

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7315330号
(P7315330)

(45)発行日 令和5年7月26日(2023.7.26)

(24)登録日 令和5年7月18日(2023.7.18)

(51)国際特許分類	F I			
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 5	
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B	5/20	1 0 1	
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	C 0 9 B	67/20		G
C 0 9 B 47/04 (2006.01)	C 0 9 B	47/04		
C 0 9 B 11/02 (2006.01)	C 0 9 B	11/02	3 0 0	
請求項の数 4 (全57頁)				

(21)出願番号	特願2019-10998(P2019-10998)	(73)特許権者	000002093 住友化学株式会社 東京都中央区日本橋二丁目7番1号
(22)出願日	平成31年1月25日(2019.1.25)	(74)代理人	110002837 弁理士法人アスフィ国際特許事務所
(65)公開番号	特開2019-152852(P2019-152852 A)	(72)発明者	森本 純平 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番 98号 住友化学株式会社内
(43)公開日	令和1年9月12日(2019.9.12)	(72)発明者	寺川 貴清 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番 98号 住友化学株式会社内
審査請求日	令和3年12月1日(2021.12.1)	審査官	高橋 純平
(31)優先権主張番号	特願2018-19555(P2018-19555)		
(32)優先日	平成30年2月6日(2018.2.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2018-39743(P2018-39743)		
(32)優先日	平成30年3月6日(2018.3.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
前置審査			最終頁に続く

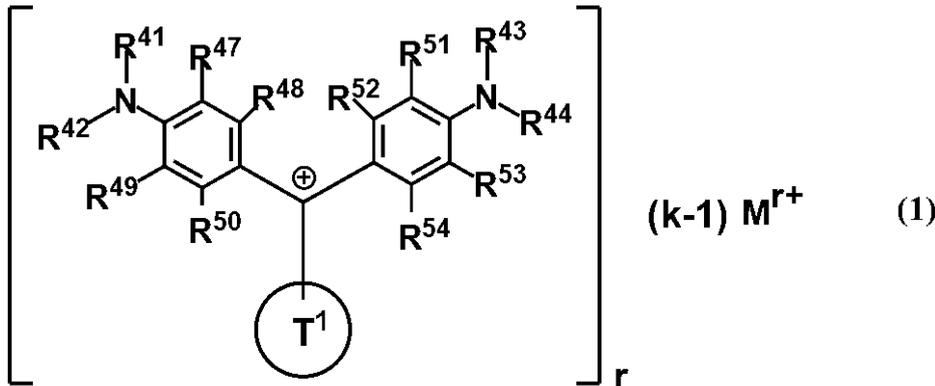
(54)【発明の名称】 着色感光性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

着色剤、樹脂、重合性化合物、及び重合開始剤を含み、
前記着色剤が、式(1)で表される化合物と、型及び/又は型の銅フタロシアニン
顔料とを含む着色感光性樹脂組成物。

【化1】



[式(1)中、

R⁴¹ ~ R⁴⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1 ~ 20の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6 ~ 20の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していても

よい炭素数 7 ~ 30 のアラルキル基を表し、該芳香族炭化水素基及び該アラルキル基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ であってもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、置換若しくは非置換のアミノ基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基の炭素数が 2 ~ 20 である場合、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。ただし、該炭素数 2 ~ 20 の飽和炭化水素基において、隣接する $-CH_2-$ が同時に $-O-$ に置き換わることはなく、末端の $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わることはない。 R^{41} と R^{42} とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよく、 R^{43} と R^{44} とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。

$R^{47} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ 、又は炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基を構成する $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよく、 R^{48} と R^{52} とが互いに結合して、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ を形成していてもよい。ただし、該飽和炭化水素基において、隣接する $-CH_2-$ が同時に $-O-$ に置換されることはなく、末端の $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置換されることはない。

環 T^1 は、炭素数 3 ~ 10 の芳香族複素環を表し、該芳香族複素環は、炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基、置換若しくは非置換のアミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基を有していてもよい。該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ であってもよい。

M^{r+} は、 r 価の金属イオンを表す。

k は、式 (1) で表される化合物が有する $-SO_3^-$ の個数及び $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ の個数の和であり、2 ~ 7 を表す。

r は、1 以上の整数を表す。

R^f は、炭素数 1 ~ 12 のフルオロアルキル基を表す。】

【請求項 2】

前記銅フタロシアニン顔料の含有率が、着色剤 100 質量%中、10 質量%以上 80 質量%以下である請求項 1 に記載の着色感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の着色感光性樹脂組成物から形成されるカラーフィルタ。

【請求項 4】

請求項 3 に記載のカラーフィルタを含む表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、着色感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示装置及びプラズマディスプレイ等の表示装置や CCD や CMOS センサなどの固体撮像素子に使用されるカラーフィルタは、着色感光性樹脂組成物から製造される。このような着色感光性樹脂組成物としては、C.I. ピグメントブルー 15 : 6 を含む組成物が知られている (特許文献 1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第 2014 / 155842 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来から知られる上記の着色感光性樹脂組成物から形成されるカラーフィルタよりも、

10

20

30

40

50

明度の高いカラーフィルタを形成できる着色感光性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

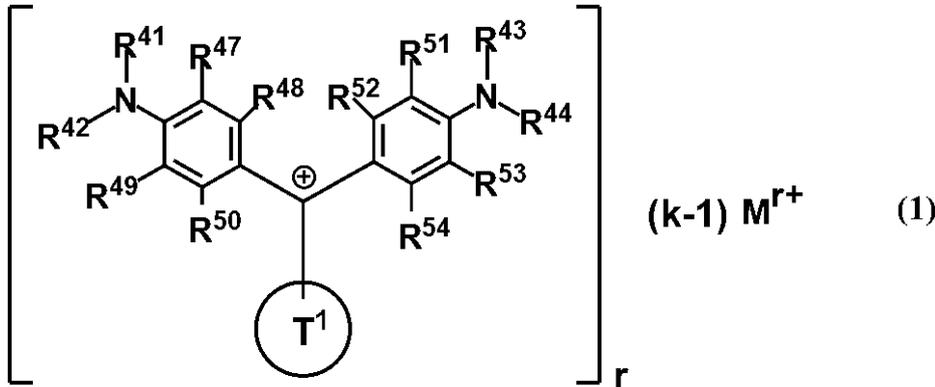
【0005】

本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] 着色剤、樹脂、重合性化合物、及び重合開始剤を含み、

前記着色剤が、式(1)で表される化合物と、型及び/又は型の銅フタロシアニン顔料とを含む着色感光性樹脂組成物。

【化1】



10

20

[式(1)中、

R⁴¹ ~ R⁴⁴は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1 ~ 20の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6 ~ 20の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい炭素数7 ~ 30のアラルキル基を表し、該芳香族炭化水素基及び該アラルキル基が有していてもよい置換基は、-SO₃⁻又は-SO₂-N⁻-SO₂-R^fであってもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、置換若しくは非置換のアミノ基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基の炭素数が2 ~ 20である場合、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-及び-CO-の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。ただし、該炭素数2 ~ 20の飽和炭化水素基において、隣接する-CH₂-が同時に-O-に置き換わることはなく、末端の-CH₂-が-O-又は-CO-に置き換わることはない。R⁴¹とR⁴²とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよく、R⁴³とR⁴⁴とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。

30

R⁴⁷ ~ R⁵⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、-SO₃⁻、-SO₂-N⁻-SO₂-R^f、又は炭素数1 ~ 20の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基を構成する-CH₂-は、-O-及び-CO-の少なくとも一方に置き換わっていてもよく、R⁴⁸とR⁵²とが互いに結合して、-NH-、-S-、又は-SO₂-を形成していてもよい。ただし、該飽和炭化水素基において、隣接する-CH₂-が同時に-O-に置換されることはなく、末端の-CH₂-が-O-又は-CO-に置換されることはない。

40

環T¹は、炭素数3 ~ 10の芳香族複素環を表し、該芳香族複素環は、炭素数1 ~ 20の飽和炭化水素基、置換若しくは非置換のアミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数6 ~ 20の芳香族炭化水素基を有していてもよい。該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基は、-SO₃⁻又は-SO₂-N⁻-SO₂-R^fであってもよい。

M^{r+}は、r価の金属イオンを表す。

kは、式(1)で表される化合物が有する-SO₃⁻の個数及び-SO₂-N⁻-SO₂-R^fの個数の和を表す。

rは、1以上の整数を表す。

R^fは、炭素数1 ~ 12のフルオロアルキル基を表す。

ただし、式(1)で表される化合物は、-SO₃⁻又は-SO₂-N⁻-SO₂-R^fを少なくとも1つ有する。]

50

[2] 前記銅フタロシアニン顔料の含有率が、着色剤 1 0 0 質量%中、1 0 質量%以上 8 0 質量%以下である [1] に記載の着色感光性樹脂組成物。

[3] [1] 又は [2] 記載の着色感光性樹脂組成物から形成されるカラーフィルタ。

[4] [3] 記載のカラーフィルタを含む表示装置。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明の着色感光性樹脂組成物によれば、高強度のカラーフィルタを形成することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

本発明の着色感光性樹脂組成物は、着色剤（以下、着色剤（A）という場合がある）、樹脂（以下、樹脂（B）という場合がある）、重合性化合物（以下、重合性化合物（C）という場合がある）、及び重合開始剤（以下、重合開始剤（D）という場合がある）を含む。

着色剤は、式（1）で表される化合物（以下、化合物（1）という場合がある）と、型及びノ又は型の銅フタロシアニン顔料とを含む。

本発明の着色感光性樹脂組成物は、さらに溶剤（以下、溶剤（E）という場合がある）を含むことが好ましい。

本発明の着色感光性樹脂組成物は、レベリング剤（以下、レベリング剤（F）という場合がある）を含んでもよい。

本明細書において、各成分として例示する化合物は、特に断りのない限り、単独で又は複数種を組合せて使用することができる。

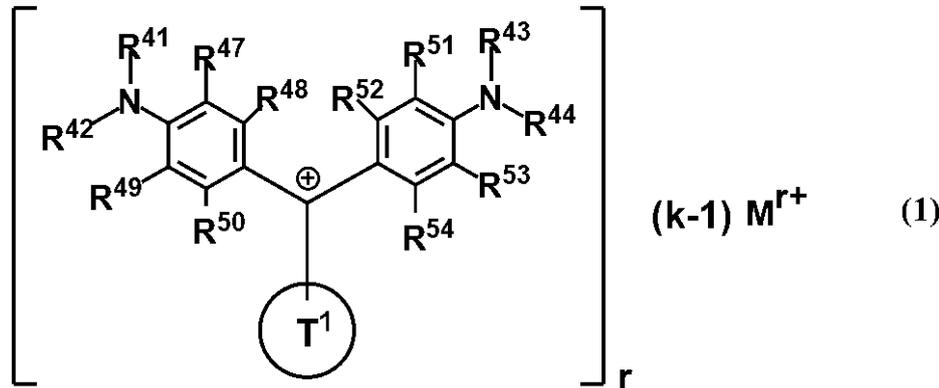
【 0 0 0 8 】

< 着色剤（A） >

着色剤（A）は、化合物（1）と、型及びノ又は型の銅フタロシアニン顔料とを含む。本発明の化合物には、その互変異性体やそれらの塩も含まれる。

【 0 0 0 9 】

【化 2】



【 0 0 1 0 】

[式（1）中、

$R^{41} \sim R^{44}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 2 0 の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 2 0 の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい炭素数 7 ~ 3 0 のアラルキル基を表し、該芳香族炭化水素基及び該アラルキル基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^--SO_2-R^f$ であってもよく、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、置換若しくは非置換のアミノ基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基の炭素数が 2 ~ 2 0 である場合、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。ただし、該炭素数 2 ~ 2 0 の飽和炭化水素基において、隣接する $-CH_2-$ が同時に $-O-$ に置き換わることはなく、末端の $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置き換わること

10

20

30

40

50

はない。R⁴¹とR⁴²とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよく、R⁴³とR⁴⁴とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。

R⁴⁷～R⁵⁴は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ 、又は炭素数1～20の飽和炭化水素基を表し、該飽和炭化水素基を構成する $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよく、R⁴⁸とR⁵²とが互いに結合して、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ を形成していてもよい。ただし、該飽和炭化水素基において、隣接する $-CH_2-$ が同時に $-O-$ に置換されることはなく、末端の $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置換されることはない。

環T¹は、炭素数3～10の芳香族複素環を表し、該芳香族複素環は、炭素数1～20の飽和炭化水素基、置換若しくは非置換のアミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基を有していてもよい。該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ であってもよい。

M^{r+}は、r 価の金属イオンを表す。

k は、化合物(1)が有する $-SO_3^-$ の個数及び $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ の個数の和を表す。

r は、1以上の整数を表す。

R^fは、炭素数1～12のフルオロアルキル基を表す。

ただし、化合物(1)は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ を少なくとも1つ有する。]

【0011】

環T¹で表される芳香族複素環は、単環でも縮合環でもよい。環T¹で表される芳香族複素環の炭素数は、好ましくは3～10であり、より好ましくは3～8である。また、芳香族複素環は、5～10員環であることが好ましく、5～9員環であることがより好ましい。単環の芳香族複素環としては、ピロール環、オキサゾール環、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環等の窒素原子を含む5員環；フラン環、チオフェン環等の窒素原子を含まない5員環；ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環等の窒素原子を含む6員環；等が挙げられ、縮合環の芳香族複素環としては、インドール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾチアゾール環、キノリン環等の窒素原子を含む縮合環；ベンゾフラン環等の窒素原子を含まない縮合環；等が挙げられる。

【0012】

環T¹の芳香族複素環が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、置換基を有していてもよい炭素数1～20の飽和炭化水素基、置換若しくは非置換のアミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基等が挙げられ、好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～20の飽和炭化水素基、置換若しくは非置換のアミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基が挙げられ、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素数1～10の飽和炭化水素基、置換若しくは非置換のアミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数6～10の芳香族炭化水素基が挙げられる。環T¹は、置換基を有していてもよいアミノ基を有していることが好ましく、該アミノ基が有していてもよい置換基としては、炭素数1～20の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6～10の芳香族炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数7～30のアラルキル基等が好ましい。

中でも、環T¹の芳香族複素環としては、窒素原子を含む芳香族複素環が好ましく、窒素原子を含む5員環の芳香族複素環がより好ましい。

【0013】

環T¹は、式(t1)で表される環であることが好ましい。

【0014】

10

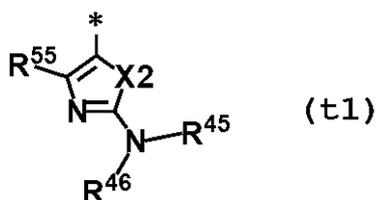
20

30

40

50

【化3】



【0015】

[式(t1)中、

X²は、-O-、-N(R⁵⁷)-又は-S-を表す。

R⁵⁷は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を表す。

R⁴⁵及びR⁴⁶は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基を表す。

R⁵⁵は、水素原子、炭素数1~20の飽和炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基を表す。

上記R⁴⁵、R⁴⁶及びR⁵⁵において、該飽和炭化水素基の炭素数が2~20である場合、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は-O-及び-CO-の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。ただし、該炭素数2~20の飽和炭化水素基において、隣接する-CH₂-が同時に-O-に置換されることはなく、末端の-CH₂-が-O-又は-CO-に置換されることはない。

R⁴⁵とR⁴⁶とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。

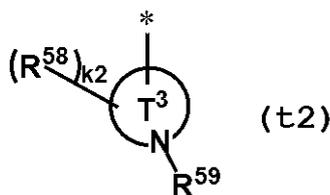
*は、カルボカチオンとの結合手を表す。]

【0016】

また環T¹は、式(t2)で表される環であることも好ましい。

【0017】

【化4】



【0018】

[式(t2)中、

環T³は、窒素原子を有する炭素数3~10の芳香族複素環を表す。

R⁵⁸は、炭素数1~20の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、-SO₃⁻、又は-SO₂-N⁻-SO₂-R^fを表す。

R⁵⁹は、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~20の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基を表す。

k₂は、0又は1を表す。

*は、カルボカチオンとの結合手を表す。]

【0019】

式(t2)で表される環は、式(t2-1)で表される環であることもさらに好ましい。

【0020】

10

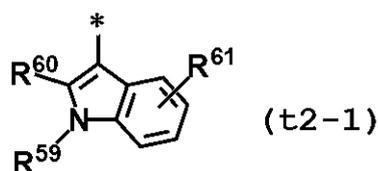
20

30

40

50

【化5】



【0021】

[式(t2-1)中、

R⁶⁰は、水素原子、炭素数1~20の飽和炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基を表す。

R⁶¹は、水素原子、-SO₃⁻、又は-SO₂-N⁻-SO₂-R^fを表す。

R⁵⁹は、上記と同義である。

*は、カルボカチオンとの結合手を表す。]

【0022】

R⁴¹~R⁵⁵及びR⁵⁸~R⁶⁰で表される炭素数1~20の飽和炭化水素基並びに環T¹が有していてもよいアミノ基が有していてもよい炭素数1~20の飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状及び環状の何れであってもよい。直鎖状又は分岐鎖状の飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、イコシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基等の分岐鎖状アルキル基等が挙げられる。該飽和炭化水素基の炭素数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは1~8であり、更に好ましくは1~6である。

【0023】

R⁴¹~R⁵⁵及びR⁵⁸~R⁶⁰で表される環状の飽和炭化水素基並びに環T¹が有していてもよいアミノ基が有していてもよい環状の飽和炭化水素基は、単環でも多環でもよい。該環状の飽和炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。該環状の飽和炭化水素基の炭素数は、好ましくは3~10であり、より好ましくは6~10である。

R⁴¹~R⁵⁵及びR⁵⁸~R⁶⁰で表される飽和炭化水素基並びに環T¹が有していてもよいアミノ基が有していてもよい飽和炭化水素基としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等が挙げられる。

【0024】

R⁴¹~R⁵⁵及びR⁵⁸~R⁶⁰で表される飽和炭化水素基並びに環T¹が有していてもよいアミノ基が有していてもよい飽和炭化水素基は、置換若しくは非置換のアミノ基又はハロゲン原子を置換基として有していてもよい。置換アミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアルキルアミノ基が挙げられる。またハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。またハロゲン原子がフッ素原子の場合、置換基としてフッ素原子を有する飽和炭化水素基は、トリフルオロメチル基、ペルオロエチル基、ペルフルオロプロピル基などのペルフルオロアルキル基であることが好ましい。

【0025】

また、R⁵⁷で表される炭素数1~10のアルキル基としては、R⁴¹で表される飽和炭化水素基として例示した直鎖状又は分岐鎖状の飽和炭化水素基のうち炭素数1~10の基が挙げられる。

【0026】

R⁴¹~R⁴⁶及びR⁵⁵で表される飽和炭化水素基の炭素数が2~20である場合、該飽和炭化水素基に含まれる-CH₂-は、-O-及び-CO-の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。ただし、該炭素数2~20の飽和炭化水素基において、隣接する-CH₂-が

10

20

30

40

50

同時に - O - に置換されることはなく、末端の - CH₂ - が - O - 又は - CO - に置換されることはない。この場合、飽和炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の飽和炭化水素基（すなわち直鎖状又は分岐鎖状アルキル基）が好ましく、直鎖状の飽和炭化水素基（すなわち直鎖状アルキル基）がより好ましい。 - CH₂ - が - O - 及び - CO - の少なくとも一方に置き換わっていてもよい飽和炭化水素基の好ましい炭素数は、2 ~ 10 であり、より好ましくは 2 ~ 8 である。また - CH₂ - が - O - 及び - CO - の少なくとも一方に置き換わった時、末端と - O - 若しくは - CO - との間、又は - O - 若しくは - CO - と - O - 若しくは - CO - の間の炭素数は、1 以上であり、好ましくは 1 ~ 5 であり、より好ましくは 2 ~ 3 であり、さらに好ましくは 2 である。

【 0 0 2 7 】

また、R⁴¹ ~ R⁴⁶、R⁵⁵ 及び R⁵⁸ ~ R⁶⁰ で表される置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基並びに環 T¹ が有していてもよいアミノ基が有していてもよい芳香族炭化水素基（ただし該芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよい。）の炭素数は、好ましくは 6 ~ 20 であり、より好ましくは 6 ~ 15 であり、さらに好ましくは 6 ~ 12 である。該芳香族炭化水素基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ターフェニル基等が挙げられ、好ましくは、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基であり、特に好ましくはフェニル基である。また該芳香族炭化水素基は、1 又は 2 以上の置換基を有していてもよい。該置換基としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基；ヒドロキシ基；スルファモイル基；メチルスルホニル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルキルスルホニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1 ~ 6 のアルコキシカルボニル基； - SO₃⁻； - SO₂ - N⁻ - SO₂ - R^f；等が挙げられ、 - SO₃⁻ 又は - SO₂ - N⁻ - SO₂ - R^f であってもよい。ただし、 - SO₃⁻ 及び - SO₂ - N⁻ - SO₂ - R^f は、芳香族炭化水素基の芳香族炭化水素環に直接結合していること、すなわち、芳香族炭化水素環に結合する水素原子を置換していることが好ましい。R⁵⁵ で表される芳香族炭化水素基における置換基としては、ハロゲン原子及び炭素数 1 ~ 6 のハロアルキル基が好ましい。

置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基の具体例としては、例えば、下記式で表される基が挙げられる。下記式中、* は窒素原子又は炭素原子との結合手を表す。

【 0 0 2 8 】

10

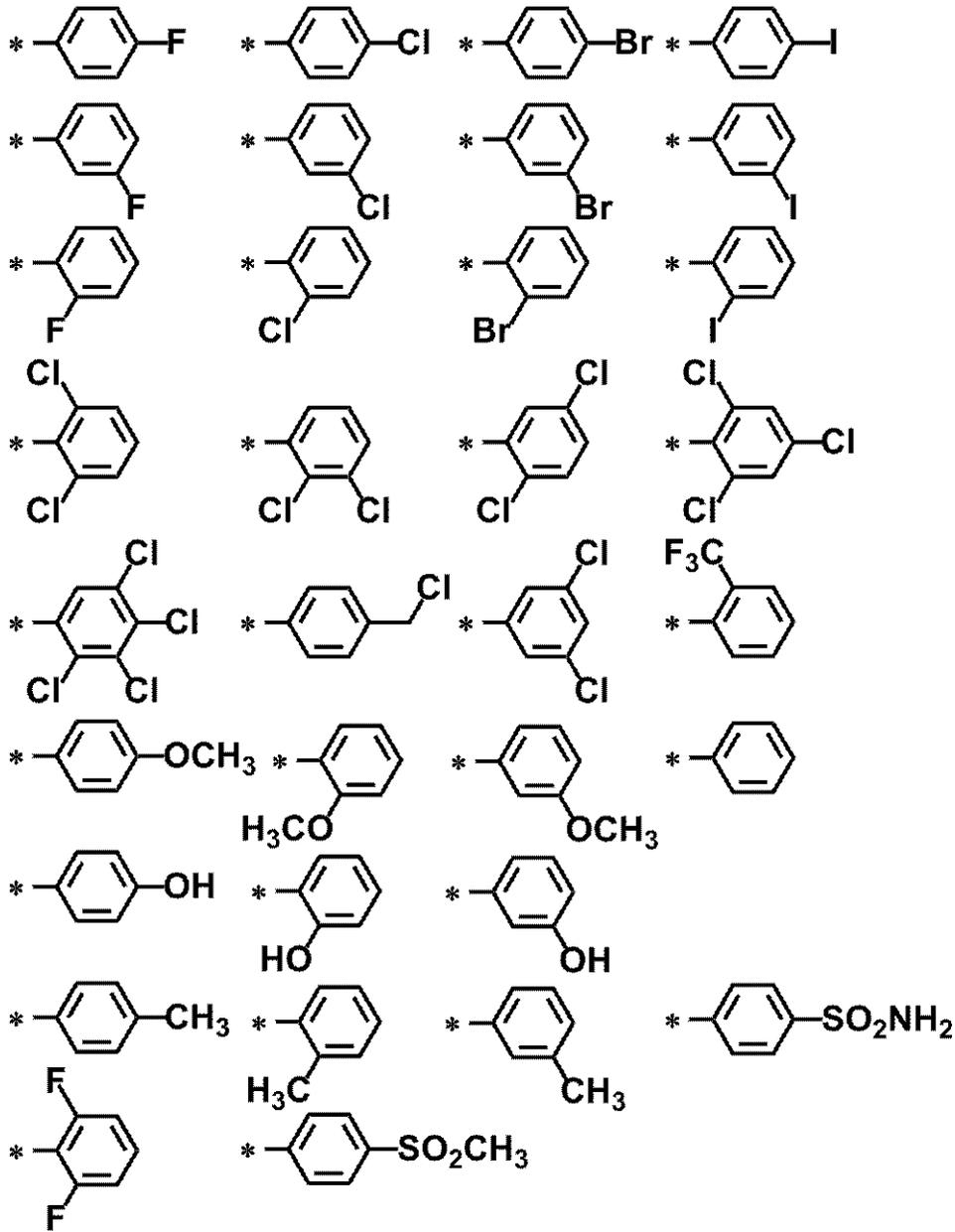
20

30

40

50

【化6】



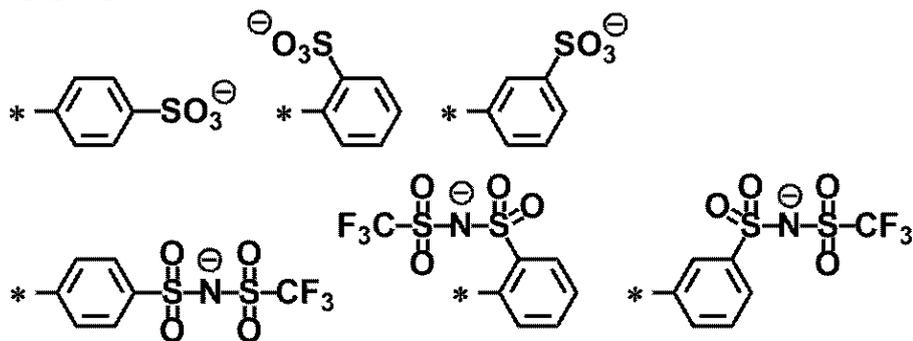
10

20

30

【0029】

【化7】



40

【0030】

R⁴¹ ~ R⁴⁶、R⁵⁹で表される置換基を有していてもよいアルキル基並びに環T¹が有していてもよいアミノ基が有していてもよいアルキル基（ただし該アルキル基は、置換基を有していてもよい。）としては、上記芳香族炭化水素基として説明した基にメチレ

50

ン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数 1 ~ 10 (好ましくは炭素数 1 ~ 5) のアルカンジイル基が結合した基等が挙げられる。該アラルキル基の炭素数は、好ましくは 7 ~ 30 であり、より好ましくは 7 ~ 20 であり、さらに好ましくは 7 ~ 17 である。

【0031】

R⁴¹及びR⁴²とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに形成する環、R⁴³及びR⁴⁴とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに形成する環、並びにR⁴⁵及びR⁴⁶とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに形成する環としては、ピロリジン環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の含窒素非芳香族 4 ~ 7 員環が挙げられ、好ましくはピロリジン環、ピペリジン環などのヘテロ原子として 1 つの窒素原子だけを有する 4 ~ 7 員環が挙げられる。

10

【0032】

R⁵⁸としては、炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基、又は置換基を有していてもよい炭素数 6 ~ 20 の芳香族炭化水素基が好ましい。

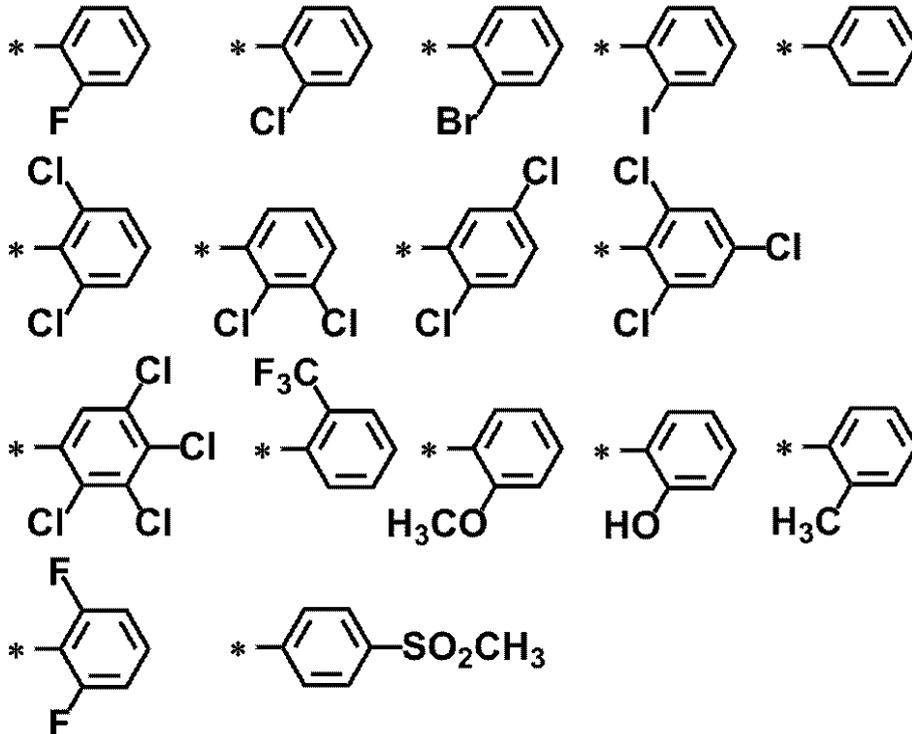
中でも、R⁴¹ ~ R⁴⁴、R⁵⁵、R⁵⁸ ~ R⁶⁰としては、炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が好ましく、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 8 の飽和炭化水素基又は下記式で表される基であることがより好ましい。特に、R⁴¹及びR⁴³は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 20 の飽和炭化水素基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の飽和炭化水素基であることがより好ましい。R⁴²及びR⁴⁴は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であることが好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基であることがより好ましい。R⁵⁵は、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であることがさらに好ましい。

20

R⁵⁵、R⁵⁸ ~ R⁶⁰は、さらにより好ましくは下記式で表される基である。下記式中、* は窒素原子又は炭素原子との結合手を表す。

【0033】

【化 8】



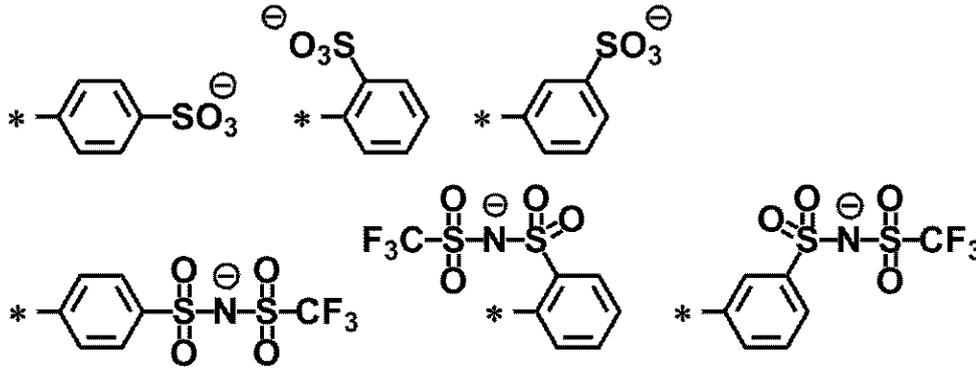
30

40

【0034】

50

【化 9】



10

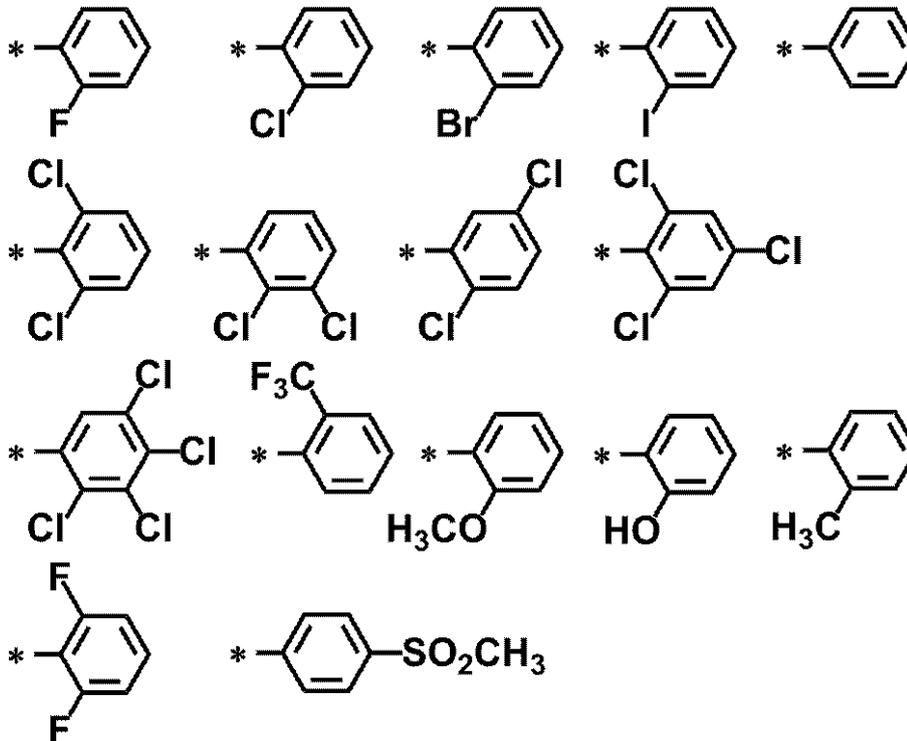
【0035】

$R^{45} \sim R^{46}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～20の飽和炭化水素基、炭素数2～20のアルキル基を構成する $-\text{CH}_2-$ が $-\text{O}-$ 及び $-\text{CO}-$ の少なくとも一方に置き換わった基、又は置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であるか、或いは R^{45} と R^{46} とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成することが好ましい。 $R^{45} \sim R^{46}$ は、それぞれ独立して、炭素数1～8の飽和炭化水素基、アルコキシアルキル基、又は下記式で表される基であるか、或いは R^{45} と R^{46} とが結合してヘテロ原子として1つの窒素原子だけを有する4～7員環を形成することがより好ましく、それぞれ独立して、炭素数1～8の飽和炭化水素基、アルコキシアルキル基、又は下記式で表される基であることがさらに好ましい。下記式中、*は窒素原子との結合手を表す。

20

【0036】

【化10】



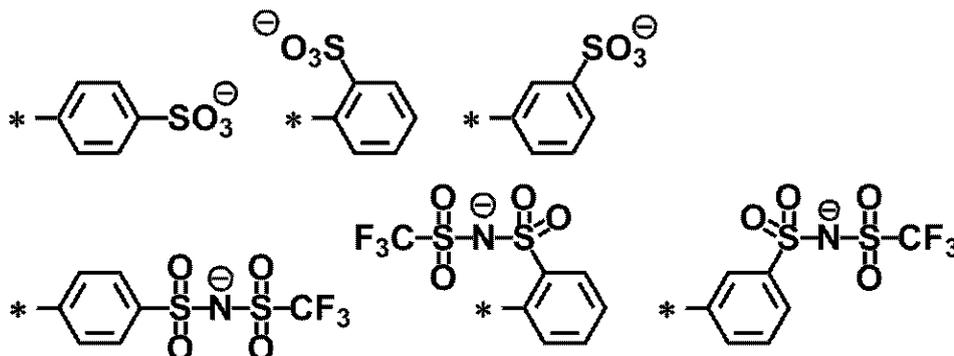
30

40

【0037】

50

【化 1 1】



10

【0038】

なかでも、 R^{45} は、炭素数1～4の飽和炭化水素基であり、 R^{46} は、*o*-トリル基であることが好ましい。

【0039】

また、 $R^{47} \sim R^{54}$ で表される炭素数1～8のアルキル基としては、 R^{41} で表される飽和炭化水素基として例示した直鎖状又は分岐鎖状の飽和炭化水素基のうち炭素数1～8の基が挙げられる。また $R^{47} \sim R^{54}$ で表される炭素数2～8のアルキル基を構成する $-CH_2-$ が $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わった基(ただし、該アルキル基において、隣接する $-CH_2-$ が同時に $-O-$ に置換されることはなく、末端の $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置換されることはない)としては、前記 $R^{41} \sim R^{46}$ で表される炭素数2～20のアルキル基を構成する $-CH_2-$ が $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わった基のうち炭素数8以下の基が挙げられる。

20

【0040】

$R^{47} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～8のアルキル基であることが好ましく、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、フッ素原子又は塩素原子であることがより好ましく、それぞれ独立して水素原子であることがさらに好ましい。

また、 R^{57} としては、水素原子又は炭素数1～5のアルキル基が好ましい。

R^{61} としては、水素原子が好ましい。

30

【0041】

M^{r+} で表される r 価の金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン；ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、ストロンチウムイオン、バリウムイオン等のアルカリ土類金属イオン；チタンイオン、ジルコニウムイオン、クロムイオン、マンガンイオン、鉄イオン、コバルトイオン、ニッケルイオン、銅イオン等の遷移金属イオン；亜鉛イオン、カドミウムイオン、アルミニウムイオン、インジウムイオン、錫イオン、鉛イオン、ビスマスイオン等の典型金属イオン等が挙げられる。 r は、好ましくは1以上であり、より好ましくは2以上であり、好ましくは5以下であり、より好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下である。

M^{r+} としては、アルカリ土類金属イオン、典型金属イオン等がより好ましく、アルカリ土類金属イオン、亜鉛イオンがさらに好ましく、アルカリ土類金属イオンがよりいっそう好ましい。

40

【0042】

式(1)において、 M^{r+} の個数は、化合物(1)が有する $-SO_3^-$ の個数及び $-SO_2-N^-SO_2-R^f$ の個数の和(k)よりも1つ少ない数となる。このため化合物(1)は、価数が0、すなわち電氣的に中性の化合物となる。

【0043】

R^f で表される炭素数1～12のフルオロアルキル基としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ペルフルオロメチル基、モノフルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペルフルオロエチル基、モノフル

50

オロプロピル基、ジフルオロプロピル基、トリフルオロプロピル基、テトラフルオロプロピル基、ペンタフルオロプロピル基、ヘキサフルオロプロピル基、ペルフルオロプロピル基、モノフルオロブチル基、ジフルオロブチル基、トリフルオロブチル基、テトラフルオロブチル基、ペンタフルオロブチル基、ヘキサフルオロブチル基、ヘプタフルオロブチル基、オクタフルオロブチル基、ペルフルオロブチル基等が挙げられる。中でも、 R^f で表されるフルオロアルキル基としては、ペルフルオロアルキル基が好ましい。また R^f で表されるフルオロアルキル基の炭素数は、好ましくは1~10であり、より好ましくは1~5であり、さらに好ましくは1~3である。

【0044】

式(1)において、 $R^{41} \sim R^{44}$ 、 $R^{47} \sim R^{54}$ 及び環 T^1 は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ を少なくとも1つ有する。 $R^{41} \sim R^{44}$ 、 $R^{47} \sim R^{54}$ 及び環 T^1 が有する $-SO_3^-$ 及び $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ の個数の和(k)は、1以上であり、好ましくは1~7であり、より好ましくは2~7であり、よりいっそう好ましくは2~4であり、さらに好ましくは2又は3であり、とりわけ好ましくは2である。

【0045】

$-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ は、以下の(Ia)~(Id)から選ばれる少なくとも1以上の条件を満たすことが好ましく、(Ia)及び(Ib)から選ばれる少なくとも1以上の条件を満たすことがより好ましい。

(Ia) 前記 $R^{47} \sim R^{54}$ のいずれかとして含まれる

(Ib) $R^{41} \sim R^{44}$ で表される置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基のいずれかに結合している

(Ic) $R^{41} \sim R^{44}$ で表される置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基のいずれかに結合している

(Id) T^1 で表される芳香族複素環の水素原子を置換する炭素数6~20の芳香族炭化水素基のいずれかに結合している

【0046】

ただし芳香族炭化水素基又はアラルキル基に $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ が結合している場合、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ は、芳香族炭化水素基又はアラルキル基の芳香族炭化水素環に直接結合していることが好ましい。すなわち $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ は、芳香族炭化水素環に結合する水素原子を置換していることが好ましい。

$-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ は、 $R^{41} \sim R^{44}$ を表す置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基又は $R^{41} \sim R^{44}$ を表す置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基における芳香族炭化水素環(例えばベンゼン環)において、窒素原子との結合位置に対してパラ位に結合していることが好ましい。

化合物(1)に複数の $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ が含まれる場合、複数の $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ は、同一の芳香族炭化水素環に結合していてもよいが、異なる芳香族炭化水素環に結合していることが好ましい。

【0047】

化合物(1)は、エチレン性不飽和結合を有しないことが好ましい。

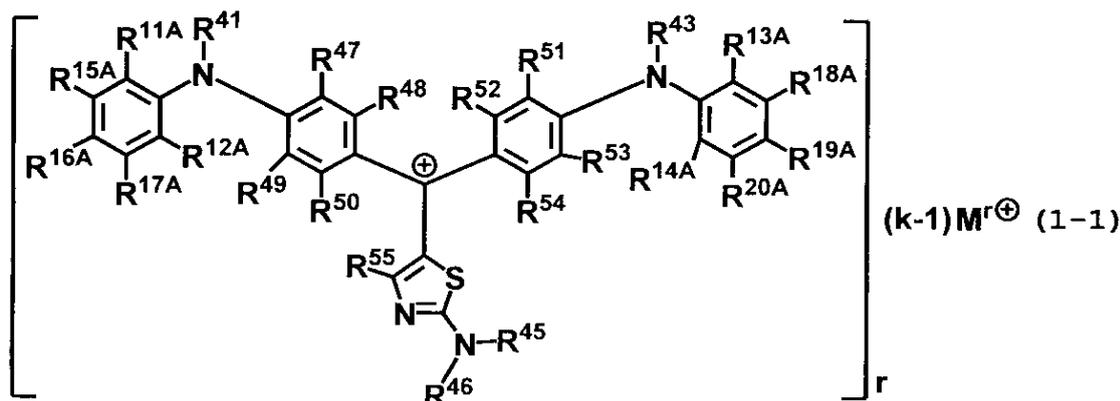
【0048】

化合物(1)は、 R^{41} 及び R^{43} が、それぞれ独立して、炭素数1~10の飽和炭化水素基(該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、置換若しくは非置換のアミノ基又はハロゲン原子に置換されていてもよく、該飽和炭化水素基の炭素数が2~10である場合、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。)であり、 R^{42} 及び R^{44} が、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいフェニル基(該フェニル基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ であってもよい。)であり、 $R^{47} \sim R^{54}$ が水素原子であり、環 T^1 が、窒素原子を含む5員環(該5員環は、炭素数1~10の飽和炭化水素基、置換若しくは非置換のアミノ基又は置換基を有していてもよい炭素数6~10の芳香族炭化水素基を有していて

もよい。該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ 又は $-SO_2-N^-$ 、 $-SO_2-R^f$ であってもよい。)であること、又は式(1-1)で表される化合物(以下、「化合物(1-1)」という場合がある。)であることが好ましい。

【0049】

【化12】



10

【0050】

[式(1-1)中、

$R^{47} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立して、水素原子、 $-SO_3^-$ 、又は炭素数1~10の飽和炭化水素基を表す。

20

R^{41} 及び R^{43} は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~10の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基を表し、該芳香族炭化水素基及び該アラルキル基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ であってもよい。

$R^{11A} \sim R^{20A}$ は、それぞれ独立して、 $-SO_3^-$ 、水素原子、炭素数1~10の飽和炭化水素基又はハロゲン原子を表す。

R^{45} 、 R^{46} 及び R^{55} は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~10の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基を表し、該芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基は、 $-SO_3^-$ であってもよい。

30

上記 $R^{47} \sim R^{54}$ 、 R^{41} 、 R^{43} 、 $R^{11A} \sim R^{20A}$ 、 R^{45} 、 R^{46} 及び R^{55} において、該飽和炭化水素基の炭素数が2~10である場合、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。ただし、該炭素数2~10の飽和炭化水素基において、隣接する $-CH_2-$ が同時に $-O-$ に置換されることはなく、末端の $-CH_2-$ が $-O-$ 又は $-CO-$ に置換されることはない。

M^{r+} は、 r 価の金属イオンを表す。

k は、式(1-1)で表される化合物が有する SO_3^- 基の個数を表す。

ただし式(1-1)で表される化合物は少なくとも2つの SO_3^- 基を有する。

r は2以上の整数を表す。]

40

【0051】

$R^{47} \sim R^{54}$ は、それぞれ独立して、水素原子、 $-SO_3^-$ 、又はメチル基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることがさらに好ましい。

【0052】

R^{41} 及び R^{43} は、それぞれ独立して、炭素数1~10の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基であることが好ましく、それぞれ独立して、炭素数1~8の飽和炭化水素基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、メチルナフチル基；無置換のアラルキル基；若しくはハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、スルファモイル基、メチルスルホニル基、メトキシカルボニル基、及びエトキシカルボニル基から選ばれる1種以上、特に

50

1種で置換されたアラルキル基であることがより好ましく、それぞれ独立して、炭素数1～4の直鎖状アルキル基であることが更に好ましい。

【0053】

R^{11A}～R^{12A}は、耐熱性及び耐光性の点から、少なくともいずれか一方がハロゲン原子または炭素数1～10の飽和炭化水素基であることが好ましく、少なくともいずれか一方がハロゲン原子または炭素数1～8の飽和炭化水素基であることがより好ましく、少なくともいずれか一方がフッ素原子または炭素数1～4の飽和炭化水素基であることが更に好ましい。

【0054】

R^{13A}～R^{14A}は、耐熱性及び耐光性の点から、少なくともいずれか一方がハロゲン原子または炭素数1～10の飽和炭化水素基であることが好ましく、少なくともいずれか一方がハロゲン原子または炭素数1～8の飽和炭化水素基であることがより好ましく、少なくともいずれか一方がフッ素原子または炭素数1～4の飽和炭化水素基であることが更に好ましい。

10

【0055】

R^{15A}～R^{20A}は、合成の容易さの点から、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～10の飽和炭化水素基であることが好ましく、水素原子又は炭素数1～4の飽和炭化水素基であることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが更に好ましい。

【0056】

R^{11A}～R^{20A}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、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

20

【0057】

R⁴⁵、R⁴⁶及びR⁵⁵は、それぞれ独立して、炭素数1～10の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数6～20の芳香族炭化水素基であることが好ましく、ハロゲン原子、炭素数1～4のハロアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ヒドロキシ基、若しくはメチルスルホニル基で置換されていてもよい炭素数6～10の芳香族炭化水素基又は炭素数1～8の飽和炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1～8の飽和炭化水素基又は下記式で表される芳香族炭化水素基であることが更に好ましい。特に、R⁴⁵及びR⁴⁶は、いずれか一方が炭素数1～6の飽和炭化水素基であり、他方が置換基を有していてもよい炭素数6～10の芳香族炭化水素基であることが好ましい。R⁵⁵は、ハロゲン原子を有する炭素数6～20の芳香族炭化水素基であることが好ましく、ハロゲン原子を2つ以上有する炭素数6～20の芳香族炭化水素基であることがより好ましい。R⁵⁵で表される芳香族炭化水素基が有するハロゲン原子の個数は、好ましくは1～6、より好ましくは1～4、さらに好ましくは2～3である。該ハロゲン原子は、フッ素原子であることが好ましい。

30

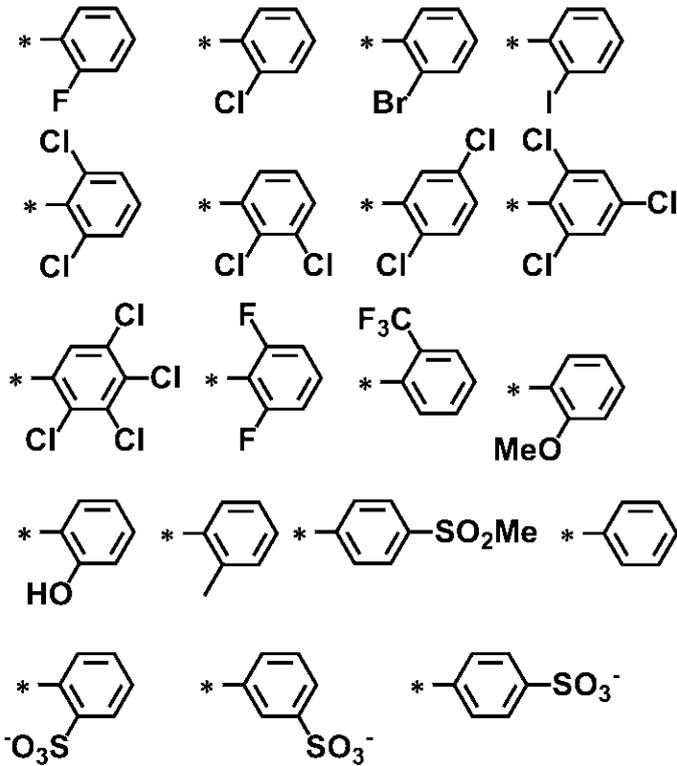
R⁵⁵は、下記式で表される芳香族炭化水素基であることが特に好ましい。下記式中、*は炭素原子との結合手を表す。

【0058】

40

50

【化 1 3】

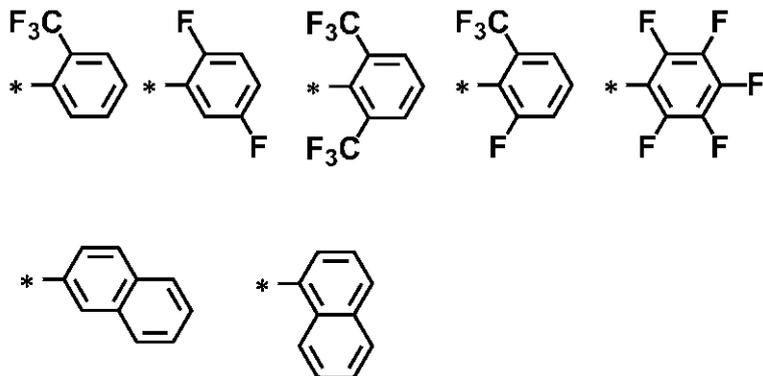


10

20

【 0 0 5 9】

【化 1 4】



30

【 0 0 6 0】

式(1-1)において、 $-SO_3^-$ の個数は、2以上であり、6以下であることが好ましく、より好ましくは4以下である。

【 0 0 6 1】

$-SO_3^-$ は、

(a) $R^{47} \sim R^{54}$ 、 $R^{11A} \sim R^{20A}$ のいずれかとして含まれるか、

(b) R^{41} 、 R^{43} で表される置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基、及び R^{41} 、 R^{43} で表される置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基のいずれかに結合しているか、

(c) R^{45} 、 R^{46} 、 R^{55} で表される置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基のいずれかに結合しているか、又は

これら(a)~(c)の組合せとして存在することが好ましく、

(a)、(b)又は(a)~(b)の組合せとして存在することがより好ましく、

(a)として存在することがさらに好ましい。

また、 $R^{47} \sim R^{54}$ 、 $R^{11A} \sim R^{20A}$ の中でも、 R^{16A} 及び R^{19A} が特に好ましい。

40

50

【 0 0 6 2 】

前記 (a) ~ (c) において、 $-SO_3^-$ は、芳香族炭化水素基又はアラルキル基の芳香族炭化水素環に直接結合していることが好ましい。すなわち $-SO_3^-$ は、芳香族炭化水素環に結合する水素原子を置換していることが好ましい。

2 つ以上の $-SO_3^-$ は、同一の芳香族炭化水素環に結合してもよいが、異なる芳香族炭化水素環に結合していることが好ましい。

【 0 0 6 3 】

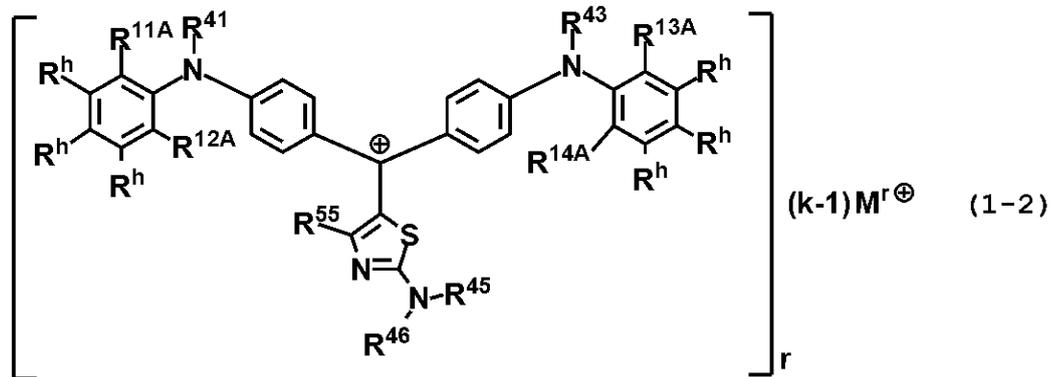
化合物 (1) としては、下記表 1 ~ 表 9 に示すように、式 (1 - 2) で表される化合物 1 ~ 化合物 5 1 4 等が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

ただし、式 (1 - 2) で表される化合物は、 $-SO_3^-$ を 2 つ有しており、該 $-SO_3^-$ は R^h 、 $R^{11A} \sim R^{14A}$ で表される水素原子のいずれか 2 つを置換しており、好ましくは R^h で表される水素原子のいずれか 2 つを置換しており、より好ましくは、窒素原子に結合するベンゼン環において、窒素原子との結合位置に対してパラ位に位置する R^h を置換している。

【 0 0 6 5 】

【 化 1 5 】



【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

【表 1】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ⁺
1	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
2	Et	Et	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
3	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
4	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
5	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
6	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
7	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
8	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
9	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
10	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
11	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
12	Et	Et	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
13	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
14	Et	Et	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
15	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Ba ²⁺
16	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
17	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
18	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
19	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
20	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
21	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
22	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
23	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
24	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
25	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
26	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
27	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
28	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
29	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
30	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Ba ²⁺
31	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
32	Et	Et	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
33	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
34	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
35	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
36	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
37	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
38	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
39	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
40	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
41	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
42	Et	Et	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
43	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
44	Et	Et	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
45	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Ba ²⁺
46	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
47	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
48	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
49	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
50	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
51	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
52	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
53	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
54	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
55	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
56	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
57	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
58	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
59	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺
60	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Ba ²⁺

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ²⁺
61	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
62	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
63	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
64	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
65	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
66	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
67	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
68	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
69	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
70	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
71	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
72	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
73	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
74	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
75	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Ba ²⁺
76	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
77	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
78	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
79	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
80	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
81	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
82	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
83	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
84	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
85	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
86	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
87	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
88	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
89	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺
90	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Ba ²⁺

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

【 表 3 】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ²⁺
121	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
122	Et	Et	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
123	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
124	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
125	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
126	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
127	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
128	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
129	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
130	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
131	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
132	Et	Et	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
133	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
134	Et	Et	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
135	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Mg ²⁺
136	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
137	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
138	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
139	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
140	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
141	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
142	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
143	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
144	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
145	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
146	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
147	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
148	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
149	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺
150	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Mg ²⁺

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

【表 4】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ⁺
181	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
182	Et	Et	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
183	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
184	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
185	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
186	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
187	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
188	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
189	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
190	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
191	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
192	Et	Et	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
193	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
194	Et	Et	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
195	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Zn ²⁺
196	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
197	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
198	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
199	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
200	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
201	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
202	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
203	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
204	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
205	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
206	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
207	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
208	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
209	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
210	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Zn ²⁺
211	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
212	Et	Et	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
213	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
214	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
215	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
216	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
217	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
218	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
219	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
220	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
221	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
222	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
223	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
224	Et	Et	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
225	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph3	1	2	Zn ²⁺
226	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
227	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
228	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
229	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
230	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
231	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
232	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
233	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
234	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
235	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
236	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
237	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
238	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
239	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺
240	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Zn ²⁺

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

【 表 5 】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ⁺
241	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
242	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
243	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
244	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
245	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
246	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
247	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
248	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
249	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
250	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
251	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
252	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
253	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
254	Et	Et	F	F	F	F	F	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
255	Bt	Bt	F	F	F	F	F	Et	Ph2	Ph4	1	2	Zn ²⁺
256	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
257	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
258	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
259	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
260	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
261	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
262	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
263	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
264	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
265	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
266	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
267	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
268	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
269	Et	Et	F	F	F	F	F	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
270	Bt	Bt	F	F	F	F	F	Et	Ph2	Ph5	1	2	Zn ²⁺
271	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
272	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
273	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
274	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
275	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
276	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
277	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
278	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph3	1	2	Ba ²⁺
279	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
280	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
281	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
282	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
283	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
284	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
285	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
286	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph4	1	2	Ba ²⁺
287	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
288	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
289	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
290	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
291	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
292	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
293	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
294	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph5	1	2	Ba ²⁺
295	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺
296	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺
297	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺
298	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺
299	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph2	Ph6	1	2	Ba ²⁺
300	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺

10

20

30

40

【 0 0 7 1 】

50

【表 6】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ⁺
331	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Ph10	Ph9	1	2	M ⁺
332	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph1	Ph10	Ph9	1	2	Ba ²⁺
333	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph2	Ph10	Ph9	1	2	Ba ²⁺
334	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph9	1	2	Ba ²⁺
301	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺
302	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph1	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺
303	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph2	Ph10	Ph6	1	2	Ba ²⁺
304	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph6	1	2	Ba ²⁺
305	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Et	Ph10	Ph7	1	2	Ba ²⁺
306	Et	Et	Me	Me	Me	Me	Me	Bt	Ph10	Ph7	1	2	Ba ²⁺
307	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Ph1	Ph10	Ph7	1	2	Ba ²⁺
308	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Ph2	Ph10	Ph7	1	2	Ba ²⁺
309	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph7	1	2	Ba ²⁺
310	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Bt	Ph7	1	2	Ba ²⁺
311	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph7	1	2	Ba ²⁺
312	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph1	Ph10	Ph7	1	2	Ba ²⁺
313	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph2	Ph10	Ph7	1	2	Ba ²⁺
314	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph7	1	2	Ba ²⁺
315	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph10	Ph8	1	2	Ba ²⁺
316	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Ph10	Ph8	1	2	Ba ²⁺
317	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Ph1	Ph10	Ph8	1	2	Ba ²⁺
318	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Ph2	Ph10	Ph8	1	2	Ba ²⁺
319	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph8	1	2	Ba ²⁺
320	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Bt	Ph8	1	2	Ba ²⁺
321	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph8	1	2	Ba ²⁺
322	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph1	Ph10	Ph8	1	2	Ba ²⁺
323	Me	Me	H	H	H	H	H	Ph2	Ph10	Ph8	1	2	Ba ²⁺
324	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph8	1	2	Ba ²⁺
325	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph10	Ph9	1	2	Ba ²⁺
326	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Ph10	Ph9	1	2	Ba ²⁺
327	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Ph1	Ph10	Ph9	1	2	Ba ²⁺
328	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Ph2	Ph10	Ph9	1	2	Ba ²⁺
329	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph9	1	2	Ba ²⁺
330	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph9	1	2	Ba ²⁺

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

【表 7】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ²⁺
335	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
336	Et	Et	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
337	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
338	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
339	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
340	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
341	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
342	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
343	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
344	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
345	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
346	Et	Et	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
347	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
348	Et	Et	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
349	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Bt	Bt	Ph1	1	2	Mn ²⁺
350	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
351	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
352	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
353	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
354	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
355	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
356	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
357	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
358	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
359	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
360	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
361	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
362	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
363	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺
364	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Mn ²⁺

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

【表 8】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ⁺
395	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
396	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
397	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
398	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
399	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
400	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
401	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
402	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
403	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
404	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
405	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
406	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
407	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
408	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
409	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Mn ²⁺
410	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
411	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
412	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
413	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
414	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
415	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
416	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
417	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
418	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
419	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
420	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
421	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
422	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
423	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
424	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Mn ²⁺
425	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
426	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
427	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
428	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
429	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
430	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
431	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
432	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
433	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
434	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
435	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
436	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
437	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
438	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
439	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph1	Ph1	1	2	Si ²⁺
440	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
441	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
442	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
443	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
444	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
445	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
446	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
447	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
448	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
449	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
450	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
451	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
452	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
453	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺
454	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph1	1	2	Si ²⁺

10

20

30

40

【 0 0 7 4 】

50

【表 9】

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ⁺
485	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
486	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
487	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
488	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
489	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
490	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
491	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
492	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
493	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
494	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
495	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
496	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
497	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
498	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
499	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph4	1	2	Si ²⁺
500	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
501	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
502	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
503	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
504	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
505	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
506	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
507	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
508	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
509	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
510	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
511	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
512	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
513	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺
514	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph5	1	2	Si ²⁺

	R ⁴¹	R ⁴³	R ^{11A}	R ^{12A}	R ^{13A}	R ^{14A}	R ^h	R ⁴⁵	R ⁴⁶	R ⁵⁵	k-1	r	M ⁺
455	Me	Me	H	H	H	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
456	Et	Et	H	H	H	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
457	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
458	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
459	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
460	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
461	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
462	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
463	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
464	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
465	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
466	Et	Et	F	H	F	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
467	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
468	Et	Et	F	F	F	F	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
469	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Bt	Ph3	Ph3	1	2	Si ²⁺
470	Me	Me	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
471	Et	Et	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
472	Bt	Bt	H	H	H	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
473	Et	Et	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
474	Bt	Bt	Me	H	Me	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
475	Et	Et	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
476	Bt	Bt	Me	Me	Me	Me	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
477	Et	Et	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
478	Bt	Bt	iPr	H	iPr	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
479	Et	Et	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
480	Bt	Bt	iPr	iPr	iPr	iPr	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
481	Et	Et	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
482	Bt	Bt	F	H	F	H	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
483	Et	Et	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺
484	Bt	Bt	F	F	F	F	H	Et	Ph2	Ph3	1	2	Si ²⁺

【 0 0 7 5 】

表 1 ~ 表 9 中、Me はメチル基、Et はエチル基、iPr はイソプロピル基、Bt は n - ブチル基を表し、Ph 1 ~ Ph 1 0 は、それぞれ下記式で表される基を表す。Ph 1 ~ Ph 1 0 中、* は結合手を表す。

【 0 0 7 6 】

10

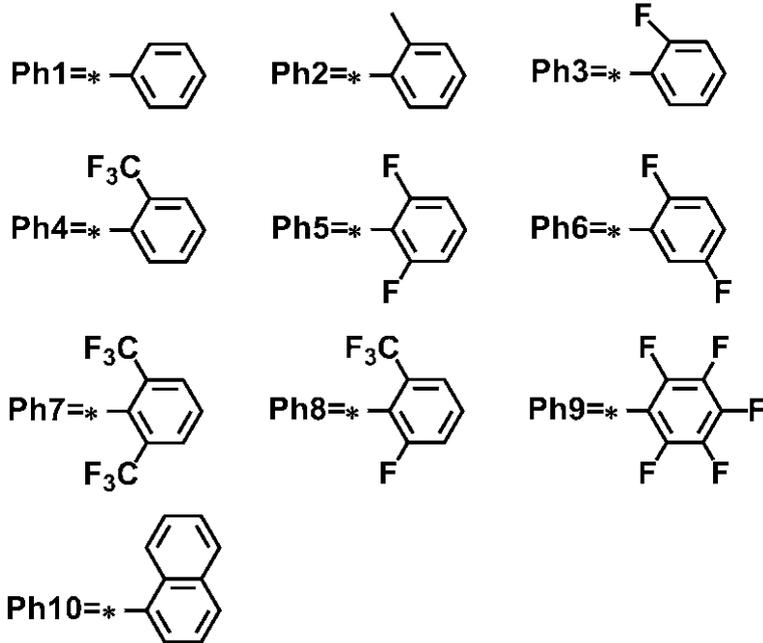
20

30

40

50

【化 1 6】



10

【 0 0 7 7】

中でも、化合物（ 1 ）としては、

化合物 3 1 ~ 化合物 9 0、化合物 1 2 1 ~ 化合物 1 8 0、化合物 2 1 1 ~ 化合物 3 3 4、
化合物 3 6 5 ~ 化合物 4 2 4、化合物 4 5 5 ~ 5 1 4 が好ましく、

化合物 4 6 ~ 化合物 6 0、化合物 6 1 ~ 化合物 9 0、化合物 1 3 6 ~ 化合物 1 5 0、化
合物 2 2 6 ~ 化合物 2 4 0、化合物 2 7 1 ~ 化合物 3 3 4、化合物 3 8 0 ~ 化合物 3 9 4
、化合物 4 7 0 ~ 化合物 4 8 4 がより好ましく、

化合物 4 6 ~ 化合物 6 0、化合物 6 1 ~ 化合物 9 0、化合物 1 3 6 ~ 化合物 1 5 0、化
合物 2 2 6 ~ 化合物 2 4 0、化合物 2 7 1 ~ 化合物 3 0 4、化合物 3 8 0 ~ 化合物 3 9 4
、化合物 4 7 0 ~ 化合物 4 8 4 がさらに好ましく、

化合物 4 6 ~ 化合物 6 0、化合物 6 1 ~ 化合物 9 0、化合物 1 3 6 ~ 化合物 1 5 0、化
合物 2 2 6 ~ 化合物 2 4 0、化合物 2 7 1 ~ 化合物 2 9 4、化合物 3 8 0 ~ 化合物 3 9 4
、化合物 4 7 0 ~ 化合物 4 8 4 がよりいっそう好ましく、

化合物 4 6 ~ 化合物 6 0、化合物 6 1 ~ 化合物 9 0、化合物 1 3 6 ~ 化合物 1 5 0、化
合物 2 2 6 ~ 化合物 2 4 0、化合物 2 7 9 ~ 化合物 2 9 4、化合物 3 8 0 ~ 化合物 3 9 4
、化合物 4 7 0 ~ 化合物 4 8 4 が特により好ましい。

これらの化合物によれば、特に高い耐熱性及び耐光性を両立し、更に明度が良好となる。

【 0 0 7 8】

- SO₃⁻を有する化合物（ 1 ）は、例えば、式（ I C ）で表される化合物（以下、化合
物（ I C ）ということがある）をスルホン化し、さらに、 r 価の金属イオンを含むハロゲ
ン化物（好ましくは塩化物）、酢酸塩、リン酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩又はシアン化物等と
反応させることで製造することができる。

【 0 0 7 9】

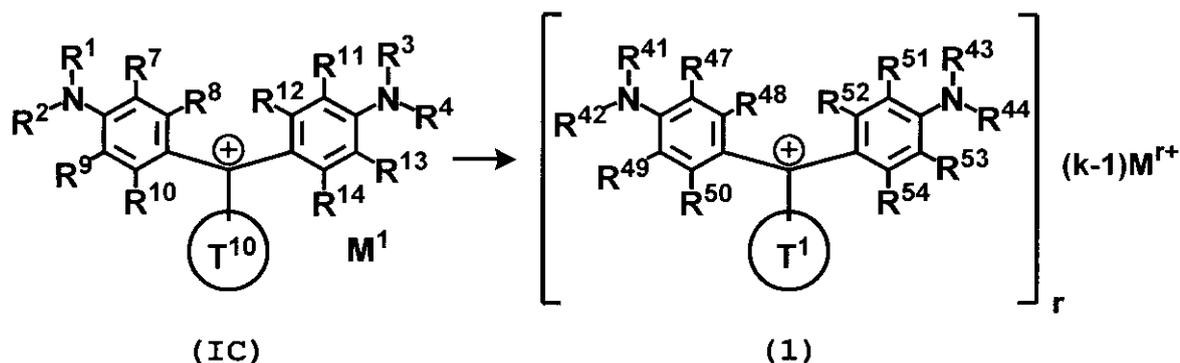
20

30

40

50

【化 17】



10

【0080】

[式(IC)中、

$R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1~20の飽和炭化水素基、置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数7~30のアラルキル基を表し、該炭素数1~20の飽和炭化水素基において、該飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、置換若しくは非置換のアミノ基又はハロゲン原子で置換されていてもよく、該飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。 R^1 と R^2 とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよく、 R^3 と R^4 とが結合してそれらが結合する窒素原子とともに環を形成してもよい。

20

$R^7 \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基又は炭素数1~8のアルキル基を表し、該アルキル基を構成する $-CH_2-$ は、 $-O-$ 及び $-CO-$ の少なくとも一方に置き換わっていてもよい。 R^8 と R^{12} とが互いに結合して、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、又は $-SO_2-$ を形成していてもよい。

環 T^{10} は、炭素数3~10の芳香族複素環を表し、該芳香族複素環は、炭素数1~20の飽和炭化水素基又は置換基を有していてもよい炭素数6~20の芳香族炭化水素基を有していてもよい。

M^1 は、 Cl^- 、リン酸イオン、過塩素酸イオン、 BF_4^- 又は PF_6^- を表す。]

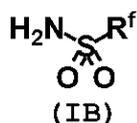
30

【0081】

$-SO_2-N^--SO_2-R^f$ を有する化合物(1)は、 $-SO_3^-$ 基を有し、 $-SO_2-N^--SO_2-R^f$ を有しない化合物(1)と、式(IB)で表される化合物とを反応させ、さらに、 r 価の金属イオンを含むハロゲン化物(好ましくは塩化物)、酢酸塩、リン酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩又はシアン化物等と反応させることで製造することができる。

【0082】

【化18】



40

【0083】

[式(IB)中、 R^f は上記と同義である。]

【0084】

スルホン化の方法としては公知の種々の手法、例えば、*Journal of Organic Chemistry*, (1994), vol. 59, # 11, p. 3232-3236に記載されている手法が挙げられる。

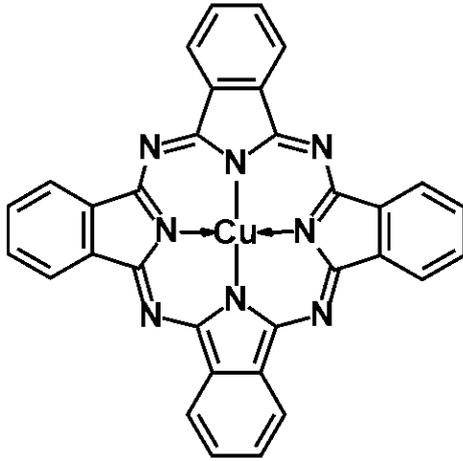
【0085】

着色剤として含まれる銅フタロシアニン顔料は、好ましくは式(2)で表される。

【0086】

50

【化 19】



(2)

10

【0087】

型及びノ又は 型の銅フタロシアニン顔料としては、好ましくはC・I・ピグメントブルー15、C・I・ピグメントブルー15：1、C・I・ピグメントブルー15：2等の 型の銅フタロシアニン顔料；C・I・ピグメントブルー15：3、C・I・ピグメントブルー15：4等の 型の銅フタロシアニン顔料；等が例示され、より好ましくはC・I・ピグメントブルー15又はC・I・ピグメントブルー15：3である。 型及びノ又は 型の銅フタロシアニン顔料は、単独で又は複数種を組合せて使用することができる。

20

【0088】

化合物(1)及び前記 型及びノ又は 型の銅フタロシアニン顔料は、分散剤を含有させて分散処理を行うことで、化合物(1)や前記銅フタロシアニン顔料が溶液中で均一に分散した状態の分散液を得ることができる。

【0089】

前記の分散剤としては、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、ポリエステル系、ポリアミン系、アクリル系等の界面活性剤等が挙げられる。これらの分散剤は、単独でも2種以上を組み合わせてもよい。分散剤としては、商品名でKP(信越化学工業(株)製)、フローレン(共栄社化学(株)製)、ソルスパー(ゼネカ(株)製)、E F K A(C I B A社製)、アジスパー(味の素ファインテクノ(株)製)、Disperbyk(ビクケミー社製)などが挙げられる。他の分散剤として、後述する樹脂(B)(好ましくは樹脂[K1])を使用してもよい。

30

分散剤を用いる場合、その使用量は、着色剤の総量に対して、好ましくは1質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは15質量%以上100質量%以下である。分散剤の使用量が前記の範囲にあると、均一な分散状態の分散液が得られる傾向がある。

【0090】

着色剤(A)は、化合物(1)、及び前記 型及びノ又は 型の銅フタロシアニン顔料以外に、他の染料(以下、染料(A1))という場合がある。)及び他の顔料(以下、顔料(A2))という場合がある。)の一方又は両方を含んでもよい。

40

【0091】

染料(A1)は、特に限定されず公知の染料を使用することができ、溶剤染料、酸性染料、直接染料、媒染染料等が挙げられる。染料としては、例えば、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists出版)でピグメント以外で色相を有するものに分類されている化合物や、染色ノート(色染社)に記載されている公知の染料が挙げられる。また、化学構造によれば、アゾ染料、シアニン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、フタロシアニン染料、アントラキノン染料、ナフトキノロン染料、キノニン染料、メチン染料、アゾメチン染料、スクアリリウム染料、アクリジン染料、スチリル染料、クマリン染料、キノリン染料及びニトロ染料等が挙げられる。これらのうち、有機溶剤可溶性染料が好ましい。

50

【 0 0 9 2 】

具体的には、C . I . ソルベントイエロー 4 (以下、C . I . ソルベントイエローの記載を省略し、番号のみの記載とする。)、1 4、1 5、2 3、2 4、3 8、6 2、6 3、6 8、8 2、9 4、9 8、9 9、1 1 7、1 6 2、1 6 3、1 6 7、1 8 9 ;

C . I . ソルベントレッド 4 5、4 9、1 1 1、1 2 5、1 3 0、1 4 3、1 4 5、1 4 6、1 5 0、1 5 1、1 5 5、1 6 8、1 6 9、1 7 2、1 7 5、1 8 1、2 0 7、2 1 8、2 2 2、2 2 7、2 3 0、2 4 5、2 4 7 ;

C . I . ソルベントオレンジ 2、7、1 1、1 5、2 6、5 6、7 7、8 6 ;

C . I . ソルベントバイオレット 1 1、1 3、1 4、2 6、3 1、3 6、3 7、3 8、4 5、4 7、4 8、5 1、5 9、6 0 ;

C . I . ソルベントブルー 4、5、1 4、1 8、3 5、3 6、3 7、4 5、5 8、5 9、5 9 : 1、6 3、6 7、6 8、6 9、7 0、7 8、7 9、8 3、9 0、9 4、9 7、9 8、1 0 0、1 0 1、1 0 2、1 0 4、1 0 5、1 1 1、1 1 2、1 2 2、1 2 8、1 3 2、1 3 6、1 3 9 ;

C . I . ソルベントグリーン 1、3、4、5、7、2 8、2 9、3 2、3 3、3 4、3 5 等の C . I . ソルベント染料、

C . I . アシッドイエロー 1、3、7、9、1 1、1 7、2 3、2 5、2 9、3 4、3 6、3 8、4 0、4 2、5 4、6 5、7 2、7 3、7 6、7 9、9 8、9 9、1 1 1、1 1 2、1 1 3、1 1 4、1 1 6、1 1 9、1 2 3、1 2 8、1 3 4、1 3 5、1 3 8、1 3 9、1 4 0、1 4 4、1 5 0、1 5 5、1 5 7、1 6 0、1 6 1、1 6 3、1 6 8、1 6 9、1 7 2、1 7 7、1 7 8、1 7 9、1 8 4、1 9 0、1 9 3、1 9 6、1 9 7、1 9 9、2 0 2、2 0 3、2 0 4、2 0 5、2 0 7、2 1 2、2 1 4、2 2 0、2 2 1、2 2 8、2 3 0、2 3 2、2 3 5、2 3 8、2 4 0、2 4 2、2 4 3、2 5 1 ;

C . I . アシッドレッド 1、4、8、1 4、1 7、1 8、2 6、2 7、2 9、3 1、3 3、3 4、3 5、3 7、4 0、4 2、4 4、5 0、5 1、5 2、5 7、6 6、7 3、7 6、8 0、8 7、8 8、9 1、9 2、9 4、9 5、9 7、9 8、1 0 3、1 0 6、1 1 1、1 1 4、1 2 9、1 3 3、1 3 4、1 3 8、1 4 3、1 4 5、1 5 0、1 5 1、1 5 5、1 5 8、1 6 0、1 7 2、1 7 6、1 8 2、1 8 3、1 9 5、1 9 8、2 0 6、2 1 1、2 1 5、2 1 6、2 1 7、2 2 7、2 2 8、2 4 9、2 5 2、2 5 7、2 5 8、2 6 0、2 6 1、2 6 6、2 6 8、2 7 0、2 7 4、2 7 7、2 8 0、2 8 1、2 8 9、3 0 8、3 1 2、3 1 5、3 1 6、3 3 9、3 4 1、3 4 5、3 4 6、3 4 9、3 8 2、3 8 3、3 8 8、3 9 4、4 0 1、4 1 2、4 1 7、4 1 8、4 2 2、4 2 6 ;

C . I . アシッドオレンジ 6、7、8、1 0、1 2、2 6、5 0、5 1、5 2、5 6、6 2、6 3、6 4、7 4、7 5、9 4、9 5、1 0 7、1 0 8、1 6 9、1 7 3 ;

C . I . アシッドバイオレット 6 B、7、9、1 5、1 6、1 7、1 9、2 1、2 3、2 4、2 5、3 0、3 4、3 8、4 9、7 2、1 0 2 ;

C . I . アシッドブルー 1、3、5、7、9、1 1、1 3、1 5、1 7、1 8、2 2、2 3、2 4、2 5、2 6、2 7、2 9、3 4、3 8、4 0、4 1、4 2、4 3、4 5、4 8、5 1、5 4、5 9、6 0、6 2、7 0、7 2、7 4、7 5、7 8、8 0、8 2、8 3、8 6、8 7、8 8、9 0、9 0 : 1、9 1、9 2、9 3、9 3 : 1、9 6、9 9、1 0 0、1 0 2、1 0 3、1 0 4、1 0 8、1 0 9、1 1 0、1 1 2、1 1 3、1 1 7、1 1 9、1 2 0、1 2 3、1 2 6、1 2 7、1 2 9、1 3 0、1 3 1、1 3 8、1 4 0、1 4 2、1 4 3、1 4 7、1 5 0、1 5 1、1 5 4、1 5 8、1 6 1、1 6 6、1 6 7、1 6 8、1 7 0、1 7 1、1 7 5、1 8 2、1 8 3、1 8 4、1 8 7、1 9 2、1 9 9、2 0 3、2 0 4、2 0 5、2 1 0、2 1 3、2 2 9、2 3 4、2 3 6、2 4 2、2 4 3、2 5 6、2 5 9、2 6 7、2 6 9、2 7 8、2 8 0、2 8 5、2 9 0、2 9 6、3 1 5、3 2 4 : 1、3 3 5、3 4 0 ;

C . I . アシッドグリーン 1、3、5、6、7、8、9、1 1、1 3、1 4、1 5、1 6、2 2、2 5、2 7、2 8、4 1、5 0、5 0 : 1、5 8、6 3、6 5、8 0、1 0 4、1 0 5、1 0 6、1 0 9 等の C . I . アシッド染料、

10

20

30

40

50

C . I . ダイレクトイエロー 2、33、34、35、38、39、43、47、50、54、58、68、69、70、71、86、93、94、95、98、102、108、109、129、136、138、141；

C . I . ダイレクトレッド 79、82、83、84、91、92、96、97、98、99、105、106、107、172、173、176、177、179、181、182、184、204、207、211、213、218、220、221、222、232、233、234、241、243、246、250；

C . I . ダイレクトオレンジ 26、34、39、41、46、50、52、56、57、61、64、65、68、70、96、97、106、107；

C . I . ダイレクトバイオレット 47、52、54、59、60、65、66、79、80、81、82、84、89、90、93、95、96、103、104；

10

C . I . ダイレクトブルー 1、2、3、6、8、15、22、25、28、29、40、41、42、47、52、55、57、71、76、77、78、80、81、84、85、86、90、93、94、95、97、98、99、100、101、106、107、108、109、113、114、115、117、119、120、137、149、150、153、155、156、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、170、171、172、173、188、189、190、192、193、194、195、196、198、199、200、201、202、203、207、209、210、212、213、214、222、225、226、228、229、236、237、238、242、243、244、245、246、247、248、249、250、251、252、256、257、259、260、268、274、275、293；

20

C . I . ダイレクトグリーン 25、27、31、32、34、37、63、65、66、67、68、69、72、77、79、82 等の C . I . ダイレクト染料、

C . I . ディスパースイエロー 51、54、76；

C . I . ディスパースバイオレット 26、27；

C . I . ディスパースブルー 1、14、56、60 等の C . I . ディスパース染料、

C . I . ベーシックレッド 1、10；

C . I . ベーシックブルー 1、3、5、7、9、19、21、22、24、25、26、28、29、40、41、45、47、54、58、59、60、64、65、66、67、68、81、83、88、89；

30

C . I . ベーシックバイオレット 2；

C . I . ベーシックレッド 9；

C . I . ベーシックグリーン 1 等の C . I . ベーシック染料、

C . I . リアクティブイエロー 2、76、116；

C . I . リアクティブオレンジ 16；

C . I . リアクティブレッド 36 等の C . I . リアクティブ染料、

C . I . モーダントイエロー 5、8、10、16、20、26、30、31、33、42、43、45、56、61、62、65；

C . I . モーダントレッド 1、2、3、4、9、11、12、14、17、18、19、22、23、24、25、26、27、29、30、32、33、36、37、38、39、41、42、43、45、46、48、52、53、56、62、63、71、74、76、78、85、86、88、90、94、95；

40

C . I . モーダントオレンジ 3、4、5、8、12、13、14、20、21、23、24、28、29、32、34、35、36、37、42、43、47、48；

C . I . モーダントバイオレット 1、1：1、2、3、4、5、6、7、8、10、11、14、15、16、17、18、19、21、22、23、24、27、28、30、31、32、33、36、37、39、40、41、44、45、47、48、49、53、58；

C . I . モーダントブルー 1、2、3、7、8、9、12、13、15、16、19、

50

20、21、22、23、24、26、30、31、32、39、40、41、43、44、48、49、53、61、74、77、83、84；

C.I. モーダントグリーン1、3、4、5、10、13、15、19、21、23、26、29、31、33、34、35、41、43、53等のC.I. モーダント染料、C.I. バットグリーン1等のC.I. バット染料等が挙げられる。

これらの染料は、所望するカラーフィルタの分光スペクトルに合わせて適宜選択すればよい。

【0093】

顔料(A2)としては、特に限定されず公知の顔料を使用することができ、例えば、カラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists出版)でピグメントに分類されている顔料が挙げられる。

10

顔料としては、例えば、C.I. ピグメントイエロー1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214などの黄色顔料；

C.I. ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73などのオレンジ色の顔料；

C.I. ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265などの赤色顔料；

20

C.I. ピグメントブルー15：6、60などの青色顔料；

C.I. ピグメントバイオレット1、19、23、29、32、36、38などのバイオレット色顔料；

C.I. ピグメントグリーン7、36、58などの緑色顔料；

C.I. ピグメントブラウン23、25などのブラウン色顔料；

C.I. ピグメントブラック1、7などの黒色顔料等が挙げられる。

【0094】

顔料は、必要に応じて、ロジン処理、酸性基又は塩基性基が導入された顔料誘導体等を用いた表面処理、高分子化合物等による顔料表面へのグラフト処理、硫酸微粒化法等による微粒化処理、又は不純物を除去するための有機溶剤や水等による洗浄処理、イオン性不純物のイオン交換法等による除去処理等が施されていてもよい。

30

顔料は、粒径が均一であることが好ましい。顔料分散剤を含有させて分散処理を行うことで、顔料が溶液中で均一に分散した状態の顔料分散液を得ることができる。

【0095】

前記の顔料分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、ポリエステル系、ポリアミン系、アクリル系等の界面活性剤が挙げられる。これらの顔料分散剤は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。顔料分散剤としては、商品名でKP(信越化学工業(株)製)、フローレン(共栄社化学(株)製)、ソルスパース(ゼネカ(株)製)、EFKA(CIBA社製)、アジスパー(味の素ファインテクノ(株)製)、Disperbyk(ビッケミー社製)などが挙げられる。

40

顔料分散剤を用いる場合、その使用量は、顔料(A2)の総量に対して、好ましくは1質量%以上100質量%以下であり、より好ましくは5質量%以上50質量%以下である。顔料分散剤の使用量が前記の範囲にあると、均一な分散状態の顔料分散液が得られる傾向がある。

【0096】

着色剤(A)中、染料(A1)と顔料(A2)との含有量比は質量基準で、通常、1：99～99：1であり、好ましくは5：95～95：5であり、より好ましくは10：90～90：10である。

【0097】

ここで、本明細書における「固形分の総量」とは、着色感光性樹脂組成物の総量から溶

50

剤の含有量を除いた量のことをいう。固形分の総量及びこれに対する各成分の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーなどの公知の分析手段で測定することができる。

【0098】

本発明の着色感光性樹脂組成物における、化合物(1)の含有率は、着色剤(A)の総量中、好ましくは10～99質量%であり、より好ましくは15～95質量%であり、さらに好ましくは20～90質量%であり、さらにより好ましくは40～90質量%であり、特に好ましくは45～80質量%である。

【0099】

化合物(1)の含有率は、分散液中、好ましくは1～80質量%であり、より好ましくは1～70質量%であり、さらに好ましくは1～60質量%である。

10

【0100】

本発明の着色感光性樹脂組成物における、前記 型及び/又は 型の銅フタロシアニン顔料の含有率は、着色剤(A)100質量%中、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、更により好ましくは20質量%以上であり、特に好ましくは30質量%以上であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下、更に好ましくは80質量%以下であり、更により好ましくは70質量%以下であり、特に好ましくは60質量%以下である。

ここで、本明細書における「 型及び/又は 型の銅フタロシアニン顔料の含有率(量)」とは、銅フタロシアニン顔料として 型及び 型の両方が含まれる場合には、 型及び 型の銅フタロシアニン顔料の合計含有率(量)をいい、銅フタロシアニン顔料として 型または 型のいずれか一方が含まれる場合には、 型の銅フタロシアニン顔料の含有率(量)または 型の銅フタロシアニン顔料の含有率(量)をいう。

20

【0101】

着色剤(A)中、化合物(1)と前記 型及び/又は 型の銅フタロシアニン顔料との含有量比は質量基準で、通常、1:99～99:1であり、好ましくは5:95～95:5であり、より好ましくは10:90～90:10であり、更に好ましくは20:80～90:10、一層好ましくは40:60～90:10である。

【0102】

本発明の着色感光性樹脂組成物における、 型の銅フタロシアニン顔料の含有率は、着色剤(A)100質量%中、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0質量%である。なお、 型の銅フタロシアニン顔料としては、C.I.ピグメントブルー15:6などが例示される。

30

【0103】

型の銅フタロシアニン顔料の含有率は、前記 型及び/又は 型の銅フタロシアニン顔料の合計含有率に対し、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下、より更に好ましくは0.5質量%以下、特に好ましくは0質量%である。

【0104】

また本発明の着色感光性樹脂組成物における、アントラキノン染料の含有率は、着色剤(A)100質量%中、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、更に好ましくは5質量%以下、より更に好ましくは1質量%以下、特に好ましくは0質量%である。

40

【0105】

着色剤(A)の含有率は、固形分の総量に対して、好ましくは5～60質量%であり、より好ましくは8～55質量%であり、さらに好ましくは10～50質量%である。着色剤(A)の含有量が前記の範囲内にあると、カラーフィルタとしたときの色濃度が十分であり、かつ組成物中に樹脂(B)や重合性化合物(C)を必要量含有させることができるので、機械的強度が十分なパターンを形成することができる。

50

【 0 1 0 6 】

< 樹脂 (B) >

樹脂 (B) は、特に限定されないが、アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。樹脂 (B) としては、以下の樹脂 [K 1] ~ [K 6] 等が挙げられる。

樹脂 [K 1] ; 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群から選ばれる少なくとも1種 (a) (以下「 (a) 」という場合がある) に由来する構造単位と、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造とエチレン性不飽和結合とを有する単量体 (b) (以下「 (b) 」という場合がある) に由来する構造単位とを有する共重合体 ;

樹脂 [K 2] ; (a) に由来する構造単位と (b) に由来する構造単位と、 (a) と共重合可能な単量体 (c) (ただし、 (a) 及び (b) とは異なる。) (以下「 (c) 」という場合がある) に由来する構造単位とを有する共重合体 ;

樹脂 [K 3] ; (a) に由来する構造単位と (c) に由来する構造単位とを有する共重合体 ;

樹脂 [K 4] ; (a) に由来する構造単位に (b) を付加させた構造単位と (c) に由来する構造単位とを有する共重合体 ;

樹脂 [K 5] ; (b) に由来する構造単位に (a) を付加させた構造単位と (c) に由来する構造単位とを有する共重合体 ;

樹脂 [K 6] ; (b) に由来する構造単位に (a) を付加させ、カルボン酸無水物をさらに付加させた構造単位と (c) に由来する構造単位とを有する共重合体。

【 0 1 0 7 】

(a) としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 o - 、 m - 、 p - ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸類 ;

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、 3 - ビニルフタル酸、 4 - ビニルフタル酸、 3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸、 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、 1 , 4 - シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸類 ;

メチル - 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸、 5 - カルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 , 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - カルボキシ - 5 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - カルボキシ - 5 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - カルボキシ - 6 - メチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン、 5 - カルボキシ - 6 - エチルビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン等のカルボキシ基を含有するビシクロ不飽和化合物類 ;

無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、 3 - ビニルフタル酸無水物、 4 - ビニルフタル酸無水物、 3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、 1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、 5 , 6 - ジカルボキシビシクロ [2 . 2 . 1] ヘプト - 2 - エン無水物等の不飽和ジカルボン酸類無水物 ;

こはく酸モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル] 、フタル酸モノ [2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル] 等の 2 価以上の多価カルボン酸の不飽和モノ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] エステル類 ;

- (ヒドロキシメチル) アクリル酸のような、同一分子中にヒドロキシ基及びカルボキシ基を含有する不飽和アクリレート類等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性の点や得られる樹脂のアルカリ水溶液への溶解性の点から、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等が好ましい。

【 0 1 0 8 】

(b) は、例えば、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテル構造 (例えば、オキシラン環、オキセタン環及びテトラヒドロフラン環からなる群から選ばれる少なくとも 1 種) とエチレン性不飽和結合とを有する重合性化合物をいう。 (b) は、炭素数 2 ~ 4 の環状エーテルと (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体が好ましい。

尚、本明細書において、「 (メタ) アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸よ

10

20

30

40

50

りなる群から選ばれる少なくとも1種を表す。「(メタ)アクリロイル」及び「(メタ)アクリレート」等の表記も、同様の意味を有する。

【0109】

(b)としては、例えば、オキシラニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体(b1)(以下「(b1)」という場合がある)、オキシタニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体(b2)(以下「(b2)」という場合がある)、テトラヒドロフリル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体(b3)(以下「(b3)」という場合がある)が挙げられる。

【0110】

(b1)としては、例えば、直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族不飽和炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体(b1-1)(以下「(b1-1)」という場合がある)、脂環式不飽和炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体(b1-2)(以下「(b1-2)」という場合がある)が挙げられる。

【0111】

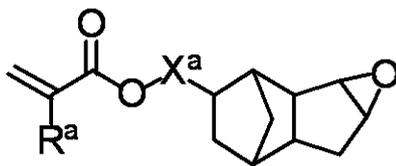
(b1-1)としては、グリシジル(メタ)アクリレート、*n*-メチルグリシジル(メタ)アクリレート、*n*-エチルグリシジル(メタ)アクリレート、グリシジルビニルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*n*-メチル-*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*n*-メチル-*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*n*-メチル-*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、2,3-ビス(グリシジルオキシメチル)スチレン、2,4-ビス(グリシジルオキシメチル)スチレン、2,5-ビス(グリシジルオキシメチル)スチレン、2,6-ビス(グリシジルオキシメチル)スチレン、2,3,4-トリス(グリシジルオキシメチル)スチレン、2,3,5-トリス(グリシジルオキシメチル)スチレン、2,3,6-トリス(グリシジルオキシメチル)スチレン、3,4,5-トリス(グリシジルオキシメチル)スチレン、2,4,6-トリス(グリシジルオキシメチル)スチレン等が挙げられる。

【0112】

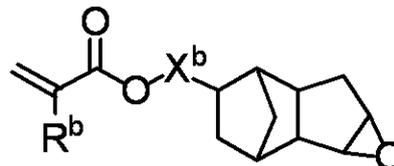
(b1-2)としては、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン(例えば、セロキサイド2000;(株)ダイセル製)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート(例えば、サイクロマーA400;(株)ダイセル製)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート(例えば、サイクロマーM100;(株)ダイセル製)、式(I)で表される化合物及び式(II)で表される化合物等が挙げられる。

【0113】

【化20】



(I)



(II)

【0114】

[式(I)及び式(II)中、 R^a 及び R^b は、水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

X^a 及び X^b は、単結合、 $*-R^c-$ 、 $*-R^c-O-$ 、 $*-R^c-S-$ 又は $*-R^c-NH-$ を表す。

R^c は、炭素数1~6のアルカンジイル基を表す。

*は、Oとの結合手を表す。]

【0115】

10

20

30

40

50

炭素数 1 ~ 4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基等が挙げられる。

水素原子がヒドロキシで置換されたアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

R^a 及び R^b としては、好ましくは水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基が挙げられ、より好ましくは水素原子、メチル基が挙げられる。

【0116】

アルカンジイル基としては、メチレン基、エチレン基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基等が挙げられる。

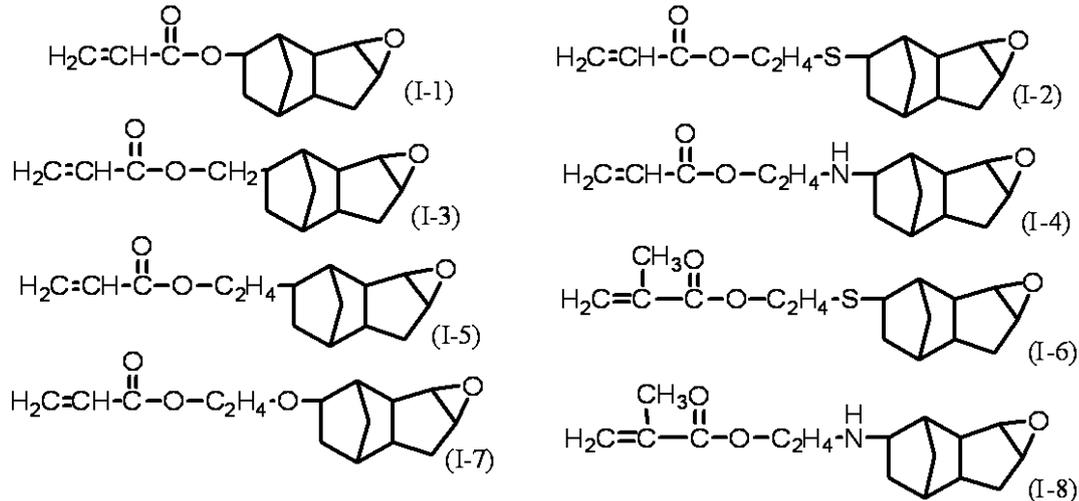
X^a 及び X^b としては、好ましくは単結合、メチレン基、エチレン基、* - CH_2 - O - 及び * - CH_2CH_2 - O - が挙げられ、より好ましくは単結合、* - CH_2CH_2 - O - が挙げられる (* は O との結合手を表す)。

【0117】

式 (I) で表される化合物としては、式 (I-1) ~ 式 (I-15) のいずれかで表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (I-1)、式 (I-3)、式 (I-5)、式 (I-7)、式 (I-9) 又は式 (I-11) ~ 式 (I-15) で表される化合物が好ましく、式 (I-1)、式 (I-7)、式 (I-9) 又は式 (I-15) で表される化合物がより好ましい。

【0118】

【化21】



【0119】

10

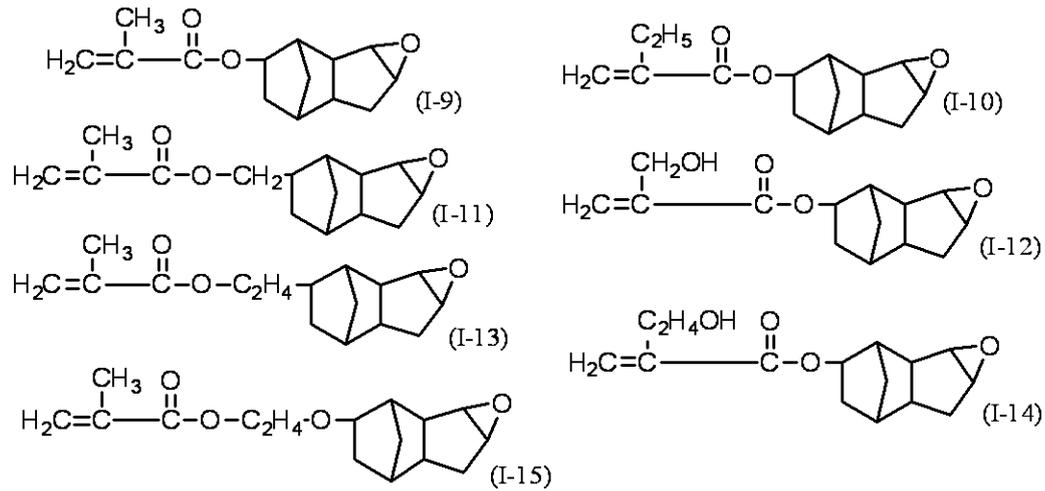
20

30

40

50

【化 2 2】



10

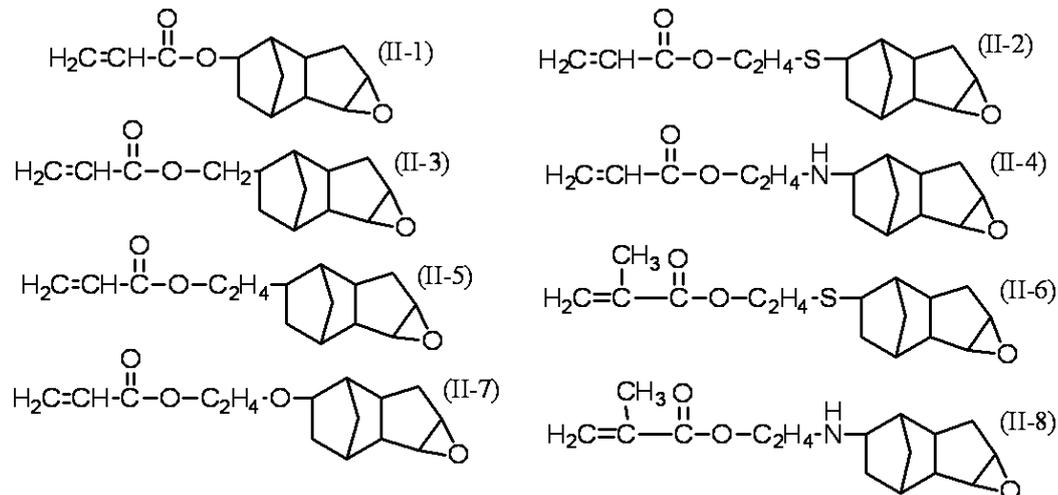
【0 1 2 0】

式 (II) で表される化合物としては、式 (II-1) ~ 式 (II-15) のいずれかで表される化合物等が挙げられる。中でも、式 (II-1)、式 (II-3)、式 (II-5)、式 (II-7)、式 (II-9) 又は式 (II-11) ~ 式 (II-15) で表される化合物が好ましく、式 (II-1)、式 (II-7)、式 (II-9) 又は式 (II-15) で表される化合物がより好ましい。

20

【0 1 2 1】

【化 2 3】



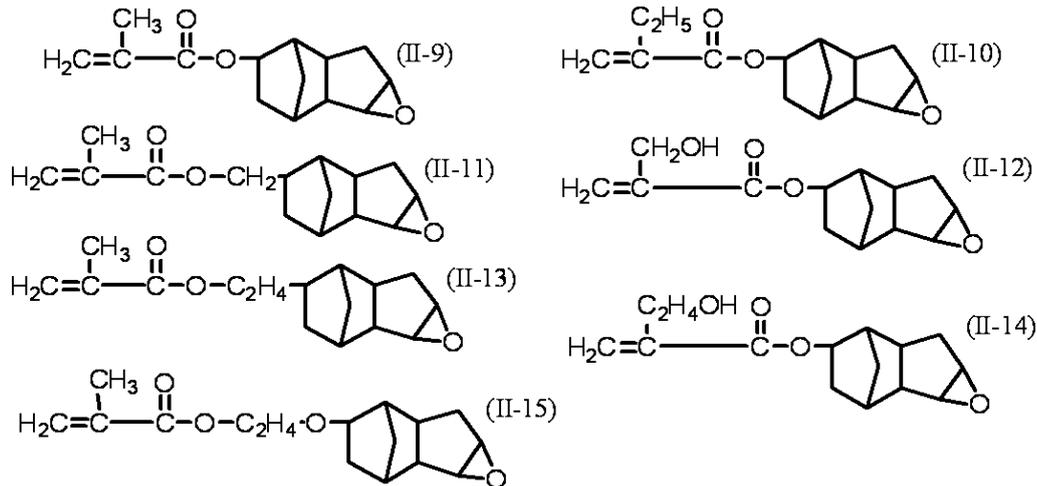
30

【0 1 2 2】

40

50

【化 2 4】



10

【0 1 2 3】

式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物は、それぞれ単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。式 (I) で表される化合物及び式 (I I) で表される化合物を併用する場合、これらの含有比率〔式 (I) で表される化合物：式 (I I) で表される化合物〕はモル基準で、好ましくは 5 : 9 5 ~ 9 5 : 5、より好ましくは 2 0 : 8 0 ~ 8 0 : 2 0 である。

20

【0 1 2 4】

(b 2) としては、オキセタニル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。(b 2) としては、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - アクリロイルオキシメチルオキセタン、3 - メチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - メチル - 3 - アクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - エチル - 3 - メタクリロイルオキシエチルオキセタン、3 - エチル - 3 - アクリロイルオキシエチルオキセタン等が挙げられる。

【0 1 2 5】

(b 3) としては、テトラヒドロフリル基と (メタ) アクリロイルオキシ基とを有する単量体がより好ましい。(b 3) としては、具体的には、テトラヒドロフルフリルアクリレート (例えば、ビスコート V # 1 5 0、大阪有機化学工業 (株) 製)、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等が挙げられる。

30

【0 1 2 6】

(b) としては、得られるカラーフィルタの耐熱性、耐薬品性等の信頼性をより高くすることができる点で、(b 1) であることが好ましい。さらに、着色感光性樹脂組成物の保存安定性が優れるという点で、(b 1 - 2) がより好ましい。

【0 1 2 7】

(c) としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、sec - ブチル (メタ) アクリレート、tert - ブチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロペンチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2 - メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デカン - 8 - イル (メタ) アクリレート (当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート」といわれている。また、「トリシクロデシル (メタ) アクリレート」という場合がある。)、トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0^{2,6}] デセン - 8 - イル (メタ) アクリレート (当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート」といわれている。)、ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (

40

50

メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、プロパルギル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；

2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類；

マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-(2'-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エトキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジ(2'-ヒドロキシエチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジメトキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジエトキシビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-エチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチル-5-メチルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-tert-ブトキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス(tert-ブトキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ビス(シクロヘキシルオキシカルボニル)ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のビスクロ不飽和化合物類；

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル)マレイミド等のジカルボニルイミド誘導体類；

スチレン、*i*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

これらのうち、共重合反応性及び耐熱性の点から、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等が好ましい。

【0128】

樹脂[K1]において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂[K1]を構成する全構造単位中、

(a)に由来する構造単位；2～60モル%

(b)に由来する構造単位；40～98モル%

であることが好ましく、

(a)に由来する構造単位；10～50モル%

(b)に由来する構造単位；50～90モル%

であることがより好ましい。

樹脂[K1]の構造単位の比率が、上記の範囲にあると、着色感光性樹脂組成物の保存安定性、着色パターンを形成する際の現像性、及び得られるカラーフィルタの耐溶剤性に優れる傾向がある。

【0129】

10

20

30

40

50

樹脂 [K 1] は、例えば、文献「高分子合成の実験法」(大津隆行著 発行所 (株) 化学同人 第 1 版第 1 刷 1 9 7 2 年 3 月 1 日発行) に記載された方法及び当該文献に記載された引用文献を参考にして製造することができる。

【 0 1 3 0 】

具体的には、(a) 及び (b) の所定量、重合開始剤及び溶剤等を反応容器中に入れて、例えば、窒素により酸素を置換することにより、脱酸素雰囲気にし、攪拌しながら、加熱及び保温する方法が挙げられる。なお、ここで用いられる重合開始剤及び溶剤等は、特に限定されず、当該分野で通常使用されているものを使用することができる。例えば、重合開始剤としては、アゾ化合物 (2 , 2 ' - アゾビスイソブチロニトリル、2 , 2 ' - アゾビス (2 , 4 - ジメチルパレロニトリル) 等) や有機過酸化物 (ベンゾイルペルオキシド等) が挙げられ、溶剤としては、各モノマーを溶解するものであればよく、本発明の着色感光性樹脂組成物の溶剤 (E) として後述する溶剤等が挙げられる。

10

【 0 1 3 1 】

なお、得られた共重合体は、反応後の溶液をそのまま使用してもよいし、濃縮あるいは希釈した溶液を使用してもよいし、再沈殿等の方法で固体 (粉体) として取り出したものを使用してもよい。特に、この重合の際に溶剤として、本発明の着色感光性樹脂組成物に含まれる溶剤を使用することにより、反応後の溶液をそのまま本発明の着色感光性樹脂組成物の調製に使用することができるため、本発明の着色感光性樹脂組成物の製造工程を簡略化することができる。

【 0 1 3 2 】

樹脂 [K 2] において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂 [K 2] を構成する全構造単位中、

(a) に由来する構造単位 ; 2 ~ 4 5 モル %

(b) に由来する構造単位 ; 2 ~ 9 5 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 1 ~ 6 5 モル %

であることが好ましく、

(a) に由来する構造単位 ; 5 ~ 4 0 モル %

(b) に由来する構造単位 ; 5 ~ 8 0 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 5 ~ 6 0 モル %

であることがより好ましい。

20

30

樹脂 [K 2] の構造単位の比率が、上記の範囲にあると、着色感光性樹脂組成物の保存安定性、着色パターンを形成する際の現像性、並びに、得られるカラーフィルタの耐溶剤性、耐熱性及び機械強度に優れる傾向がある。

【 0 1 3 3 】

樹脂 [K 2] は、例えば、樹脂 [K 1] の製造方法として記載した方法と同様に製造することができる。

【 0 1 3 4 】

樹脂 [K 3] において、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂 [K 3] を構成する全構造単位中、

(a) に由来する構造単位 ; 2 ~ 6 0 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 4 0 ~ 9 8 モル %

であることが好ましく、

(a) に由来する構造単位 ; 1 0 ~ 5 0 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 5 0 ~ 9 0 モル %

であることがより好ましい。

40

樹脂 [K 3] は、例えば、樹脂 [K 1] の製造方法として記載した方法と同様に製造することができる。

【 0 1 3 5 】

樹脂 [K 4] は、(a) と (c) との共重合体を得て、(b) が有する炭素数 2 ~ 4 の環状エーテルを (a) が有するカルボン酸及び / 又はカルボン酸無水物に付加させること

50

により製造することができる。

まず (a) と (c) との共重合体を、樹脂 [K 1] の製造方法として記載した方法と同様に製造する。この場合、それぞれに由来する構造単位の比率は、樹脂 [K 3] で挙げたものと同じ比率であることが好ましい。

【 0 1 3 6 】

次に、前記共重合体中の (a) に由来するカルボン酸及び / 又はカルボン酸無水物の一部に、(b) が有する炭素数 2 ~ 4 の環状エーテルを反応させる。

(a) と (c) との共重合体の製造に引き続き、フラスコ内雰囲気窒素から空気に置換し、(b)、カルボン酸又はカルボン酸無水物と環状エーテルとの反応触媒 (例えばトリス (ジメチルアミノメチル) フェノール等) 及び重合禁止剤 (例えばヒドロキノン等) 等をフラスコ内に入れて、例えば、60 ~ 130 で、1 ~ 10 時間反応することにより、樹脂 [K 4] を製造することができる。

(b) の使用量は、(a) 100 モルに対して、5 ~ 80 モルが好ましく、より好ましくは 10 ~ 75 モルである。この範囲にすることにより、着色感光性樹脂組成物の保存安定性、パターンを形成する際の現像性、並びに、得られるパターンの耐溶剤性、耐熱性、機械強度及び感度のバランスが良好になる傾向がある。環状エーテルの反応性が高く、未反応の (b) が残存しにくいことから、樹脂 [K 4] に用いる (b) としては (b 1) が好ましく、さらに (b 1 - 1) が好ましい。

前記反応触媒の使用量は、(a)、(b) 及び (c) の合計量 100 質量部に対して 0.001 ~ 5 質量部が好ましい。前記重合禁止剤の使用量は、(a)、(b) 及び (c) の合計量 100 質量部に対して 0.001 ~ 5 質量部が好ましい。

仕込方法、反応温度及び時間等の反応条件は、製造設備や重合による発熱量等を考慮して適宜調整することができる。なお、重合条件と同様に、製造設備や重合による発熱量等を考慮し、仕込方法や反応温度を適宜調整することができる。

【 0 1 3 7 】

樹脂 [K 5] は、第一段階として、上述した樹脂 [K 1] の製造方法と同様にして、(b) と (c) との共重合体を得る。上記と同様に、得られた共重合体は、反応後の溶液をそのまま使用してもよいし、濃縮あるいは希釈した溶液を使用してもよいし、再沈殿等の方法で固体 (粉体) として取り出したものを使用してもよい。

(b) 及び (c) に由来する構造単位の比率は、前記の共重合体を構成する全構造単位の合計モル数に対して、それぞれ、

(b) に由来する構造単位 ; 5 ~ 95 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 5 ~ 95 モル %

であることが好ましく、

(b) に由来する構造単位 ; 10 ~ 90 モル %

(c) に由来する構造単位 ; 10 ~ 90 モル %

であることがより好ましい。

【 0 1 3 8 】

さらに、樹脂 [K 4] の製造方法と同様の条件で、(b) と (c) との共重合体が有する (b) に由来する環状エーテルに、(a) が有するカルボン酸又はカルボン酸無水物を反応させることにより、樹脂 [K 5] を得ることができる。

前記の共重合体に反応させる (a) の使用量は、(b) 100 モルに対して、5 ~ 80 モルが好ましい。環状エーテルの反応性が高く、未反応の (b) が残存しにくいことから、樹脂 [K 5] に用いる (b) としては (b 1) が好ましく、さらに (b 1 - 1) が好ましい。

【 0 1 3 9 】

樹脂 [K 6] は、樹脂 [K 5] に、さらにカルボン酸無水物を反応させた樹脂である。環状エーテルとカルボン酸又はカルボン酸無水物との反応により発生するヒドロキシ基に、カルボン酸無水物を反応させる。

カルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物

、3 - ビニルフタル酸無水物、4 - ビニルフタル酸無水物、3, 4, 5, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、1, 2, 3, 6 - テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、5, 6 - ジカルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン無水物等が挙げられる。カルボン酸無水物の使用量は、(a)の使用量1モルに対して、0.5 ~ 1モルが好ましい。

【0140】

樹脂(B)としては、具体的に、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、3, 4 - エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルアクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体等の樹脂[K1];グリシジル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、グリシジル(メタ)アクリレート/スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、3, 4 - エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルアクリレート/(メタ)アクリル酸/N-シクロヘキシルマレイミド共重合体、3, 4 - エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デシルアクリレート/(メタ)アクリル酸/N-シクロヘキシルマレイミド/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、3-メチル-3-(メタ)アクリルロイルオキシメチルオキセタン/(メタ)アクリル酸/スチレン共重合体等の樹脂[K2];ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体等の樹脂[K3];ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体にグリシジル(メタ)アクリレートを付加させた樹脂、トリシクロデシル(メタ)アクリレート/スチレン/(メタ)アクリル酸共重合体にグリシジル(メタ)アクリレートを付加させた樹脂、トリシクロデシル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体にグリシジル(メタ)アクリレートを付加させた樹脂等の樹脂[K4];トリシクロデシル(メタ)アクリレート/グリシジル(メタ)アクリレートの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた樹脂、トリシクロデシル(メタ)アクリレート/スチレン/グリシジル(メタ)アクリレートの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた樹脂等の樹脂[K5];トリシクロデシル(メタ)アクリレート/グリシジル(メタ)アクリレートの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた樹脂にさらにテトラヒドロフタル酸無水物を反応させた樹脂等の樹脂[K6]等が挙げられる。

中でも、樹脂(B)としては、樹脂[K1]及び樹脂[K2]が好ましく、樹脂[K2]が特に好ましい。

【0141】

樹脂(B)のポリスチレン換算の重量平均分子量は、好ましくは3,000~100,000であり、より好ましくは5,000~50,000であり、さらに好ましくは5,000~30,000である。分子量が前記の範囲内にあると、カラーフィルタの硬度が向上し、残膜率が高く、未露光部の現像液に対する溶解性が良好で、着色パターンの解像度が向上する傾向がある。

【0142】

樹脂(B)の分散度[重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)]は、好ましくは1.1~6であり、より好ましくは1.2~4である。

【0143】

樹脂(B)の酸価は、固形分換算で、好ましくは50~170mg-KOH/gであり、より好ましくは60~150mg-KOH/gであり、さらに好ましくは70~135mg-KOH/gである。ここで酸価は樹脂(B)1gを中和するために必要な水酸化カリウムの量(mg)として測定される値であり、例えば水酸化カリウム水溶液を用いて滴定することにより求めることができる。

【0144】

樹脂(B)の含有率は、固形分の総量に対して、好ましくは7~65質量%であり、より好ましくは13~60質量%であり、さらに好ましくは17~55質量%である。樹脂(B)の含有率が、前記の範囲内にあると、着色パターンが形成でき、また着色パターンの解像度及び残膜率が向上する傾向がある。

【 0 1 4 5 】

< 重合性化合物 (C) >

重合性化合物 (C) は、重合開始剤 (D) から発生した活性ラジカル及び / 又は酸によって重合しうる化合物であり、例えば、重合性のエチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられ、好ましくは (メタ) アクリル酸エステル化合物である。

【 0 1 4 6 】

中でも、重合性化合物 (C) は、エチレン性不飽和結合を 3 つ以上有する重合性化合物であることが好ましい。このような重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、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、トリペンタエリスリトールオクタ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ (メタ) アクリレート、テトラペンタエリスリトールデカ (メタ) アクリレート、テトラペンタエリスリトールノナ (メタ) アクリレート、トリス (2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、エチレングリコール変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エチレングリコール変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、プロピレングリコール変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、プロピレングリコール変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートが挙げられる。

中でも、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートが好ましい。

【 0 1 4 7 】

重合性化合物 (C) の重量平均分子量は、好ましくは 1 5 0 以上 2 , 9 0 0 以下、より好ましくは 2 5 0 以上 1 , 5 0 0 以下である。

【 0 1 4 8 】

重合性化合物 (C) の含有率は、固形分の総量に対して、7 ~ 6 5 質量%であることが好ましく、より好ましくは 1 3 ~ 6 0 質量%であり、さらに好ましくは 1 3 ~ 5 5 質量%である。重合性化合物 (C) の含有率が、前記の範囲内にあると、着色パターン形成時の残膜率及びカラーフィルタの耐薬品性が向上する傾向がある。

【 0 1 4 9 】

< 重合開始剤 (D) >

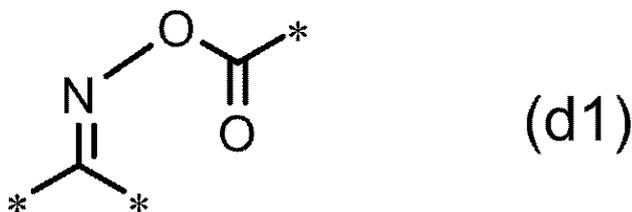
重合開始剤 (D) は、光や熱の作用により活性ラジカル、酸等を発生し、重合を開始しうる化合物であれば特に限定されることなく、公知の重合開始剤を用いることができる。活性ラジカルを発生する重合開始剤としては、例えば、アルキルフェノン化合物、トリアジン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、O - アシルオキシム化合物及びピイミダゾール化合物が挙げられる。

【 0 1 5 0 】

前記 O - アシルオキシム化合物は、式 (d 1) で表される部分構造を有する化合物である。以下、* は結合手を表す。

【 0 1 5 1 】

【 化 2 5 】



【 0 1 5 2 】

前記 O - アシルオキシム化合物としては、例えば、N - ベンゾイルオキシ - 1 - (4 -

フェニルスルファニルフェニル)ブタン - 1 - オン - 2 - イミン、N - ベンゾイルオキシ - 1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル)オクタン - 1 - オン - 2 - イミン、N - ベンゾイルオキシ - 1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル) - 3 - シクロペンチルプロパン - 1 - オン - 2 - イミン、N - アセトキシ - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル]エタン - 1 - イミン、N - アセトキシ - 1 - [9 - エチル - 6 - { 2 - メチル - 4 - (3 , 3 - ジメチル - 2 , 4 - ジオキサシクロペンタニルメチルオキシ)ベンゾイル} - 9 H - カルバゾール - 3 - イル]エタン - 1 - イミン、N - アセトキシ - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 3 - シクロペンチルプロパン - 1 - イミン、N - ベンゾイルオキシ - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] - 3 - シクロペンチルプロパン - 1 - オン - 2 - イミンが挙げられる。イルガキュア O X E 0 1、O X E 0 2 (以上、B A S F 社製)、N - 1 9 1 9 (A D E K A 社製) 等の市販品を用いてもよい。中でも、O - アシルオキシム化合物は、N - ベンゾイルオキシ - 1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル)ブタン - 1 - オン - 2 - イミン、N - ベンゾイルオキシ - 1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル)オクタン - 1 - オン - 2 - イミン及びN - ベンゾイルオキシ - 1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル) - 3 - シクロペンチルプロパン - 1 - オン - 2 - イミンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、N - ベンゾイルオキシ - 1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル)オクタン - 1 - オン - 2 - イミンがより好ましい。これらのO - アシルオキシム化合物であると、高明度なカラーフィルタが得られる傾向にある。

10

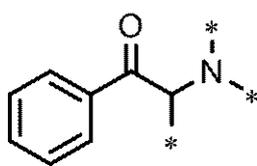
20

【 0 1 5 3 】

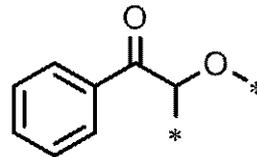
前記アルキルフェノン化合物は、式 (d 2) で表される部分構造又は式 (d 3) で表される部分構造を有する化合物である。これらの部分構造中、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

【 0 1 5 4 】

【 化 2 6 】



(d2)



(d3)

30

【 0 1 5 5 】

式 (d 2) で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、2 - メチル - 2 - モルホリノ - 1 - (4 - メチルスルファニルフェニル)プロパン - 1 - オン、2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 2 - ベンジルブタン - 1 - オン、2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル]ブタン - 1 - オンが挙げられる。イルガキュア 3 6 9、9 0 7、3 7 9 (以上、B A S F 社製) 等の市販品を用いてもよい。

式 (d 3) で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - (4 - イソプロペニルフェニル)プロパン - 1 - オンのオリゴマー、 α - ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタールが挙げられる。

40

感度の点で、アルキルフェノン化合物としては、式 (d 2) で表される部分構造を有する化合物が好ましい。

【 0 1 5 6 】

前記トリアジン化合物としては、例えば、2 , 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシフェニル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシナフチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、2 , 4 - ビス(トリクロロ

50

メチル) - 6 - ピペロニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシスチリル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - メチルフラン - 2 - イル)エテニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (フラン - 2 - イル)エテニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (4 - ジエチルアミノ - 2 - メチルフェニル)エテニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル)エテニル] - 1, 3, 5 - トリアジンが挙げられる。

【0157】

前記アシルホスフィンオキサイド化合物としては、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。イルガキュア(登録商標) 819(BASF社製)等の市販品を用いてもよい。

10

【0158】

前記ビイミダゾール化合物としては、例えば、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 3 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール(例えば、特開平6 - 75372号公報、特開平6 - 75373号公報等参照。)、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(アルコキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(ジアルコキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ(トリアルコキシフェニル)ビイミダゾール(例えば、特公昭48 - 38403号公報、特開昭62 - 174204号公報等参照。)、4, 4', 5, 5' - 位のフェニル基がカルボアルコキシ基により置換されているビイミダゾール化合物(例えば、特開平7 - 10913号公報等参照)が挙げられる。

20

【0159】

さらに重合開始剤(D)としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物；ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4' - テトラ(tert - ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；9, 10 - フェナンスレンキノン、2 - エチルアントラキノン、カンファーキノン等のキノン化合物；10 - ブチル - 2 - クロロアクリドン、ベンジル、フェニルグリオキシル酸メチル、チタノセン化合物等が挙げられる。これらは、後述の重合開始助剤(D1)(特にアミン類)と組み合わせて用いることが好ましい。

30

【0160】

酸発生剤としては、例えば、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム p - トルエンスルホナート、4 - ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4 - アセトキシフェニルジメチルスルホニウム p - トルエンスルホナート、4 - アセトキシフェニル・メチル・ベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム p - トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウム p - トルエンスルホナート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のオニウム塩類や、ニトロベンジルトシレート類、ベンゾイントシレート等が挙げられる。

40

【0161】

重合開始剤(D)としては、アルキルフェノン化合物、トリアジン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、O - アシルオキシム化合物及びビイミダゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む重合開始剤が好ましく、O - アシルオキシム化合物を含む重合開始剤がより好ましい。

50

【 0 1 6 2 】

重合開始剤 (D) の含有量は、樹脂 (B) 及び重合性化合物 (C) の合計量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 質量部であり、より好ましくは 1 ~ 2 0 質量部である。重合開始剤 (D) の含有量が、前記の範囲内にあると、高感度化して露光時間が短縮される傾向があるためカラーフィルタの生産性が向上する。

【 0 1 6 3 】

< 重合開始剤 (D 1) >

重合開始剤 (D 1) は、重合開始剤によって重合が開始された重合性化合物の重合を促進するために用いられる化合物、もしくは増感剤である。重合開始剤 (D 1) を含む場合、通常、重合開始剤 (D) と組み合わせて用いられる。

重合開始剤 (D 1) としては、アミン化合物、アルコキシアントラセン化合物、チオキサントン化合物及びカルボン酸化合物等が挙げられる。

【 0 1 6 4 】

前記アミン化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸 2 - ジメチルアミノエチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 2 - エチルヘキシル、N , N - ジメチルパラトルイジン、4 , 4 ' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン (通称ミヒラズケトン) 、4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、4 , 4 ' - ビス (エチルメチルアミノ) ベンゾフェノン等が挙げられ、中でも 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンが好ましい。E A B - F (保土谷化学工業 (株) 製) 等の市販品を用いてもよい。

【 0 1 6 5 】

前記アルコキシアントラセン化合物としては、9 , 1 0 - ジメトキシアントラセン、2 - エチル - 9 , 1 0 - ジメトキシアントラセン、9 , 1 0 - ジエトキシアントラセン、2 - エチル - 9 , 1 0 - ジエトキシアントラセン、9 , 1 0 - ジプトキシアントラセン、2 - エチル - 9 , 1 0 - ジプトキシアントラセン等が挙げられる。

【 0 1 6 6 】

前記チオキサントン化合物としては、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 , 4 - ジクロロチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン等が挙げられる。

【 0 1 6 7 】

前記カルボン酸化合物としては、フェニルスルファニル酢酸、メチルフェニルスルファニル酢酸、エチルフェニルスルファニル酢酸、メチルエチルフェニルスルファニル酢酸、ジメチルフェニルスルファニル酢酸、メトキシフェニルスルファニル酢酸、ジメトキシフェニルスルファニル酢酸、クロロフェニルスルファニル酢酸、ジクロロフェニルスルファニル酢酸、N - フェニルグリシン、フェノキシ酢酸、ナフチルチオ酢酸、N - ナフチルグリシン、ナフトキシ酢酸等が挙げられる。

【 0 1 6 8 】

これらの重合開始剤 (D 1) を用いる場合、その含有量は、樹脂 (B) 及び重合性化合物 (C) の合計量 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 質量部、より好ましくは 1 ~ 2 0 質量部である。重合開始剤 (D 1) の量がこの範囲内にあると、さらに高感度で着色パターンを形成することができ、カラーフィルタの生産性が向上する傾向にある。

【 0 1 6 9 】

< 溶剤 (E) >

溶剤 (E) は、特に限定されず、当該分野で通常使用される溶剤を用いることができる。例えば、エステル溶剤 (分子内に - C O O - を含み、- O - を含まない溶剤) 、エーテル溶剤 (分子内に - O - を含み、- C O O - を含まない溶剤) 、エーテルエステル溶剤 (分子内に - C O O - と - O - とを含む溶剤) 、ケトン溶剤 (分子内に - C O - を含み、- C O O - を含まない溶剤) 、アルコール溶剤 (分子内に O H を含み、- O - 、- C O - 及

10

20

30

40

50

び - C O O - を含まない溶剤)、芳香族炭化水素溶剤、アミド溶剤、ジメチルスルホキシドが挙げられる。

【 0 1 7 0 】

エステル溶剤としては、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2 - ヒドロキシイソブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸イソペンチル、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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、シクロヘキサノールアセテート及び γ - ブチロラクトンなどが挙げられる。

【 0 1 7 1 】

エーテル溶剤としては、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、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メトキシ - 3 - メチルブタノール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1, 4 - ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アニソール、フェネトール及びメチルアニソールなどが挙げられる。

【 0 1 7 2 】

エーテルエステル溶剤としては、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、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、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、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。

【 0 1 7 3 】

ケトン溶剤としては、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、アセトン、2 - ブタノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びイソホロンなどが挙げられる。

【 0 1 7 4 】

アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール及びグリセリンなどが挙げられる。

【 0 1 7 5 】

芳香族炭化水素溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシチレンなどが挙げられる。

【 0 1 7 6 】

アミド溶剤としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド及びN - メチルピロリドンなどが挙げられる。

【 0 1 7 7 】

上記の溶剤のうち、塗布性、乾燥性の点から、1 a t mにおける沸点が120 以上180 以下である有機溶剤が好ましい。溶剤としては、プロピレングリコールモノメチル

10

20

30

40

50

エーテルアセテート、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-エトキシプロピオン酸エチル、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、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン及びN,N-ジメチルホルムアミドが好ましく、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メチルエーテル、乳酸エチル及び3-エトキシプロピオン酸エチルがより好ましい。

【0178】

溶剤(E)の含有率は、本発明の着色感光性樹脂組成物の総量に対して、好ましくは70~95質量%であり、より好ましくは75~92質量%である。言い換えると、着色感光性樹脂組成物の固形分の総含有率は、好ましくは5~30質量%、より好ましくは8~25質量%である。溶剤(E)の含有率が前記の範囲内にあると、塗布時の平坦性が良好になり、またカラーフィルタを形成した際に色濃度が不足しないために表示特性が良好となる傾向がある。

10

【0179】

<レベリング剤(F)>

レベリング剤(F)としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤及びフッ素原子を有するシリコーン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、側鎖に重合性基を有していてもよい。

シリコーン系界面活性剤としては、分子内にシロキサン結合を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、トーレシリコーンDC3PA、同SH7PA、同DC11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH8400(東レ・ダウコーニング(株)製)、KP321、KP322、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341(信越化学工業(株)製)、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF4446、TSF4452及びTSF4460(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)等が挙げられる。

20

【0180】

前記のフッ素系界面活性剤としては、分子内にフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、フロラード(登録商標)FC430、同FC431(住友スリーエム(株)製)、メガファック(登録商標)F142D、同F171、同F172、同F173、同F177、同F183、同F554、同R30、同RS-718-K(DIC(株)製)、エフトップ(登録商標)EF301、同EF303、同EF351、同EF352(三菱マテリアル電子化成(株)製)、サーフロン(登録商標)S381、同S382、同SC101、同SC105(旭硝子(株)製)及びE5844((株)ダイキンファインケミカル研究所製)等が挙げられる。

30

【0181】

前記のフッ素原子を有するシリコーン系界面活性剤としては、分子内にシロキサン結合及びフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、メガファック(登録商標)R08、同BL20、同F475、同F477及び同F443(DIC(株)製)等が挙げられる。

40

【0182】

レベリング剤(F)の含有率は、着色感光性樹脂組成物の総量に対して、好ましくは0.001質量%以上0.2質量%以下であり、より好ましくは0.002質量%以上0.2質量%以下、さらに好ましくは0.01質量%以上0.2質量%以下である。尚、この含有率に、前記分散剤の含有率は含まれない。レベリング剤(F)の含有率が前記の範囲内にあると、カラーフィルタの平坦性を良好にすることができる。

【0183】

<その他の成分>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、必要に応じて、充填剤、他の高分子化合物、密着促進剤、光安定剤、連鎖移動剤等、当該技術分野で公知の添加剤を含んでもよい。

50

密着促進剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-スルファニルプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

10

【0184】

<着色感光性樹脂組成物の製造方法>

本発明の着色感光性樹脂組成物は、例えば、着色剤(A)、樹脂(B)、重合性化合物(C)、及び重合開始剤(D)並びに必要に応じて用いられる溶剤(E)、レベリング剤(F)、重合開始助剤(D1)及びその他の成分を混合することにより調製できる。

【0185】

<カラーフィルタの製造方法>

本発明の着色感光性樹脂組成物から着色パターンを製造する方法としては、フォトリソグラフィ法、インクジェット法、印刷法等が挙げられる。中でも、フォトリソグラフィ法が好ましい。フォトリソグラフィ法は、前記着色感光性樹脂組成物を基板に塗布し、乾燥させて着色組成物層を形成し、フォトマスクを介して該着色組成物層を露光して、現像する方法である。フォトリソグラフィ法において、露光の際にフォトマスクを用いないこと、及び/又は現像しないことにより、上記着色組成物層の硬化物である着色塗膜を形成することができる。このように形成した着色パターンや着色塗膜が本発明のカラーフィルタである。

20

作製するカラーフィルタの膜厚は、特に限定されず、目的や用途等に応じて適宜調整することができ、例えば、0.1~30µm、好ましくは0.1~20µm、さらに好ましくは0.5~6µmである。なおカラーフィルタが同色度の場合には、膜厚が薄い方が軽量かつ薄型の表示装置を製造するにあたり有利である。

30

【0186】

基板としては、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミナケイ酸塩ガラス、表面をシリカコートしたソーダライムガラスなどのガラス板や、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレートなどの樹脂板、シリコン、前記基板上にアルミニウム、銀、銀/銅/パラジウム合金薄膜などを形成したものが用いられる。これらの基板上には、別のカラーフィルタ層、樹脂層、トランジスタ、回路等が形成されていてもよい。

【0187】

フォトリソグラフィ法による各色画素の形成は、公知又は慣用の装置や条件で行うことができる。例えば、下記のようにして作製することができる。

まず、着色感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱乾燥(プリベーク)及び/又は減圧乾燥することにより溶剤等の揮発成分を除去して乾燥させ、平滑な着色組成物層を得る。

40

塗布方法としては、スピンコート法、スリットコート法、スリットアンドスピンコート法等が挙げられる。

加熱乾燥を行う場合の温度は、30~120が好ましく、50~110がより好ましい。また加熱時間としては、10秒間~60分間であることが好ましく、30秒間~30分間であることがより好ましい。

減圧乾燥を行う場合は、50~150Paの圧力下、20~25の温度範囲で行うことが好ましい。

着色組成物層の膜厚は、特に限定されず、目的とするカラーフィルタの膜厚に応じて適宜選択すればよい。

50

【0188】

次に、着色組成物層は、目的の着色パターンを形成するためのフォトマスクを介して露光される。該フォトマスク上のパターンは特に限定されず、目的とする用途に応じたパターンが用いられる。

露光に用いられる光源としては、250～450nmの波長の光を発生する光源が好ましい。例えば、350nm未満の光を、この波長域をカットするフィルタを用いてカットしたり、436nm付近、408nm付近、365nm付近の光を、これらの波長域を取り出すバンドパスフィルタを用いて選択的に取り出したりしてもよい。具体的には、水銀灯、発光ダイオード、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ等が挙げられる。

露光面全体に均一に平行光線を照射したり、フォトマスクと着色組成物層が形成された基板との正確な位置合わせを行うことができるため、マスクアライナ及びステッパ等の露光装置を使用することが好ましい。

10

【0189】

露光後の着色組成物層を現像液に接触させて現像することにより、基板上に着色パターンが形成される。現像により、着色組成物層の未露光部が現像液に溶解して除去される。現像液としては、例えば、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ性化合物の水溶液が好ましい。これらのアルカリ性化合物の水溶液中の濃度は、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.03～5質量%である。さらに、現像液は、界面活性剤を含んでいてもよい。

現像方法は、パドル法、ディッピング法及びスプレー法等のいずれでもよい。さらに現像時に基板を任意の角度に傾けてもよい。

20

現像後は、水洗することが好ましい。

【0190】

さらに、得られた着色パターンに、ポストバークを行うことが好ましい。ポストバーク温度は、150～250が好ましく、160～235がより好ましい。ポストバーク時間は、1～120分間が好ましく、10～60分間がより好ましい。

【0191】

本発明の着色感光性樹脂組成物によれば、特にyが0.080～0.130のとき、xが0.125～0.230、好ましくは0.125～0.150において、高明度のカラーフィルタを作製することができる。なおカラーフィルタの明度は0.1でも高いことが、極めて重要である。例えば、明度を0.1高くすることでバックライトの出力を抑えることができ、電池の寿命を長くすることができる。またxが小さいカラーフィルタを作製することができるため、色再現域が広く、膜厚の薄いカラーフィルタを形成することが可能である。該カラーフィルタは、表示装置（例えば、液晶表示装置、有機EL装置、電子ペーパー等）及び固体撮像素子に用いられるカラーフィルタとして有用である。

30

【実施例】

【0192】

以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%および部は、特に断らないかぎり質量基準である。

40

以下において、化合物の構造は質量分析（LC；Agilent製1200型、MSS；Agilent製LC/MSSD型）で確認した。

【0193】

〔合成例1〕

以下の反応は、窒素雰囲気下で行った。冷却管及び攪拌装置を備えたフラスコに、チオシアン酸カリウム26.4部およびアセトニトリル156部を投入した後、室温下で30分攪拌した。2,6-ジフルオロ安息香酸クロリド（東京化成（株）社製）40.0部を30分かけて前記フラスコに滴下した後、室温にて1時間攪拌した。N-エチル-ο-トルイジン（東京化成（株）社製）30.6部を30分かけて前記フラスコに滴下した後、室温にて1時間攪拌した。前記フラスコに、モノクロロ酢酸ナトリウム79.2部をイオ

50

ン交換水 120 部に溶解させた水溶液を投入し、30%水酸化ナトリウム水溶液 60.4 部を投入した後、室温にて 18 時間攪拌した。前記フラスコにさらに、イオン交換水 600 部を加えた後 1 時間攪拌し、析出した黄白色固体をろ取した。得られた黄白色固体をアセトニトリル 120 部にて洗浄した後イオン交換水 560 部にて洗浄した。攪拌装置を備えたフラスコに洗浄後の黄白色固体、イオン交換水 156 部、99%酢酸 35.0 部（和光純薬工業（株）社製）及びトルエン 156 部を投入し、室温にて 2 時間攪拌した。ここに 30%水酸化ナトリウム水溶液 80.8 部を 10 分かけて滴下したのち 5 分攪拌し、分液操作により水層を除去した。得られた有機層にイオン交換水 156 部を加え分液洗浄した後、イオン交換水 156 部と 35%塩酸 0.1 部を加え分液洗浄した。得られた有機層をエバポレーターにて濃縮した後 35 減圧下にて乾燥し式（B-I-1）で表される化合物を白色固体として得た。収量は 43.4 部、収率は 58.0%であった。

10

【0194】

【化27】



(B-I-1)

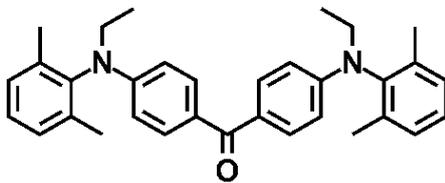
20

【0195】

以下の反応は、窒素雰囲気下で行った。冷却管及び攪拌装置を備えたフラスコに、式（B-I-1）で表される化合物 13.2 部、式（C-I-1）で表される化合物 19.0 部およびトルエン 38 部を投入した後、次いで、オキシ塩化リン 9.2 部を加え 100 で 7 時間攪拌した。次いで反応混合物を室温に冷却した後、メチルエチルケトン 29 部で希釈した。次いで、希釈した反応混合物にイオン交換水 114 部と 35%塩酸水溶液 10 部との混合溶液を注ぎ、分液操作で水層を除去した。得られた有機層をエバポレーターで溶媒留去した後、減圧下 60 で乾燥することで、式（X-II-1）で表される化合物を青紫色固体として得た。青紫色固体の得量は 39.4 部であった。

【0196】

【化28】

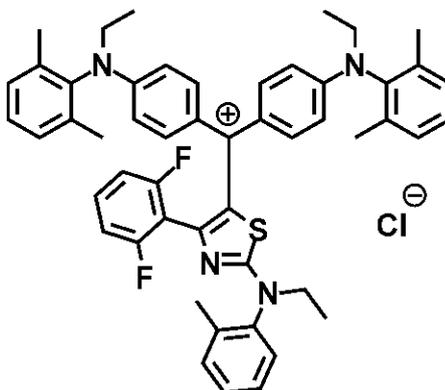


(C-I-1)

30

【0197】

【化29】



(X-II-1)

40

50

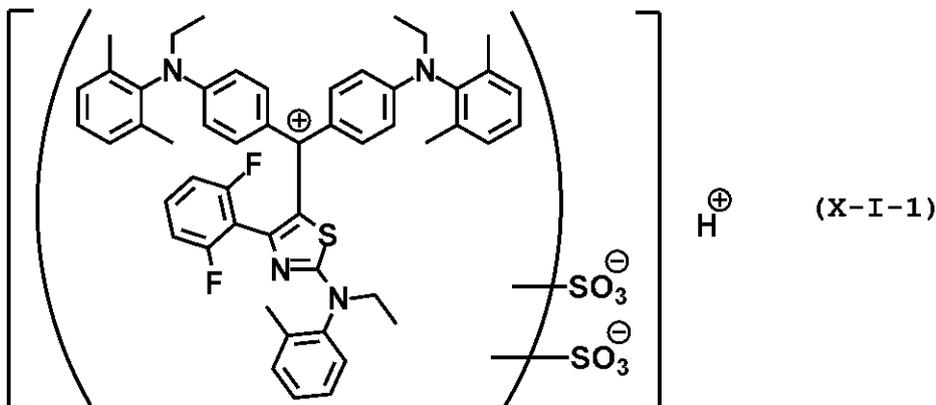
【 0 1 9 8 】

以下の反応は、窒素雰囲気下で行った。冷却管及び攪拌装置を備えたフラスコに式 (X - I I - 1) で表される化合物 3 8 . 4 部及びメチレンクロライド 1 1 2 部を投入し 3 0 分攪拌した。反応溶液を氷冷し内温を 1 0 ° に保ったまま、クロロスルホン酸 (東京化成 (株) 社製) 3 1 . 6 部を加えた後、反応溶液を室温に昇温し 9 時間攪拌した。次いで反応溶液を氷冷し内温を 1 0 ° に保ったまま、N , N - ジメチルホルムアミド 6 4 部とイオン交換水 4 . 9 部との混合溶液にて希釈した。希釈した反応溶液をトルエン 1 1 2 0 部の中に注いだ後、3 0 分攪拌すると粘性固体が沈殿した。デカンテーションにより油層を排出した後、得られた粘性固体にトルエン 3 2 0 部を加え 3 0 分攪拌した。デカンテーションにより油層を排出し得られた粘性固体に 2 0 % 食塩水 8 3 2 部を加え 1 時間攪拌した後、ろ過により青色固体をろ取した。得られた青色固体を 2 0 % 食塩水 5 7 6 部にて洗浄し、3 5 ° C にて減圧乾燥した。攪拌装置を備えたフラスコに得られた該固体とメタノール 1 2 8 部とを投入し 3 0 分攪拌した後ろ過を行い、固体とろ液に分離した。このろ液をろ液 A 3 とする。ろ取された固体をメタノール 1 9 2 部にて洗浄し、ろ過により固体とろ液に分離した。このろ液をろ液 B 3 とする。ろ液 A 3 とろ液 B 3 を混合しエボレーターにて溶媒を除去したのち、4 0 ° C にて減圧乾燥し式 (X - I - 1) で表される化合物を青紫色固体として得た。青紫色固体の得量は 3 8 . 3 部であった。

10

【 0 1 9 9 】

【 化 3 0 】



20

30

【 0 2 0 0 】

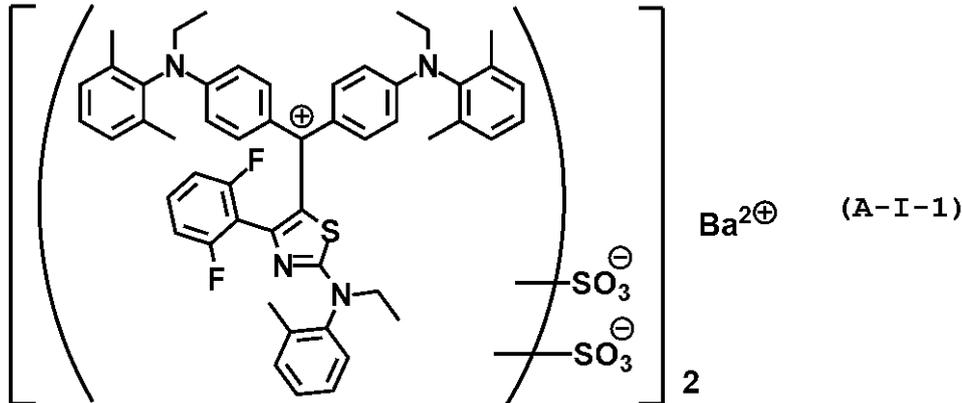
冷却管及び攪拌装置を備えたフラスコに式 (X - I - 1) で表される化合物 2 8 . 0 部、塩化バリウム二水和物 4 3 . 2 部及びイオン交換水 3 5 6 部を加え、4 0 ° C にて 2 時間攪拌した後、反応懸濁液をろ過した。攪拌装置を備えたフラスコにろ取された固体とイオン交換水 3 5 0 部とを投入し 3 0 分攪拌した後、懸濁液をろ過した。得られた固体をイオン交換水 2 8 0 部にて洗浄した後、6 0 ° C 減圧下にて乾燥し式 (A - I - 1) で表される化合物を青紫色固体として得た。得量は 2 4 . 5 部、収率は 8 1 . 7 % であった。

【 0 2 0 1 】

40

50

【化31】



10

【0202】

式(A-I-1)で表される化合物の同定

(質量分析)イオン化モード = ESI⁻ : m/z = 949.5 [M - Ba + 2H]⁻
 Exact Mass [M - Ba] : 947.28

【0203】

〔樹脂合成例1〕

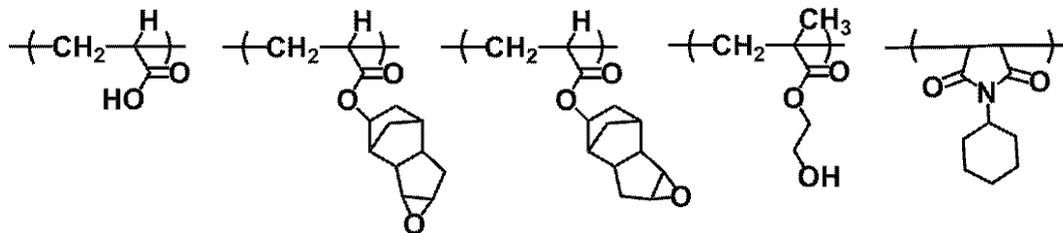
還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えたフラスコ内に窒素を適量流し窒素雰囲気
 置換し、乳酸エチル141部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート17
 8部を入れ、攪拌しながら85℃まで加熱した。次いで、アクリル酸38部、3,4-エ
 ポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イルアクリレート及び3,4-エポキ
 シトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-9-イルアクリレートの混合物(含有率は1:
 1)25部、シクロヘキシルマレイミド137部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート
 50部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート338部の混合溶液を5時
 間かけて滴下した。一方、2,2-アゾビスイソブチロニトリル5部をプロピレングリコ
 ールモノメチルエーテルアセテート88部に溶解した混合溶液を6時間かけて滴下した。
 滴下終了後、4時間同温度で保持した後、室温まで冷却して、固形分25.6%の共重合
 体(樹脂(B-1))溶液を得た。生成した共重合体の重量平均分子量M_wは8000、
 分散度2.1、固形分換算の酸価は111mg-KOH/gであった。樹脂(B-1)は
 下記構造単位を有する。

20

30

【0204】

【化32】



40

【0205】

樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)の測定は、GPC法により以下の条件で行った。

- 装置 ; HLC-8120GPC(東ソー(株)製)
- カラム ; TSK-GELG2000HXL
- カラム温度 ; 40
- 溶媒 ; THF
- 流速 ; 1.0mL/min
- 被検液固形分濃度 ; 0.001~0.01質量%

50

注入量 ; 50 μ L
 検出器 ; RI
 校正用標準物質 ; TSK STANDARD POLYSTYRENE
 F - 40、F - 4、F - 288、A - 2500、A - 500
 (東ソー(株)製)

上記で得られたポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量の比(Mw/Mn)を分散度とした。

【0206】

〔分散液1の作製〕

式(A-I-1)で表される化合物を23.1部、分散剤(ビックケミー社製 BYK LPN-6919; プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート60%溶液)を28.8部、樹脂(B-1)(固形分換算)を5.8部、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン(28.9部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート20.2部を混合し、0.4 μ mのジルコニアビーズ600部を加え、ペイントコンディショナー(LAU社製)を使用して1時間振盪した。その後、ジルコニアビーズをろ過により除去して分散液1を得た。

10

【0207】

〔顔料分散液(A-1)の作製〕

C.I.ピグメントブルー15(型) 12.1部

アクリル系顔料分散剤 4.2部

20

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 83.7部

を混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させることにより、C.I.ピグメントブルー15(型)を含有する顔料分散液(A-1)を得た。

【0208】

〔顔料分散液(A-2)の作製〕

C.I.ピグメントブルー15:3(型) 12.0部

アクリル系顔料分散剤 3.6部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 84.4部

を混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させることにより、C.I.ピグメントブルー15:3(型)を含有する顔料分散液(A-2)を得た。

30

【0209】

〔顔料分散液(A-3)の作製〕

C.I.ピグメントブルー15:6(型) 10.0部

アクリル系顔料分散剤 3.5部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 86.5部

を混合し、ビーズミルを用いて顔料を十分に分散させることにより、C.I.ピグメントブルー15:6(型)を含有する顔料分散液(A-3)を得た。

【0210】

〔実施例1~11、比較例1〕

〔着色感光性樹脂組成物の調製〕

40

表10に示す成分を混合して、各々の着色感光性樹脂組成物を得た。

・樹脂(B):樹脂(B-1)(固形分換算)

・重合性化合物(C-1):ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(KAYARA D(登録商標)DPHA;日本化薬(株)製)

・重合開始剤(D-1):N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オン-2-イミン(イルガキュア(登録商標)OXE-01;BASFS社製;オキシム化合物)

・溶剤(E):

溶剤(E-1):乳酸エチル

溶剤(E-2):プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

50

・レベリング剤（F-1）：ポリエーテル変性シリコンオイル（固形分換算）
 （トーレシリコンSH8400；東レ・ダウコーニング（株）製）

【0211】

【表10】

単位は（部）	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例										
化合物（1）	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11							
	267	257	285	331	301	557	554	143	124	380	360							
分散液1																		
顔料分散液（A-1）	152		74	192			43		330	207								
銅アタロシニン		160	150		213	42		319			222							
顔料分散液（A-2）																		
顔料分散液（A-3）					498													
樹脂	72	70	58	60	57	56	56	58	63	53	50							
重合性化合物	35	36	32	31	32	30	30	34	33	29	30							
重合開始剤	19	19	17	17	17	16	16	18	18	15	16							
溶剤	42	41	38	39	38	38	38	29	39	37	37							
	412	416	345	329	341	260	262	398	392	278	284							
レベリング剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1							
膜厚（μm）	2.5	2.5	2.2	2.2	3.8	2.5	2.6	3.3	2.5	2.2	2.4							
	0.1342	0.1342	0.1342	0.1342	0.1342	0.1379	0.1379	0.1313	0.1313	0.1343	0.1343							
x	0.1092	0.1092	0.1092	0.1092	0.0917	0.0836	0.0836	0.1267	0.1267	0.1047	0.1047							
y	13.4	13.9	13.5	13.4	10.3	10.8	10.3	15.0	14.5	12.6	13.1							
色特性																		

【0212】

<着色塗膜の作製>

5cm角のガラス基板（イーグル2000；コーニング社製）上に、着色感光性樹脂組成物を、ポストバーク後の膜厚が2.5μmになるようにスピンコート法で塗布したのち、100℃で3分間プリバークして着色組成物層を形成した。放冷後、露光機（TME-150RSK；トプコン（株）製）を用いて、大気雰囲気下、80mJ/cm²の露光量（

10

20

30

40

50

365 nm基準)で着色組成物層に光照射を行った。その後、オーブン中230℃で30分間ポストバークを行い、着色塗膜を得た。

【0213】

<色度評価>

得られた着色塗膜について、測色機(OSP-SP-200;オリンパス(株)製)を用いて分光を測定し、C光源の特性関数を用いてCIEのXYZ表色系におけるx、y色度座標(x、y)とYとを測定した。結果を表10に示す。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2012-113218(JP,A)
特開2016-170324(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- G03F 7/004 - 7/18
 - G02B 5/20
 - C09B 67/20
 - C09B 47/04
 - C09B 11/02
 - CAplus/REGISTRY(STN)