Acid Violet 49	着色組成物C6	カラーフィルタC6	2	1	8.3	1

[0302] 表2に示すように、特定金属錯体化合物を用いた各実施例のカラーフィルタでは、従来公知の化合物を用いた比較例1～2、5～6のカラーフィルタと比較して、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、特定金属錯体化合物を用いた各実施例は、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3、4と比較して、高い電圧保持率を維持することが可能であった。

[0303] <コントラスト>

実施例 5、11、29、30、および、比較例 1、2、3、4 で得られたカラーフィルタについて、下記の方法でコントラストを評価した。結果を表 3 に示す。

得られたカラーフィルタを 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を示す。

[0304] [表3]

	例示化合物 または比較化合物	コントラスト
実施例5	A-3	21000
実施例11	A-10	20500
実施例29	A-3	23000
実施例30	A-10	23000
比較例1	C. I. Acid Violet 17	16000
比較例2	C. I. Acid Violet 49	15000
比較例3	比較化合物1	18000
比較例4	比較化合物2	18000

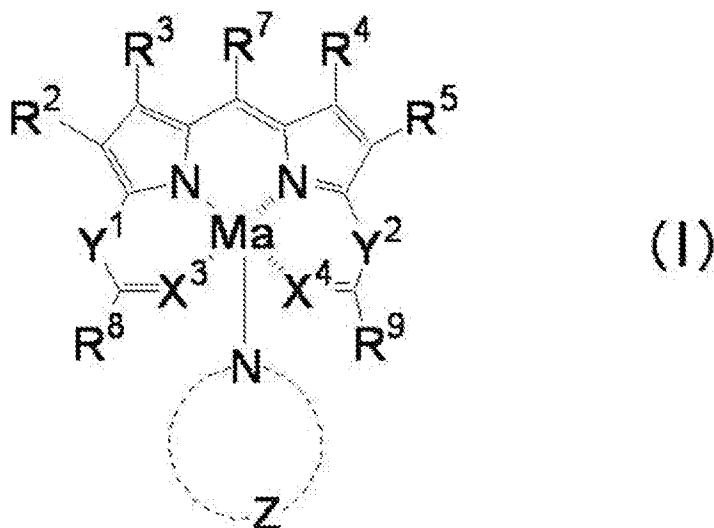
[0305] 表 3 に示すように、特定金属錯体化合物を用いた実施例 5、11、29、30 のカラーフィルタでは、従来公知の化合物を用いた比較例 1、2 のカラーフィルタおよび従来公知のジピロメテン系金属錯体化合物を用いた比較例 3、4 のカラーフィルタと比較して、コントラストに関して予想以上に大きな改良効果が認められた。また、特定金属錯体化合物とアントラキノン化合物とを用いた実施例 29、30 のカラーフィルタは、特に高いコントラストを示した。

[0306] 以上の結果より、特定金属錯体化合物を用いて作製したカラーフィルタは、堅牢性（耐熱性及び耐光性）と良好な色相、高いコントラスト、高い電圧保持率等の性能を兼ね備えたものであることから、特定金属錯体化合物は、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。

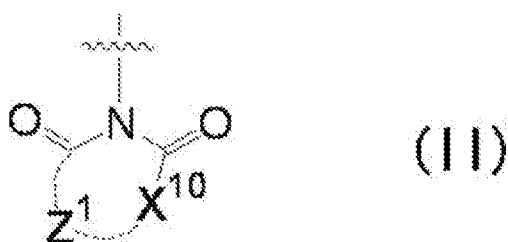
[化1]



〔一般式（I）中、 R^2 、 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^2 と R^3 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員の飽和環又は不飽和環を形成していてもよい。 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す。 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。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR^c （ R^c 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、又は炭素原子を表す。 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、

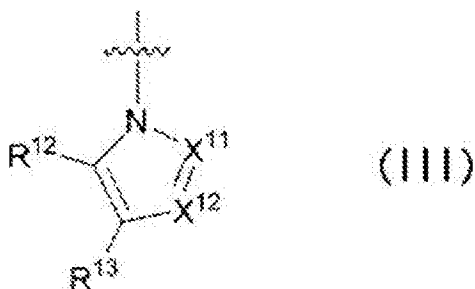
アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 R^8 と Y^1 とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよい。 Z は、隣接する窒素原子と共に下記一般式 (II) 又は一般式 (III) で表される構造を形成する原子群を表す。]

[化2]



[一般式 (II) 中、 X^{10} は、 NR^{15} (R^{15} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Z^1 は、0又は1個の窒素原子と炭素原子とからなる鎖状構造を有し、該鎖状構造により隣接するカルボニル炭素及び X^{10} 間を連結して5員環又は6員環を形成する原子群を表す。]

[化3]



[一般式 (III) 中、 X^{11} 及び X^{12} は、各々独立に、窒素原子、C

R^{16} (R^{16} は、水素原子、又は置換基を表す)を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。]

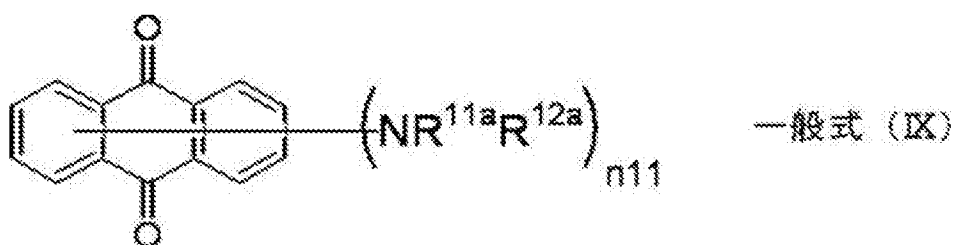
[請求項2] 前記一般式 (I) におけるMaが、Fe、Zn、Co、V=O、又はCuを表す請求項1に記載の着色組成物。

[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4]

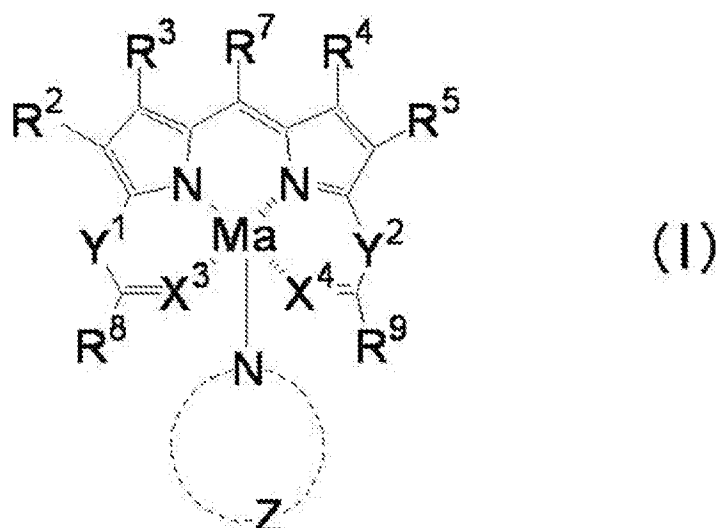


一般式 (IX) において、 R^{11a} 及び R^{12a} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表すが、 R^{11a} と R^{12a} とが同時に水素原子を表すことはない。 n^{11} は、1～4の整数を表し、 n^{11} が2～4の整数である場合、複数の $NR^{11a}R^{12a}$ は同一でも異なってもよい。

[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] 下記一般式 (I) で表される化合物又はその互変異性体。

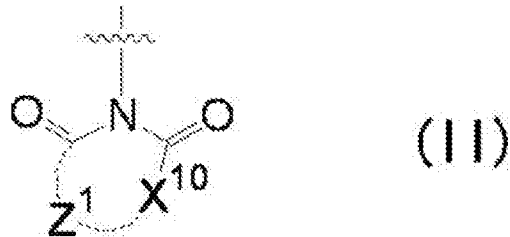
[化5]



〔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^2 と R^3 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員の飽和環又は不飽和環を形成していてもよい。 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す。 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。 Y^1 及び Y^2 は、各々独立に、 NR_c （ R_c 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、又は炭素原子を表す。 R^8 及び R^9 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、又はヘテロ環アミノ基を表す。 R^8 と Y^1 とは、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは

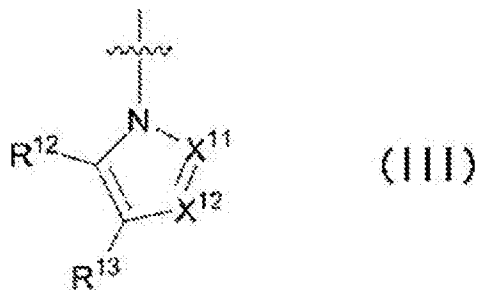
、互いに結合して5員、6員、又は7員の環を形成していてもよい。
Zは、隣接する窒素原子と共に下記一般式 (II) 又は一般式 (III)
で表される構造を形成する原子群を表す。]

[化6]



〔一般式 (II) 中、 X^{10} は、 NR^{15} (R^{15} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アルキルスルホニル基、又はアリールスルホニル基を表す。)、酸素原子、又は硫黄原子を表す。 Z^1 は、0又は1個の窒素原子と炭素原子とからなる鎖状構造を有し、該鎖状構造により隣接するカルボニル炭素及び X^{10} 間を連結して5員環又は6員環を形成する原子群を表す。〕

[化7]



〔一般式 (III) 中、 X^{11} 及び X^{12} は、各々独立に、窒素原子、 CR^{16} (R^{16} は、水素原子、又は置換基を表す) を表し、 R^{12} 及び R^{13} は、各々独立に、水素原子、又は1価の置換基を表す。〕

[請求項8]

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9] 請求項8に記載の着色硬化膜を備えたカラーフィルタ。

[請求項10] 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、着色組成物層を形成する工程と、形成された前記着色組成物層をパターン状に露光し、現像してパターン状の着色領域を形成する工程と、を有するカラーフィルタの製造方法。

[請求項11] 請求項9に記載のカラーフィルタを備えた液晶表示装置。

[請求項12] 請求項9に記載のカラーフィルタを備えた固体撮像素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B67/20(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, C09B67/42(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02B5/22(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, H01L27/14(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)

C09B67/20, C09B23/00, C09B67/42, G02B5/20, G02B5/22, G02F1/1335, H01L27/14

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.
A	JP 2010-037545 A (Fujifilm Corp.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text; particularly, claims; paragraphs [0144] to [0173] & CN 101624489 A & KR 10-2010-0006146 A & TW 201006894 A	1-12
A	JP 2010-084009 A (Fujifilm Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text; particularly, claims; paragraphs [0103] to [0121] & US 2010/0081071 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
21 June, 2012 (21.06.12)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B67/20(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, C09B67/42(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G02B5/22(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, H01L27/14(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. C09B67/20, C09B23/00, C09B67/42, G02B5/20, G02B5/22, G02F1/1335, H01L27/14

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
A	JP 2010-037545 A (富士フイルム株式会社) 2010.02.18, 文献全体、特に、【特許請求の範囲】及び【0144】～【0173】, & CN 101624489 A & KR 10-2010-0006146 A & TW 201006894 A	1 - 1 2
A	JP 2010-084009 A (富士フイルム株式会社) 2010.04.15, 文献全体、特に、【特許請求の範囲】及び【0103】～【0121】, & US 2010/0081071 A1	1 - 1 2

☐ 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 1 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 7 . 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)

坂崎 恵美子

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

4 H

9 4 5 1