

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6333604号
(P6333604)

(45) 発行日 平成30年5月30日(2018.5.30)

(24) 登録日 平成30年5月11日(2018.5.11)

(51) Int.Cl.			F I		
G02B	5/20	(2006.01)	G02B	5/20	101
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	505
G03F	7/11	(2006.01)	G03F	7/11	503
C09B	67/20	(2006.01)	C09B	67/20	F

請求項の数 14 (全 120 頁)

(21) 出願番号	特願2014-73225 (P2014-73225)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成26年3月31日(2014.3.31)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2015-34966 (P2015-34966A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成27年2月19日(2015.2.19)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	平成27年11月20日(2015.11.20)		特許業務法人特許事務所サイクス
(31) 優先権主張番号	特願2013-143366 (P2013-143366)	(72) 発明者	原 彰宏
(32) 優先日	平成25年7月9日(2013.7.9)		静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	渡邊 哲也
前置審査			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
		(72) 発明者	金子 祐士
			静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子、および画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(I)で示される色素および(B)重合性化合物を含有し、前記一般式(I)で示される色素の酸価が0.2~0.7mmol/gである、着色組成物；

一般式(I)

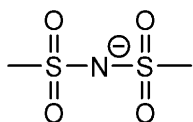
(R)_m-Q-(D)_n

一般式(I)中、Qは、(m+n)価の連結基を表し、

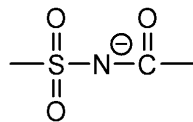
Rは、置換基を表し、

Dは、カチオン部位と下記式101または式102で表されるアニオン部位とが共有結合により結合してそれぞれが同一の分子内に存在しているキサンテン色素残基を表し、

【化1】



(101)



(102)

mは、1~6の整数を表し、

n は、2 ~ 6 の整数を表し、
 (m + n) は 3 ~ 8 の整数を表し、
 m が 2 以上の場合、複数の R は互いに異なっていても良く、n が 2 以上の場合、複数の D は互いに異なっていても良く、
 m が 1 の場合 R は酸基を表し、m が 2 以上の場合複数の R のうち少なくとも 1 つは酸基を表す。

【請求項 2】

前記一般式 (I) で表される色素は、m が 1 ~ 3 であり、m が 1 の場合 R は酸基を表し、m が 2 以上の場合複数の R のうち 1 個または 2 個が酸基である、請求項 1 に記載の着色組成物。

10

【請求項 3】

さらに (A) 色素以外の (C) 顔料を含む、請求項 1 または 2 に記載の着色組成物。

【請求項 4】

さらに (D) 光重合開始剤を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

【請求項 5】

(D) 光重合開始剤が、オキシム化合物である、請求項 4 に記載の着色組成物。

【請求項 6】

カラーフィルタの着色層形成用である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

【請求項 7】

20

一般式 (I) で示される色素が有機溶剤溶解性染料である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

【請求項 8】

一般式 (I) で示される色素が重合性基を有する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

【請求項 9】

一般式 (I) で示される色素の分子量が 2 0 0 0 ~ 6 0 0 0 である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の着色組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 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硬化膜。

30

【請求項 11】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の着色組成物を用いてなるカラーフィルタ。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、

前記着色組成物層をパターン状に露光する工程と、

未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程と、

を含むカラーフィルタの製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程と、

40

前記着色層上にフォトレジスト層を形成する工程と、

露光および現像することにより前記フォトレジスト層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程と、

前記レジストパターンをエッチングマスクとして前記着色層をドライエッチングして着色パターンを形成する工程と、

を含むカラーフィルタの製造方法。

【請求項 14】

請求項 11 に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子または画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示素子や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタの製造に好適な着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルタを製造する方法の1つに、顔料分散法があり、この顔料分散法として、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色感光性組成物を用い、フォトリソグラフィ法によってカラーフィルタを製造する方法がある(特許文献1~3)。すなわち、着色感光性組成物を基板上にスピンコーターやロールコーター等を用いて塗布し、乾燥させて塗布膜を形成し、塗布膜をパターン露光し現像することによって、着色された画素を得る。この操作を所望の色相分だけ繰り返して、カラーフィルタを作製する。

10

上記の方法は、顔料を用いることから光や熱に対して安定であると共に、フォトリソグラフィ法によってパターンニングを行うことから位置精度が十分に確保され、カラーディスプレイ用カラーフィルタ等の製造に好適な方法として広く利用されてきた。

【0003】

一方、CCD等の固体撮像素子用のカラーフィルタにおいては、近年、更なる高精細化が望まれている。高精細化に伴い、パターンのサイズは微細化される傾向にあるが、従来から広く利用されてきた顔料分散法では、パターンのサイズをより微細化し解像度をより向上させることは困難と考えられている。その理由の一つは、微細なパターンにおいては、顔料粒子が凝集してできる粗大粒子が、色ムラを発生させる原因となるからである。したがって、近年では、これまで汎用的に用いられてきた顔料分散法は、固体撮像素子のような微細パターンが要求される用途には、必ずしも適さない状況となっている。

20

【0004】

従来、着色剤として顔料を用いてカラーフィルタが作製されてきたが、顔料に代えて染料を用いることが検討されている。染料を用いる場合、以下に示す点が特に問題となる。

(1) 染料は、一般に顔料に比べて、耐光性、耐熱性に劣る。特に、液晶ディスプレイなどの電極として多用されているITO(酸化インジウムスズ)の成膜時の高温工程により、光学特性が変化してしまうという問題がある。

30

(2) 染料は、ラジカル重合反応を抑制する傾向があるため、ラジカル重合を硬化手段として用いる系では、着色感光性組成物の設計に困難が伴う。

特に、カラーフィルタの作製にフォトリソグラフィ法を用いる場合には、以下に示す点が問題となる。

(3) 通常の染料は、アルカリ水溶液または有機溶剤(以下単に溶剤ともいう)への溶解度が低いため、所望のスペクトルを有する着色感光性組成物を得るのが困難である。

(4) 染料は、着色感光性組成物中の他の成分と相互作用を示すことが多く、露光部、未露光部の溶解性(現像性)の調節が難しい。

(5) 染料のモル吸光係数()が低い場合には多量の染料を添加しなければならず、そのため着色感光性組成物中の重合性化合物、光重合開始剤等の他の成分を相対的に減らさざるを得ず、組成物の硬化性、硬化後の耐熱性、現像性等が低下する。

40

【0005】

これらの問題のために、高精細カラーフィルタ用に微細かつ薄膜に構成され、堅牢性にも優れた着色パターンを、染料を用いて形成することは、これまで困難であった。また、固体撮像素子用のカラーフィルタの場合においては、着色層を1 μ m以下の薄膜にすることが要求される。したがって、所望の吸収を得るためには硬化性組成物中に、多量の色素を添加する必要があり、前述の問題を生じる結果となる。

【0006】

また、染料を含む着色感光性組成物においては、成膜後に加熱処理を施した場合に、隣

50

接の色相の異なる着色パターン間や積層されて重なり合っている層間で色移りする現象が生じやすいことが指摘されている。色移りのほかにも、感度低下によって低露光量領域でパターンが剥離しやすくなったり、フォトリソ性に寄与する感光性成分の量が相対的に減るために熱ダレや現像時の溶出等により所望の形状や色濃度が得られない等の問題もある。

【0007】

このような問題を解決する方法として、色素をポリマー化することでこれらの問題を解決する方法が開示されている（例えば、特許文献4～7参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0008】

【特許文献1】特開2005-316012号公報

【特許文献2】特許第3309514号公報（特開平06-208021号公報）

【特許文献3】特開2006-258916号公報

【特許文献4】特開2012-32754号公報

【特許文献5】特開2007-138051号公報

【特許文献6】特許第3736221号公報（特開2000-162429号公報）

【特許文献7】特開2003-246935号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0009】

しかしながら、従来の技術において、染料ポリマーを得る方法は、専ら重合性基を有する色素を重合反応させてなるものであり、得られる染料の分子量や組成にばらつきが生じやすかった。このため、従来の技術は、過度の加熱プロセスにおいては、染料が分解してしまったりしていた。

本発明はかかる状況に鑑みてなされたものであり、耐熱性に優れた着色組成物、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

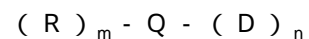
30

本発明者らは詳細に検討した結果、色素残基が2～8個の色素を含有する着色組成物により、耐熱性に優れた着色組成物を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

具体的には、下記手段<1>により、好ましくは、<2>～<17>により、上記課題は解決された。

<1> (A) 下記一般式(I)で示される色素および(B)重合性化合物を含有する着色組成物；

一般式(I)



一般式(I)中、Qは、(m+n)価の連結基を表し、Rは、置換基を表し、Dは、色素残基を表し、mは、0～6の整数を表し、nは、2～8の整数を表し、(m+n)は2～8の整数を表し、mが2以上の場合、複数のRは互いに異なっていても良く、nが2以上の場合、複数のDは互いに異なっていても良い。

40

<2>一般式(1)中の、連結基Q、置換基Rおよび色素残基Dから選ばれる少なくとも一つが、酸基を含有する、<1>に記載の着色組成物。

<3>一般式(I)中の色素残基Dが、カチオン部位と対アニオンから構成される、<1>または<2>に記載の着色組成物。

<4>一般式(I)中の色素残基Dが、分子内にカチオン部位とアニオン部位とを有する、<1>または<2>に記載の着色組成物。

<5>一般式(I)中の色素残基Dを構成するカチオン部位が、ジピロメテン色素、トリアリールメタン色素、キサントン色素、シアニン色素およびスクアリリウム色素から選択

50

される、＜ 1 ＞～＜ 4 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜ 6 ＞一般式（ I ）中の色素残基 D を構成する対アニオンが、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス（アルキルスルホニル）イミドアニオン、トリス（アルキルスルホニル）メチドアニオン、カルボン酸アニオン、テトラアリアルボレートアニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、および SbF_6^- から選択される、＜ 3 ＞に記載の着色組成物。

＜ 7 ＞一般式（ I ）中の置換基 R の少なくとも 1 つが酸基である、＜ 1 ＞～＜ 6 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜ 8 ＞さらに（ A ）色素以外の（ C ）顔料を含む、＜ 1 ＞～＜ 7 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜ 9 ＞さらに（ D ）光重合開始剤を含む、＜ 1 ＞～＜ 8 ＞のいずれかに記載の着色組成物

10

。＜ 10 ＞（ D ）光重合開始剤が、オキシム化合物である、＜ 9 ＞に記載の着色組成物。

＜ 11 ＞カラーフィルタの着色層形成用である、＜ 1 ＞～＜ 10 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜ 12 ＞一般式（ I ）で示される色素が有機溶剤溶解性染料である、＜ 1 ＞～＜ 11 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜ 13 ＞一般式（ I ）で示される色素が重合性基を有する、＜ 1 ＞～＜ 12 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜ 13 - 1 ＞一般式（ I ）中の置換基 R の少なくとも 1 つが重合性基である、＜ 1 ＞～＜ 12 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

20

＜ 14 ＞一般式（ I ）で示される色素の分子量が 2000 ～ 6000 である、＜ 1 ＞～＜ 13 ＞のいずれかに記載の着色組成物。

＜ 15 ＞＜ 1 ＞～＜ 14 ＞のいずれかに記載の着色組成物を硬化して得られた硬化膜。

＜ 16 ＞＜ 1 ＞～＜ 14 ＞のいずれかに記載の着色組成物を用いてなるカラーフィルタ。

＜ 17 ＞＜ 1 ＞～＜ 14 ＞のいずれかに記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、着色組成物層をパターン状に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程と、を含むカラーフィルタの製造方法。

＜ 18 ＞＜ 1 ＞～＜ 14 ＞のいずれかに記載の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程と、着色層上にフォトリジスト層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトリジスト層をパターニングしてレジストパターンを得る工程と、レジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングして着色パターンを形成する工程とを含む、カラーフィルタの製造方法。

30

＜ 19 ＞＜ 16 ＞に記載のカラーフィルタ、または、＜ 17 ＞もしくは＜ 18 ＞に記載のカラーフィルタの製造方法によって製造したカラーフィルタを有する固体撮像素子または画像表示装置。

【発明の効果】

【 0011 】

本発明によれば、耐熱性が向上した着色組成物を提供可能となった。

また、本発明によれば、かかる着色組成物を利用した、硬化膜、カラーフィルタ、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置を提供可能になった。

40

【発明を実施するための形態】

【 0012 】

以下に、本発明の着色組成物、硬化膜、パターン形成方法、カラーフィルタの製造方法、固体撮像素子および画像表示装置について詳述する。

【 0013 】

以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

【 0014 】

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換およ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、

50

「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、本明細書中における「活性光線」または「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また、本発明において光とは、活性光線または放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線、イオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

【0015】

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および上限値として含む範囲を意味する。

10

本明細書において、全固形分とは、着色組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。

【0016】

また、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレートおよびメタクリレートの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリル”はアクリルおよびメタクリルの双方、または、いずれかを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイルおよびメタクリロイルの双方、または、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、オリゴマーおよ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、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。

20

【0017】

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。

【0018】

着色組成物

本発明の着色組成物は、(A)下記一般式(I)で示される色素および(B)重合性化合物を含有することを特徴とする。

30

一般式(I)



(一般式(I)中、Qは、(m+n)価の連結基を表し、Rは、置換基を表し、Dは、色素残基を表す。mは、0～6の整数を表し、nは、2～8の整数を表し、(m+n)は2～8の整数を表す。mが2以上の場合、複数のRは互いに異なっていても良く、nが2以上の場合、複数のDは互いに異なっていても良い。)

【0019】

上記構成とすることにより、本発明は以下の課題を解決できる。なお、下記の課題の全てを解決できることが、本発明の着色組成物の必須条件ではないことは言うまでもない。

第1は、過度の加熱プロセスにおいても染料の分解を抑制(耐熱性付与)し、且つ別パターンへの色移りが抑制される着色組成物を提供できる。

40

第2は、フォトリソグラフィ法で微細なパターンを形成する際においても、パターン欠損やパターンの直線性に優れた着色パターンが形成できる着色組成物を提供できる。

第3は、ドライエッチング法でパターンを形成する際においても、フォトレジストの現像液および剥離液耐性に優れた着色パターンが形成できる着色組成物を提供できる。

第4は、色特性に優れた硬化膜および硬化膜を備えたカラーフィルタを提供することである。

第5は、色特性に優れた着色パターンを形成しうるパターン形成方法およびカラーフィルタの製造方法を提供できる。

第6は、色特性に優れたカラーフィルタを備えた固体撮像素子および画像表示装置(液

50

晶表示装置や有機EL表示装置等)を提供できる。

上記課題を達成できる作用機構については未だ明確ではないが、複数の色素残基を連結することで耐熱性が良好になり、且つ色素残基の過度な凝集が抑制されることにより、硬化および現像液の浸透が均一になることが一因だと推定している。

また、(A)色素は、従来の色素多量体(ポリマー)の場合と異なり分子量のばらつきが少ないので、上記課題をより解決しやすくなる。このような課題は、染料に起こりやすいが、顔料を用いる場合にも、特に、染料に近い性能を有する顔料を用いる場合に、本発明は好ましく採用できる。

【0020】

本発明の着色組成物(以下、単に、「本発明の組成物」ということがある)において、(B)重合性化合物は、用途や製造方法に応じて適宜選択される。また、本発明の着色組成物は、さらに、(A)色素以外の(C)顔料、(D)光重合開始剤を含むことが好ましい。

10

例えば、フォトレジストによって、着色層を形成する場合、本発明の着色組成物は、(A)色素、(B)重合性化合物、(C)顔料、(D)光重合開始剤、(F)アルカリ可溶性樹脂を含む組成物が好ましい。

また、ドライエッチングによって、着色層を形成する場合、本発明の(A)色素、(B)重合性化合物、(C)顔料および(D)光重合開始剤を含む組成物が好ましい。さらに、界面活性剤、溶剤等の成分を含んでもよい。

これらの成分は、それぞれ、1種類のみ含んでも良いし、2種類以上含んでも良い。

20

以下、本発明の着色組成物に含まれる成分について、詳細に説明する。

【0021】

<(A)一般式(I)で示される色素>

本発明の組成物は、下記一般式(I)で表される色素(以下、単に「色素(A)」ということがある。)の少なくとも1種を含有する。

【0022】

色素(A)は、より具体的には、その分子構造中に、最大吸収波長が400nm~780nmの範囲に存在する色素骨格を有する部分構造を有するオリゴマーであり、二量体から八量体に至るいずれかの構造を包含する。色素(A)は、本発明の着色組成物において、例えば着色剤として機能する。

30

【0023】

一般式(I)



(一般式(I)中、Qは、(m+n)価の連結基を表し、Rは、置換基を表し、Dは、色素残基を表す。mは、0~6の整数を表し、nは、2~8の整数を表し、(m+n)は2~8の整数を表す。mが2以上の場合、複数のRは互いに異なっていても良く、nが2以上の場合、複数のDは互いに異なっていても良い。)

一般式(1)中の、連結基Q、置換基Rおよび色素残基Dから選ばれる少なくとも一つが、酸基を含有することが好ましい。

40

【0024】

一般式(I)におけるQは、(m+n)価の連結基を表し、3~6価の連結基であることが好ましい。

【0025】

一般式(I)で示される色素1分子中のQで表される部分の質量としては、50~2000であることが好ましく、200~1000であることがより好ましく、250~600であることがさらに好ましい。

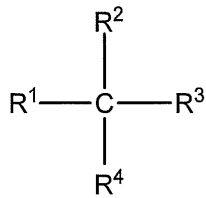
【0026】

Qが表わす(m+n)価の連結基としては、以下の一般式(Q-1)または(Q-2)で表される連結基であることが好ましい。

50

一般式 (Q - 1)

【化 1】



(一般式 (Q - 1) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に、連結基または置換基を表す。ただし、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも 2 つは連結基である。)

10

【 0 0 2 7 】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表す置換基は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基 (好ましくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、より好ましくは炭素数 1 ~ 3 のアルキル基)、炭素数 6 ~ 20 のアリール基 (好ましくは炭素数 6 ~ 14 のアリール基、より好ましくは炭素数 6 ~ 10 のアリール基) が好ましく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基がさらに好ましい。

【 0 0 2 8 】

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表す連結基は、アルキレン基 (好ましくは、直鎖または分岐のアルキレン基であり、より好ましくは $-(\text{CH}_2)_{n1}-$ ($n1$ は 1 ~ 3 の整数が好ましい) である)、 $- \text{O} -$ 、 $- \text{CO} -$ 、 $- \text{SO}_2 -$ または $- \text{NRa} -$ (但し、 Ra は炭素原子数が 1 ~ 5 のアルキル基又は水素原子である)、及びこれらの 2 つ以上の組み合わせからなる基がより好ましく、アルキレン基、 $- \text{O} -$ 、 $- \text{CO} -$ および $- \text{NRa} -$ の 2 つ以上の組み合わせからなる基がより好ましい。

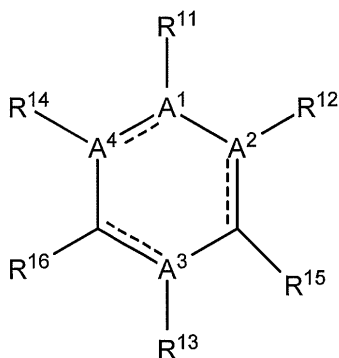
20

$\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表す連結基は、 R または D と中心の C をつなぐ原子の数が、それぞれ、1 ~ 15 であることが好ましく、それぞれ、1 ~ 10 であることがより好ましい。例えば、連結基が、 $- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 -$ の場合、 R または D と中心の C をつなぐ原子の数は 5 となる。

【 0 0 2 9 】

一般式 (Q - 2)

【化 2】



30

(一般式 (Q - 2) 中、 $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ はそれぞれ独立に、炭素原子または窒素原子を表す。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ はそれぞれ独立に水素原子、 $= \text{O}$ または連結基を表す。点線は、単結合または二重結合を示す。)

40

【 0 0 3 0 】

一般式 (Q - 2) 中の $\text{A}^1 \sim \text{A}^4$ を含めた 6 員環は、脂肪族環、複素環、ベンゼン環が挙げられ、複素環、ベンゼン環が好ましい。

【 0 0 3 1 】

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{16}$ が示す連結基としては、一般式 (Q - 1) 中の $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表す連結基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

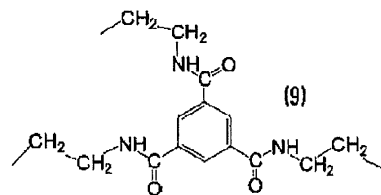
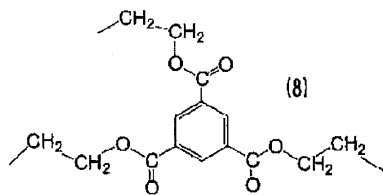
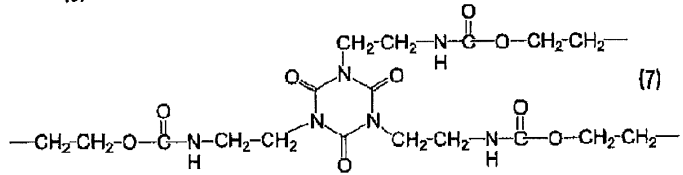
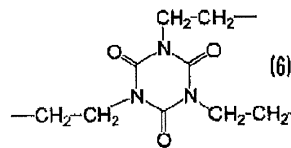
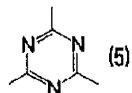
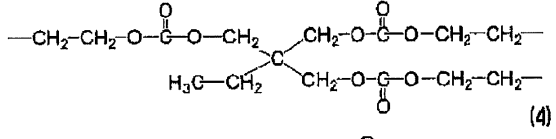
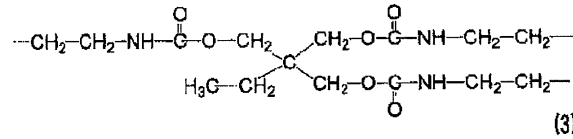
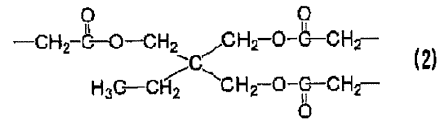
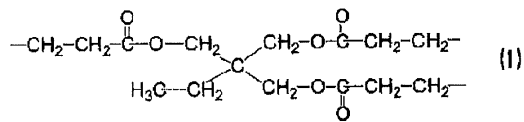
【 0 0 3 2 】

50

Qで表される(m+n)価の連結基の具体的な例を以下に示す。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。

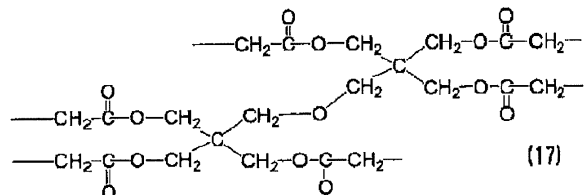
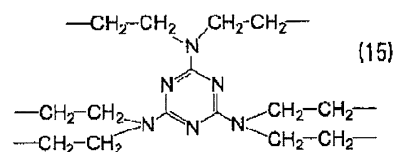
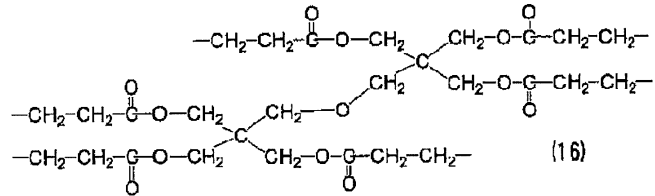
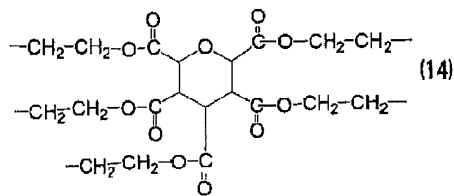
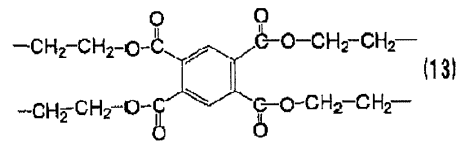
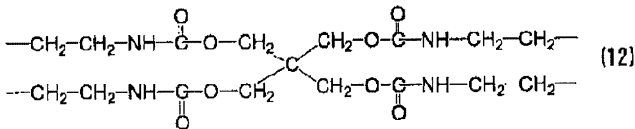
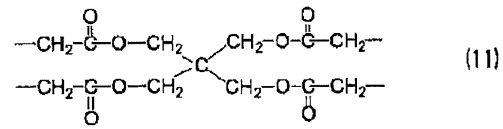
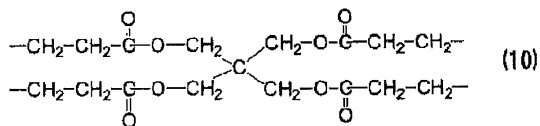
【0033】

【化3】



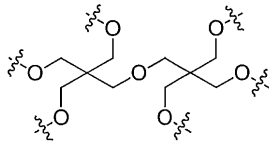
【0034】

【化4】

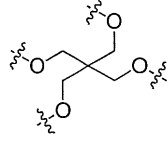


【0035】

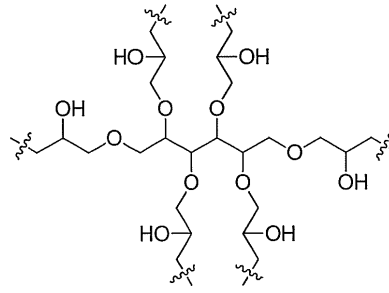
【化5】



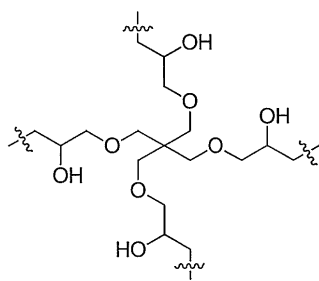
(18)



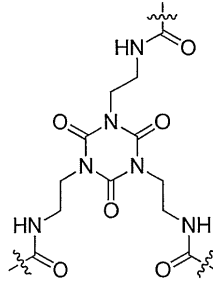
(19)



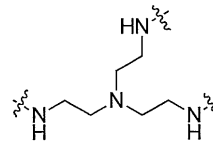
(20)



(21)



(22)



(23)

10

20

【0036】

これらの中でも(1)、(7)、(10)、(13)~(16)、(18)、(20)、(22)が好ましい。

【0037】

一般式(I)中のRは、それぞれ独立に置換基を表し、mが2以上の場合、複数のRは互いに異なっていても良い。

Rにより表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基などが挙げられる。以下詳細に記述する。

30

【0038】

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)、直鎖もしくは分岐のアルキル基(直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数1~30のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、n-オクチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル)、シクロアルキル基(好ましくは、炭素数3~30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチルが挙げられ、多シクロアルキル基、例えば、ピシクロアルキル基(好ましくは、炭素数5~30の置換もしくは無置換のピシクロアルキル基で、例えば、ピシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル、ピシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル)やトリシクロアルキル基等の多環構造の基が挙げられる。好ましくは単環のシクロアルキル基、ピシクロアルキル基であり、単環のシクロ

40

50

アルキル基が特に好ましい。)、

【0039】

直鎖もしくは分岐のアルケニル基（直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルケニル基で、好ましくは炭素数2～30のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3～30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基で、例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イルが挙げられ、多シクロアルケニル基、例えば、ビシクロアルケニル基（好ましくは、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基で、例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル）やトリシクロアルケニル基であり、単環のシクロアルケニル基が特に好ましい。）アルキニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）、

10

【0040】

アリール基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリール基で、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、ヘテロ環基（好ましくは5～7員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族もしくは非芳香族、単環もしくは縮環のヘテロ環基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有するヘテロ環基であり、さらに好ましくは、炭素数3～30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、4-ピリジル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、

20

【0041】

アルコキシ基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、tert-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3～20のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチルジメチルシリルオキシ）、ヘテロ環オキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ）、

30

【0042】

アシルオキシ基（好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基であり、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ）、カルバモイルオキシ基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基で、例えば、N, N-ジメチルカルバモイルオキシ、N, N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N, N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ）、アルコキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基で、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、tert-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは、炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）、

40

【0043】

50

アミノ基（好ましくは、アミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、炭素数 0 ~ 30 のヘテロ環アミノ基であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N - メチル - アニリノ、ジフェニルアミノ、N - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ）、アシルアミノ基（好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基であり、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3, 4, 5 - トリ - n - オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ、N, N - ジメチルアミノカルボニルアミノ、N, N - ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert - ブトキシカルボニルアミノ、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ）、

【0044】

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 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（好ましくは、炭素数 0 ~ 30 の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基で、例えば、スルファモイルアミノ、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ）、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基であり、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2, 3, 5 - トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p - メチルフェニルスルホニルアミノ）、メルカプト基、

【0045】

アルキルチオ基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ、エチルチオ、n - ヘキサデシルチオ）、アリールチオ基（好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ、p - クロロフェニルチオ、m - メトキシフェニルチオ）、ヘテロ環チオ基（好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のヘテロ環チオ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ、1 - フェニルテトラゾール - 5 - イルチオ）、スルファモイル基（好ましくは炭素数 0 ~ 30 の置換もしくは無置換のスルファモイル基で、例えば、N - エチルスルファモイル、N - (3 - ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N, N - ジメチルスルファモイル、N - アセチルスルファモイル、N - ベンゾイルスルファモイル、N - (N' - フェニルカルバモイル)スルファモイル）、スルホ基、

【0046】

アルキルまたはアリールスルフィニル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6 ~ 30 の置換または無置換のアリールスルフィニル基であり、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p - メチルフェニルスルフィニル）、アルキルまたはアリールスルホニル基（好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6 ~ 30 の置換または無置換のアリールスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p - メチルフェニルスルホニル）、アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基であり、例えば、アセチル、ピバロイル、2 - クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p - n - オクチルオキシフェニルカルボニル）、

10

20

30

40

50

アリールオキシカルボニル基（好ましくは、炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*tert*-ブチルフェノキシカルボニル）、

【0047】

アルコキシカルボニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル）、カルバモイル基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N,N*-ジメチルカルバモイル、*N,N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-（メチルスルホニル）カルバモイル）、アリールまたはヘテロ環アゾ基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3～30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基（ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましい）、例えば、フェニルアゾ、*p*-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ）、イミド基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のイミド基で、例えば*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド）、ホスフィノ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）、ホスフィニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニル基で、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）、

【0048】

ホスフィニルオキシ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基で、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）、ホスフィニルアミノ基（好ましくは、炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基で、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）、シリル基（好ましくは、炭素数3～30の置換もしくは無置換のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）、ホスホノ基（例えば、 PO_3H_2 ）が挙げられる。

【0049】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、官能基中の水素原子の部分が、上記いずれかの基で置換されていてもよい。置換基として導入可能な官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられ、具体的には、メチルスルホニルアミノカルボニル、*p*-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0050】

また、Rは、それぞれ、酸基または重合性基であることが好ましい。

重合性基としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性基を用いることができ、例えば、エチレン性不飽和結合を含む基、環状エーテル基（エポキシ基、オキサタン基）、メチロール基等が挙げられるが、特にエチレン性不飽和結合を含む基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましく、（メタ）アクリル酸グリシジルおよび3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート由来の（メタ）アクリロイル基が特に好ましい。

本発明では、一般式（I）で示される色素中、重合性基としてのRは1個または2個が好ましく、1個がより好ましい。重合性基の数をこのような範囲とすることにより、色抜けをより効果的に抑制できる。特に、分子内にカチオン部位とアニオン部位とを有する色素残基を有する場合にその効果が顕著に発揮される。

【0051】

酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基が好ましく、さらに好ましくはカルボキシル基である。

本発明では、一般式 (I) で示される色素中、酸基としての R は 1 ~ 3 個が好ましく、1 または 2 個がより好ましい。酸基の数をこのような範囲とすることにより、現像性がより向上する傾向にある。特に、分子内にカチオン部位とアニオン部位とを有する色素残基を有する場合にその効果が顕著に発揮される。

【0052】

m は 0 ~ 6 の整数を表し、1 ~ 4 の整数であることが好ましく、1 ~ 3 の整数であることがより好ましい。

n は 2 ~ 8 の整数を表し、2 ~ 6 の整数であることが好ましく、2 ~ 5 の整数であることがより好ましい。

m + n は、2 ~ 8 の整数を表し、2 ~ 7 の整数であることが好ましく、3 ~ 6 の整数であることがより好ましい。

10

【0053】

一般式 (I) 中、D はそれぞれ色素残基を表す。色素残基 (以下、「色素構造」ともいう) としては、最大吸収波長が 400 nm ~ 780 nm の範囲に存在するものであれば特に制限はないが、色素残基としては、カチオン部位と、対アニオンから構成される色素残基、または、分子内にカチオン部位とアニオン部位とを有する色素残基であることが好ましい。

【0054】

<<色素に由来する部分構造>>

色素 (A) における色素残基 D としては、最大吸収波長が 400 nm ~ 780 nm の範囲に存在するものであれば特に制限はなく、公知の色素構造を含む種々のものを適用することができる。公知の色素構造としては、例えば、ジピロメテン色素、カルボニウム色素 (ジフェニルメタン色素、トリアリールメタン色素、キサントゲン色素、アクリジン色素など)、ポリメチン色素 (オキシノール色素、メロシアニン色素、アリーリデン色素、スチリル色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、クロコニウム色素など)、サブフタロシアニン色素、およびそれらの金属錯体色素から選ばれる色素に由来する色素構造などを挙げることができる。また、本発明で用いる色素残基は、色素残基内で、カチオン部位とアニオン部位を有していても良いし、カチオン部位と対アニオンから構成されていてもよい。本発明では、色素残基は、カチオン部位と対アニオンから構成されていることが好ましい。色素残基が、カチオン部位と対アニオンから構成されていることにより、450 nm における透過率をより低くでき、550 nm における透過率をより高くできる。

20

30

【0055】

これらの色素構造の中でも、色特性の観点から、ジピロメテン色素、カリボニウム色素、およびポリメチン色素から選ばれる色素に由来する色素構造が好ましく、トリアリールメタン色素、キサントゲン色素、シアニン色素、スクアリリウム色素、キノフタロン色素、フタロシアニン色素、およびサブフタロシアニン色素から選ばれる色素に由来する色素構造が好ましく、ジピロメテン色素、トリアリールメタン色素、キサントゲン色素、シアニン色素およびスクアリリウム色素から選ばれる色素に由来する色素構造がさらに好ましく、キサントゲン色素から選ばれる色素に由来する色素構造が最も好ましい。

【0056】

色素構造を形成しうる具体的な色素化合物については「新版染料便覧」(有機合成化学協会編;丸善、1970)、「カラーインデックス」(The Society of Dyers and colourists)、「色素ハンドブック」(大河原他編;講談社、1986)などに記載されている。

40

【0057】

色素 (A) における一般式 (I) 中の D において、色素に由来する部分構造を形成しうる特に好ましい色素 (色素化合物) について詳細に記述する。

【0058】

<<<ジピロメテン色素>>>

本発明に係る色素 (A) における一般式 (I) 中の D の態様の一つは、下記に示すジピロメテン色素に由来する部分構造を、色素部位の部分構造として有する色素である。

50

【0059】

本発明におけるジピロメテン色素としては、ジピロメテン化合物、および、ジピロメテン化合物と金属または金属化合物とから得られるジピロメテン金属錯体化合物が好ましい。

なお、本発明では、ジピロメテン構造を含む化合物をジピロメテン化合物と称し、ジピロメテン構造を含む化合物に金属または金属化合物に配位した錯体をジピロメテン金属錯体化合物と称する。

【0060】

ジピロメテン金属錯体化合物としては、下記一般式(M)で表されるジピロメテン化合物と金属または金属化合物とから得られるジピロメテン金属錯体化合物およびその互変異性体が好ましく、なかでも、好ましい態様として下記一般式(7)で表されるジピロメテン金属錯体化合物、または、下記一般式(8)で表されるジピロメテン金属錯体化合物が挙げられ、一般式(8)で表されるジピロメテン金属錯体化合物が最も好ましい。

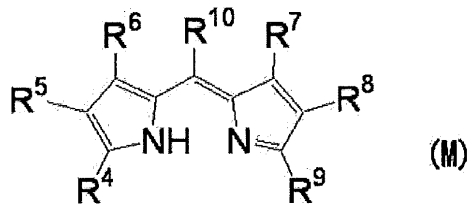
【0061】

一般式(M)で表されるジピロメテン化合物と金属または金属化合物とから得られるジピロメテン金属錯体化合物、およびその互変異性体

色素(A)における一般式(I)中のDの好ましい態様の一つは、下記一般式(M)で表される化合物(ジピロメテン化合物)またはその互変異性体が、金属または金属化合物に配位した錯体(以下、適宜「特定錯体」と称する。)を色素部位として含む色素構造である。

【0062】

【化6】



【0063】

一般式(M)において、 $R^4 \sim R^{10}$ は、各々独立に、水素原子または1価の置換基を表す。但し、 R^4 と R^9 とが互いに結合して環を形成することはない。

【0064】

一般式(M)で表される化合物を、一般式(I)中のQに導入する場合の導入部位は、特に制限はないが、合成適合性の点で、 $R^4 \sim R^9$ のいずれか1つの部位で導入されることが好ましく、 R^4 、 R^6 、 R^7 および R^9 のいずれか1つにおいて導入されることがより好ましく、 R^4 および R^9 のいずれか1つにおいて導入されることがさらに好ましい。

【0065】

一般式(M)における $R^4 \sim R^9$ が1価の置換基を表す場合の1価の置換基としては、後述する置換基群Aの項で挙げた置換基が挙げられる。

【0066】

一般式(M)中の $R^4 \sim R^9$ で示される1価の置換基が、さらに置換可能な基である場合には、 $R^4 \sim R^9$ で説明した置換基をさらに有していてもよく、2個以上の置換基を有している場合には、それらの置換基は同一であっても異なっていてもよい。

【0067】

一般式(M)中の R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、および、 R^8 と R^9 は、それぞれ独立に、互いに結合して5員、6員、または7員の飽和環、または不飽和環を形成していてもよい。但し、 R^4 と R^9 とが互いに結合して環を形成することはない。形成される5員、6員、および7員の環が、さらに置換可能な基である場合には、 $R^4 \sim R^9$ で説明した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、それらの置換基

10

20

30

40

50

は同一であっても異なってもよい。

【0068】

一般式(M)中の R^4 と R^5 、 R^5 と R^6 、 R^7 と R^8 、および、 R^8 と R^9 が、各々独立に、互いに結合して、置換基を有しない5員、6員、または7員の飽和環、または不飽和環を形成する場合、置換基を有しない5員、6員、または7員の飽和環、また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、およびピリダジン環が挙げられ、好ましくはベンゼン環またはピリジン環が挙げられる。

【0069】

一般式(M)における R^{10} は、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、およびヘテロ環基としては、後述する置換基群Aの項において説明したハロゲン原子、アルキル基、アリール基、およびヘテロ環基とそれぞれ同義であり、その好ましい範囲も同様である。

R^{10} がアルキル基、アリール基、または、ヘテロ環基を表す場合の、アルキル基、アリール基、および、ヘテロ環基が、さらに置換可能な基である場合には、後述する置換基群Aの項において説明する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、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0070】

金属または金属化合物

本発明における特定錯体は、既述の一般式(M)で表されるジピロメテン化合物またはその互変異性体が金属または金属化合物に配位した錯体である。

ここで、金属または金属化合物としては、錯体を形成可能な金属また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、または2価の金属塩化物が含まれる。金属または金属化合物としては、例えば、Zn、Mg、Si、Sn、Rh、Pt、Pd、Mo、Mn、Pb、Cu、Ni、Co、Fe等の金属の他に、 $AlCl_3$ 、 $InCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $SiCl_4$ 、 $GeCl_4$ などの金属塩化物、 TiO_2 、 VO_2 等の金属酸化物、 $Si(OH)_4$ 等の金属水酸化物も含まれる。

これらの中でも、錯体の安定性、分光特性、耐熱、耐光性、および製造適性等の観点から、Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、 TiO_2 、または VO_2 が好ましく、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、または VO_2 がさらに好ましく、Znが特に好ましい。

【0071】

次に、一般式(M)で表される化合物の本発明における特定錯体のさらに好ましい範囲について説明する。

【0072】

本発明における特定錯体の好ましい範囲は、一般式(M)において、 R^4 および R^9 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはホスフィニルアミノ基であり； R^5 および R^8 が、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チ

10

20

30

40

50

オ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基であり； R^6 および R^7 が、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シリル基、ヒドロキシル基、シアノ基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、またはホスフィノイルアミノ基であり； R^{10} が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基であり；金属または金属化合物が、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、TiO、またはV=Oである範囲である。

10

【0073】

本発明における特定錯体のより好ましい範囲は、一般式(M)において、 R^4 および R^9 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アミノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリーロキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはホスフィノイルアミノ基であり； R^5 および R^8 が、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基であり； R^6 および R^7 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基であり； R^{10} が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基であり；金属または金属化合物が、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、またはV=Oである範囲である。

20

【0074】

本発明における特定錯体の特に好ましい範囲は、一般式(M)において、 R^4 および R^9 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アミノ基、ヘテロ環アミノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはホスフィノイルアミノ基であり； R^5 および R^8 が、各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、またはアリールスルホニル基であり； R^6 および R^7 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基であり； R^{10} が、水素原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基であり；金属または金属化合物が、Zn、Cu、Co、またはV=Oである範囲である。

30

【0075】

さらに、以下に詳述する一般式(7)または一般式(8)で表されるジピロメテン金属錯体化合物も、ジピロメテン色素の特に好ましい様態である。

40

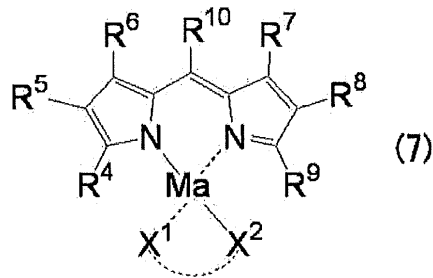
【0076】

一般式(7)で表されるジピロメテン金属錯体化合物

色素(A)における一般式(I)中のDの好適な態様の一つは、下記一般式(7)で表されるジピロメテン金属錯体化合物に由来する色素構造である。

【0077】

【化7】



【0078】

10

一般式(7)中、 $R^4 \sim R^9$ は、各々独立に、水素原子、または1価の置換基を表し、 R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。 Ma は、金属原子、または金属化合物を表す。 X^1 は、 Ma に結合可能な基を表し、 X^2 は、 Ma の電荷を中和する基を表し、 X^1 と X^2 は、互いに結合して Ma と共に5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。ただし、 R^4 と R^9 とが互いに結合して環を形成することはない。

なお、一般式(7)で表されるジピロメテン金属錯体化合物は、互変異性体を含む。

【0079】

一般式(7)で表されるジピロメテン金属錯体化合物を、一般式(I)中のQに導入する場合の導入部位は、特に制限はないが、合成適合性の点で、 $R^4 \sim R^9$ のいずれか1つの部位で導入されることが好ましく、 R^4 、 R^6 、 R^7 および R^9 のいずれか1つにおいて導入されることがより好ましく、 R^4 および R^9 のいずれか1つにおいて導入されることがさらに好ましい。

20

【0080】

色素(A)が、アルカリ可溶性基を有する場合において、アルカリ可溶性基を導入する方法としては、一般式(7)における $R^4 \sim R^{10}$ 、 X^1 、 X^2 のいずれか1つまたは2つ以上の置換基に、アルカリ可溶性基を持たせる方法を用いることができる。これら置換基の中でも、 $R^4 \sim R^9$ および X^1 のいずれかが好ましく、 R^4 、 R^6 、 R^7 および R^9 のいずれかがより好ましく、 R^4 および R^9 のいずれかがさらに好ましい。

【0081】

30

一般式(7)で表されるジピロメテン金属錯体化合物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、アルカリ可溶性基以外の官能基を有していてもよい。

一般式(7)における中の $R^4 \sim R^9$ は、一般式(M)における $R^4 \sim R^9$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0082】

一般式(7)中、 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。金属原子または金属化合物としては、錯体を形成可能な金属原子また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、または2価の金属塩化物が含まれる。

例えば、 Zn 、 Mg 、 Si 、 Sn 、 Rh 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Pb 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 Fe 等、および $AlCl$ 、 $InCl$ 、 $FeCl$ 、 $TiCl_2$ 、 $SnCl_2$ 、 $SiCl_2$ 、 $GeCl_2$ などの金属塩化物、 TiO 、 $V=O$ 等の金属酸化物、 $Si(OH)_2$ 等の金属水酸化物が含まれる。

40

【0083】

これらの中でも、錯体の安定性、分光特性、耐熱、耐光性、および製造適性等の観点から、金属原子または金属化合物として、 Fe 、 Zn 、 Mg 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Mo 、 Mn 、 Cu 、 Ni 、 Co 、 TiO 、および $V=O$ が好ましく、 Zn 、 Mg 、 Si 、 Pt 、 Pd 、 Cu 、 Ni 、 Co 、および $V=O$ がさらに好ましく、 Zn 、 Co 、 $V=O$ 、および Cu が特に好ましく、 Zn が最も好ましい。

【0084】

50

また、一般式(7)中、 R^{10} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表し、好ましくは水素原子である。

【0085】

一般式(7)中、 X^1 は、 Ma に結合可能な基であればいずれであってもよく、具体的には、水、アルコール類(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール)等、さらに「金属キレート」([1]坂口武一・上野景平著(1995年 南江堂)、[2](1996年)、[3](1997年)等)に記載の化合物が挙げられる。中でも、製造の点で、水、カルボン酸化合物、アルコール類が好ましく、水、カルボン酸化合物がより好ましい。

【0086】

一般式(7)中、 X^2 で表される「 Ma の電荷を中和する基」としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、カルボン酸基、燐酸基、スルホン酸基等が挙げられ、中でも、製造の点で、ハロゲン原子、水酸基、カルボン酸基、スルホン酸基が好ましく、水酸基、カルボン酸基がより好ましい。

【0087】

一般式(7)中、 X^1 と X^2 は、互いに結合して、 Ma と共に5員、6員、または7員の環を形成してもよい。形成される5員、6員、および7員の環は、飽和環であっても不飽和環であってもよい。また、5員、6員、および7員の環は、炭素原子のみで構成されていてもよく、窒素原子、酸素原子、または/および硫黄原子から選ばれる原子を少なくとも1個有するヘテロ環を形成していてもよい。

【0088】

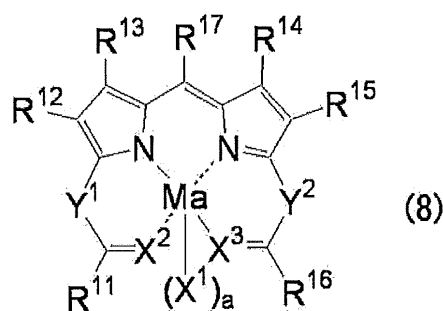
一般式(7)で表される化合物の好ましい態様としては、 $R^4 \sim R^9$ は各々独立に、 $R^4 \sim R^9$ の説明に記載した好ましい態様であり、 R^{10} は R^{10} の説明に記載した好ましい態様であり、 Ma は Zn 、 Cu 、 Co 、または $V=O$ であり、 X^1 は水、またはカルボン酸化合物であり、 X^2 は水酸基、またはカルボン酸基であり、 X^1 と X^2 とが互いに結合して5員または6員環を形成していてもよい。

【0089】

色素(A)における一般式(I)中のDの好適な態様の一つは、下記の一般式(8)で表されるジピロメテン金属錯体化合物に由来する色素構造である。

【0090】

【化8】



【0091】

一般式(8)中、 R^{11} および R^{16} 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、またはヘテロ環アミノ基を表す。 $R^{12} \sim R^{15}$ は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。 R^{17} は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。 Ma は、金属原子、または金属化合物を表す。 X^2 および X^3 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、またはアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を表す。 Y^1 および 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、また

10

20

30

40

50

はアリールスルホニル基を表す。)、窒素原子または炭素原子を表す。 R^{11} と Y^1 は、互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよく、 R^{16} と Y^2 は、互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。 X^1 はMaと結合可能な基を表し、aは0、1、または2を表す。

なお、一般式(8)で表されるジピロメテン金属錯体化合物は、互変異性体を含む。

【0092】

一般式(8)で表されるジピロメテン金属錯体化合物を一般式(I)中のQに導入する部位は、本発明の効果を損なわなければ特に限定されないが、 $R^{11} \sim R^{17}$ 、 X^1 、 $Y^1 \sim Y^2$ のいずれか1つであることが好ましい。これらの中でも、合成適合性の点で、 $R^{11} \sim R^{16}$ および X^1 のいずれか1つにおいて導入されることが好ましく、より好ましくは、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{16} のいずれか1つにおいて挿入される態様であり、さらに好ましくは、 R^{11} および R^{16} のいずれか1つにおいて挿入される態様である。

10

【0093】

色素(A)が、アルカリ可溶性基を有する場合において、アルカリ可溶性基を導入する方法としては、アルカリ可溶性基を有する色素単量体または構造単位を用いる場合、一般式(8)における $R^{11} \sim R^{17}$ 、 X^1 、 $Y^1 \sim Y^2$ のいずれか1つまたは2つ以上の置換基にアルカリ可溶性基を持たせる方法を用いることができる。これら置換基の中でも、 $R^{11} \sim R^{16}$ および X^1 のいずれかが好ましく、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{14} および R^{16} のいずれかがより好ましく、 R^{11} および R^{16} のいずれかがさらに好ましい。

【0094】

20

一般式(8)で表されるジピロメテン金属錯体化合物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、アルカリ可溶性基以外の官能基を有していてもよい。

【0095】

一般式(8)において、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、一般式(M)中の $R^5 \sim R^8$ と同義であり、好ましい態様も同様である。 R^{17} は、一般式(M)中の R^{10} と同義であり、好ましい態様も同様である。Maは、一般式(7)中のMaと同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0096】

より詳細には、一般式(8)における $R^{12} \sim R^{15}$ のうち、 R^{12} および R^{15} としては、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、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、または、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、アリーロキシカルボニル基、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、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、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトリル基、イミド基、カルバモイルスルホニル基がさらに好ましく、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基が特に好ましい。

30

R^{13} および R^{14} としては、置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基、置換または無置換のヘテロ環基が好ましく、さらに好ましくは置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のアリール基である。ここで、より好ましいアルキル基、アリール基、およびヘテロ環基の具体例は、一般式(M)の R^6 および R^7 において列記した具体例を同様に挙げるができる。

40

【0097】

一般式(8)中、 R^{11} および R^{16} は、アルキル基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは炭素数1~12の直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-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)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~24、より好ましくは炭素数2~12のアルケニル基で、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、より好ましくは炭素数6~18のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数1~24、より好ましくは炭素数1~12のヘテロ環基で、例えば、2-チエ

50

ニル基、4 - ピリジル基、2 - フリル基、2 - ピリミジニル基、2 - 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)、アルコキシ基(好ましくは炭素数 1 ~ 36、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルコキシ基で、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数 6 ~ 24、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアリーロキシ基で、例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基)、アルキルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 36、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキルアミノ基で、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、イソプロピルアミノ基、tert - ブチルアミノ基、tert - オクチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、N, N - ジエチルアミノ基、N, N - ジプロピルアミノ基、N, N - ジブチルアミノ基、N - メチル - N - エチルアミノ基)、アリールアミノ基(好ましくは炭素数 6 ~ 36、より好ましくは炭素数 6 ~ 18 のアリールアミノ基で、例えば、フェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、N, N - ジフェニルアミノ基、N - エチル - N - フェニルアミノ基)、またはヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 24、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 のヘテロ環アミノ基で、例えば、2 - アミノピロール基、3 - アミノピラゾール、2 - アミノピリジン基、3 - アミノピリジン基)を表す。

【0098】

R¹¹およびR¹⁶としては、上記の中でも、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基が好ましく、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、がより好ましく、アルキル基、アルケニル基、アリール基がさらに好ましく、アルキル基が特に好ましい。

【0099】

一般式(8)中、R¹¹およびR¹⁶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、アリーロキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、またはヘテロ環アミノ基が、さらに置換可能な基である場合には、後述する置換基群Aの項で説明する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、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0100】

一般式(8)中、X²およびX³は、各々独立に、NR、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子を表す。ここで、Rは、水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数 1 ~ 36、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 の直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル基で、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert - 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)、アルケニル基(好ましくは炭素数 2 ~ 24、より好ましくは炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基で、例えば、ビニル基、アリル基、3 - プテン - 1 - イル基)、アリール基(好ましくは炭素数 6 ~ 36、より好ましくは炭素数 6 ~ 18 のアリール基で、例えば、フェニル基、ナフチル基)、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1 ~ 24、より好ましくは炭素数 1 ~ 12 のヘテロ環基で、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)、アシル基(好ましくは炭素数 1 ~ 24、より好ましくは炭素数 2 ~ 18 のアシル基で、例えば、アセチル基、ピバロイル基、2 - エチルヘキシル基、ベンゾイル基、シクロヘキサノイル基)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 24、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のアルキルスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数 6 ~ 24、より好ましくは炭素数 6 ~ 18 のアリールスルホニル基で、例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基)を表す。

【0101】

一般式(8)中、 Y^1 および Y^2 は、各々独立に、 NR^C 、窒素原子、または炭素原子を表し、 R^C は、 X^2 および X^3 のRと同義であり、好ましい態様も同様である。

【0102】

一般式(8)中、 R^{11} と Y^1 は、互いに結合して炭素原子と共に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)、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)、または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)を形成してもよい。

10

【0103】

一般式(8)中、 R^{16} と Y^2 は、互いに結合して炭素原子と共に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)、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)、または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)を形成してもよい。

20

【0104】

一般式(8)中、 R^{11} と Y^1 、および R^{16} と Y^2 が結合して形成される5員、6員、および7員の環が、置換可能な環である場合には、後述する置換基群Aの項で説明する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、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

【0105】

一般式(8)中、 R^{11} および R^{16} は、各々独立に、立体パラメータである - E s 値が1.5以上の1価の置換基であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましく、3.5以上であることがさらに好ましく、5.0以上であることが特に好ましい。

ここで、立体パラメータ - E s ' 値は、置換基の立体的嵩高さを表すパラメータであり、文献(J.A.Macphee, et al, Tetrahedron, Vol.34, pp3553~3562、藤田稔夫編 化学増刊107 構造活性相関とドラッグデザイン、1986年2月20日発行(化学同人))に示されている - E s ' 値を用いる。

30

【0106】

一般式(8)中、 X^1 はMaと結合可能な基を表し、具体的には、一般式(7)における X^1 と同様な基が挙げられ、好ましい態様も同様である。aは0、1、または2を表す。

【0107】

一般式(8)で表される化合物の好ましい態様としては、 $R^{12} \sim R^{15}$ は、各々独立に、一般式(M)中の $R^5 \sim R^8$ の説明に記載した好ましい態様であり、 R^{17} は一般式(M)中の R^{10} の説明に記載した好ましい態様であり、MaはZn、Cu、Co、またはV=Oであり、 X^2 はNR(Rは水素原子、アルキル基)、窒素原子、または酸素原子であり、 X^3 はNR(Rは水素原子、アルキル基)、または酸素原子であり、 Y^1 は NR^C (R^C は水素原子、アルキル基)、窒素原子、または炭素原子であり、 Y^2 は窒素原子、または炭素原子であり、 R^{11} および R^{16} は各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、またはアルキルアミノ基であり、 X^1 は酸素原子を介して結合する基であり、aは0または1である。 R^{11} と Y^1 とが互いに結合して5員または6員環を形成、または R^{16} と Y^2 とが互いに結合して5員、6員環を形成していてもよい。

40

【0108】

一般式(8)で表される化合物のさらに好ましい態様としては、 $R^{12} \sim R^{15}$ は各々独立

50

に、一般式 (M) で表される化合物における $R^5 \sim R^8$ の説明で記載した好ましい態様であり、 R^{17} は一般式 (M) 中の R^{10} の説明で記載した好ましい態様であり、 Ma は Zn であり、 X^2 および X^3 は、酸素原子であり、 Y^1 は NH であり、 Y^2 は窒素原子であり、 R^{11} および R^{16} は各々独立に、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、またはアルキルアミノ基であり、 X^1 は酸素原子を介して結合する基であり、 a は 0 または 1 である。 R^{11} と Y^1 とが互いに結合して 5 員または 6 員環を形成、または R^{16} と Y^2 とが互いに結合して 5 員、6 員環を形成していてもよい。

【0109】

一般式 (7) および一般式 (8) で表されるジピロメテン金属錯体化合物のモル吸光係数は、着色力の観点から、できるだけ高いほうが好ましい。また、最大吸収波長 max は、色純度向上の観点から、 $520\text{ nm} \sim 580\text{ nm}$ が好ましく、 $530\text{ nm} \sim 570\text{ nm}$ がさらに好ましい。この領域にあることで、本発明の着色組成物を用いて、色再現性の良好なカラーフィルタを作製することができる。

10

【0110】

さらに、ジピロメテン色素に由来する色素構造を有する色素 (A) は、 450 nm における吸光度に対し、最大吸収波長 (max) の吸光度が $1,000$ 倍以上であることが好ましく、 $10,000$ 倍以上であることがより好ましく、 $100,000$ 倍以上であることがさらに好ましい。この比率がこの範囲にあることで、本発明の着色組成物を用いて、特に青色カラーフィルタを作製する場合に、より透過率の高いカラーフィルタを形成することができる。なお、最大吸収波長、およびモル吸光係数は、分光光度計 $Cary 5$ (パリアン社製) により測定されるものである。

20

【0111】

一般式 (7) および一般式 (8) で表されるジピロメテン金属錯体化合物の融点は、溶解性の観点から、高すぎない方がよい。

【0112】

一般式 (7) および一般式 (8) で表されるジピロメテン金属錯体化合物は、米国特許第 4,774,339 号明細書、同第 5,433,896 号明細書、特開 2001-240761 号公報、同 2002-155052 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。具体的には、特開 2008-292970 号公報の段落 0131~0157 に記載の方法を適用することができる。

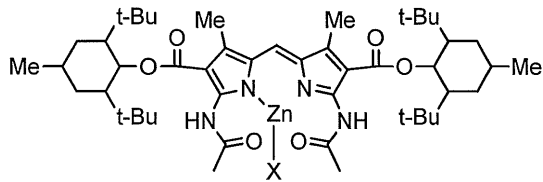
30

【0113】

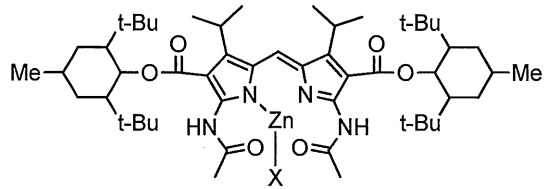
以下にジピロメテン色素の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、後述する実施例で採用する構造を形成するジピロメテン化合物も好ましく用いられる。下記において、 X は後述する対アニオン X 群から電荷を取り除いたものから選択される。

【0114】

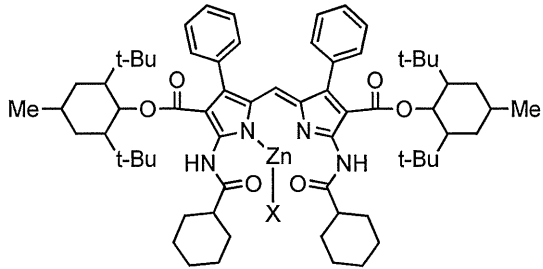
【化9】



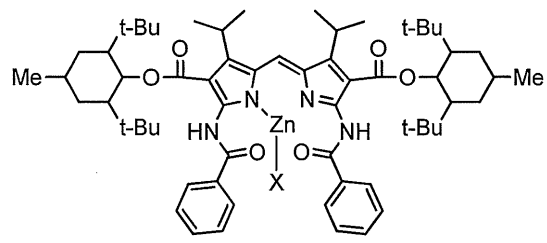
(PM-1)



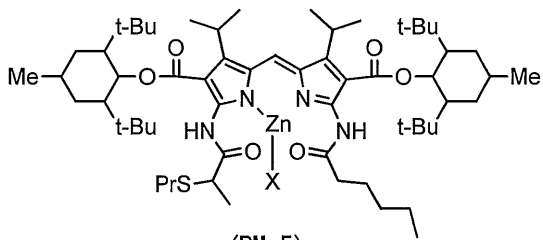
(PM-2)



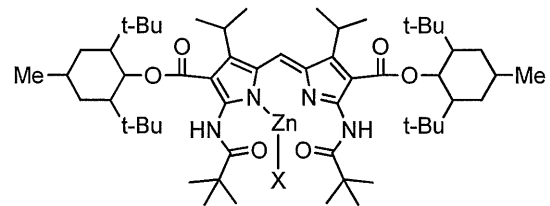
(PM-3)



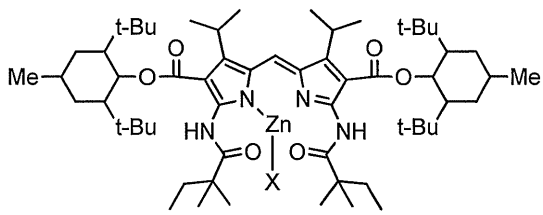
(PM-4)



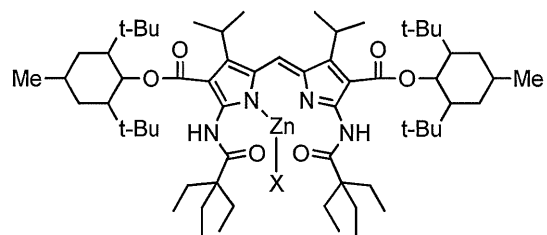
(PM-5)



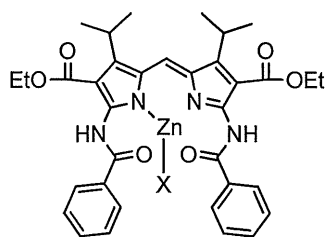
(PM-6)



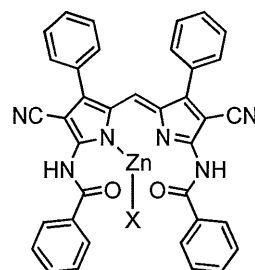
(PM-7)



(PM-8)



(PM-9)



(PM-10)

【0115】

上記具体例のうち、色特性および耐熱性の観点より、特に(PM-8)および(PM-10)が好ましい。

【0116】

<<<トリアリールメタン色素>>>

本発明に係る色素における一般式(I)中のDの態様の一つは、トリアリールメタン色素(トリアリールメタン化合物)に由来する部分構造を有するものである。色素(A)と

10

20

30

40

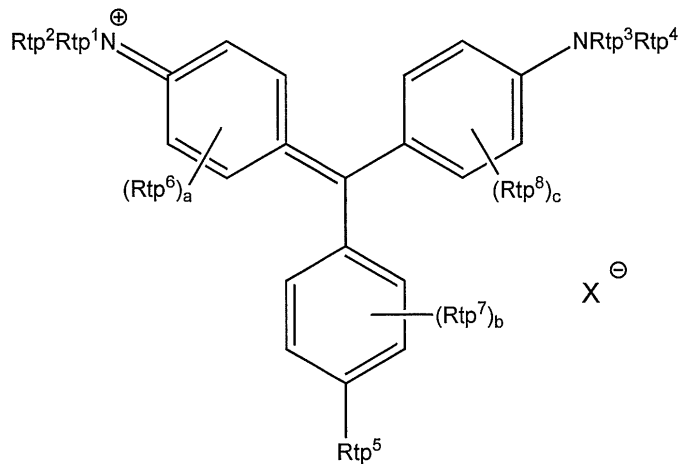
50

しては、下記一般式 (TP) で表される化合物 (トリアリールメタン化合物) に由来する部分構造を、色素部位の部分構造として有する色素が含まれる。本発明においてトリアリールメタン化合物とは、分子内にトリアリールメタン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

【0117】

一般式 (TP)

【化10】



10

20

一般式 (TP) 中、Rtp¹ ~ Rtp⁴ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。Rtp⁵ は、水素原子、アルキル基、アリール基または NRtp⁹Rtp¹⁰ (Rtp⁹ および Rtp¹⁰ は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す) を表す。Rtp⁶、Rtp⁷ および Rtp⁸ は、置換基を表す。a、b および c は、0 ~ 4 の整数を表す。a、b および c が 2 以上の場合、Rtp⁶、Rtp⁷ および Rtp⁸ は、それぞれ連結して環を形成してもよい。X⁻ はアニオンを表す。X⁻ が存在しない場合は、Rtp¹ ~ Rtp⁷ の少なくとも 1 つがアニオンを含む。

【0118】

Rtp¹ ~ Rtp⁶ として、好ましくは水素原子、炭素数 1 ~ 5 の直鎖または分岐のアルキル基およびフェニル基が好ましい。Rtp⁵ は水素原子または NRtp⁹Rtp¹⁰ が好ましく、NRtp⁹Rtp¹⁰ であることが特に好ましい。Rtp⁹ および Rtp¹⁰ は水素原子、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐のアルキル基またはフェニル基が好ましい。Rtp⁶、Rtp⁷ および Rtp⁸ が表す置換基は、後述する置換基群 A の項で挙げる置換基を用いることができるが、特に、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルケニル基、炭素数 6 ~ 15 のアリール基、カルボキシル基またはスルホ基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 の直鎖若しくは分岐のアルキル基、炭素数 1 ~ 5 のアルケニル基、フェニル基またはカルボキシル基がさらに好ましい。特に、Rtp⁶、Rtp⁸ は、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましく、Rtp⁷ はアルケニル基 (特に隣接した 2 つのアルケニル基が連結したフェニル基が好ましい)、フェニル基またはカルボキシル基が好ましい。

30

【0119】

a、b または c は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表す。特に a および b は 0 ~ 1 が好ましく、c は 0 ~ 2 が好ましい。

40

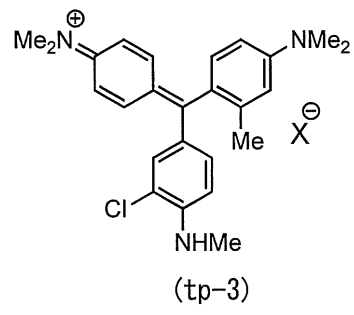
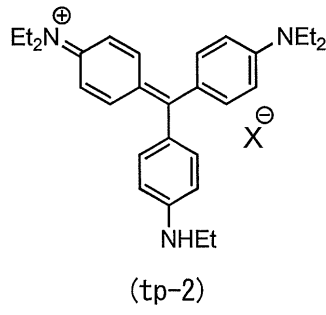
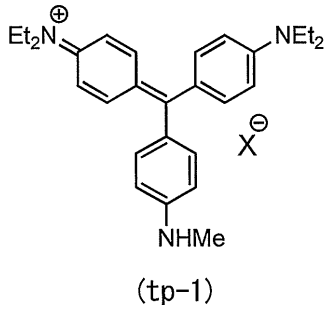
X⁻ は後述する対アニオン X 群から選択されることが好ましい。

【0120】

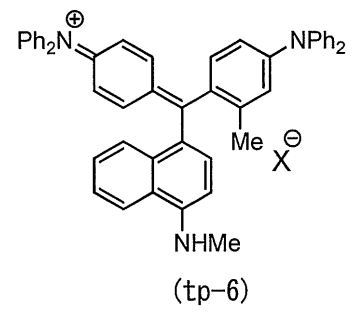
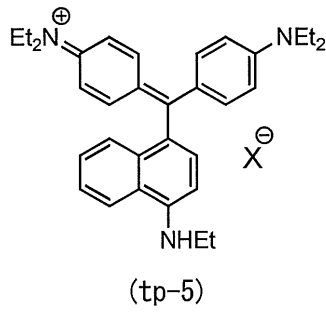
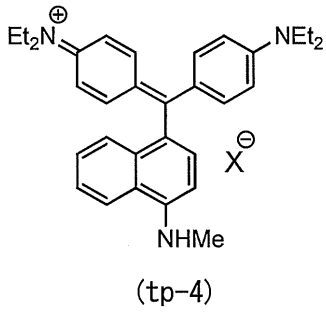
下記に一般式 (TP) で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。X⁻ は後述する対アニオン X 群から選択されることが好ましい。

【0121】

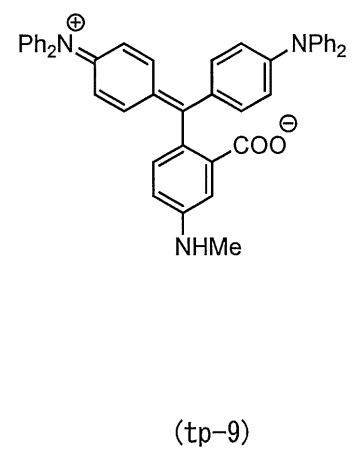
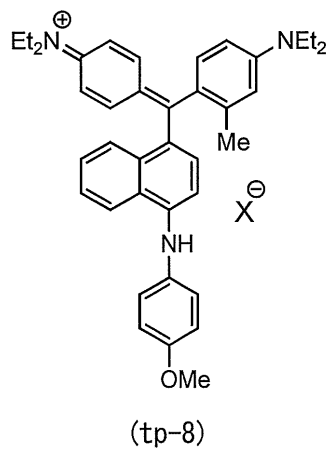
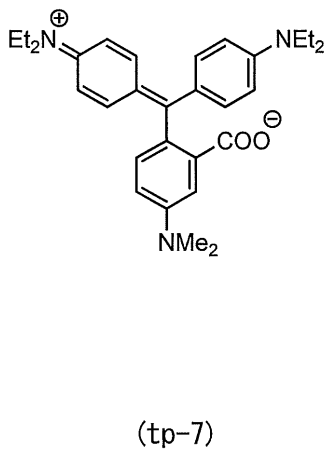
【化 1 1】



10



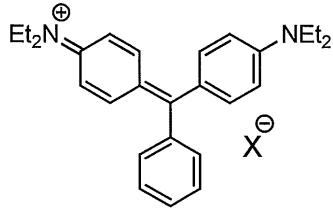
20



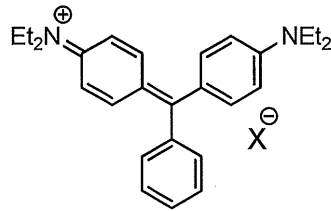
30

【 0 1 2 2】

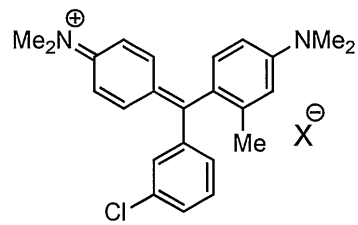
【化12】



(tp-10)

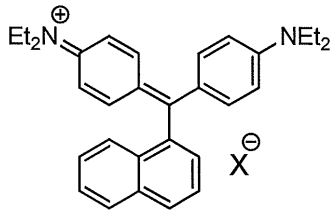


(tp-11)

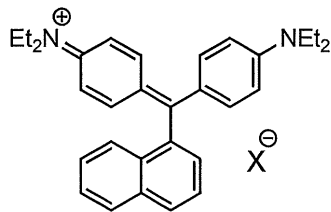


(tp-12)

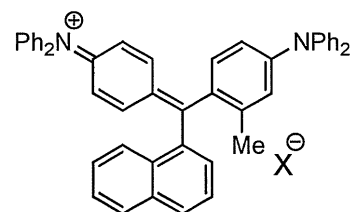
10



(tp-13)

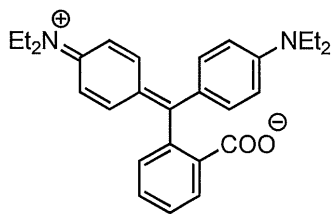


(tp-14)

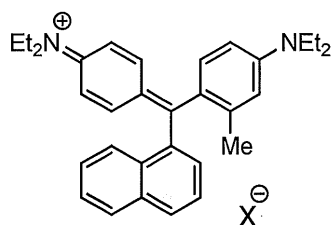


(tp-15)

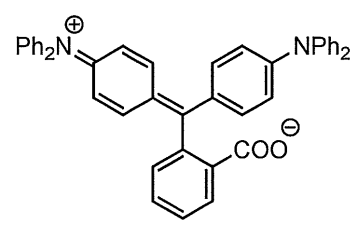
20



(tp-16)



(tp-17)



(tp-18)

30

【0123】

上記具体例のうち、色特性および耐熱性の観点より、特に (tp-4)、(tp-5)、(tp-6) および (tp-8) が好ましい。

【0124】

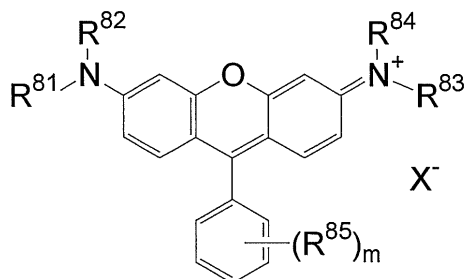
<<<キサントン色素>>>

本発明における色素における一般式(I)中のDの好ましい態様は、キサントン色素(キサントン化合物)に由来する部分構造を有するものである。色素(A)としては、下記一般式(J)で表されるキサントン化合物に由来する部分構造を、色素部位の部分構造として有する色素が含まれる。

【0125】

40

【化13】



一般式(J)

50

一般式 (J) 中、 R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} および R^{84} は、各々独立に、水素原子または1価の置換基を表し、 R^{85} は、各々独立に1価の置換基を表し、 m は、0 ~ 5の整数を表す。 X^- は、対アニオンを表す。 X^- が存在しない場合は、 $R^{81} \sim R^{85}$ の少なくとも1つがアニオンを含む。

【0126】

一般式 (J) における $R^{81} \sim R^{84}$ および R^{85} が取りうる置換基は、後述する置換基群 A の項で挙げた置換基と同様である。

【0127】

一般式 (J) 中の R^{81} と R^{82} 、 R^{83} と R^{84} 、および m が2以上の場合の R^{85} 同士は、各々独立に、互いに結合して5員、6員若しくは7員の飽和環、または5員、6員若しくは7員の不飽和環を形成していてもよい。形成される5員、6員または7員の環が、さらに置換可能な基である場合には、 $R^{81} \sim R^{85}$ で説明した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、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

10

上記一般式 (J) 中の R^{81} と R^{82} 、 R^{83} と R^{84} 、および m が2以上の場合の R^{85} 同士は、各々独立に、互いに結合して、置換基を有しない5員、6員並びに7員の飽和環または5員、6員並びに7員の不飽和環を形成する場合、置換基を有しない5員、6員並びに7員の飽和環または5員、6員並びに7員の不飽和環としては、例えば、ピロール環、フラン環、チオフェン環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロリジン環、ピペリジン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環が挙げられ、好ましくは、ベンゼン環、ピリジン環が挙げられる。

20

【0128】

特に、 R^{82} および R^{83} は水素原子または置換または無置換のアルキル基であり、 R^{81} および R^{84} は置換または無置換のアルキル基またはフェニル基であることが好ましい。また、 R^{85} はハロゲン原子、炭素数1 ~ 5の直鎖または分岐のアルキル基、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシル基、アミド基であることが好ましく、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシル基、アミド基であることがさらに好ましい。 R^{85} はキサンテン環と連結した炭素の隣接部に結合することが好ましい。 R^{81} および R^{84} のフェニル基が有する置換基は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1 ~ 5の直鎖または分岐のアルキル基、スルホ基、スルホンアミド基、カルボキシル基であることが最も好ましい。

30

X^- は後述する対アニオン X 群から選択されることが好ましい。

【0129】

一般式 (J) で表されるキサンテン骨格を有する化合物は、文献記載の方法で合成することができる。具体的には、テトラヘドロン レターズ、2003年、vol.44, No.23、4355 ~ 4360頁、テトラヘドロン、2005年、vol.61, No.12、3097 ~ 3106頁などに記載の方法を適用することができる。

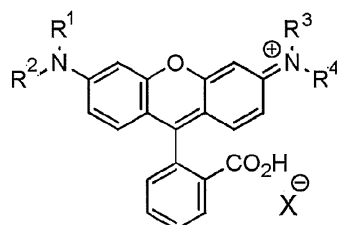
【0130】

以下にキサンテン化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、後述する実施例で使われるキサンテン構造を形成する化合物も好ましく用いられる。 X^- は後述する対アニオン X 群から選択されることが好ましい。

40

【0131】

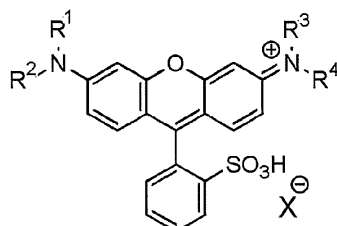
【表 1】



番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(XT-1)	Me	Me	Me	Me	(XT-21)	Me	H	Me	H
(XT-2)	Et	Et	Et	Et	(XT-22)	Et	H	Et	H
(XT-3)	n-Pr	n-Pr	n-Pr	n-Pr	(XT-23)	n-Pr	H	n-Pr	H
(XT-4)	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	(XT-24)	i-Pr	H	i-Pr	H
(XT-5)	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	(XT-25)	n-Bu	H	n-Bu	H
(XT-6)	sec-Bu	sec-Bu	sec-Bu	sec-Bu	(XT-26)	H	H	H	H
(XT-7)	i-Bu	i-Bu	i-Bu	i-Bu	(XT-27)	i-Bu	H	i-Bu	H
(XT-8)	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	(XT-28)	tert-Bu	H	tert-Bu	H
(XT-9)	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	(XT-29)	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₆ H ₁₃	H
(XT-10)	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	(XT-30)	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H
(XT-11)	Me	Et	Me	Et	(XT-31)	Ph	H	Ph	H
(XT-12)	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	(XT-32)	CH ₂ Ph	H	CH ₂ Ph	H
(XT-13)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	(XT-33)	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	H
(XT-14)	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-34)	cyclo-C ₅ H ₉	H	cyclo-C ₅ H ₉	H
(XT-15)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-35)	CH ₂ C≡CH	H	CH ₂ C≡CH	H
(XT-16)	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	(XT-36)	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₂ CH=CH ₂	H
(XT-17)	Et	CH ₂ CH ₂ OMe	Et	CH ₂ CH ₂ OMe	(XT-37)		H		H
(XT-18)	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	(XT-38)		H		H
(XT-19)	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH					
(XT-20)	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂					

【 0 1 3 2 】

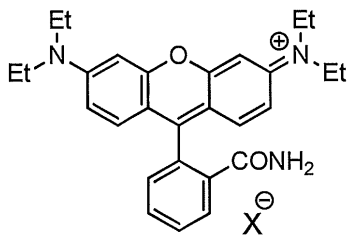
【表 2】



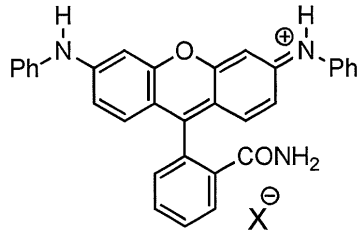
番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	番号	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
(XT-39)	Me	Me	Me	Me	(XT-59)	Me	H	Me	H
(XT-40)	Et	Et	Et	Et	(XT-60)	Et	H	Et	H
(XT-41)	n-Pr	n-Pr	n-Pr	n-Pr	(XT-61)	n-Pr	H	n-Pr	H
(XT-42)	i-Pr	i-Pr	i-Pr	i-Pr	(XT-62)	i-Pr	H	i-Pr	H
(XT-43)	n-Bu	n-Bu	n-Bu	n-Bu	(XT-63)	H	H	H	H
(XT-44)	sec-Bu	sec-Bu	sec-Bu	sec-Bu	(XT-64)	sec-Bu	H	sec-Bu	H
(XT-45)	i-Bu	i-Bu	i-Bu	i-Bu	(XT-65)	i-Bu	H	i-Bu	H
(XT-46)	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	tert-Bu	(XT-66)	tert-Bu	H	tert-Bu	H
(XT-47)	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	(XT-67)	n-C ₆ H ₁₃	H	n-C ₆ H ₁₃	H
(XT-48)	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	(XT-68)	n-C ₁₈ H ₃₇	H	n-C ₁₈ H ₃₇	H
(XT-49)	Me	Et	Me	Et	(XT-69)	Ph	H	Ph	H
(XT-50)	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	(XT-70)	CH ₂ Ph	H	CH ₂ Ph	H
(XT-51)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₅ -	(XT-71)	cyclo-C ₆ H ₁₁	H	cyclo-C ₆ H ₁₁	H
(XT-52)	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-72)	cyclo-C ₅ H ₉	H	cyclo-C ₅ H ₉	H
(XT-53)	-(CH ₂) ₅ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	(XT-73)	CH ₂ C≡CH	H	CH ₂ C≡CH	H
(XT-54)	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	CH ₂ Ph	(XT-74)	CH ₂ CH=CH ₂	H	CH ₂ CH=CH ₂	H
(XT-55)	Et	CH ₂ CH ₂ OMe	Et	CH ₂ CH ₂ OMe	(XT-75)		H		H
(XT-56)	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	Me	cyclo-C ₆ H ₁₁	(XT-76)		H		H
(XT-57)	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH	CH ₂ C≡CH					
(XT-58)	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂					

【 0 1 3 3 】

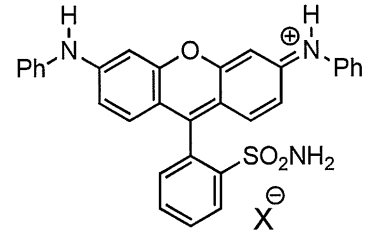
【化 1 4】



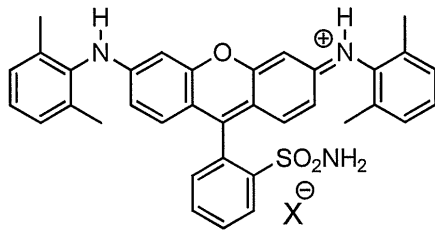
(XT-77)



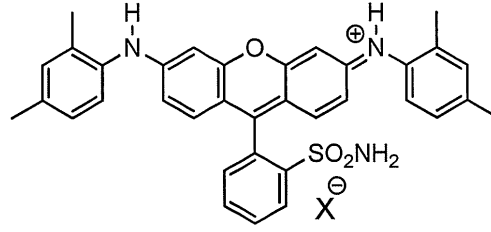
(XT-78)



(XT-79)



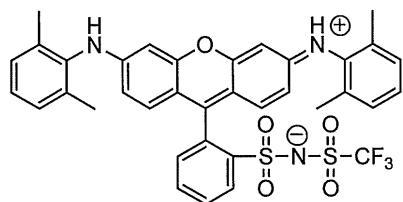
(XT-80)



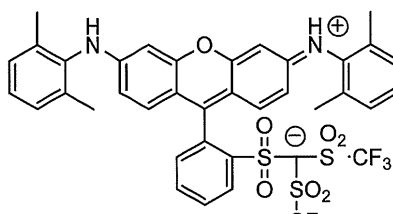
(XT-81)

【 0 1 3 4】

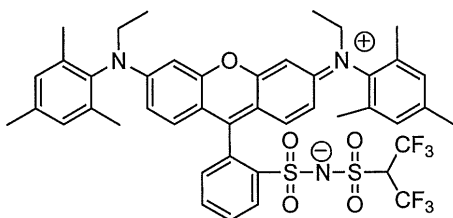
【化 1 5】



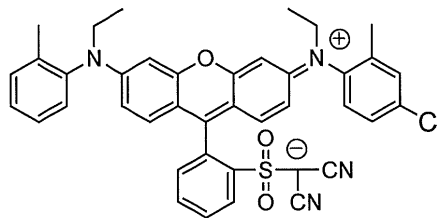
(A-1)



(A-2)

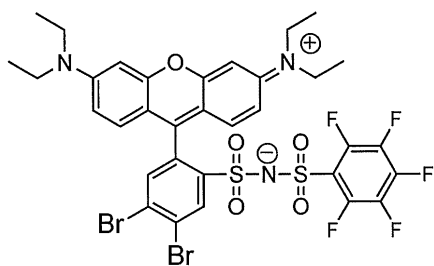


(A-3)

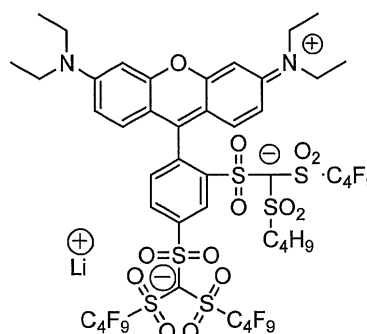


(A-4)

10

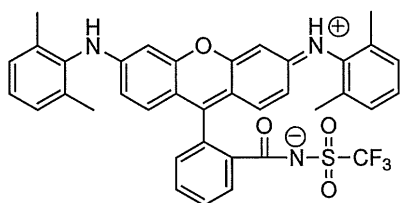


(A-5)

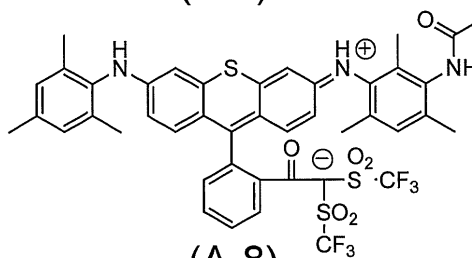


(A-6)

20

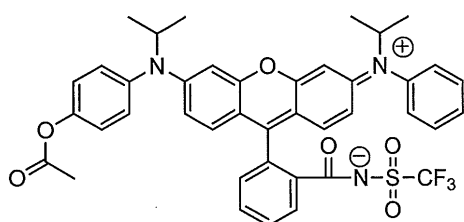


(A-7)

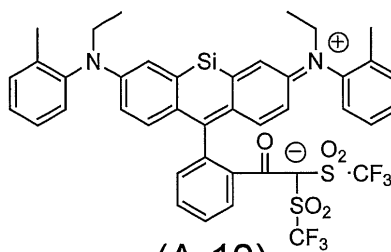


(A-8)

30

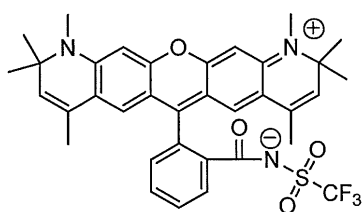


(A-9)

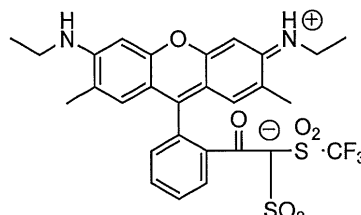


(A-10)

40



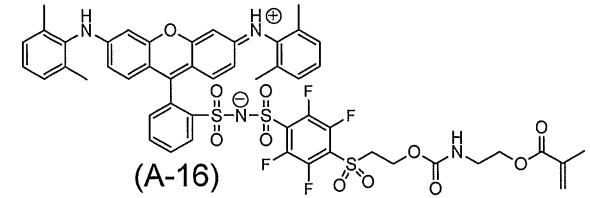
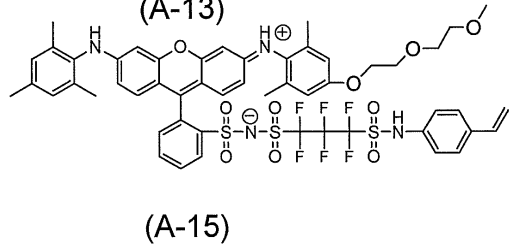
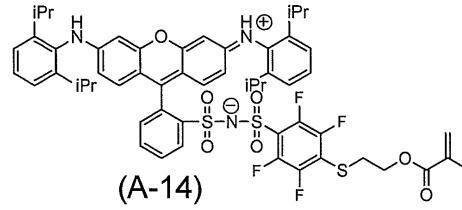
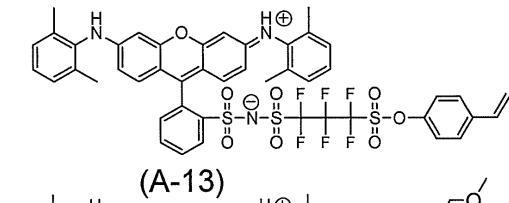
(A-11)



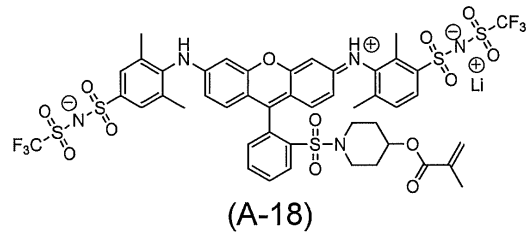
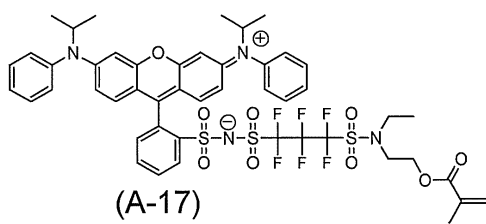
(A-12)

【 0 1 3 5】

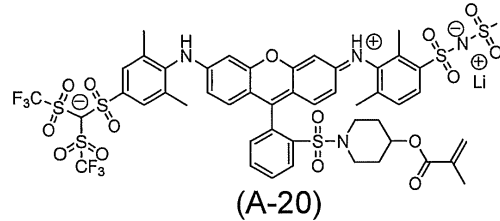
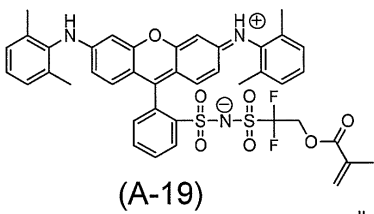
【化 1 6】



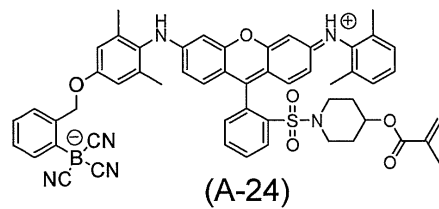
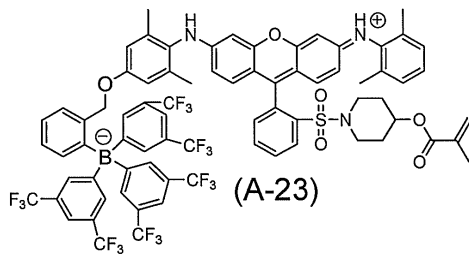
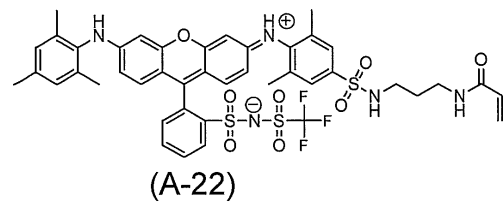
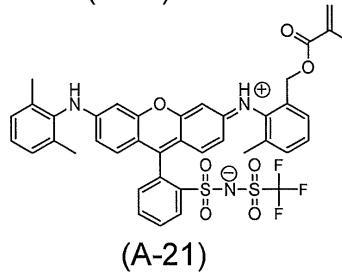
10



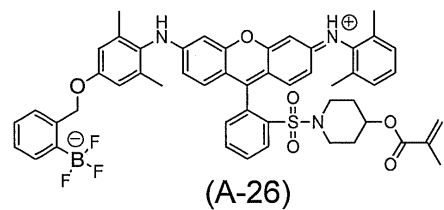
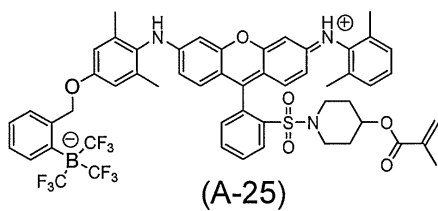
20



30

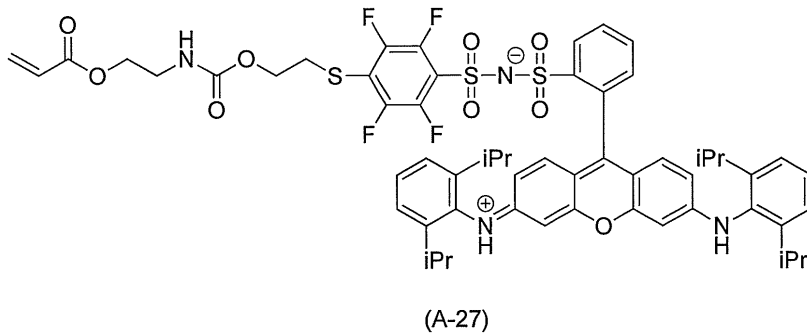


40



【 0 1 3 6】

【化17】



10

【0137】

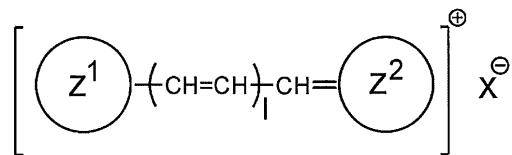
<<<シアニン色素>>>

本発明に係る色素における一般式(I)中のDの態様の一つは、シアニン色素(シアニン化合物)に由来する部分構造を有するものである。色素(A)としては、下記一般式(PM)で表される化合物(シアニン化合物)に由来する部分構造を、色素部位の部分構造として有する色素が含まれる。本発明においてシアニン化合物とは、分子内にシアニン骨格を含む色素部位を有する化合物を総称するものである。

【0138】

【化18】

20



一般式(PM)

一般式(PM)中、環Z¹および環Z²は、それぞれ独立に置換基を有してもよい複素環を表す。lは0以上3以下の整数を表す。X⁻はアニオンを表す。

【0139】

環Z¹および環Z²は、それぞれ独立して、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、オキサゾリン、チアゾール、チアゾリン、ベンゾチアゾール、インドレニン、ベンゾインドレニン、1,3-チアジジン等が挙げられる。

30

環Z¹および環Z²が取りうる置換基は、後述する置換基群Aの項で説明する置換基と同様である。X⁻は対アニオンを表す。X⁻は後述する対アニオンX群から選択されることが好ましい。

【0140】

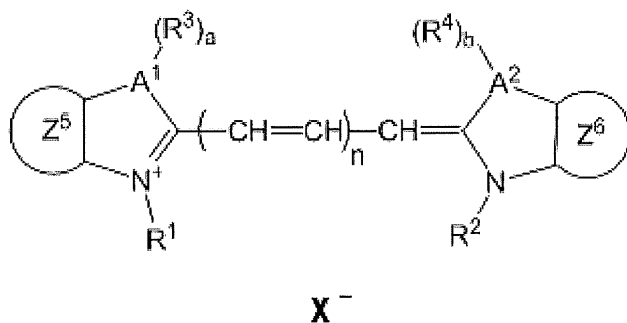
一般式(PM)で表される化合物は、下記一般式(PM-2)で表される化合物であることが好ましい。

【0141】

一般式(PM-2)

40

【化 1 9】



10

一般式 (PM - 2) 中、環 Z^5 および環 Z^6 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環または置換基を有していてもよいナフタレン環を表す。 X^- は、対アニオンを表す。

n は、0 以上 3 以下の整数を表す。

A^1 および A^2 は、それぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、炭素原子または窒素原子を表す。

R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい 1 価の炭素数 1 ~ 20 の脂肪族炭化水素基を表す。

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に水素原子または 1 価の炭素数 1 ~ 6 の脂肪族炭化水素基を表すか、1 個の R^3 と 1 個の R^4 とが一緒になって形成された 2 価の炭素数 2 ~ 6 の脂肪族炭化水素基を表す。

20

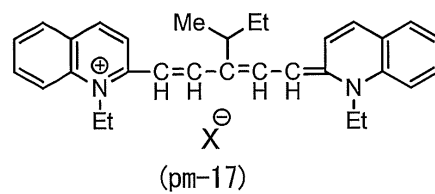
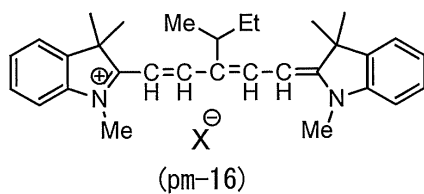
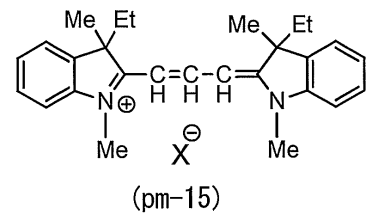
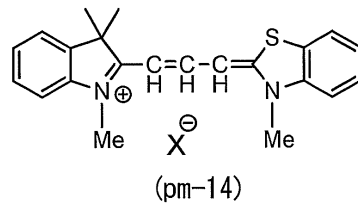
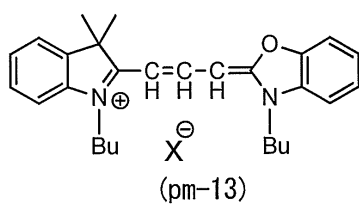
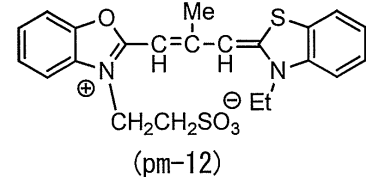
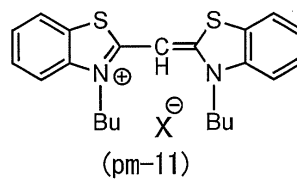
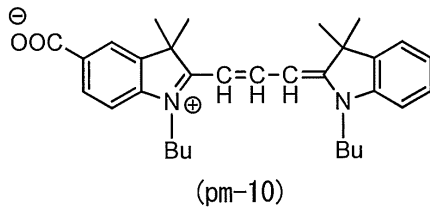
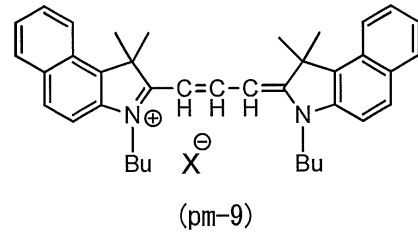
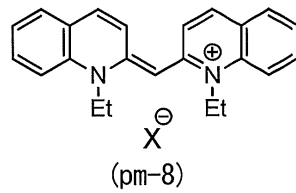
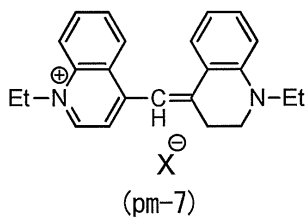
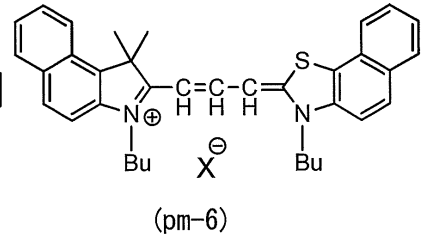
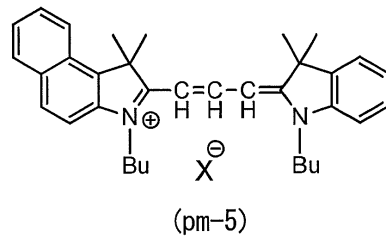
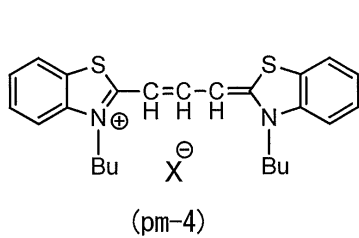
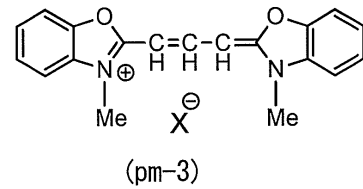
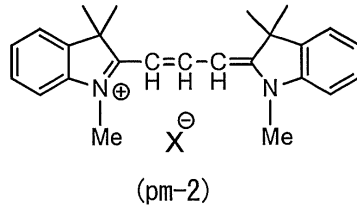
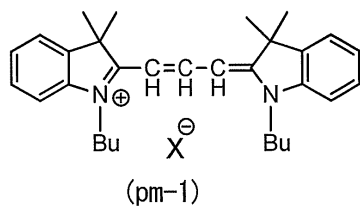
a および b は、それぞれ独立に、0 以上 2 以下の整数を表す。

【0 1 4 2】

以下に、シアニン化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。 X^- は後述する対アニオン X 群から選択されることが好ましい。

【0 1 4 3】

【化20】



【0144】

上記具体例のうち、(pm-1)~(pm-6)、(pm-9)および(pm-10)で表される構造が好ましく、中でも、色特性および耐熱性の観点より、(pm-1)、(pm-2)および(pm-10)で表される色素構造が特に好ましい。

【0145】

<<<サブフタロシアニン化合物>>>

本発明に係る色素における一般式(I)中のDの態様の一つは、サブフタロシアニン色素(フタロシアニン化合物)に由来する部分構造を有するものである。色素(A)としては、下記一般式(SP)で表される化合物(サブフタロシアニン化合物)に由来する部分構造を、色素部位の部分構造として有する色素が含まれる。本発明においてサブフタロシアニン化合物とは、分子内にサブフタロシアニン骨格を含む色素部位を有する化合物を総

10

20

30

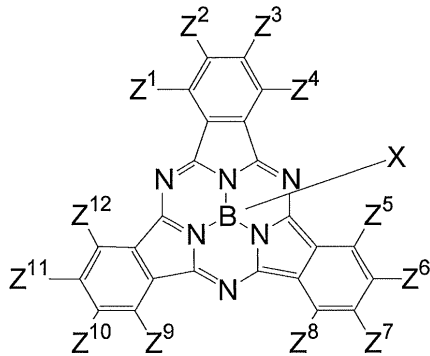
40

50

称するものである。本発明では、下記化合物がカチオン部位を形成するが、例えば、一般式(SP)のホウ素原子がカチオン部位を形成しうる。

【0146】

【化21】



一般式(SP)

一般式(SP)中、 $Z^1 \sim Z^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、チオエーテル基を表す。 X^- は対アニオンを表す。 X^- が存在しない場合は、 $Z^1 \sim Z^{12}$ の少なくとも1つがアニオンを含む。

【0147】

一般式(SP)を詳しく説明する。

一般式(SP)中の $Z^1 \sim Z^{12}$ が有してもよいアルキル基は直鎖または分岐の置換または無置換のアルキル基を表す。 $Z^1 \sim Z^{12}$ としては、特に、炭素数1~20が好ましく、炭素数1~10がさらに好ましい。 $Z^1 \sim Z^{12}$ が有してもよい置換基としては後述する置換基群Aの項で挙げる置換基が挙げられるが、特にフッ素原子、ヒドロキシ基およびメルカプト基が好ましい。

X^- は後述する対アニオンX群から選択されることが好ましい。

【0148】

以下にサブタロシアニン化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。 X^- は後述する対アニオンX群から選択されることが好ましい。なお、形式上 X^- は独立した表記としているが、サブタロシアニンを形成するホウ素原子にXが配位しても良い。

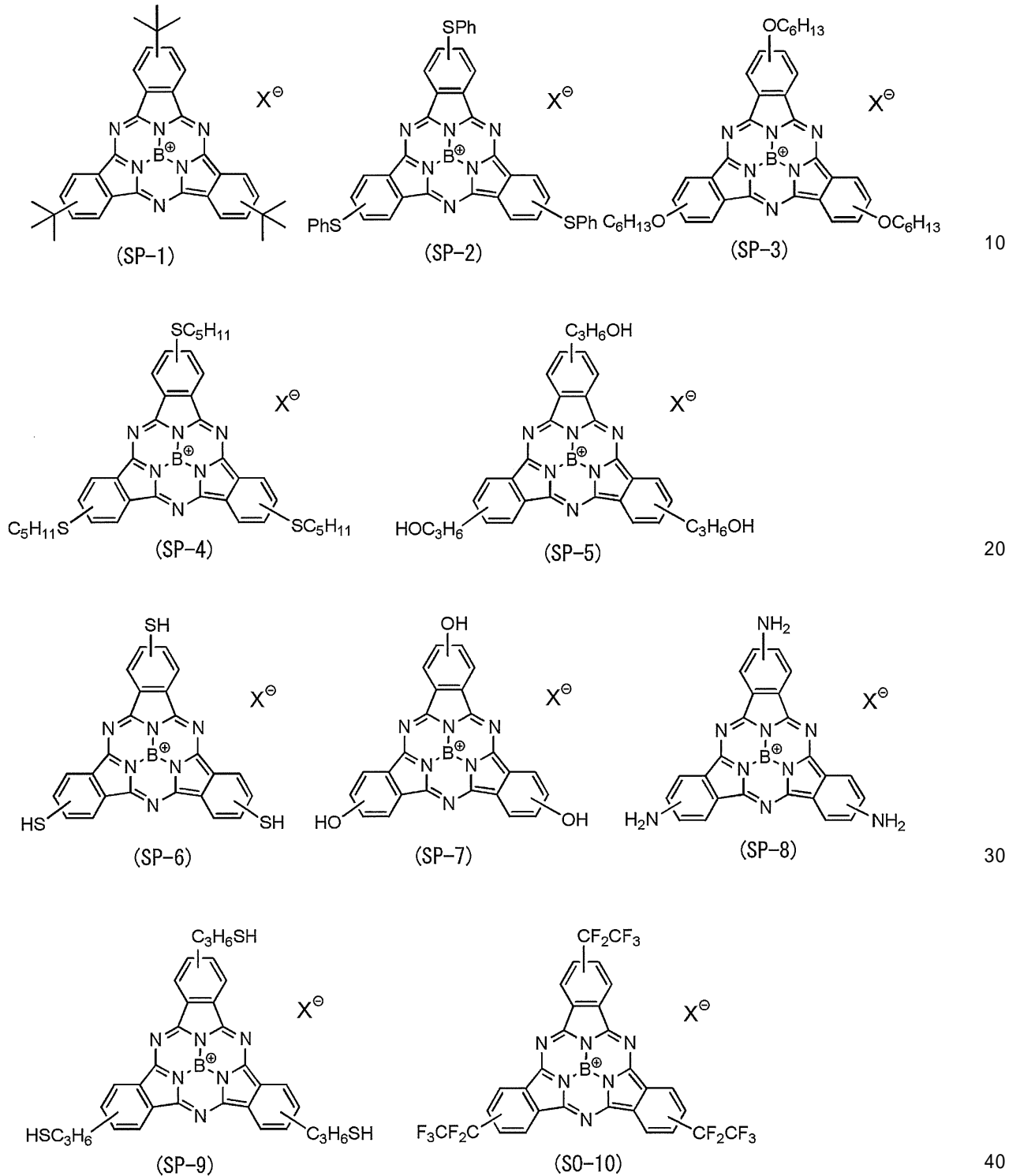
【0149】

10

20

30

【化 2 2】



【 0 1 5 0】

上記具体例のうち、色特性および耐熱性の観点より、特に (SP-2)、(SP-3)、(SP-4)、(SP-5)、(SP-6) および (SP-7) が好ましい。

【 0 1 5 1】

本発明に係る色素 (A) における一般式 (I) 中の D は、色素構造中の水素原子が下記置換基群 A から選択された置換基により置換されていてもよい。

【 0 1 5 2】

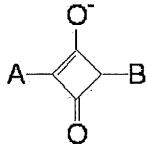
<<スクアリリウム色素>>

本発明で用いるスクアリリウム色素としては、下記一般式 (K) で表される色素が好ま

しい。

【0153】

【化23】



一般式(K)

【0154】

10

一般式(K)中、A及びBは、それぞれ独立に、アリール基又はヘテロ環基を表す。アリール基としては、好ましくは炭素数6～48、より好ましくは6～24のアリール基で、例えば、フェニル、ナフチル等が挙げられる。ヘテロ環基としては五員環又は六員環のヘテロ環基が好ましく、例えばピロイル、イミダゾイル、ピラゾイル、チエニル、ピリジル、ピリミジル、ピリダジル、トリアゾール-1-イル、チエニル、フリル、チアジアゾイル等が挙げられる。

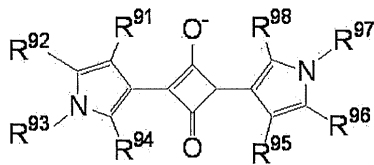
【0155】

一般式(K)で表される化合物としては、特に下記一般式(K-1)、一般式(K-2)、一般式(K-3)又は一般式(K-4)で表される化合物であることが好ましい。

【0156】

20

【化24】



一般式(K-1)

【0157】

30

一般式(K-1)中、R⁹¹、R⁹²、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶、及びR⁹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、直鎖もしくは分岐のアルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル又はアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル又はアリールスルフィニル基、アルキル又はアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール又はヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、又はシリル基を表す。

R⁹³及びR⁹⁷は、それぞれ独立に、水素原子、直鎖もしくは分岐のアルキル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

R⁹¹とR⁹²、及び、R⁹⁵とR⁹⁶は、それぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。

【0158】

一般式(K-1)中のR⁹¹、R⁹²、R⁹⁴、R⁹⁵、R⁹⁶、R⁹⁸が取りうる置換基は、置換基群Aの項で挙げた置換基と同様である。

【0159】

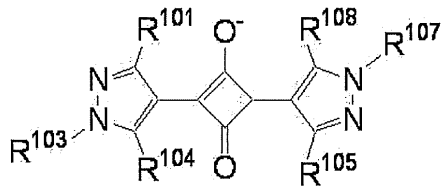
R⁹¹～R⁹⁸は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ア

50

リール基又はヘテロ環基であることが好ましく、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{97} 及び R^{98} はアルキル基であり、且つ、 R^{91} と R^{92} 、及び R^{95} と R^{96} が互いに連結してアリール環を形成していることがさらに好ましく、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{97} 及び R^{98} は炭素数1～20のアルキル基であり、且つ、 R^{91} と R^{92} 、及び R^{95} と R^{96} が互いに連結してベンゼン環を形成していることが最も好ましい。

【0160】

【化25】



10

一般式(K-2)

【0161】

一般式(K-2)中、 R^{101} 、 R^{103} 、 R^{104} 、 R^{105} 、 R^{107} 及び R^{108} は、一般式(K-1)における R^{91} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{97} 及び R^{98} とそれぞれ同義である。 R^{103} 及び R^{107} は、一般式(K-1)における R^{93} 及び R^{97} と同義である。

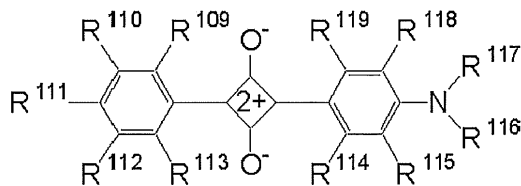
【0162】

一般式(K-2)中、 R^{101} 、 R^{103} 、 R^{104} 、 R^{105} 、 R^{107} 及び R^{108} は、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アリール基、又はヘテロ環基であることが好ましく、 R^{101} 、 R^{103} 、 R^{105} 及び R^{107} はアルキル基又はアリール基であり、且つ、 R^{104} 及び R^{108} はヒドロキシ基又はアミノ基であることがさらに好ましく、 R^{101} 、 R^{103} 、 R^{105} 及び R^{107} は炭素数1～20のアルキル基であり、且つ、 R^{104} 及び R^{108} はヒドロキシ基であることがさらに好ましい。 R^{103} 及び R^{107} は水素原子、直鎖又は分岐のアルキル基、及びアリール基が好ましく、炭素数1～5のアルキル基及びフェニル基がさらに好ましい。

20

【0163】

【化26】



30

一般式(K-3)

【0164】

一般式(K-3)中、 R^{109} 、 R^{110} 、 R^{111} 、 R^{112} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{118} 及び R^{119} は、一般式(K-3)における R^{91} 、 R^{93} 、 R^{94} 、 R^{95} 、 R^{97} 及び R^{98} と同義である。 R^{116} 及び R^{117} は、一般式(K-1)における R^{93} 及び R^{97} と同義である。

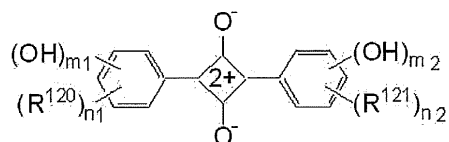
40

【0165】

一般式(K-3)中、 R^{109} 、 R^{109} 、 R^{109} 、 R^{109} 、 R^{113} 、 R^{114} 、 R^{115} 、 R^{118} 及び R^{119} は、水素原子、ハロゲン原子、直鎖もしくは分岐のアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基であることが好ましい。特に、 R^{109} 、 R^{113} 、 R^{115} 、 R^{118} 及び R^{119} は、水素原子であり、 R^{110} 、 R^{111} 及び R^{112} は、水素原子又はアルコキシ基であり、 R^{114} は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～5のアルキル基、又は炭素数1～5のアルコキシ基であることが最も好ましい。

【0166】

【化 27】



一般式(K-4)

【0167】

上記一般式(K-4)中、 R^{120} 及び R^{121} は、各々独立にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又はアルケニル基を表す。 m_1 及び m_2 は各々独立に1~4の整数を表す。 n_1 及び n_2 は各々独立に0~4の整数を表す。

10

【0168】

R^{120} 及び R^{121} は、特に、炭素数1~5のアルキル基又は炭素数1~5のアルコキシ基が好ましい。 m_1 及び m_2 は1~3が好ましく、 m_1 及び m_2 が3であることが最も好ましい。 n_1 及び n_2 は0~3が好ましく、0又は1が好ましい。

【0169】

本発明における色素構造を形成しうる色素化合物としては、一般式(K-1)で表されるスクアリリウム化合物が色相の観点から好ましい。

【0170】

一般式(K-1)~一般式(K-4)で表されるスクアリリウム化合物は、J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2000, 599.に記載の方法を適用して合成することができる。

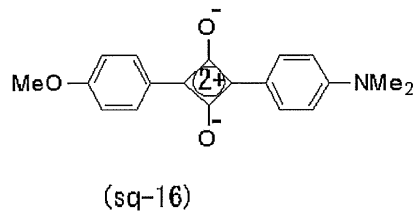
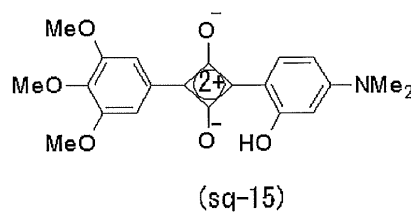
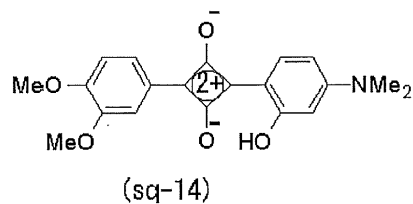
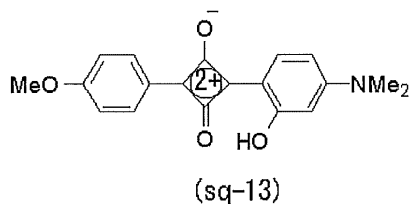
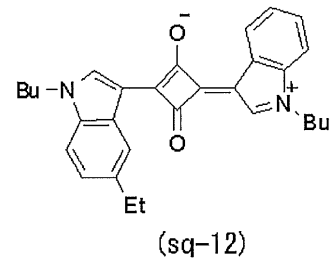
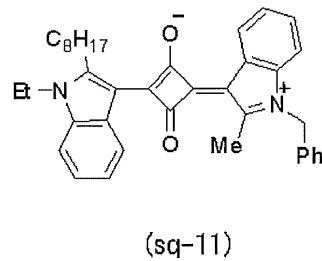
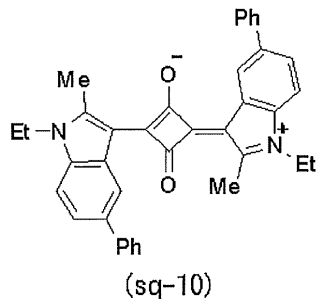
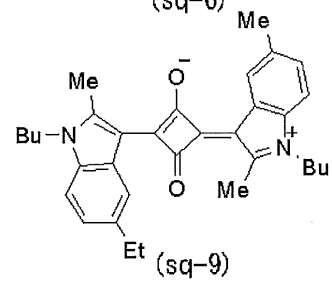
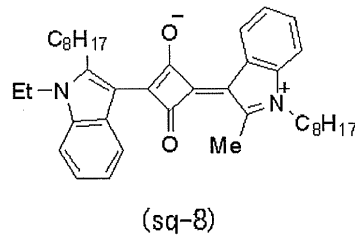
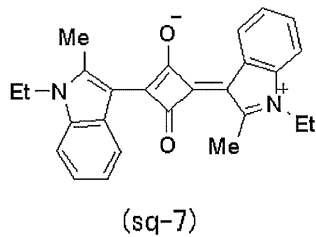
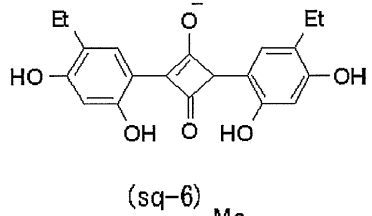
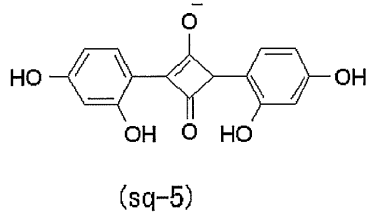
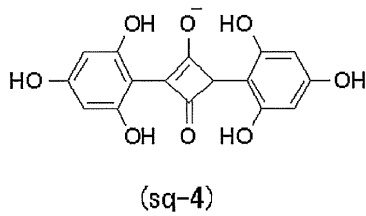
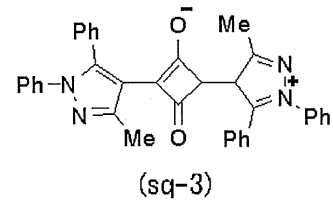
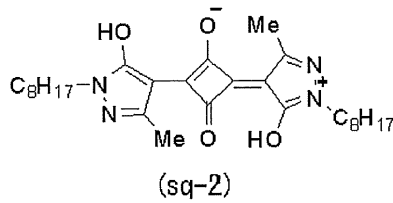
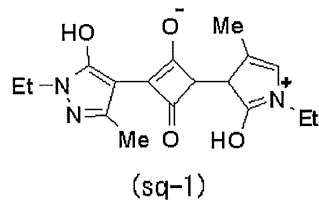
20

【0171】

下記に一般式(K-1)~(K-4)で表されるスクアリリウム化合物の具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0172】

【化28】



【0173】

上記具体例のうち、色特性及び耐熱性の観点から (sq-1)、(sq-2)、(sq-3)、(sq-7)、(sq-8)、(sq-9)、(sq-9)、(sq-10)、(sq-11) 及び (sq-12) が好ましい。

【0174】

<置換基群 A>

色素が有してもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、シリ

10

20

30

40

50

ルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルまたはアリールスルフィニル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールまたはヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基などが挙げられる。以下詳細に記述する。

【0175】

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）、直鎖もしくは分岐のアルキル基（直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルキル基で、好ましくは炭素数1～30のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、n-オクチル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチルが挙げられ、多シクロアルキル基、例えば、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基で、例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル）やトリシクロアルキル基等の多環構造の基が挙げられる。好ましくは単環のシクロアルキル基、ビシクロアルキル基であり、単環のシクロアルキル基が特に好ましい。）、

【0176】

直鎖もしくは分岐のアルケニル基（直鎖または分岐の置換もしくは無置換のアルケニル基で、好ましくは炭素数2～30のアルケニル基であり、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは、炭素数3～30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基で、例えば、2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イルが挙げられ、多シクロアルケニル基、例えば、ビシクロアルケニル基（好ましくは、炭素数5～30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基で、例えば、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル）やトリシクロアルケニル基であり、単環のシクロアルケニル基が特に好ましい。）アルキニル基（好ましくは、炭素数2～30の置換または無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基）、

【0177】

アリール基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリール基で、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、ヘテロ環基（好ましくは5～7員の置換もしくは無置換、飽和もしくは不飽和、芳香族もしくは非芳香族、単環もしくは縮環のヘテロ環基であり、より好ましくは、環構成原子が炭素原子、窒素原子および硫黄原子から選択され、かつ窒素原子、酸素原子および硫黄原子のいずれかのヘテロ原子を少なくとも一個有するヘテロ環基であり、さらに好ましくは、炭素数3～30の5もしくは6員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリジル、4-ピリジル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、

【0178】

アルコキシ基（好ましくは、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルコキシ基で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、tert-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ）、アリールオキシ基（好ましくは、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基で、例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ、4-tert-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ）、シリルオキシ基（好ましくは、炭素数3～20のシリルオキシ基で、例えば、トリメチルシリルオキシ、tert-ブチル

10

20

30

40

50

ジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、

【0179】

アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2~30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基であり、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは、炭素数1~30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基で、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルオキシ基で、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、tert-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ)、アリールオキシカルボニルオキシ基(好ましくは、炭素数7~30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基で、例えば、フェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ)、

【0180】

アミノ基(好ましくは、アミノ基、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールアミノ基、炭素数0~30のヘテロ環アミノ基であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチル-アニリノ、ジフェニルアミノ、N-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)、アシルアミノ基(好ましくは、ホルミルアミノ基、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基であり、例えば、ホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ)、アミノカルボニルアミノ基(好ましくは、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えば、カルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基で、例えば、メトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、tert-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチル-メトキシカルボニルアミノ)、

【0181】

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の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基で、例えば、フェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ)、スルファモイルアミノ基(好ましくは、炭素数0~30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基で、例えば、スルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ)、アルキルまたはアリールスルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基であり、例えば、メチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカプト基、

【0182】

アルキルチオ基(好ましくは、炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好まし

10

20

30

40

50

くは炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールチオ基で、例えば、フェニルチオ、*p*-クロロフェニルチオ、*m*-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のヘテロ環チオ基で、ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましく、例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、1-フェニルトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ~ 30 の置換もしくは無置換のスルファモイル基で、例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、*N,N*-ジメチルスルファモイル、*N*-アセチルスルファモイル、*N*-ベンゾイルスルファモイル、*N*-(*N'*-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、

【0183】

アルキルまたはアリールスルフィニル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6 ~ 30 の置換または無置換のアリールスルフィニル基であり、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、*p*-メチルフェニルスルフィニル)、アルキルまたはアリールスルホニル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6 ~ 30 の置換または無置換のアリールスルホニル基であり、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、*p*-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数 2 ~ 30 の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールカルボニル基であり、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、*p*-*n*-オクチルオキシフェニルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 7 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、*o*-クロロフェノキシカルボニル、*m*-ニトロフェノキシカルボニル、*p*-*tert*-ブチルフェノキシカルボニル)、

【0184】

アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基で、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*tert*-ブトキシカルボニル、*n*-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数 1 ~ 30 の置換もしくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、*N*-メチルカルバモイル、*N,N*-ジメチルカルバモイル、*N,N*-ジ-*n*-オクチルカルバモイル、*N*-(メチルスルホニル)カルバモイル)、アリールまたはヘテロ環アゾ基(好ましくは炭素数 6 ~ 30 の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数 3 ~ 30 の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基(ヘテロ環部は前述のヘテロ環基で説明されたヘテロ環部が好ましい)、例えば、フェニルアゾ、*p*-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ)、イミド基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のイミド基で、例えば *N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド)、ホスフィノ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えば、ジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ)、ホスフィニル基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のホスフィニル基で、例えば、ホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル)、

【0185】

ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基で、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数 2 ~ 30 の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基で、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数 3 ~ 30 の置換もしくは無置換のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)が挙げられる。

【0186】

上記の官能基の中で、水素原子を有するものは、官能基中の水素原子の部分が、上記い

10

20

30

40

50

ずれかの基で置換されていてもよい。置換基として導入可能な官能基の例としては、アルキルカルボニルアミノスルホニル基、アリールカルボニルアミノスルホニル基、アルキルスルホニルアミノカルボニル基、アリールスルホニルアミノカルボニル基が挙げられ、具体的には、メチルスルホニルアミノカルボニル、p-メチルフェニルスルホニルアミノカルボニル、アセチルアミノスルホニル、ベンゾイルアミノスルホニル基が挙げられる。

【0187】

<<対アニオン>>

一般式(I)中の色素残基Dに好ましく含まれる対アニオンは、対アニオンであれば特に制限は無いが、耐熱性の観点で非求核性のアニオンであることが好ましい。非求核性の対アニオンとしては、特開2007-310315号公報[0075]等に記載の公知の非求核性アニオンが好ましく、以下の対アニオン群Xがより好ましい；

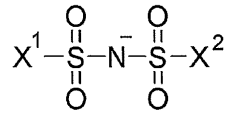
スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、カルボン酸アニオン、テトラアリーールポレートアニオン、 $-\text{CON}^-\text{CO}-$ 、 $-\text{CON}^-\text{SO}_2-$ 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $\text{B}^-(\text{CN})_3\text{OMe}$ 。

対アニオン群Xは、さらに好ましくは、スルホン酸アニオン、スルホニルイミドアニオン、ビス(アルキルスルホニル)イミドアニオン、トリス(アルキルスルホニル)メチドアニオン、カルボン酸アニオン、テトラアリーールポレートアニオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、および SbF_6^- がさらに好ましい。

【0188】

これらの中でも、対アニオン群Xとしては、下記(AN-1)~(AN-5)で表される構造を有する非求核性アニオンであることがより好ましい。

【化29】



(AN-1)

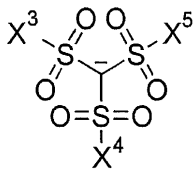
(式(AN-1)中、 X^1 および X^2 はそれぞれ独立に、フッ素原子または炭素数1~10のフッ素原子を有するアルキル基を表す。 X^1 および X^2 はそれぞれ結合して環を形成しても良い。)

【0189】

X^1 および X^2 は、それぞれ独立に炭素数1~10のペルフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。

【0190】

【化30】



(AN-2)

(式(AN-2)中、 X^3 、 X^4 および X^5 はそれぞれ独立に、フッ素原子または炭素数1~10のフッ素原子を有するアルキル基を表す。)

【0191】

X^3 、 X^4 および X^5 は、炭素数1~10のペルフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。

【0192】

10

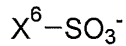
20

30

40

50

【化31】



(AN-3)

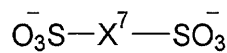
(式(AN-3)中、 X^6 は炭素数1~10のフッ素原子を有するアルキル基を表す。)

【0193】

X^6 は、炭素数1~10のペルフルオロアルキル基であることが好ましく、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基であることがさらに好ましい。

10

【化32】



(AN-4)

(式(AN-4)中、 X^7 は炭素数1~10のフッ素原子を有するアルキレン基を表す。)

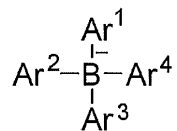
【0194】

X^7 は、炭素数1~10のペルフルオロアルキレン基であることが好ましく、炭素数1~4のペルフルオロアルキレン基であることがさらに好ましい。

20

【0195】

【化33】



30

(AN-5)

(式(AN-5)中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 はアリール基を表す。)

【0196】

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 が表すアリール基は置換基を有しても良い。置換基はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、カルボニル基、カルボニルオキシ基、カルバモイル基、スルホ基、スルホンアミド基、ニトロ基等が挙げられるが、特にフッ素原子、アルキル基が好ましく、フッ素原子、炭素数1~4のペルフルオロアルキル基がさらに好ましい。

【0197】

Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 および Ar^4 はフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3,5-トリフルオロフェニル基が好ましく、ペンタフルオロフェニル基が最も好ましい。

40

【0198】

本発明で用いられる非求核性の対アニオンの1分子あたりの質量は、100~1000が好ましく、200~800がより好ましい。

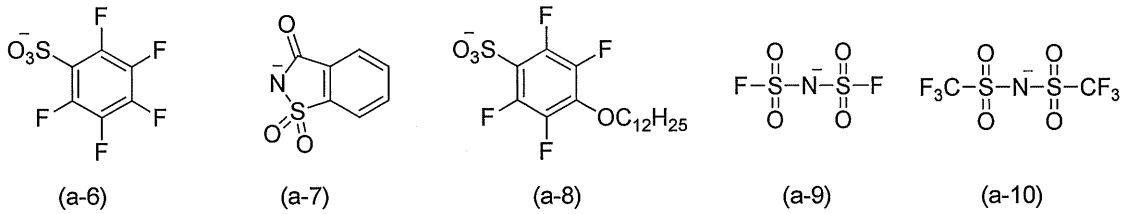
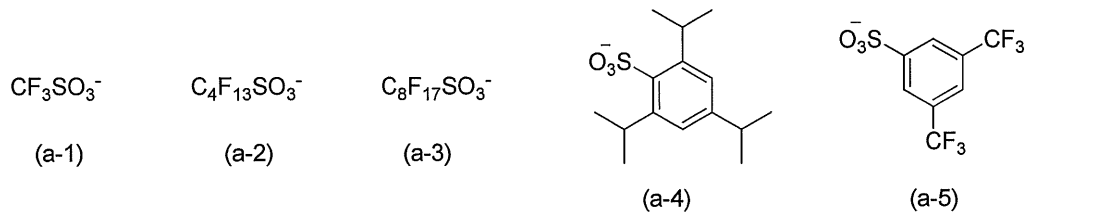
本発明の色素は、非求核性対アニオンを1種類のみ含んでも良いし、2種類以上を含んでも良い。

【0199】

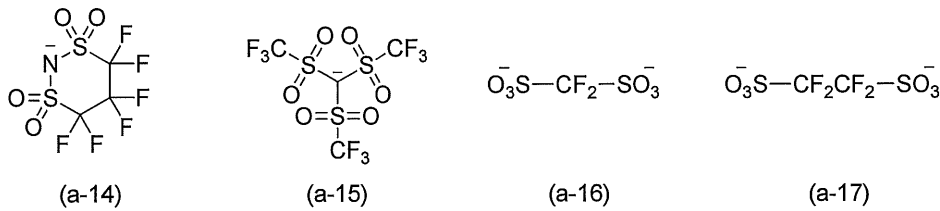
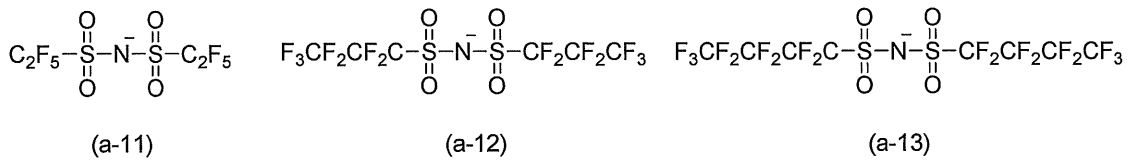
以下に、本発明で用いられる対アニオンの具体例を示すが本発明はこれに限定されるものではない。

50

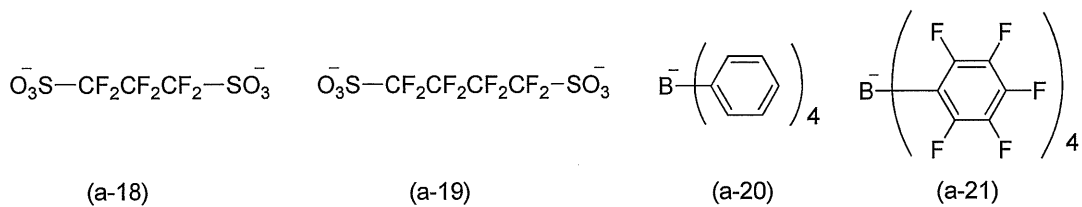
【化 3 4】



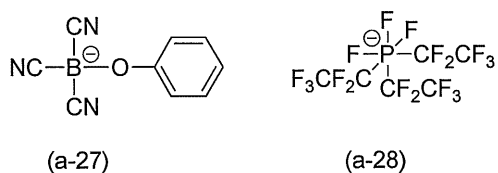
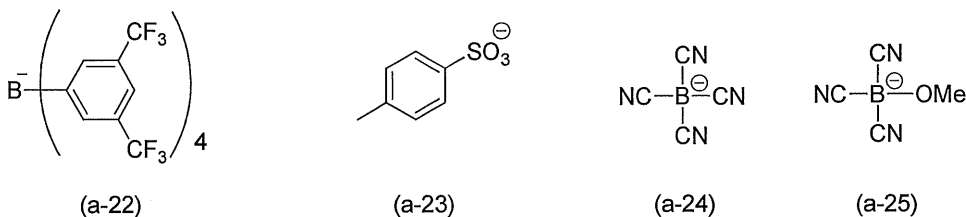
10



20



30



40

【 0 2 0 0 】

< < < 重合性基 > > >

色素残基 D は、重合性基を有していてもよい。

重合性基としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性基を用いることができ、例えば、エチレン性不飽和結合を含む基、環状エーテル基（エポキシ基、オキサタン基）、メチロール基等が挙げられるが、特にエチレン性不飽和結合を含む基が好ましく、（メタ）アクリロイル基がさらに好ましく、（メタ）アクリル酸グリシジルおよび 3 ,

50

4 - エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート由来の(メタ)アクリロイル基が特に好ましい。

色素残基D中の重合性基は、色素残基1つに対し、1つであるであることが好ましい。

【0201】

<<色素(A)の諸性質>>

本発明に係る色素(A)のT_gは、50以上であることが好ましく、100以上であることがより好ましい。また、熱重量分析(TGA測定)による5%重量減少温度が、120以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましく、200以上であることがさらに好ましい。この領域にあることで、本発明の着色組成物をカラーフィルタ等の作製に適用する際に、加熱プロセスに起因する濃度変化を低減する事ができる

10

【0202】

また、本発明に係る色素の単位重量あたりの吸光係数(以後'と記す。' = /平均分子量、単位: L / g · cm)が、30以上であることが好ましく、60以上であることがより好ましく、100以上であることがさらに好ましい。この範囲にあることで、本発明の着色組成物を適用してカラーフィルタを作製する場合において、色再現性のよいカラーフィルタを作製することができる。

【0203】

本発明の着色組成物に用いる色素(A)のモル吸光係数は、着色力の観点から、できるだけ高いほうが好ましい。

20

【0204】

色素(A)の分子量は、500~10000が好ましく、1000~8000がより好ましく、2000~6000がさらに好ましい。本発明の着色組成物中における色素(A)が混合物の場合の分子量分散度は、1.00~2.00が好ましく、1.00~1.50がより好ましく、1.00~1.20がさらに好ましい。分子量分布が上記範囲内とすることで、分子量のばらつきが減少し、パターン性が向上する。分子量分布は、例えば、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)などにより測定することができる。

【0205】

色素(A)は、上述したように、一般式(1)のRが、酸基または重合性基であることが好ましいが、R以外のオリゴマー分子内部分(例えば、QやD)に、酸基や重合性基を含んでいた場合においても、Rに酸基や重合性基が含まれる場合と同様の効果を発揮する。

30

本発明においては、一般式(1)の連結基Q、置換基Rおよび色素残基Dから選ばれる少なくとも一つが、酸基を含有することが好ましい。酸基としては、カルボキシル基、スルホ基、リン酸基が好ましく、さらに好ましくはカルボキシル基である。

本発明において、色素(A)全体に含まれる重合性基の数は、1~2個が好ましく、1個がより好ましい。また、色素(A)全体に含まれる酸基の数は、1~4個が好ましく、1~3個がより好ましく、1~2個がさらに好ましい。

【0206】

色素(A)の酸価は、特に限定はないが、0.1~1.0 mmol / gが好ましく、0.2~1.0 mmol / gがより好ましく、0.2~0.7 mmol / gが更に好ましい。酸価が0.1 mmol / g以上であれば、現像性をより良好にできる。また、酸価が、1.0 mmol以下であれば、現像液や剥離液などにより、色抜けしにくい硬化膜を形成できる。

40

【0207】

色素(A)のC=C価は、0.1 mmol / g以上が好ましく、0.2 mmol / g以上がより好ましく、0.3 mmol / g以上が更に好ましい。C=C価が0.1 mmol / g以上であれば、現像液や剥離液などにより、色抜けしにくい硬化膜を形成できる。C=C価の上限は、特に限定はないが、例えば、1.0 mmol / gが好ましく、0.70 mmol / gがより好ましい。C=C価は、色素(A)に導入した重合性基数を、色素(

50

A) の分子量で割ることで算出することができる。また、 $^1\text{H-NMR}$ などの解析手段により実測することもできる。

【0208】

本発明に係る色素(A)は、染料であることが好ましい。染料とは、水または有機溶剤に実質的な溶解度を有する色素を指し、特に以下の有機溶剤に溶解する有機溶剤溶解性染料であることが好ましい。

有機溶剤としては、エステル類(例えば、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、乳酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等)、エーテル類(例えば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、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等)、ケトン類(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)、芳香族炭化水素類(例えば、トルエン、キシレン等)が挙げられ、これら溶剤に対し、1質量%以上50質量%以下溶解することが好ましく、より好ましくは5質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは10質量%以上30質量%以下であることが好ましい。この領域にあることで、本発明の着色組成物をカラーフィルタ等の作製に適用する際に、好適な塗布面状や、他色塗布後の溶出による濃度低下を低減することができるようになる。

【0209】

本発明の着色組成物においては、色素(A)を1種単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

【0210】

本発明の着色組成物における色素(A)の含有量は、後述する(C)顔料との含有比率を考慮した上で設定される。

顔料に対する色素の質量比(色素(A)/顔料)としては、0.1~5が好ましく、0.2~2がよりに好ましく、0.3~1がさらに好ましい。

【0211】

本発明の着色組成物における色素の含有量は、着色組成物中の全固形分に対して1.0~50質量%が好ましく、5.0~30質量%がさらに好ましく、10~25質量%が特に好ましい。

【0212】

本発明の着色組成物で用いられる色素の具体例としては、後述する実施例で示す化合物が例示される。もちろん本発明はこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0213】

本発明の着色組成物は、(A)一般式(I)で表される色素以外の公知の染料を含んでもよい。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4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、米国特許5667920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号公報等に開示されている色素を使用できる。化学構造としては、ピラゾールアゾ系、ピロメテン系、アニリノアゾ系、トリフェニルメタン系、アントラキノン系、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、ピロピラゾールアゾメチン系等の染料を使用できる。

【0214】

<(B)重合性化合物>

本発明の着色組成物は、重合性化合物を含有する。重合性化合物としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な公知の重合性化合物を用いることができる。例えば、エチレン性不飽和結合、環状エーテル(エポキシ、オキセタン)、メチロール等を含む重合性化合物が挙げられる。重合性化合物は、感度の観点から、末端エチレン性不飽和結合を少なくと

10

20

30

40

50

も1個、好ましくは2個以上有する化合物から好適に選ばれる。中でも、4官能以上の多官能重合性化合物が好ましく、5官能以上の多官能重合性化合物がさらに好ましい。また、後述する重合性基を有したアルカリ可溶性樹脂を、重合性化合物として用いることもできる。

【0215】

このような化合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマーまたはそれらの混合物並びにそれらのオリゴマーなどの化学的形態のいずれであってもよい。本発明において、重合性化合物は一種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0216】

より具体的には、モノマーおよびそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

20

これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号〔0095〕～〔0108〕に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

【0217】

また、重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(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、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報に記載されているようなウレタン(メタ)アクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。

30

40

多官能カルボン酸にグリシジル(メタ)アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能(メタ)アクリレートなども挙げるこ

50

とができる。

また、その他の好ましい重合性化合物として、特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、特許第4364216号明細書等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和基を2官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

【0218】

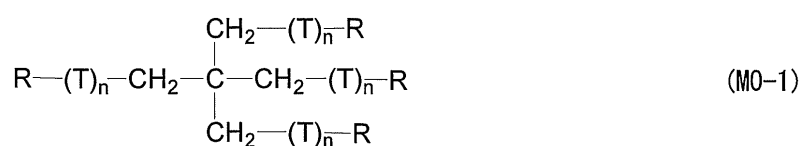
また、常圧下で100以上の沸点を有し、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]～[0257]に記載の化合物も好適である。

【0219】

上記のほか、下記一般式(MO-1)～(MO-5)で表される、ラジカル重合性モノマーも好適に用いることができる。なお、式中、Tがオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端がRに結合する。

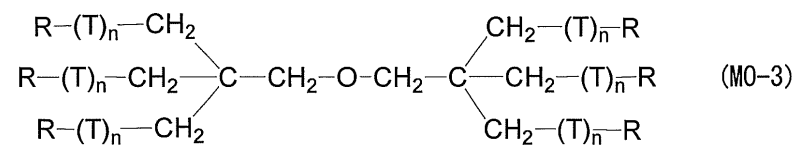
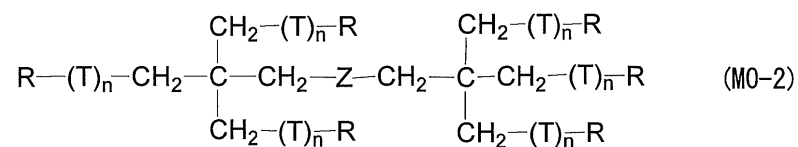
【0220】

【化35】

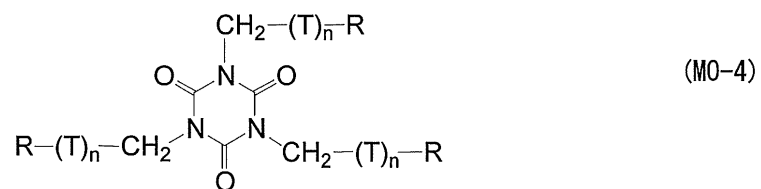


10

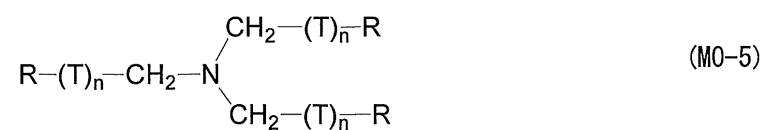
20



30

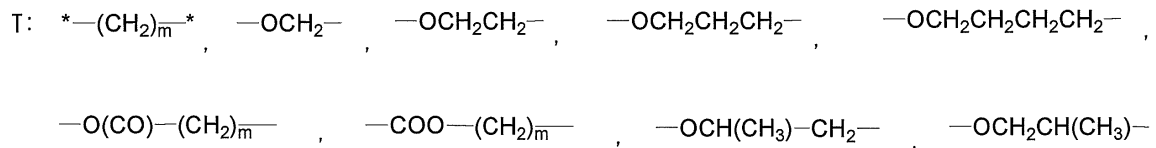
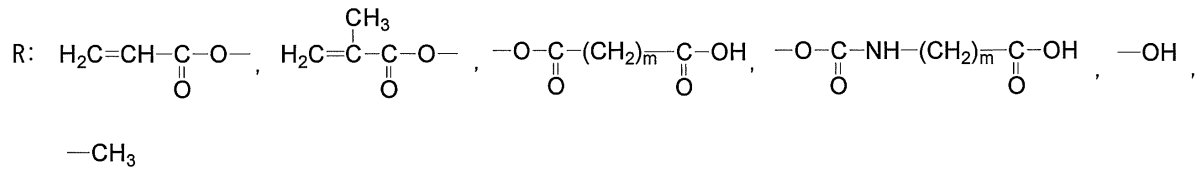


40

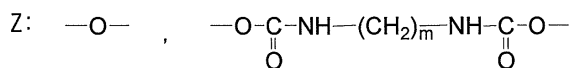


【0221】

【化36】



10



【0222】

一般式において、nは0～14であり、mは1～8である。一分子内に複数存在するR、T、は、各々同一であっても、異なってもよい。

一般式(MO-1)～(MO-5)で表される重合性化合物の各々において、複数存在するRの少なくとも1つは、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、または、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ で表される基を表す。

20

一般式(MO-1)～(MO-5)で表される重合性化合物の具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～段落番号0251に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

【0223】

また、特開平10-62986号公報において一般式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、重合性化合物として用いることができる。

30

【0224】

中でも、重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としてはKAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製)ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としてはKAYARAD D-310; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としてはKAYARAD DPHA; 日本化薬株式会社製)、およびこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。以下に好ましい重合性化合物の態様を示す。

【0225】

重合性化合物としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入してもよい。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

40

【0226】

本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽

50

和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、

特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび/またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

【0227】

これらのモノマーは1種を単独で用いてもよいが、製造上、単一の化合物を用いることは難しいことから、2種以上を混合して用いてもよい。また、必要に応じてモノマーとして酸基を有しない多官能モノマーと酸基を有する多官能モノマーを併用してもよい。

10

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1 mg KOH / g ~ 40 mg KOH / g であり、特に好ましくは5 mg KOH / g ~ 30 mg KOH / g である。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

【0228】

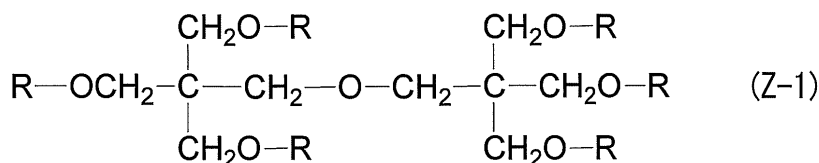
また、重合性モノマーとして、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体を含有することも好ましい態様である。

20

カプロラクトン構造を有する多官能性単量体としては、その分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸および - カプロラクTONをエステル化することにより得られる、 - カプロラクTON変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記一般式(Z-1)で表されるカプロラクTON構造を有する多官能性単量体が好ましい。

【0229】

【化37】



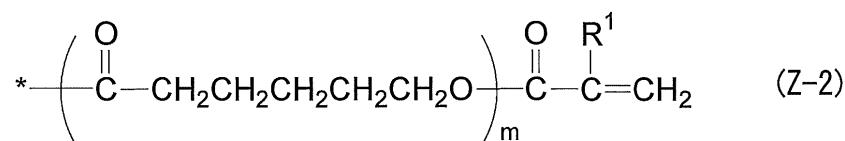
30

【0230】

一般式(Z-1)中、6個のRは全てが下記一般式(Z-2)で表される基であるか、または6個のRのうち1~5個が下記一般式(Z-2)で表される基であり、残余が下記一般式(Z-3)で表される基である。

【0231】

【化38】



40

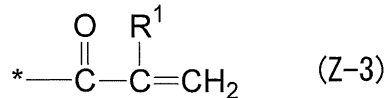
【0232】

一般式(Z-2)中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、mは1または2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。

【0233】

50

【化39】



【0234】

一般式(Z-3)中、R¹は水素原子またはメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。

【0235】

このようなカプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20(上記式(1)~(3)においてm=1、式(2)で表される基の数=2、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCA-30(同式、m=1、式(2)で表される基の数=3、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCA-60(同式、m=1、式(2)で表される基の数=6、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCA-120(同式においてm=2、式(2)で表される基の数=6、R¹が全て水素原子である化合物)等を挙げることができる。

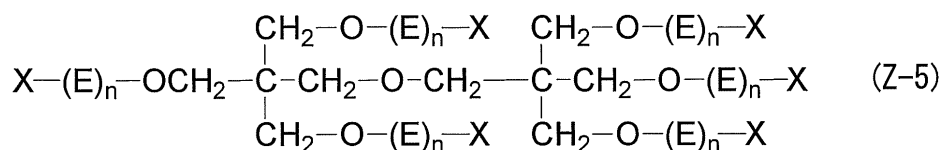
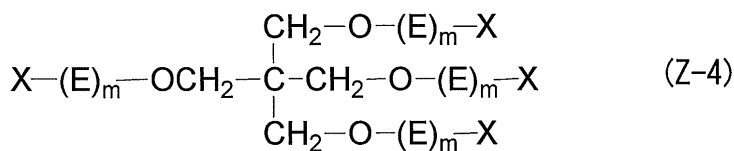
本発明において、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0236】

また、本発明における特定モノマーとしては、下記一般式(Z-4)または(Z-5)で表される化合物の群から選択される少なくとも1種であることも好ましい。

【0237】

【化40】



【0238】

一般式(Z-4)および(Z-5)中、Eは、各々独立に、-((CH₂)_yCH₂O)-、または-((CH₂)_yCH(CH₃)O)-を表し、yは、各々独立に0~10の整数を表し、Xは、各々独立に、アクリロイル基、メタクリロイル基、水素原子、またはカルボキシル基を表す。

一般式(Z-4)中、アクリロイル基およびメタクリロイル基の合計は3個または4個であり、mは各々独立に0~10の整数を表し、各mの合計は0~40の整数である。但し、各mの合計が0の場合、Xのうちいずれか1つはカルボキシル基である。

一般式(ii)中、アクリロイル基およびメタクリロイル基の合計は5個または6個であり、nは各々独立に0~10の整数を表し、各nの合計は0~60の整数である。但し、各nの合計が0の場合、Xのうちいずれか1つはカルボキシル基である。

【0239】

一般式(Z-4)中、mは、0~6の整数が好ましく、0~4の整数がより好ましい。また、各mの合計は、2~40の整数が好ましく、2~16の整数がより好ましく、4~8の整数が特に好ましい。

10

20

30

40

50

一般式 (Z - 5) 中、 n は、 0 ~ 6 の整数が好ましく、 0 ~ 4 の整数がより好ましい。

また、各 n の合計は、 3 ~ 6 0 の整数が好ましく、 3 ~ 2 4 の整数がより好ましく、 6 ~ 1 2 の整数が特に好ましい。

また、一般式 (Z - 4) または一般式 (Z - 5) 中の - ((C H ₂)_y C H ₂ O) - または - ((C H ₂)_y C H (C H ₃) O) - は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい。

【 0 2 4 0 】

一般式 (Z - 4) または一般式 (Z - 5) で表される化合物は 1 種単独で用いてもよいし、 2 種以上併用してもよい。特に、一般式 (ii) において、 6 個の X 全てがアクリロイル基である形態が好ましい。

10

【 0 2 4 1 】

また、一般式 (Z - 4) または一般式 (Z - 5) で表される化合物の重合性化合物中における全含有量としては、 2 0 質量 % 以上が好ましく、 5 0 質量 % 以上がより好ましい。

【 0 2 4 2 】

一般式 (Z - 4) または一般式 (Z - 5) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトールにエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端水酸基に、例えば (メタ) アクリロイルクロライドを反応させて (メタ) アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程は良く知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (i) または (ii) で表される化合物を合成することができる。

20

【 0 2 4 3 】

一般式 (Z - 4) または一般式 (Z - 5) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体および / またはジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

具体的には、下記式 (a) ~ (f) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (a) ~ (f) 」ともいう。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f) が好ましい。

【 0 2 4 4 】

【0248】

環状エーテル（エポキシ、オキシタン）としては、例えば、エポキシ基を有するものとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、JER-827、JER-828、JER-834、JER-1001、JER-1002、JER-1003、JER-1055、JER-1007、JER-1009、JER-1010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON860、EPICLON1050、EPICLON1051、EPICLON1055（以上、DIC（株）製）等であり、ビスフェノールF型エポキシ樹脂として、JER-806、JER-807、JER-4004、JER-4005、JER-4007、JER-4010（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLON830、EPICLON835（以上、DIC（株）製）、LCE-21、RE-602S（以上、日本化薬（株）製）等であり、フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、JER-152、JER-154、JER-157S70、JER-157S65、（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPICLONN-740、EPICLONN-740、EPICLONN-770、EPICLONN-775（以上、DIC（株）製）等であり、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EPICLONN-660、EPICLONN-665、EPICLONN-670、EPICLONN-673、EPICLONN-680、EPICLONN-690、EPICLONN-695（以上、DIC（株）製）、EOCN-1020（以上、日本化薬（株）製）、脂肪族エポキシ樹脂として、ADEKA RESIN EP-4080S、同EP-4085S、同EP-4088S（以上、（株）ADEKA製）セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2083、セロキサイド2085、EHPE-3150（2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物）、EPOLEAD PB 3600、同PB 4700（以上、ダイセル化学工業（株）製）、デナコール EX-211L、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、JER-1031S（ジャパンエポキシレジン（株）製）等が挙げられる。このような重合性化合物は、ドライエッチング法でパターンを形成する場合に好適である。

【0249】

これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、着色組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、着色組成物により形成された硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、さらに、異なる官能基数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。さらに、3官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なる重合性化合物を併用することが、着色組成物の現像性を調節することができ、優れたパターン形成能が得られるという点で好ましい。

また、着色組成物に含有される他の成分（例えば、光重合開始剤、被分散体、アルカリ可溶性樹脂等）との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、支持体などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

また、本発明では、後述する

【0250】

本発明の着色組成物中における重合性化合物の含有量は、着色組成物中の全固形分に対して0.1質量%～90質量%が好ましく、1.0質量%～50質量%がさらに好ましく

、 2 . 0 質量 % ~ 3 0 質量 % が特に好ましい。

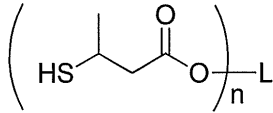
【 0 2 5 1 】

< 多官能チオール化合物 >

本発明の着色組成物は、重合性化合物の反応を促進させることなどを目的として、分子内に 2 個以上のメルカプト基を有する多官能チオール化合物を含んでいてもよい。多官能チオール化合物は、2 級のアルカンチオール類であることが好ましく、特に下記一般式 (I) で表される構造を有する化合物であることが好ましい。

一般式 (T 1)

【化 4 3】



10

(式 (T 1) 中、 n は 2 ~ 4 の整数を表し、 L は 2 ~ 4 価の連結基を表す。)

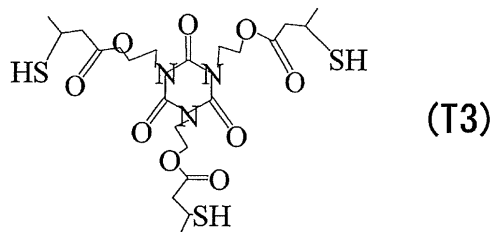
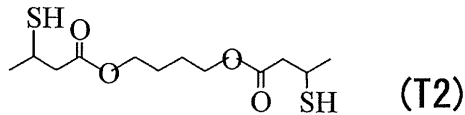
【 0 2 5 2 】

上記一般式 (T 1) において、連結基 L は炭素数 2 ~ 1 2 の脂肪族基であることが好ましく、 n が 2 であり、 L が炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレン基であることが特に好ましい。多官能チオール化合物の具体的としては、下記の構造式 (T 2) ~ (T 4) で表される化合物が挙げられ、式 (T 2) で表される化合物が特に好ましい。これらの多官能チオールは 1 種または複数組み合わせ使用することが可能である。

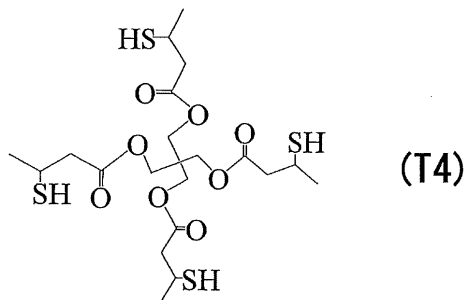
20

【 0 2 5 3 】

【化 4 4】



30



40

【 0 2 5 4 】

本発明の着色組成物中の多官能チオールの配合量は、溶剤を除いた全固形分に対して 0 . 3 ~ 8 . 9 質量 % が好ましく、より好ましくは 0 . 8 ~ 6 . 4 質量 % の範囲で添加することが望ましい。また、多官能チオールは安定性、臭気、解像性、現像性、密着性等の改良を目的として添加してもよい。

【 0 2 5 5 】

50

< (C) 顔料 >

本発明の着色組成物は、顔料を含有することが好ましい。

顔料としては、従来公知の種々の無機顔料または有機顔料を用いることができる。顔料としては、高透過率であることが好ましい。

【0256】

無機顔料としては、金属酸化物、金属錯塩等で示される金属化合物を挙げることができ、具体的には、カーボンブラック、チタンブラック等の黒色顔料、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン等の金属酸化物、および金属の複合酸化物を挙げることができる。

【0257】

有機顔料としては、例えば、

C . I . ピグメントイエロー 11 , 24 , 31 , 53 , 83 , 93 , 99 , 108 , 109 , 110 , 138 , 139 , 147 , 150 , 151 , 154 , 155 , 167 , 180 , 185 , 199 , ;

C . I . ピグメントオレンジ 36 , 38 , 43 , 71 ;

C . I . ピグメントレッド 81 , 105 , 122 , 149 , 150 , 155 , 171 , 175 , 176 , 177 , 209 , 220 , 224 , 242 , 254 , 255 , 264 , 270 ;

C . I . ピグメントバイオレット 19 , 23 , 32 , 39 ;

C . I . ピグメントブルー 1 , 2 , 15 , 15 : 1 , 15 : 3 , 15 : 6 , 16 , 22 , 60 , 66 ;

C . I . ピグメントグリーン 7 , 36 , 37 , 58 ;

C . I . ピグメントブラウン 25 , 28 ;

C . I . ピグメントブラック 1 ;

等を挙げることができる。

【0258】

本発明において好ましく用いることができる顔料として、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されるものではない。

【0259】

C . I . ピグメントイエロー 11 , 24 , 108 , 109 , 110 , 138 , 139 , 150 , 151 , 154 , 167 , 180 , 185 ,

C . I . ピグメントオレンジ 36 , 71 ,

C . I . ピグメントレッド 122 , 150 , 171 , 175 , 177 , 209 , 224 , 242 , 254 , 255 , 264 ,

C . I . ピグメントバイオレット 19 , 23 , 32 ,

C . I . ピグメントブルー 15 : 1 , 15 : 3 , 15 : 6 , 16 , 22 , 60 , 66 ,

C . I . ピグメントグリーン 7 , 36 , 37 , 58 ;

C . I . ピグメントブラック 1

【0260】

これら有機顔料は、単独もしくは、分光の調整や色純度を上げるために種々組合せて用いることができる。上記組合せの具体例を以下に示す。例えば、赤の顔料として、アントラキノン系顔料、ペリレン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料単独またはそれらの少なくとも一種と、ジスアゾ系黄色顔料、イソインドリン系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料またはペリレン系赤色顔料と、の混合などを用いることができる。例えば、アントラキノン系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 177 が挙げられ、ペリレン系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 155、C . I . ピグメントレッド 224 が挙げられ、ジケトピロロピロール系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 254 が挙げられ、色分解性の点でC . I . ピグメントイエロー 139 との混合が好ましい。また、赤色顔料と黄色顔料との質量比は、100 : 5 ~ 100 : 50 が好ましい。100 : 4 以下では400 nm から 500 nm の光透過率を抑えることが困難であり、また100 : 51 以上では

10

20

30

40

50

主波長が短波長寄りになり、色分解能を上げることができない場合がある。特に、上記質量比としては、100:10~100:30の範囲が最適である。尚、赤色顔料同士の組み合わせの場合は、求める分光に併せて調整することができる。

【0261】

また、緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料を単独で、または、これとジスアゾ系黄色顔料、キノフタロン系黄色顔料、アゾメチン系黄色顔料若しくはイソインドリン系黄色顔料との混合を用いることができる。例えば、このような例としては、C.I.ピグメントグリーン7、36、37とC.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー180またはC.I.ピグメントイエロー185との混合が好ましい。緑顔料と黄色顔料との質量比は、100:5~100:150が好ましい。上記質量比としては100:30~100:120の範囲が特に好ましい。

10

【0262】

青の顔料としては、フタロシアニン系顔料を単独で、若しくはこれとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。例えばC.I.ピグメントブルー15:6とC.I.ピグメントバイオレット23との混合が好ましい。青色顔料と紫色顔料との質量比は、100:0~100:100が好ましく、より好ましくは100:10以下である。

【0263】

また、ブラックマトリックス用の顔料としては、カーボン、チタンブラック、酸化鉄、酸化チタン単独または混合が用いられ、カーボンとチタンブラックとの組合せが好ましい。また、カーボンとチタンブラックとの質量比は、100:0~100:60の範囲が好ましい。

20

【0264】

顔料の一次粒子サイズは、カラーフィルタ用として用いる場合には、色ムラやコントラストの観点から、100nm以下であることが好ましく、また、分散安定性の観点から5nm以上であることが好ましい。顔料の一次粒子サイズとしてより好ましくは、5~75nmであり、さらに好ましくは5~55nmであり、特に好ましくは5~35nmである。本発明に係る特定分散樹脂は、5~35nmの範囲の一次粒子サイズを有する顔料との組み合わせにおいて、特に良好な効果を発揮することができる。

顔料の一次粒子サイズは、電子顕微鏡等の公知の方法で測定することができる。

30

【0265】

中でも、顔料としては、アントラキノン顔料、ジケトピロロピロール顔料、フタロシアニン顔料、キノフタロン顔料、イソインドリン顔料、アゾメチン顔料、およびジオキサジン顔料から選ばれる顔料であることが好ましい。特に、C.I.ピグメントレッド177(アントラキノン顔料)、C.I.ピグメントレッド254(ジケトピロロピロール顔料)、C.I.ピグメントグリーン7、36、58、C.I.ピグメントブルー15:6(フタロシアニン顔料)、C.I.ピグメントイエロー138(キノフタロン顔料)、C.I.ピグメントイエロー139、185(イソインドリン顔料)、C.I.ピグメントイエロー150(アゾメチン顔料)、C.I.ピグメントバイオレット23(ジオキサジン顔料)が最も好ましい。

40

【0266】

本発明の着色組成物に顔料を配合する場合、顔料の含有量は、着色組成物に含有される溶剤を除いた全成分に対して、10質量%~70質量%が好ましく、より好ましくは20質量%~60質量%であり、さらに好ましくは30質量%~60質量%である。

【0267】

- 顔料分散剤 -

本発明の着色組成物が顔料を有する場合は、顔料分散剤を、所望により併用することができる。

顔料分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性

50

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)、および、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、および、顔料誘導体等を挙げる
ことができる。

高分子分散剤は、その構造からさらに直鎖状高分子、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。

【0268】

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りん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。

10

【0269】

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、国際公開パンフレットWO2010/110491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、およ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。

20

【0270】

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-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-カプロラクトン10モル当量付加品)、および特開平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、およ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、さらに、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。

30

40

【0271】

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。

【0272】

本発明に用いる他の顔料分散剤は、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

50

、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（フタロシアン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファンテック社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレントG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフロ-No.50E、No.300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪酸多価カルボン酸）、#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ニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパース5000（フタロシアン誘導体）、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）」、日光ケミカル者製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-IEX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製「ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業（株）製、オルガノシロキサンポリマーK P341、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ニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「W004、W005、W017」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450」、サンノブコ（株）製「ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド15、ディスパースエイド9100」等の高分子分散剤、（株）ADEKA製「アデカブルロニックL31、F38、L42、L44、L61、L64、F68、L72、P95、F77、P84、F87、P94、L101、P103、F108、L121、P-123」、および三洋化成（株）製「イオネット（商品名）S-20」等が挙げられる。

【0273】

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、顔料分散剤は、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、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。

【0274】

着色組成物において顔料分散剤の総含有量としては、顔料100質量部に対して、1～80質量部が好ましく、5～70質量部がより好ましく、10～60質量部がさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0275】

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、5～100質量部が好ましく、10～80質量部がより好ましい。

また、顔料誘導体を併用する場合、顔料誘導体の使用量としては、顔料100質量部に対し、1～30質量部が好ましく、3～20質量部がより好ましく、5～15質量部のが特に好ましい。

【0276】

着色組成物において、硬化感度、色濃度の観点から、着色剤成分および顔料分散剤の含有量の総和が、着色組成物の全固形分に対して50～90質量%以上が好ましく、55～85質量%がより好ましく、60～80質量%がさらに好ましい。

10

【0277】

<(D)光重合開始剤>

本発明の着色組成物は、光重合開始剤を含有することが、さらなる感度向上の観点から好ましい。

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、光重合開始剤は、約300nm～800nm(330nm～500nmがより好ましい。)の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。

20

【0278】

光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン炭化水素誘導体(例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など)、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。

【0279】

また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリアル置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

30

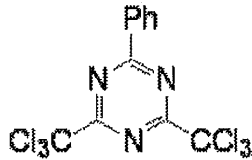
【0280】

さらに好ましくは、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、トリアリアルイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアリアルイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が特に好ましい。また、トリアリアルイミダゾール化合物は、ベンゾイミダゾールとの混合物であってもよい。

40

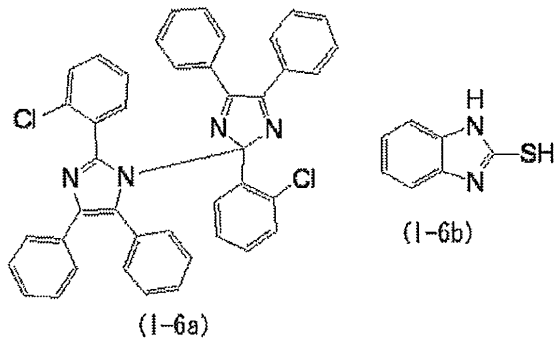
具体的には、トリハロメチルトリアジン化合物としては、以下の化合物が例示される。なお、Phはフェニル基である。

【化45】



トリアリールイミダゾール化合物、ベンゾイミダゾール化合物としては、以下の化合物が例示される。

【化46】



10

【0281】

トリハロメチルトリアジン化合物としては、市販品も使用でき、例えば、T A Z - 1 0 7 (みどり化学社製) を用いることもできる。

特に、固体撮像素子用のカラーフィルタの作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性ととも未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物が特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには(D)光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが最も好ましい。

20

30

【0282】

トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、B u l l . C h e m . S o c . J a p a n , 4 2 , 2 9 2 4 (1 9 6 9) 記載の化合物、英国特許第1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許第3337024号明細書記載の化合物、F . C . S c h a e f e r などによるJ . O r g . C h e m . ; 2 9 , 1 5 2 7 (1 9 6 4) 記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

【0283】

米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物としては、例えば、オキサジアゾール骨格を有する化合物(例えば、2-トリクロロメチル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-フェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリプロモメチル-5-(2-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール; 2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-クロロスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(4-メトキシスチリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル

40

50

- 5 - (1 - ナフチル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、 2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - n - ブトキシスチリル) - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾール、 2 - トリプロモメチル - 5 - スチリル - 1 , 3 , 4 - オキサジアゾールなど) などが挙げられる。

【 0 2 8 4 】

また、上記以外の光重合開始剤として、アクリジン誘導体 (例えば、 9 - フェニルアクリジン、 1 , 7 - ビス (9 , 9 ' - アクリジニル) ヘプタンなど)、 N - フェニルグリシンなど、ポリハロゲン化合物 (例えば、四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトンなど)、クマリン類 (例えば、 3 - (2 - ベンゾフラノイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (2 - ベンゾフロイル) - 7 - (1 - ピロリジニル) クマリン、 3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (2 - メトキシベンゾイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 , 3 ' - カルボニルビス (5 , 7 - ジ - n - プロボキシクマリン)、 3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - ジエチルアミノクマリン)、 3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、 3 - (2 - フロイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (4 - ジエチルアミノシンナモイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 7 - メトキシ - 3 - (3 - ピリジルカルボニル) クマリン、 3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジプロボキシクマリン、 7 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルクマリン、また、特開平 5 - 1 9 4 7 5 号公報、特開平 7 - 2 7 1 0 2 8 号公報、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 6 号公報、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 7 号公報、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 8 号公報、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 9 号公報などに記載のクマリン化合物など)、アシルホスフィンオキサイド類 (例えば、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド、ビス (2 , 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2 , 4 , 4 - トリメチル - ペンチルフェニルホスフィンオキサイド、Lucirin TPO など)、メタロセン類 (例えば、ビス (5 - 2 , 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス (2 , 6 - ジフロロ - 3 - (1 H - ピロール - 1 - イル) - フェニル) チタニウム、 5 - シクロペンタジエニル - 6 - クメニル - アイアン (1 +) - ヘキサフロロホスフェート (1 -) など)、特開昭 5 3 - 1 3 3 4 2 8 号公報、特公昭 5 7 - 1 8 1 9 号公報、同 5 7 - 6 0 9 6 号公報、および米国特許第 3 6 1 5 4 5 5 号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

【 0 2 8 5 】

ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、 2 - メチルベンゾフェノン、 3 - メチルベンゾフェノン、 4 - メチルベンゾフェノン、 4 - メトキシベンゾフェノン、 2 - クロロベンゾフェノン、 4 - クロロベンゾフェノン、 4 - プロモベンゾフェノン、 2 - カルボキシベンゾフェノン、 2 - エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸またはそのテトラメチルエステル、 4 , 4 ' - ビス (ジアルキルアミノ) ベンゾフェノン類 (例えば、 4 , 4 ' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ビスジシクロヘキシルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ビス (ジヒドロキシエチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 - メトキシ - 4 ' - ジメチルアミノベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン、 4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、 4 - ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、 2 - tert - ブチルアントラキノン、 2 - メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、 2 - クロロ - チオキサントン、 2 , 4 - ジエチルチオキサントン、フルオレノン、 2 - ベンジル - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - ブタノン、 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - [4 - (1 - メチルピニル) フェニル] プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類 (例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール)、アクリドン、クロロアクリドン、N - メチルアクリドン、N - ブチルアクリドン、N - ブチル - クロロアクリドンなどが挙げられる。

【 0 2 8 6 】

10

20

30

40

50

光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、および、IRGACURE-379、IRGACURE-OXE379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365nmまたは405nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。また、アシルホスフィン系開始剤としては市販品であるIRGACURE-819やDAROCUR-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。

【0287】

光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物が挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、特開2006-342166号公報記載の化合物を用いることができる。

【0288】

本発明における光重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、および2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

【0289】

オキシム化合物としては、J.C.S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

市販品ではIRGACURE-OXE01 (BASF社製)、IRGACURE-OXE02 (BASF社製)、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司社製)、アデカアークルズNCI-831、アデカアークルズNCI-930 (ADEKA社製)も好適に用いられる。

【0290】

また上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報および米国特許公開2009-292039号記載の化合物、国際公開特許2009-131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有する特開2009-221114号公報記載の化合物、などを用いてもよい。

【0291】

好ましくはさらに、特開2007-231000号公報、および、特開2007-32

10

20

30

40

50

2744号公報に記載される環状オキシム化合物に対しても好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開2010-32985号公報、特開2010-185072号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化の観点から好ましい。

また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開2009-242469号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成でき好適に使用することができる。

【0292】

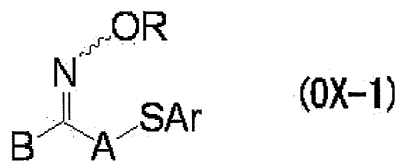
最も好ましくは、特開2007-269779号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開2009-191061号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

10

具体的には、光重合開始剤であるオキシム化合物としては、下記一般式(OX-1)で表される化合物が好ましい。なお、オキシムのN-O結合が(E)体のオキシム化合物であっても、(Z)体のオキシム化合物であっても、(E)体と(Z)体との混合物であってもよい。

【0293】

【化47】



20

【0294】

一般式(OX-1)中、RおよびBは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリール基を表す。

一般式(OX-1)中、Rで表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。

一価の非金属原子団としては、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環基、アルキルチオカルボニル基、アリールチオカルボニル基等が挙げられる。また、これらの基は、1以上の置換基を有していてもよい。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

30

置換基としてはハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、アリール基等が挙げられる。

【0295】

アルキル基としては、炭素数1~30のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、1-エチルペンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、トリフルオロメチル基、2-エチルヘキシル基、フェナシル基、1-ナフトイルメチル基、2-ナフトイルメチル基、4-メチルスルファニルフェナシル基、4-フェニルスルファニルフェナシル基、4-ジメチルアミノフェナシル基、4-シアノフェナシル基、4-メチルフェナシル基、2-メチルフェナシル基、3-フルオロフェナシル基、3-トリフルオロメチルフェナシル基、および、3-ニトロフェナシル基が例示できる。

40

【0296】

アリール基としては、炭素数6~30のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル基、ピフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、9-アンズリル基、9-フェナントリル基、1-ピレニル基、5-ナフタセニル基、1-インデニル基、2-アズレニル基、9-フルオレニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、キシリル基、o-クメニル基、m-クメニル基およびp-クメニ

50

ル基、メシチル基、ペンタレニル基、ピナフタレニル基、ターナフタレニル基、クオーターナフタレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、インダセニル基、フルオランテニル基、アセナフチレニル基、アセアントリレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、ピアントラセニル基、ターアントラセニル基、クオーターアントラセニル基、アントラキノリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基、プレリアデニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルピセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、並びに、オバレニル基が例示できる。

【0297】

アシル基としては、炭素数2～20のアシル基が好ましく、具体的には、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタノイル基、ベンゾイル基、1-ナフトイル基、2-ナフトイル基、4-メチルスルファニルベンゾイル基、4-フェニルスルファニルベンゾイル基、4-ジメチルアミノベンゾイル基、4-ジエチルアミノベンゾイル基、2-クロロベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メトキシベンゾイル基、2-プトキシベンゾイル基、3-クロロベンゾイル基、3-トリフルオロメチルベンゾイル基、3-シアノベンゾイル基、3-ニトロベンゾイル基、4-フルオロベンゾイル基、4-シアノベンゾイル基、および、4-メトキシベンゾイル基が例示できる。

【0298】

アルコキシカルボニル基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基が好ましく、具体的には、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、プトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、および、トリフルオロメチルオキシカルボニル基が例示できる。

【0299】

アリーロキシカルボニル基として具体的には、フェノキシカルボニル基、1-ナフトルオキシカルボニル基、2-ナフトルオキシカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2-クロロフェニルオキシカルボニル基、2-メチルフェニルオキシカルボニル基、2-メトキシフェニルオキシカルボニル基、2-プトキシフェニルオキシカルボニル基、3-クロロフェニルオキシカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルオキシカルボニル基、3-シアノフェニルオキシカルボニル基、3-ニトロフェニルオキシカルボニル基、4-フルオロフェニルオキシカルボニル基、4-シアノフェニルオキシカルボニル基、および、4-メトキシフェニルオキシカルボニル基が例示できる。

【0300】

複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族または脂肪族の複素環が好ましい。

具体的には、チエニル基、ベンゾ[*b*]チエニル基、ナフト[2,3-*b*]チエニル基、チアントレニル基、フリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサンテニル基、フェノキサチイニル基、2H-ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3H-インドリル基、インドリル基、1H-インダゾリル基、プリニル基、4H-キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4*a*H-カルバゾリル基、カルバゾリル基、*o*-カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピ

10

20

30

40

50

ロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、および、チオキサントリル基が例示できる。

【0301】

アルキルチオカルボニル基として具体的には、メチルチオカルボニル基、プロピルチオカルボニル基、ブチルチオカルボニル基、ヘキシルチオカルボニル基、オクチルチオカルボニル基、デシルチオカルボニル基、オクタデシルチオカルボニル基、および、トリフルオロメチルチオカルボニル基が例示できる。

【0302】

アリールチオカルボニル基として具体的には、1-ナフチルチオカルボニル基、2-ナフチルチオカルボニル基、4-メチルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-フェニルスルファニルフェニルチオカルボニル基、4-ジメチルアミノフェニルチオカルボニル基、4-ジエチルアミノフェニルチオカルボニル基、2-クロロフェニルチオカルボニル基、2-メチルフェニルチオカルボニル基、2-メトキシフェニルチオカルボニル基、2-ブトキシフェニルチオカルボニル基、3-クロロフェニルチオカルボニル基、3-トリフルオロメチルフェニルチオカルボニル基、3-シアノフェニルチオカルボニル基、3-ニトロフェニルチオカルボニル基、4-フルオロフェニルチオカルボニル基、4-シアノフェニルチオカルボニル基、および、4-メトキシフェニルチオカルボニル基が挙げられる。

10

【0303】

一般式(OX-1)中、Bで表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、または、複素環カルボニル基を表す。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

20

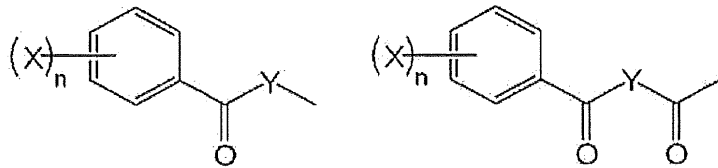
【0304】

なかでも、特に好ましくは以下に示す構造である。

下記の構造中、Y、X、および、nは、それぞれ、後述する一般式(OX-2)におけるY、X、および、nと同義であり、好ましい例も同様である。

【0305】

【化48】



30

【0306】

式(OX-1)中、Aで表される二価の有機基としては、炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アルキニレン基が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

40

中でも、式(OX-1)における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。

【0307】

式(OX-1)中、Arで表されるアリール基としては、炭素数6~30のアリール基が好ましく、また、置換基を有していてもよい。置換基としては、先に置換基を有していてもよいアリール基の具体例として挙げた置換アリール基に導入された置換基と同様のもの

50

のが例示できる。

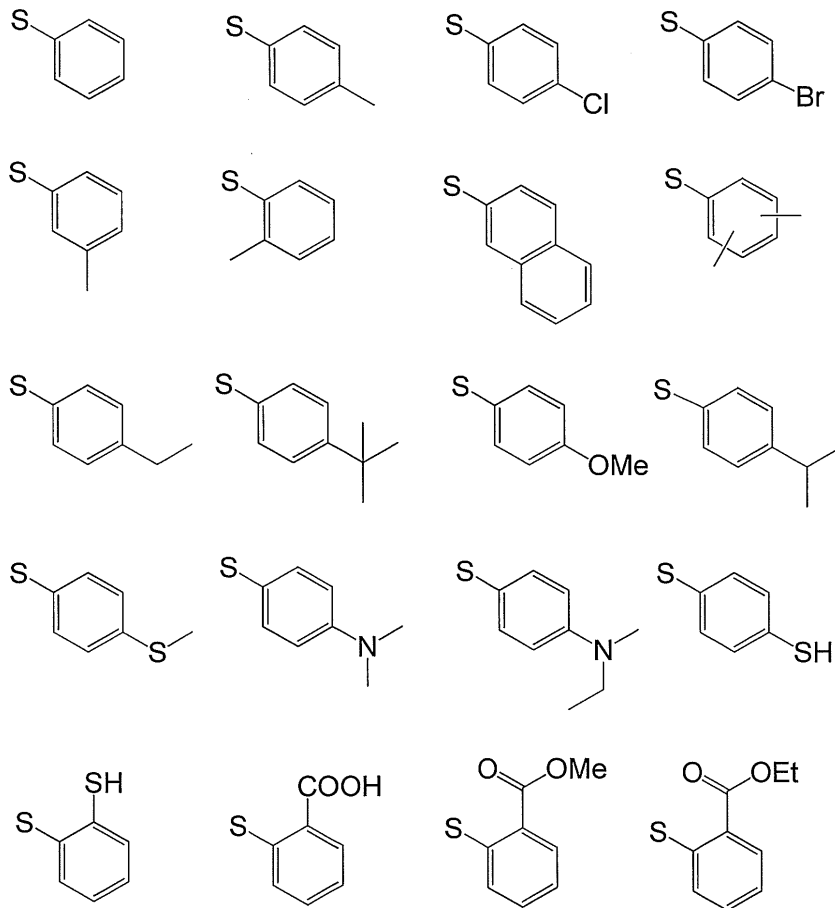
なかでも、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換または無置換のフェニル基が好ましい。

【0308】

式(OX-1)においては、式(OX-1)中のArとそれに隣接するSとで形成される「SAr」の構造が、以下に示す構造であることが感度の点で好ましい。なお、Meはメチル基を表し、Etはエチル基を表す。

【0309】

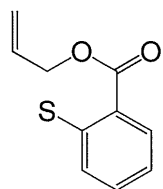
【化49】



10

20

30

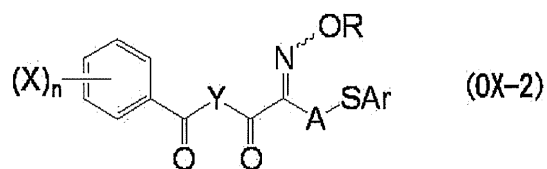


【0310】

オキシム化合物は、下記一般式(OX-2)で表される化合物であることが好ましい。

【0311】

【化50】



【0312】

40

50

一般式(OX-2)中、RおよびXは各々独立に一価の置換基を表し、AおよびYは各々独立に二価の有機基を表し、Arはアリール基を表し、nは0~5の整数である。一般式(OX-2)におけるR、A、およびArは、一般式(OX-1)におけるR、A、およびArと同義であり、好ましい例も同様である。

【0313】

一般式(OX-2)中、Xで表される一価の置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子が挙げられる。また、これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

10

【0314】

これらの中でも、一般式(OX-2)における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、アルキル基が好ましい。

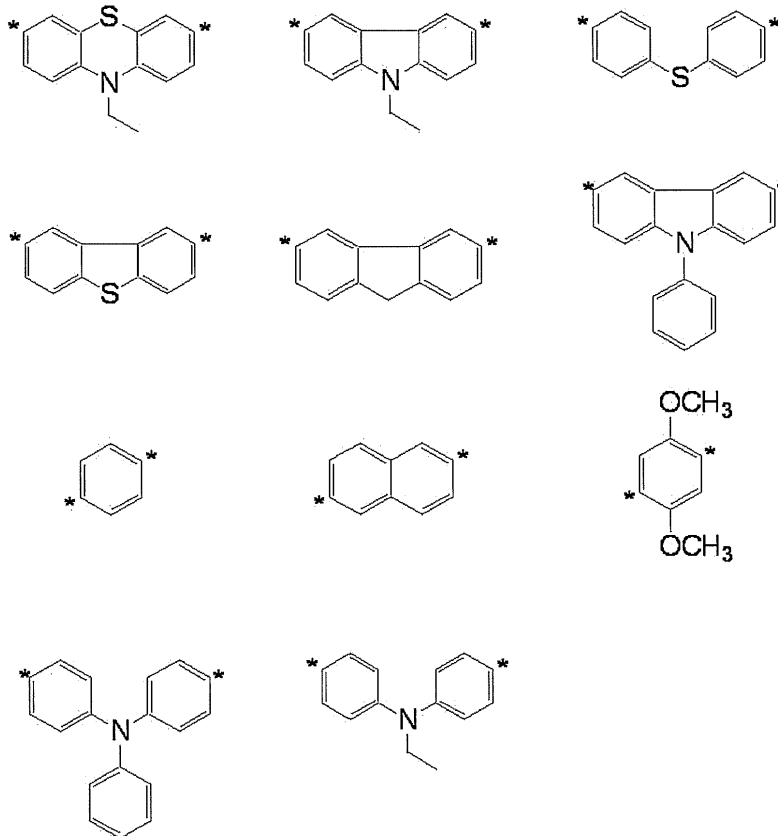
また、式(2)におけるnは、0~5の整数を表し、0~2の整数が好ましい。

【0315】

一般式(OX-2)中、Yで表される二価の有機基としては、以下に示す構造が挙げられる。なお、以下に示される基において、「*」は、式(OX-2)において、Yと隣接する炭素原子との結合位置を示す。

【0316】

【化51】



20

30

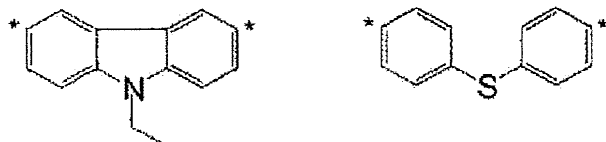
40

【0317】

中でも、高感度化の観点から、下記に示す構造が好ましい。

【0318】

【化52】



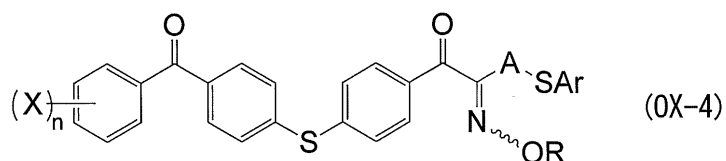
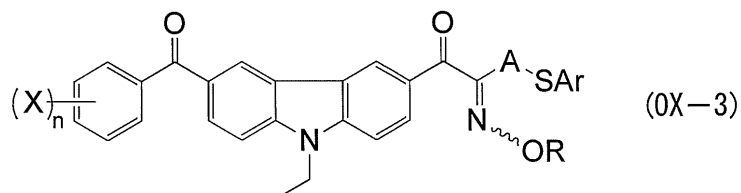
【0319】

さらにオキシム化合物は、下記一般式(OX-3)または(OX-4)で表される化合物であることが好ましい。

【0320】

10

【化53】



20

【0321】

一般式(OX-3)または(OX-4)中、RおよびXは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリール基を表し、nは0~5の整数である。

一般式(OX-3)または(OX-4)におけるR、X、A、Ar、および、nは、一般式(OX-2)におけるR、X、A、Ar、および、nとそれぞれ同義であり、好ましい例も同様である。

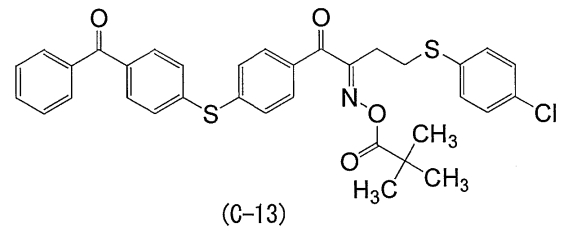
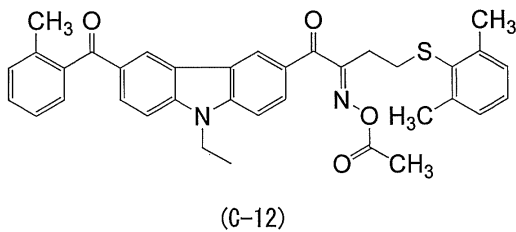
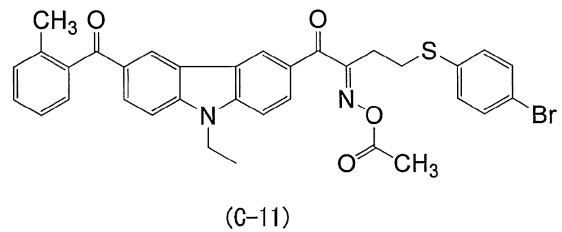
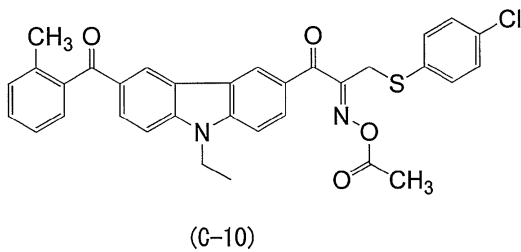
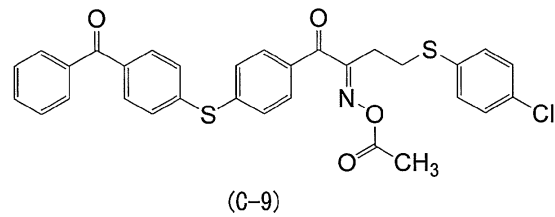
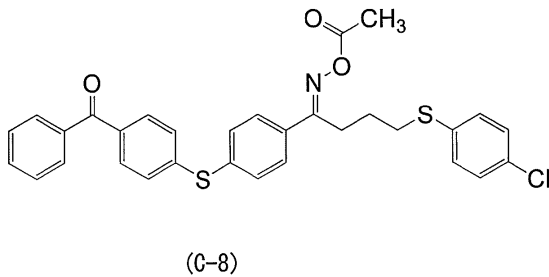
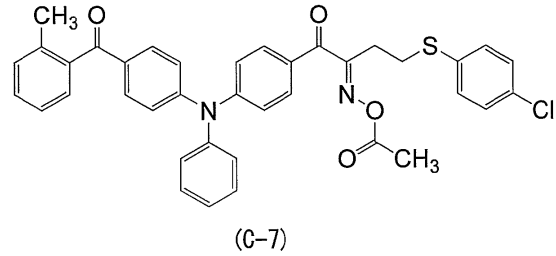
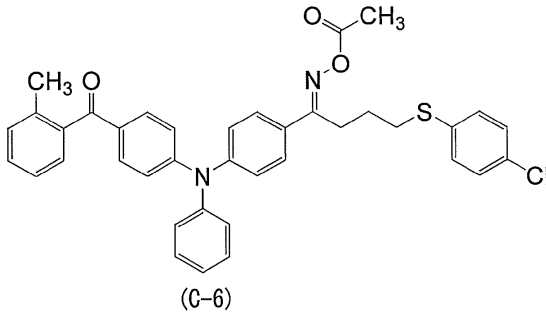
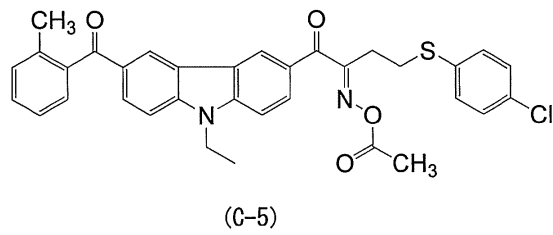
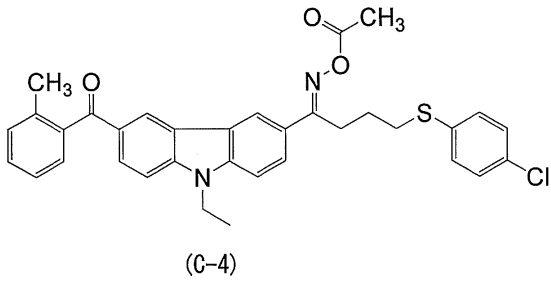
【0322】

以下好適に用いられるオキシム化合物の具体例(C-4)~(C-13)を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

【0323】

【化54】



【0324】

オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものであり、360nm～480nmの波長領域に吸収波長を有するものであることが好ましく、365nmおよび455nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

【0325】

オキシム化合物は、365nmまたは405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～300,000であることがより好ましく、5,000～200,000であることが特に好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計(Varian社製Carry-5 spectrophotometer)にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0326】

本発明に用いられる光重合開始剤は、必要に応じて、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0327】

本発明の着色組成物が(D)光重合開始剤を含有する場合、(D)光重合開始剤の含有量は、着色組成物の全固形分に対し0.1~50質量%が好ましく、より好ましくは0.5~30質量%であり、さらに好ましくは1~20質量%である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得られる。

【0328】

<(F)アルカリ可溶性樹脂>

本発明の着色組成物は、さらに、アルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。なお、ここでいうアルカリ可溶性樹脂には、顔料分散剤として本発明の着色組成物に含有される成分は含まれない。

【0329】

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子(好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子)中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。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。

【0330】

アルカリ可溶性を促進する基(以下、酸基ともいう)としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、(メタ)アクリル酸が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0331】

重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するモノマー、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。これら酸基を導入するための単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。アルカリ可溶性樹脂に酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび/または重合後に酸基を付与しうるモノマー(以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。)を、単量体成分として重合するようにすればよい。

なお、重合後に酸基を付与しうるモノマーを単量体成分として酸基を導入する場合には、重合後に例えば後述するような酸基を付与するための処理が必要となる。

【0332】

アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類およびその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

【0333】

アルカリ可溶性樹脂として用いられる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が好ましく、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、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの挙げられる。特に、(メタ)アクリル酸と、これと共重合可能な他の単量体との共重合体

10

20

30

40

50

が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル(メタ)アクリレートおよびアリール(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等、ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等、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として、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。なお、これらの(メタ)アクリル酸と共重合可能な他の単量体は1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

10

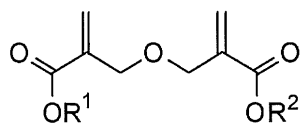
【0334】

アルカリ可溶性樹脂としては、下記一般式(E D)で示される化合物(以下「エーテルダイマー」と称することもある。)を必須とする単量体成分を重合してなるポリマー(a)を含むことも好ましい。

【0335】

【化55】

20



一般式(E D)

【0336】

一般式(E D)中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基を表す。

30

【0337】

これにより、本発明の着色組成物は、耐熱性ととも透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。エーテルダイマーを示す一般式(1)中、 R^1 および R^2 で表される置換基を有していてもよい炭素数1~25の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、tert-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状または分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、tert-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい1級または2級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

40

【0338】

エーテルダイマーの具体例としては、例えば、ジメチル-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジエチル-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(n-プロピル)-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(イソプロピル)-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート、ジ(n-ブチル)-2,2'-[オキシビス(メチレ

50

ン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (イソブチル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (tert - ブチル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (tert - アミル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (ステアリル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (ラウリル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (2 - エチルヘキシル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (1 - メトキシエチル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (1 - エトキシエチル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジフェニル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (tert - ブチルシクロヘキシル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (ジシクロペンタジエニル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (トリシクロデカニル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (イソボルニル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジアダマンチル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジ (2 - メチル - 2 - アダマンチル) - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート等が挙げられる。これらの中でも特に、ジメチル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジエチル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジシクロヘキシル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエート、ジベンジル - 2 , 2' - [オキシビス (メチレン)]ビス - 2 - プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。一般式 (E D) で示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させてもよい。

10

20

【 0 3 3 9 】

また、本発明における着色組成物の架橋効率を向上させるために、重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、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したアルカリ可溶性樹脂等が有用である。

30

重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂の例としては、ダイヤナ - ルNRシリーズ (三菱レイヨン株式会社製)、Photomer 6173 (COOH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式会社製)、サイクロマーPシリーズ、ブラクセル CF200シリーズ (いずれもダイセル化学工業株式会社製)、Ebecryl 3800 (ダイセルユーシービー株式会社製) などが挙げられる。重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、予めイソシアネート基とOH基を反応させ、未反応のイソシアネート基を1つ残し、かつ(メタ)アクリロイル基を含む化合物とカルボキシル基を含むアクリル樹脂との反応によって得られるウレタン変性した重合性二重結合含有アクリル樹脂、カルボキシル基を含むアクリル樹脂と分子内にエポキシ基および重合性二重結合を共に有する化合物との反応によって得られる不飽和基含有アクリル樹脂、酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂、OH基を含むアクリル樹脂と重合性二重結合を有する2塩基酸無水物を反応させた重合性二重結合含有アクリル樹脂、OH基を含むアクリル樹脂とイソシアネートと重合性基を有する化合物を反応させた樹脂、特開2002 - 229207号公報および特開2003 - 335814号公報に記載される 位または 位にハロゲン原子或いはスルホネート基などの脱離基を有するエステル基を側鎖に有する樹脂を、塩基性処理することで得られる樹脂などが好ましい。

40

【 0 3 4 0 】

アルカリ可溶性樹脂としては、特に、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/他のモノマーから

50

なる多元共重合体が好適である。この他、2 - ヒドロキシエチルメタクリレートと共重合したもの、特開平7 - 140654号公報に記載の2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体などが挙げられ、特に好ましくはメタクリル酸ベンジル/メタクリル酸の共重合体等が挙げられる。

【0341】

10

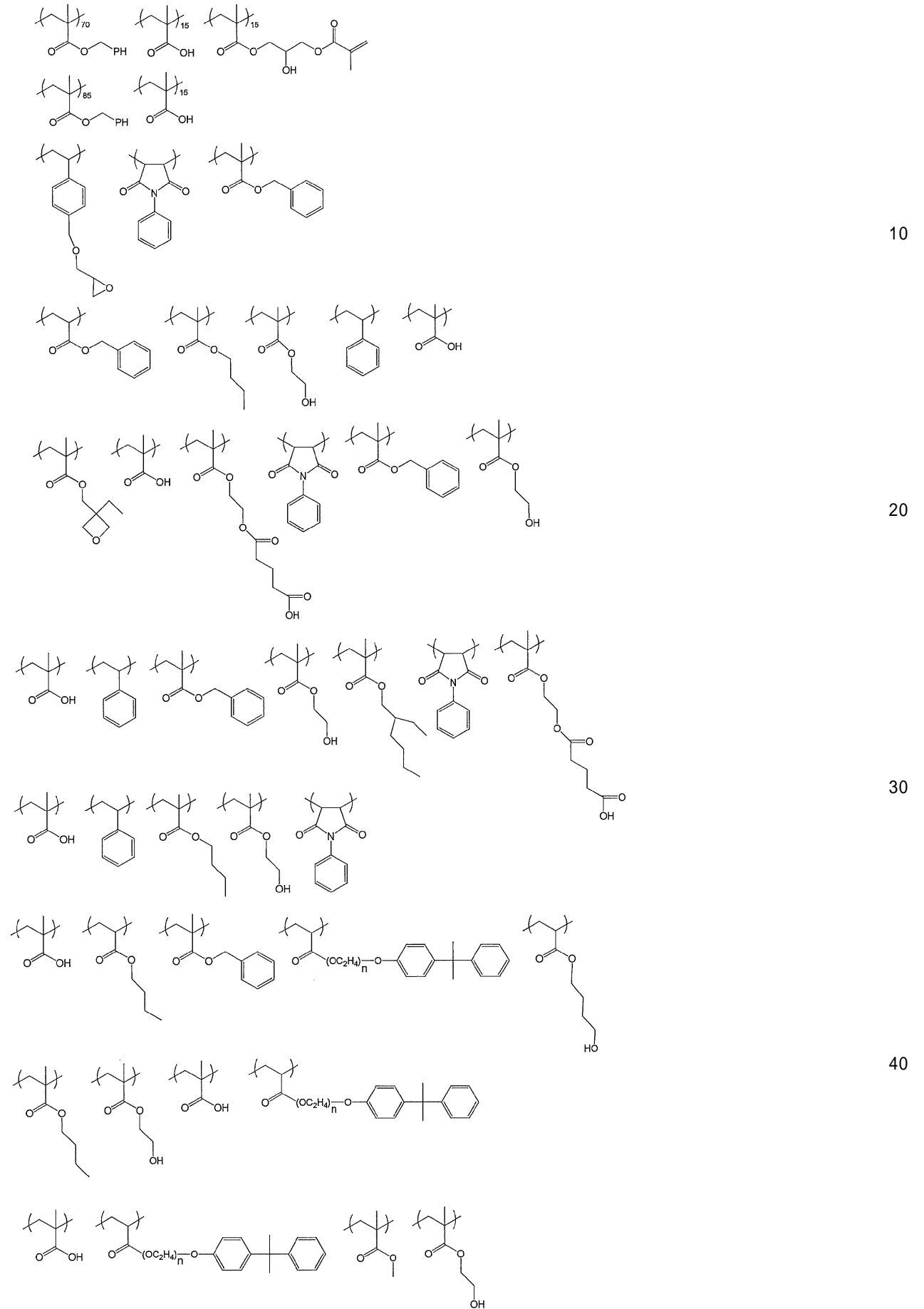
アルカリ可溶性樹脂としては、特開2012 - 208494号公報段落0558 ~ 0571 (対応する米国特許出願公開第2012/0235099号明細書の[0685] ~ [0700])以降の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

さらに、特開2012 - 32767号公報に記載の段落番号0029 ~ 0063に記載の共重合体(B)および実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開2012 - 208474号公報の段落番号0088 ~ 0098に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2012 - 137531号公報の段落番号0022 ~ 0032に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2013 - 024934号公報の段落番号0132 ~ 0143に記載のバインダー樹脂および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2011 - 242752号公報の段落番号0092 ~ 0098および実施例で用いられているバインダー樹脂、特開2012 - 032770号公報の段落番号0030 ~ 0072の記載のバインダー樹脂を用いること好ましい。これらの内容は本願明細書に組み込まれる。より具体的には、下記の樹脂が好ましい。

20

【0342】

【化56】



【0343】

アルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは30mg KOH/g ~ 200mg KOH/g、より好ましくは50mg KOH/g ~ 150mg KOH/gであることが好ましく、70mg KOH/g ~ 120mg KOH/gであることが最も好ましい。

また、アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)としては、2,000 ~ 50,000が好ましく、5,000 ~ 30,000がさらに好ましく、7,000 ~ 20,000が最も好ましい。本発明で用いられる化合物の分子量の測定方法は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定でき、GPCの測定によるポリスチレン換算値として定義される。例えば、HLC-8220(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてTSK gel Super AWM H(東ソー(株)製、6.0mm ID x 15.0cmを、溶離液として10mmol/L リチウムプロミドNMP(N-メチルピロリジノン)溶液を用いることによって求めることができる。

10

【0344】

着色組成物中にアルカリ可溶性樹脂を含有する場合、アルカリ可溶性樹脂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、1 ~ 15質量%が好ましく、より好ましくは、2 ~ 12質量%であり、特に好ましくは、3 ~ 10質量%である。

本発明の着色組成物は、アルカリ可溶性樹脂を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0345】

<他の成分>

20

本発明の着色組成物は、上述の各成分に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに、有機溶剤、架橋剤などの他の成分を含んでいてもよい。

【0346】

<<有機溶剤>>

本発明の着色組成物は、有機溶剤を含有してもよい。

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

【0347】

30

有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル(例：オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル(例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等))、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例：3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等(例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等))、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類(例：2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等(例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル))、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル(例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシブタン酸メチル、2-オキシブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノ

40

50

エチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

【0348】

これらの有機溶剤は、紫外線吸収剤およびアルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、特に好ましくは、上記の3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、およ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。

10

【0349】

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

【0350】

<<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、およびアシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの置換基で置換された、メラミン化合物、グアミン化合物、グリコールウリル化合物またはウレア化合物、(c) メチロール基、アルコキシメチル基、およ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、ナフトール化合物また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。

20

30

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。

本発明の着色組成物中に架橋剤を含有する場合、架橋剤の配合量は、特に定めるものではないが、組成物の全固形分の2 ~ 30質量%が好ましく、3 ~ 20質量%がより好ましい。

本発明の着色組成物は、架橋剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0351】

<<重合禁止剤>>

本発明の着色組成物においては、着色組成物の製造中または保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の重合禁止剤を添加することが望ましい。

本発明に用いる重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p - メトキシフェノール、ジ - tert - ブチル - p - クレゾール、ピロガロール、tert - ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4' - チオビス(3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、2, 2' - メチレンビス(4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、N - ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

本発明の着色組成物中に重合禁止剤を含有する場合、重合禁止剤の添加量は、全組成物の質量に対して、約0.01質量% ~ 約5質量%が好ましい。

本発明の組成物は、重合禁止剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

40

50

【0352】

<<界面活性剤>>

本発明の着色組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【0353】

特に、本発明の着色組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する着色組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

【0354】

フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、着色組成物中における溶解性も良好である。

【0355】

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

【0356】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、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（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、ソルスパース20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。

【0357】

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローNo.75、No.90、No.95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

【0358】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

【0359】

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11

10

20

30

40

50

PA」,「トーレシリコーンSH21PA」,「トーレシリコーンSH28PA」,「トーレシリコーンSH29PA」,「トーレシリコーンSH30PA」,「トーレシリコーンSH8400」,モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」,「TSF-4300」,「TSF-4445」,「TSF-4460」,「TSF-4452」,信越シリコーン株式会社製「KP341」,「KF6001」,「KF6002」,ビッケミー社製「BYK307」,「BYK323」,「BYK330」等が挙げられる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

本発明の着色組成物に界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の添加量は、着色組成物の全固形分に対して、0.001~2.0質量%が好ましく、より好ましくは0.005

10

~1.0質量%である。

本発明の組成物は、界面活性剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0360】

<<その他の添加物>>

着色組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤等を配合することができる。これらの添加物としては、特開2004-295116号公報の段落0155~0156に記載のものを挙げる

ことができる。

本発明の着色組成物においては、特開2004-295116号公報の段落0078に

20

記載の増感剤や光安定剤、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

【0361】

<<<有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物>>>

本発明の着色組成物は、分子量1000以下の有機カルボン酸、および/または有機カルボン酸無水物を含有していてもよい。

有機カルボン酸化合物としては、具体的には、脂肪族カルボン酸または芳香族カルボン酸が挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カブロン酸、グリコール酸、アクリル酸、メタクリル酸等のモノカルボン酸、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、シクロヘキサジカルボン酸、シクロヘキセンジカルボン酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、フマル酸等のジカルボン酸、トリカルバリル酸、アコニット酸等のトリカルボン酸等が挙げられる。また、芳香族カルボン酸としては、例えば、安息香酸、フタル酸等のフェニル基に直接カルボキシル基が結合したカルボン酸、およびフェニル基から炭素結合を介してカルボキシル基が結合したカルボン酸類が挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量50~500のもの、具体的には、例えば、マレイン酸、マロン酸、コハク酸、イタコン酸が好ましい。

30

【0362】

有機カルボン酸無水物としては、例えば、脂肪族カルボン酸無水物、芳香族カルボン酸無水物が挙げられ、具体的には、例えば、無水酢酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸、無水1,2-シクロヘキセンジカルボン酸、無水n-オクタデシルコハク酸、無水5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸等の脂肪族カルボン酸無水物が挙げられる。芳香族カルボン酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸等が挙げられる。これらの中では、特に分子量600以下、とりわけ分子量50~500のもの、具体的には、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸が好ましい。

40

【0363】

本発明の着色組成物に有機カルボン酸、有機カルボン酸無水物を含有する場合、これら

50

の有機カルボン酸および/または有機カルボン酸無水物の添加量は、通常、全固形分中0.01~10質量%、好ましくは0.03~5質量%、より好ましくは0.05~3質量%の範囲である。

これら分子量1000以下の有機カルボン酸、および/または有機カルボン酸無水物を添加することによって、高いパターン密着性を保ちながら、着色組成物の未溶解物の残存をより一層低減することが可能である。

【0364】

<着色組成物の調製方法>

本発明の着色組成物は、前述の成分を混合することで調製される。

なお、着色組成物の調製に際しては、着色組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解・分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序や作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解・分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液・分散液としておいて、使用時(塗布時)にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

上記のようにして調製された着色組成物は、好ましくは、孔径0.01 μ m~3.0 μ m、より好ましくは孔径0.05 μ m~0.5 μ m程度のフィルタなどを用いて濾別した後、使用に供することができる。

【0365】

本発明の着色組成物は、耐熱性および色特性に優れた硬化膜を形成することができるため、カラーフィルタの着色パターン(着色層)を形成するために好適に用いられる。また、本発明の着色組成物は、固体撮像素子(例えば、CCD、CMOS等)や、液晶表示装置(LCD)などの画像表示装置に用いられるカラーフィルタなどの着色パターン形成用として好適に用いることができる。さらに、印刷インキ、インクジェットインキおよび塗料などの作製用途としても好適に用いることができる。なかでも、CCDおよびCMOS等の固体撮像素子用のカラーフィルタを作製用途として好適に用いることができる。

【0366】

<硬化膜、パターン形成方法、カラーフィルタおよびカラーフィルタの製造方法>

次に、本発明における硬化膜、パターン形成方法およびカラーフィルタについて、その製造方法を通じて詳述する。

【0367】

本発明のパターン形成方法の第一の態様は、本発明の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、着色組成物層をパターン様に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

また、本発明のパターン形成方法の第二の態様は、本発明の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程と、着色層上にフォトリソレジスト層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトリソレジスト層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程と、レジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングして着色パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。

すなわち、本発明では、フォトリソグラフィ法でパターン形成することもでき、また、ドライエッチング法でパターン形成することもできる。

本発明のパターン形成方法は、カラーフィルタが有する着色パターン(画素)の形成に好適に適用することができる。

【0368】

本発明のパターン形成方法によりパターンを形成する支持体としては、基板等の板状物の他、パターン形成に適用しうる支持体であれば特に限定されない。

【0369】

以下、本発明のパターン形成方法における各工程については、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法を通じて詳細に説明するが、本発明はこの方法に限定されるものではない。

【0370】

本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明のパターン形成方法を適用するものであり、本発明のパターン形成方法を用いて、支持体上に着色パターンを形成する工程と、を含む。即ち、本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明のパターン形成方法を適用するものである。

本発明のカラーフィルタの製造方法の第一の態様は、本発明の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成する工程と、着色組成物層をパターン様に露光する工程と、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程と、を含むことを特徴とする。さらに、必要に応じて、着色組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、および、現像された着色パターンをベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。以下、これらの工程をあわせて、パターン形成工程ということがある。

10

また、本発明のカラーフィルタの製造方法の第二の態様は、本発明の着色組成物を支持体上に適用して着色組成物層を形成し、硬化して着色層を形成する工程と、着色層上にフォトリソ層を形成する工程と、露光および現像することによりフォトリソ層をパターンニングしてレジストパターンを得る工程と、レジストパターンをエッチングマスクとして着色層をドライエッチングして着色パターンを形成する工程とを含むことを特徴とする。

本発明のカラーフィルタは、上記製造方法により好適に得ることができる。

以下、固体撮像素子用カラーフィルタを単に「カラーフィルタ」ということがある。

【0371】

本発明のパターン形成方法における各工程については、本発明のカラーフィルタの製造方法を通じて以下に詳述する。

20

【0372】

本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明のパターン形成方法を適用するものであり、本発明のパターン形成方法を用いて、基板上に着色パターンを形成することを含む。

【0373】

<着色組成物層を形成する工程>

着色組成物層を形成する工程では、支持体上に、本発明の着色組成物を適用して着色組成物層形成工程を形成する。

【0374】

本工程に用いる支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にCCD（Charge Coupled Device）やCMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

30

本発明における着色パターンは、固体撮像素子用基板の撮像素子形成面側（おもて面）に形成されてもよいし、撮像素子非形成面側（裏面）に形成されてもよい。

固体撮像素子における着色パターンの間や、固体撮像素子用基板の裏面には、遮光膜が設けられていてもよい。

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基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

【0375】

支持体上への本発明の着色組成物の付与方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

40

【0376】

支持体上に塗布された着色組成物層の乾燥（プリベーク）は、ホットプレート、オーブン等で50～140の温度で10秒～300秒で行うことができる。

【0377】

<<フォトリソグラフィ法でパターン形成する場合>>

<<<露光工程>>>

露光工程では、着色組成物層形成工程において形成された着色組成物層を、例えば、ステッパー等の露光装置を用い、所定のマスクパターンを有するマスクを介してパターン露

50

光する。これにより、硬化膜が得られる。

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、特に、g線、i線等の紫外線が好ましく（特に好ましくはi線）用いられる。照射量（露光量）は $30\text{ mJ/cm}^2 \sim 1500\text{ mJ/cm}^2$ が好ましく $50\text{ mJ/cm}^2 \sim 1000\text{ mJ/cm}^2$ がより好ましく、 $80\text{ mJ/cm}^2 \sim 500\text{ mJ/cm}^2$ が最も好ましい。

【0378】

硬化膜の膜厚は $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 0.9\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $0.2\text{ }\mu\text{m} \sim 0.8\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

膜厚を、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることにより、高解像性、高密着性を得られるため、好ましい。

また、本工程においては、 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下の薄い膜厚を有する硬化膜も好適に形成することができ、得られた硬化膜を、後述するパターン形成工程にて現像処理することで、薄膜でありながらも、現像性、表面荒れ抑制、およびパターン形状に優れた着色パターンを得ることができる。

【0379】

<<<パターン形成工程>>>

次いでアルカリ現像処理を行うことにより、露光工程における光未照射部分の着色組成物層がアルカリ水溶液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、下地の撮像素子や回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常 $20 \sim 30$ であり、現像時間は、従来 $20\text{ 秒} \sim 90\text{ 秒}$ であった。より残渣を除去するため、近年では $120\text{ 秒} \sim 180\text{ 秒}$ 実施する場合もある。さらには、より残渣除去性を向上するため、現像液を 60 秒 ごとに振り切り、さらに新たに現像液を供給する工程を数回繰り返す場合もある。

【0380】

現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメ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-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられ、これらのアルカリ剤を濃度が $0.001\text{ 質量}\% \sim 10\text{ 質量}\%$ 、好ましくは $0.01\text{ 質量}\% \sim 1\text{ 質量}\%$ となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が現像液として好ましく使用される。

なお、現像液には無機アルカリを用いてもよく、無機アルカリとしては、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などが好ましい。

なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

【0381】

次いで、乾燥を施した後に加熱処理（ポストバーク）を行うことが好ましい。多色の着色パターンを形成するのであれば、色ごとに工程を順次繰り返して硬化皮膜を製造することができる。これによりカラーフィルタが得られる。

ポストバークは、硬化を完全なものとするための現像後の加熱処理であり、通常 $100 \sim 240$ 、好ましくは $200 \sim 240$ の熱硬化処理を行う。

このポストバーク処理は、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プン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。

【0382】

<<ドライエッチング法でパターン形成する場合>>

ドライエッチングは、着色層を、パターンニングされたフォトレジスト層をマスクとしてエッチングガスを用いて行うことができる。具体的には、着色層上にポジ型またはネガ型

10

20

30

40

50

の感放射線性組成物を塗布し、これを乾燥させることによりフォトレジスト層を形成する。フォトレジスト層の形成においては、さらにプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトレジストの形成プロセスとしては、露光後の加熱処理（PEB）、現像後の加熱処理（ポストベーク処理）を実施する形態が望ましい。

【0383】

フォトレジストとしては、例えば、ポジ型の感放射線性組成物が用いられる。このポジ型の感放射線性組成物としては、紫外線（g線、h線、i線）、エキシマレーザー等を含む遠紫外線、電子線、イオンビームおよびX線等の放射線に感応するポジ型フォトレジスト用に好適なポジ型レジスト組成物が使用できる。放射線のうち、g線、h線、i線が好ましく、中でもi線が好ましい。

10

具体的には、ポジ型の感放射線性組成物として、キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。キノンジアジド化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型の感放射線性組成物は、500nm以下の波長の光照射によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じ、結果としてアルカリ不溶状態からアルカリ可溶性になることを利用するものである。このポジ型フォトレジストは解像力が著しく優れているので、ICやLSI等の集積回路の作製に用いられている。キノンジアジド化合物としては、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられる。市販品としては例えば「FHi622BC」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）などが挙げられる。

【0384】

フォトレジスト層の厚みとしては、0.1~3μmが好ましく、0.2~2.5μmが好ましく、0.3~2μmがさらに好ましい。なお、フォトレジスト層の塗布は、既述の着色層における塗布方法を用いて好適に行なえる。

20

【0385】

次いで、フォトレジスト層を露光、現像することにより、レジスト貫通孔群が設けられたレジストパターン（パターンニングされたフォトレジスト層）を形成する。レジストパターンの形成は、特に制限なく、従来公知のフォトリソグラフィの技術を適宜最適化して行なうことができる。露光、現像によりフォトレジスト層に、レジスト貫通孔群が設けられることによって、次のエッチングで用いられるエッチングマスクとしてのレジストパターンが、着色層上に設けられる。

【0386】

フォトレジスト層の露光は、所定のマスクパターンを介して、ポジ型またはネガ型の感放射線性組成物に、g線、h線、i線等、好ましくはi線で露光を施すことにより行なうことができる。露光後は、現像液で現像処理することにより、着色パターンを形成しようとする領域に合わせてフォトレジストが除去される。

30

【0387】

現像液としては、着色剤を含む着色層には影響を与えず、ポジレジストの露光部およびネガレジストの未硬化部を溶解するものであればいずれも使用可能である。例えば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性の水溶液を用いることができる。アルカリ性の水溶液としては、アルカリ性化合物を濃度が0.001~10質量%、好ましくは0.01~5質量%となるように溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好適である。アルカリ性化合物は、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、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-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等が挙げられる。尚、アルカリ性水溶液を現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

40

【0388】

次に、レジストパターンをエッチングマスクとして、着色層に貫通孔群が形成されるようにドライエッチングによりパターンニングする。これにより、着色パターンが形成される。貫通孔群は、着色層に、市松状に設けられている。よって、着色層に貫通孔群が設けら

50

れてなる第1着色パターンは、複数の四角形状の第1着色画素を市松状に有している。

【0389】

ドライエッチングとしては、パターン断面をより矩形に近く形成する観点や支持体へのダメージをより低減する観点から、以下の形態で行なうのが好ましい。

フッ素系ガスと酸素ガス(O_2)との混合ガスを用い、支持体が露出しない領域(深さ)までエッチングを行なう第1段階のエッチングと、この第1段階のエッチングの後に、窒素ガス(N_2)と酸素ガス(O_2)との混合ガスを用い、好ましくは支持体が露出する領域(深さ)付近までエッチングを行なう第2段階のエッチングと、支持体が露出した後に行なうオーバーエッチングとを含む形態が好ましい。以下、ドライエッチングの具体的手法、並びに第1段階のエッチング、第2段階のエッチング、およびオーバーエッチングについて説明する。

10

【0390】

ドライエッチングは、下記手法により事前にエッチング条件を求めて行なう。

(1) 第1段階のエッチングにおけるエッチングレート(nm/min)と、第2段階のエッチングにおけるエッチングレート(nm/min)とをそれぞれ算出する。

(2) 第1段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間と、第2段階のエッチングで所望の厚さをエッチングする時間とをそれぞれ算出する。

(3) 上述した(2)で算出したエッチング時間に従って第1段階のエッチングを実施する。

(4) 上述した(2)で算出したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施する。あるいはエンドポイント検出でエッチング時間を決定し、決定したエッチング時間に従って第2段階のエッチングを実施してもよい。

20

(5) 上述した(3)および(4)の合計時間に対してオーバーエッチング時間を算出し、オーバーエッチングを実施する。

【0391】

第1段階のエッチング工程で用いる混合ガスとしては、被エッチング膜である有機材料を矩形に加工する観点から、フッ素系ガスおよび酸素ガス(O_2)を含むことが好ましい。また、第1段階のエッチング工程は、支持体が露出しない領域までエッチングする形態にすることで、支持体のダメージを回避することができる。また、第2段階のエッチング工程およびオーバーエッチング工程は、第1段階のエッチング工程でフッ素系ガスおよび酸素ガスの混合ガスにより支持体が露出しない領域までエッチングを実施した後、支持体のダメージ回避の観点から、窒素ガスおよび酸素ガスの混合ガスを用いてエッチング処理を行なうのが好ましい。

30

【0392】

第1段階のエッチング工程でのエッチング量と、第2段階のエッチング工程でのエッチング量との比率は、第1段階のエッチング工程でのエッチング処理による矩形性を損なわないように決定することが重要である。なお、全エッチング量(第1段階のエッチング工程でのエッチング量と第2段階のエッチング工程でのエッチング量との総和)中における後者の比率は、0%より大きく50%以下である範囲が好ましく、10~20%がより好ましい。エッチング量とは、被エッチング膜の残存する膜厚とエッチング前の膜厚との差から算出される量のことをいう。

40

【0393】

また、エッチングは、オーバーエッチング処理を含むことが好ましい。オーバーエッチング処理は、オーバーエッチング比率を設定して行なうことが好ましい。また、オーバーエッチング比率は、初めに行なうエッチング処理時間より算出することが好ましい。オーバーエッチング比率は任意に設定できるが、フォトレジストのエッチング耐性と被エッチングパターンの矩形性維持の点で、エッチング工程におけるエッチング処理時間の30%以下であることが好ましく、5~25%であることがより好ましく、10~15%であることが特に好ましい。

【0394】

50

次いで、エッチング後に残存するレジストパターン（すなわちエッチングマスク）を除去する。レジストパターンの除去は、レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与して、レジストパターンを除去可能な状態にする工程と、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程とを含むことが好ましい。

【0395】

レジストパターン上に剥離液または溶剤を付与し、レジストパターンを除去可能な状態にする工程としては、例えば、剥離液または溶剤を少なくともレジストパターン上に付与し、所定の時間停滞させてパドル現像する工程を挙げることができる。剥離液または溶剤を停滞させる時間としては、特に制限はないが、数十秒から数分であることが好ましい。

【0396】

また、レジストパターンを洗浄水を用いて除去する工程としては、例えば、スプレー式またはシャワー式の噴射ノズルからレジストパターンに洗浄水を噴射して、レジストパターンを除去する工程を挙げることができる。洗浄水としては、純水を好ましく用いることができる。また、噴射ノズルとしては、その噴射範囲内に支持体全体が包含される噴射ノズルや、可動式の噴射ノズルであってその可動範囲が支持体全体を包含する噴射ノズルを挙げることができる。噴射ノズルが可動式の場合、レジストパターンを除去する工程中に支持体中心部から支持体端部までを2回以上移動して洗浄水を噴射することで、より効果的にレジストパターンを除去することができる。

【0397】

剥離液は、一般には有機溶剤を含有するが、無機溶媒をさらに含有してもよい。有機溶剤としては、例えば、1)炭化水素系化合物、2)ハロゲン化炭化水素系化合物、3)アルコール系化合物、4)エーテルまたはアセタール系化合物、5)ケトンまたはアルデヒド系化合物、6)エステル系化合物、7)多価アルコール系化合物、8)カルボン酸またはその酸無水物系化合物、9)フェノール系化合物、10)含窒素化合物、11)含硫黄化合物、12)含フッ素化合物が挙げられる。剥離液としては、含窒素化合物を含有することが好ましく、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことがより好ましい。

【0398】

非環状含窒素化合物としては、水酸基を有する非環状含窒素化合物であることが好ましい。具体的には、例えば、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられ、好ましくはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンであり、より好ましくはモノエタノールアミン($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)である。また、環状含窒素化合物としては、イソキノリン、イミダゾール、N-エチルモルホリン、 β -カプロラクタム、キノリン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、 β -ピコリン、 γ -ピコリン、 δ -ピコリン、2-ピペコリン、3-ピペコリン、4-ピペコリン、ピペラジン、ピペリジン、ピラジン、ピリジン、ピロリジン、N-メチル-2-ピロリドン、N-フェニルモルホリン、2,4-ルチジン、2,6-ルチジンなどが挙げられ、好ましくは、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチルモルホリンであり、より好ましくはN-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。

【0399】

剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物とを含むことが好ましいが、中でも、非環状含窒素化合物として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、およびトリエタノールアミンから選ばれる少なくとも1種と、環状含窒素化合物として、N-メチル-2-ピロリドンおよびN-エチルモルホリンから選ばれる少なくとも1種とを含むことがより好ましく、モノエタノールアミンとN-メチル-2-ピロリドンとを含むことがさらに好ましい。

【0400】

剥離液で除去するときには、着色パターンの上に形成されたレジストパターンが除去されていればよく、着色パターンの側壁にエッチング生成物であるデポ物が付着している場

10

20

30

40

50

合でも、デポ物が完全に除去されていなくてもよい。デポ物とは、エッチング生成物が着色層の側壁に付着し堆積したものをいう。

【0401】

剥離液としては、非環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して9質量部以上11質量部以下であって、環状含窒素化合物の含有量が、剥離液100質量部に対して65質量部以上70質量部以下であるものが望ましい。また、剥離液は、非環状含窒素化合物と環状含窒素化合物との混合物を純水で希釈したものが好ましい。

【0402】

なお、本発明のカラーフィルタの製造方法は、必要に応じ、上記以外の工程として、固体撮像素子用カラーフィルタの製造方法として公知の工程を有していてもよい。例えば、
10 上述した、着色組成物層形成工程、露光工程およびパターン形成工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを加熱および/または露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

【0403】

また、塗布装置吐出部のノズルや配管部の目詰まり、塗布機内への着色組成物や顔料の付着・沈降・乾燥による汚染等を効率よく洗浄するためには、本発明の着色組成物に関する溶剤を洗浄液として用いることが好ましい。また、特開平7-128867号公報、特開平7-146562号公報、特開平8-278637号公報、特開2000-273370号公報、特開2006-85140号公報、特開2006-291191号公報、特開2007-2101号公報、特開2007-2102号公報、特開2007-2815
20 23号公報などに記載の洗浄液も本発明に係る着色組成物の洗浄除去として好適に用いることができる。

上記のうち、アルキレングリコールモノアルキルエーテルカルボキシレートおよびアルキレングリコールモノアルキルエーテルが好ましい。

これら溶媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。2種以上を混合する場合、水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤とを混合することが好ましい。水酸基を有する溶剤と水酸基を有しない溶剤との質量比は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20である。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)とプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)の混合溶剤で、その比率が60/40であることが特に好ましい
30 。なお、汚染物に対する洗浄液の浸透性を向上させるために、洗浄液には前掲の本組成物に関する界面活性剤を添加してもよい。

【0404】

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ため、露光マージンに優れた露光ができる共に、形成された着色パターン(着色画素)は、パターン形状に優れ、パターン表面の荒れや現像部における残渣が抑制されていることから、色特性に優れたものとなる。

本発明のカラーフィルタは、CCD、CMOS等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCDやCMOS等に好適である。本発明の固体撮像素子用カラーフィルタは、例えば、CCDまたはCMOSを構成する各画素の受光部と、集光するためのマイクロレンズと、の間に配置されるカラーフィルタとして用いることができる。
40

【0405】

なお、本発明のカラーフィルタにおける着色パターン(着色画素)の膜厚としては、2.0μm以下が好ましく、1.0μm以下がより好ましく、0.7μm以下がさらに好ましい。

また、着色パターン(着色画素)のサイズ(パターン幅)としては、2.5μm以下が好ましく、2.0μm以下がより好ましく、1.7μm以下が特に好ましい。

【0406】

[固体撮像素子]

10

20

30

40

50

本発明の固体撮像素子は、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、本発明における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。

【0407】

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およびポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオードおよび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ゲステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面およ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、デバイス保護膜上に、本発明の固体撮像素子用カラーフィルタを有する構成である。

10

さらに、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。

【0408】

[画像表示装置]

本発明のカラーフィルタは、固体撮像素子のみならず、液晶表示装置や有機EL表示装置などの、画像表示装置に用いることができ、特に液晶表示装置の用途に好適である。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。

【0409】

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

20

【0410】

本発明のカラーフィルタは、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。さらに、本発明はIPSなどの横電界駆動方式、MVAなどの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置や、STN、TN、VA、OCS、FFS、およびR-OCB等にも適用できる。

30

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リクエスト特性に加えて、層間絶縁膜に対する要求特性、すなわち低誘電率および剥離液耐性が必要とされることがある。本発明のカラーフィルタにおいては、色相に優れた染料多量体を用いることから、色純度、光透過性などが良好で着色パターン（画素）の色合いに優れるので、解像度が高く長期耐久性に優れたCOA方式の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

40

満足するためには、カラーフィルタ層の上に樹脂被膜を設けてもよい。これらの画像表示方式については、例えば、「EL、PDP、LCDディスプレイ - 技術と市場の最新動向 - （東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行）」の43ページなどに記載されている。

【0411】

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、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成される。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される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

50

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。

【0412】

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、さらに、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。

10

【実施例】

【0413】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその趣旨を越えない
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、「%」および
「部」は質量基準である。

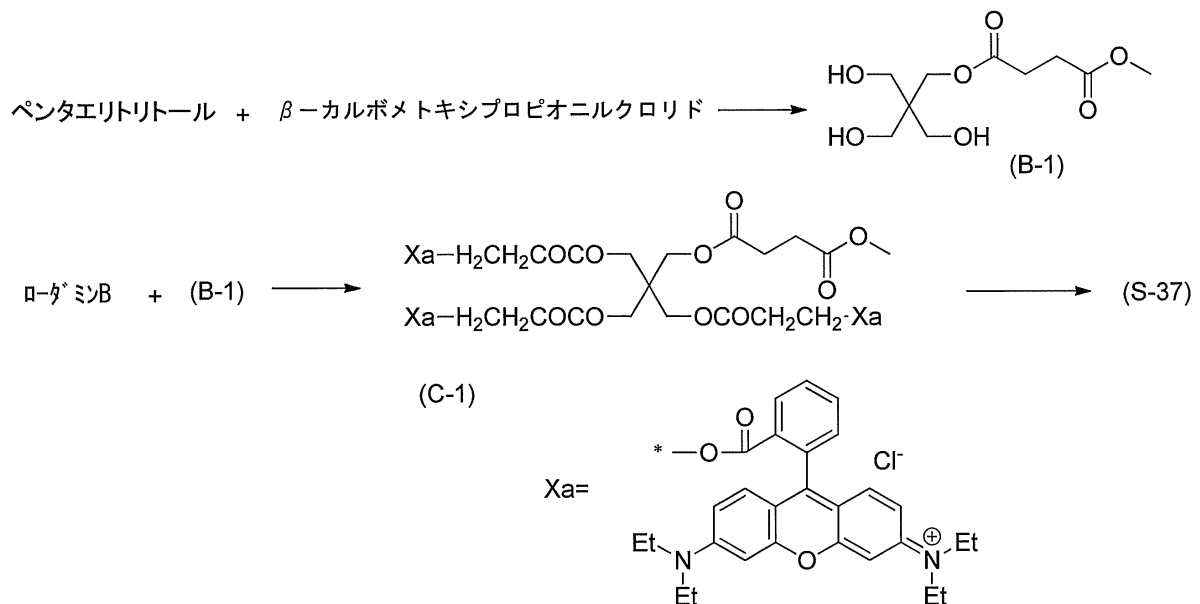
【0414】

(合成例1)

<色素(S-37)の合成>

色素(S-37)の合成は、下記スキームに従って行った。

【化57】



20

30

【0415】

国際公開WO2011/022221A号パンフレットのEXAMPLE6の方法で合
成した β -カルボメトキシプロピオニルクロリド45gと、ペンタエリトリール14g
をピリジン100ml中で混合し、得られた反応混合物をシリカゲルカラムクロマトグラ
フィーで精製し、中間体(B-1)を5gを得た。

40

市販のローダミンB(10g)をクロロホルム40mlに溶解し、塩化ホスホリル5g
を加えて2時間加熱還流した後、上記中間体(B-1)を1.7g添加した。さらに2時
間加熱還流した後、溶液を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥後に溶媒を留去した。赤色残渣
をイソプロパノール100mlで再結晶し、中間体(C-1)を5g得た。この中間体(C-1)
を1規定の水酸化カリウム水溶液20mlに添加して1時間攪拌後、ピス(トリ
フルオロメチルスルホニル)イミドのリチウム塩の水溶液を添加し、生じる沈殿を濾取す
ることで、(S-37)を4.5g得た。

【0416】

50

(合成例 2)

<色素 (S - 40) の合成>

合成例 1 において、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドのリチウム塩の代わりに、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)メチドのリチウム塩を用いた以外は合成例 1 と同様にして色素 (S - 40) を合成した。

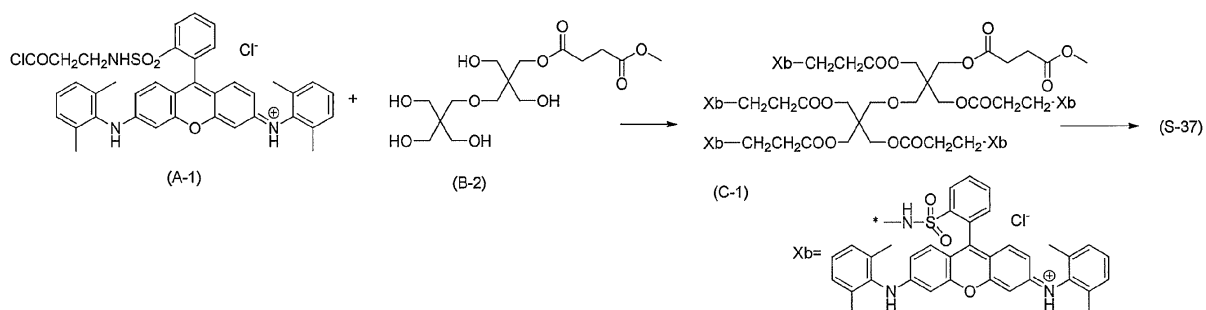
【0417】

(合成例 3)

<色素 (S - 26) の合成>

色素 (S - 26) の合成は、下記スキームに従って行った。

【化58】



【0418】

(A - 1) 10 g をクロロホルム 40 ml に溶解し、塩化ホスホリル 5 g を加えて 2 時間加熱還流した後、ジベンタエリスリトールから常法で誘導した中間体 (B - 2) を 0.7 g 添加した。さらに 2 時間加熱還流した後、溶液を水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥後に溶媒を留去した。赤色残渣をイソプロパノール 100 ml で再結晶し、中間体 (C - 1) を 5 g 得た。この中間体 (C - 1) を 1 規定の水酸化カリウム水溶液 20 ml に添加して 1 時間攪拌後、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドのリチウム塩の水溶液を添加し、生じる沈殿を濾取することで、(S - 37) を 4.5 g 得た。

【0419】

(合成例 4)

<色素 (S - 46) の合成>

合成例 3 において、(A - 1) の代わりにローダミン B を、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドのリチウム塩の代わりにテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートのリチウム塩を用いた以外は合成例 3 と同様にして色素 (S - 46) を合成した。

【0420】

その他の色素は、合成例 1 ~ 4 と同様にして合成した。

【0421】

下記において、Q、R、m、D、n は、それぞれ、一般式 (I) に対応している。

20

30

【表3】

	Q	R	m	D	n	D中のアニオン
S-1	(1)	COOH	1	a-pm-1	2	-
S-2	(1)	COOH	1	a-tp-1	2	(a-1)
S-3	(1)	COOH	1	a-xt-1	2	(a-1)
S-4	(1)	COOH	1	a-cn-1	2	(a-1)
S-5	(7)	COOH	1	a-pm-1	2	-
S-6	(7)	COOH	1	a-tp-1	2	(a-10)
S-7	(7)	COOH	1	a-xt-1	2	(a-10)
S-8	(7)	COOH	1	a-cn-1	2	(a-10)
S-9	(10)	COOH	1	a-pm-1	3	-
S-10	(10)	COOH	1	a-tp-1	3	(a-10)
S-11	(10)	COOH	1	a-xt-1	3	(a-10)
S-12	(10)	COOH	1	a-cn-1	3	(a-10)
S-13	(13)	COOH	1	a-tp-1	3	(a-10)
S-14	(13)	COOH	1	a-xt-1	3	(a-10)
S-15	(13)	COOH	1	a-cn-1	3	(a-10)
S-16	(14)	COOH	1	a-pm-1	4	-
S-17	(14)	COOH	1	a-tp-1	4	(a-10)
S-18	(14)	COOH	1	a-xt-1	4	(a-10)
S-19	(14)	COOH	1	a-cn-1	4	(a-10)
S-20	(15)	SO ₃ H	1	a-pm-1	4	-
S-21	(15)	SO ₃ H	1	a-tp-1	4	(a-10)
S-22	(15)	SO ₃ H	1	a-xt-1	4	(a-10)
S-23	(15)	SO ₃ H	1	a-cn-1	4	(a-10)
S-24	(16)	COOH	1	a-pm-1	5	-
S-25	(16)	COOH	1	a-tp-1	5	(a-10)
S-26	(16)	COOH	1	a-xt-1	5	(a-10)
S-27	(16)	COOH	1	a-cn-1	5	(a-10)
S-28	(15)	COOH	2	a-pm-1	2	-
S-29	(15)	COOH	2	a-tp-1	2	(a-10)
S-30	(15)	COOH	2	a-xt-1	2	(a-10)
S-31	(15)	COOH	2	a-cn-1	2	(a-10)
S-32	(16)	COOH	2	a-pm-1	4	-
S-33	(16)	COOH	2	a-tp-1	4	(a-21)
S-34	(16)	COOH	2	a-xt-1	4	(a-21)
S-35	(16)	COOH	2	a-cn-1	4	(a-21)
S-36	(10)	COOH	1	a-xt-6	3	(a-10)
S-37	(10)	COOH	1	a-xt-7	3	(a-10)
S-38	(10)	COOH	1	a-xt-10	3	(a-10)
S-39	(10)	COOH	1	a-xt-6	3	(a-15)
S-40	(10)	COOH	1	a-xt-7	3	(a-15)
S-41	(10)	COOH	1	a-xt-10	3	(a-15)
S-42	(16)	COOH	2	a-xt-6	4	(a-14)
S-43	(16)	COOH	2	a-xt-7	4	(a-14)
S-44	(16)	COOH	2	a-xt-10	4	(a-14)
S-45	(16)	COOH	1	a-xt-6	5	(a-21)
S-46	(16)	COOH	1	a-xt-7	5	(a-21)
S-47	(16)	COOH	1	a-xt-10	5	(a-21)
S-48	(16)	COOH	3	a-xt-7	3	(a-11)
S-49	(16)	CH ₂ COOH	1	a-xt-7	5	(a-11)
S-50	(16)	PO ₃ H ₂	1	a-xt-7	5	(a-11)

10

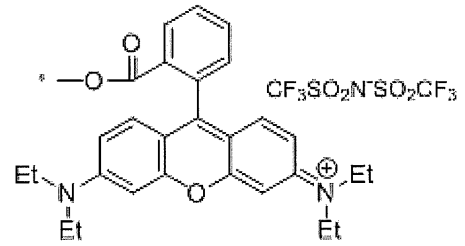
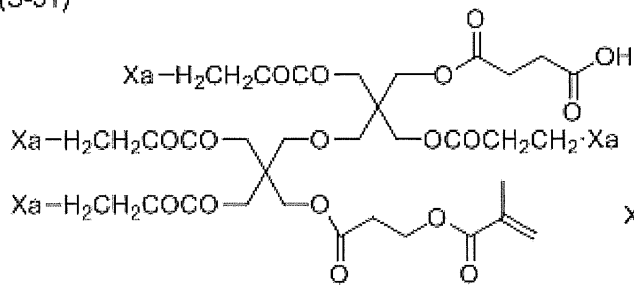
20

30

40

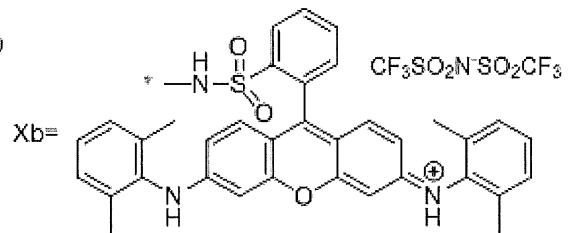
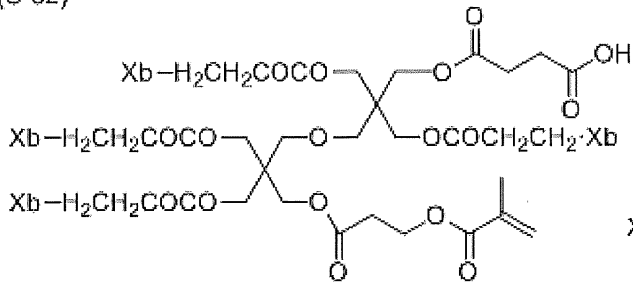
【化59】

(S-51)



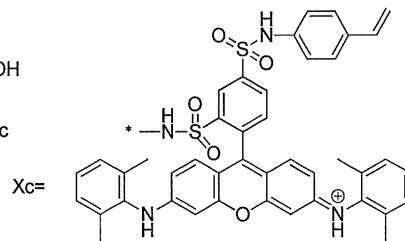
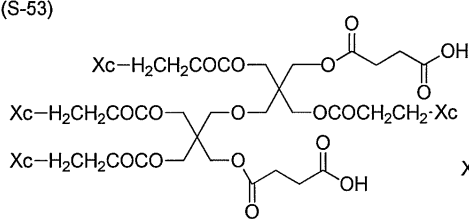
10

(S-52)

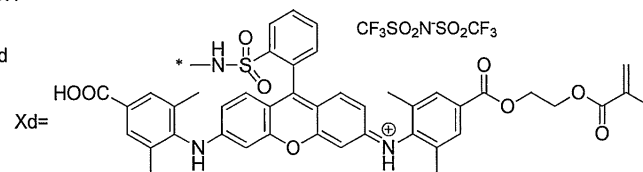
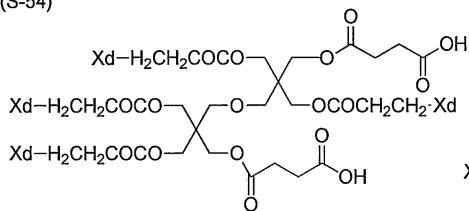


20

(S-53)



(S-54)



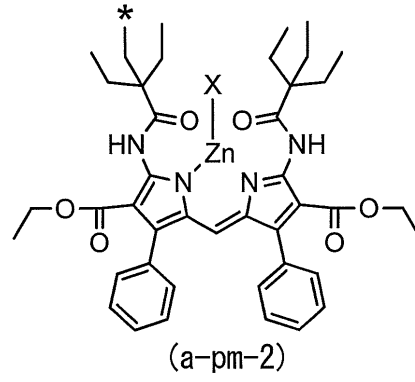
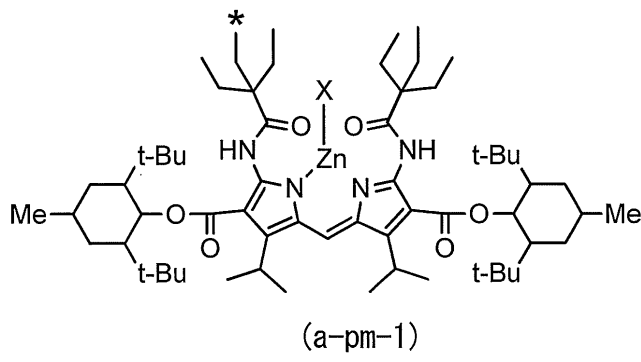
30

(S-51)の分子量は3622、(S-52)の分子量が4146である。

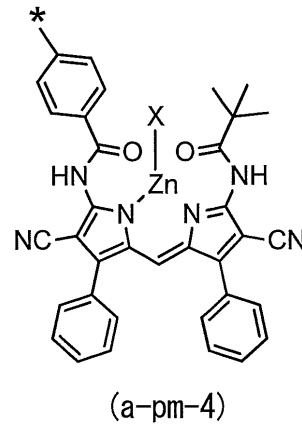
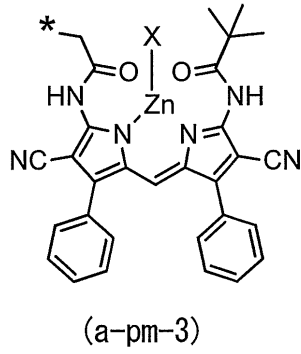
以下に、色素残基Dを示す。*がQとの結合部位である。

【0423】

【化 6 0】



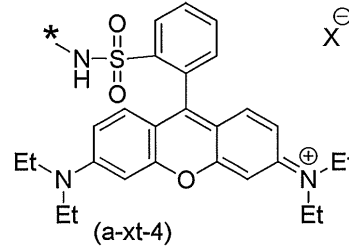
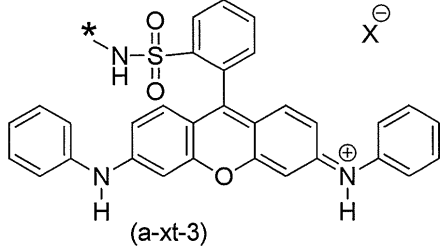
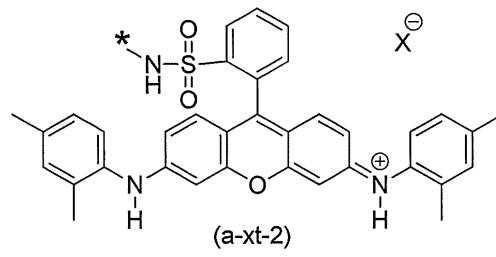
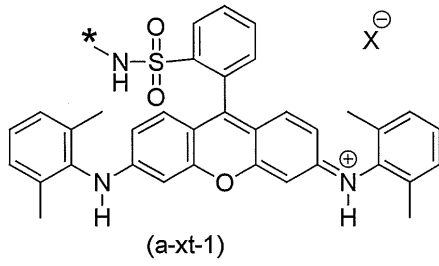
10



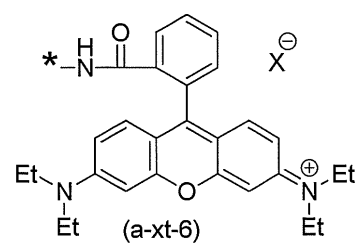
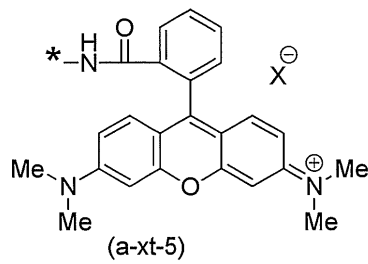
20

【 0 4 2 4 】

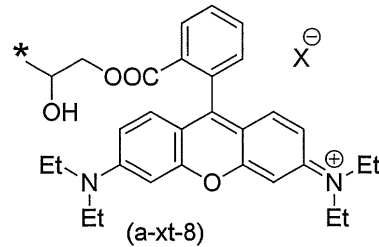
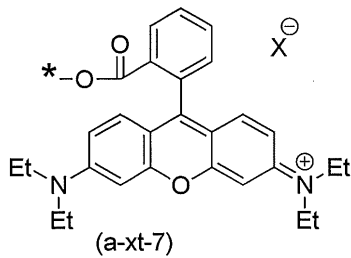
【化 6 1】



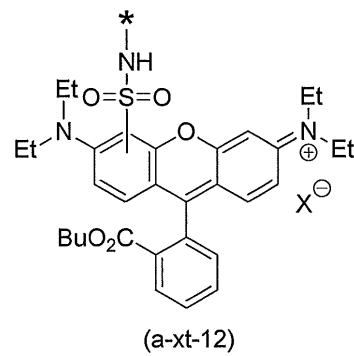
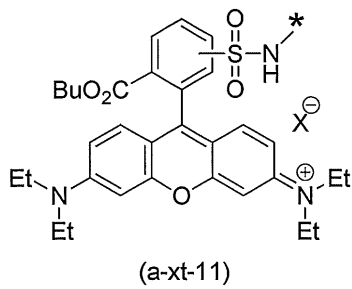
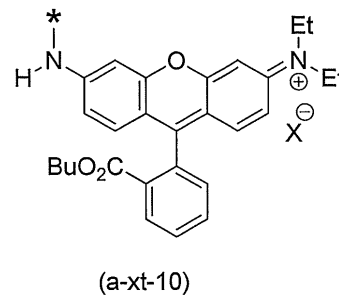
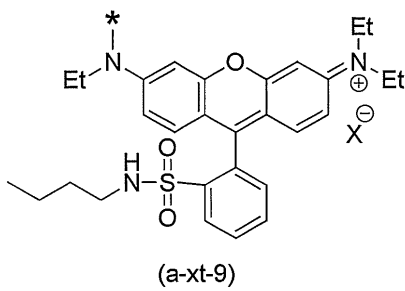
10



20



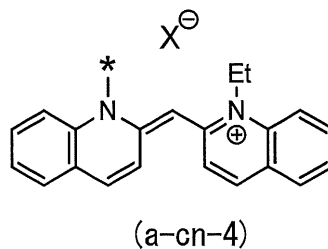
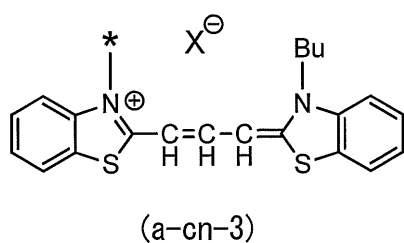
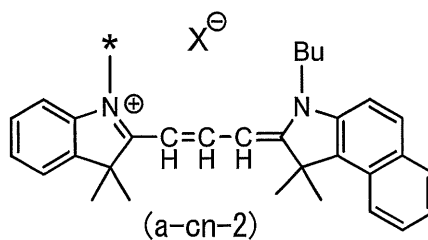
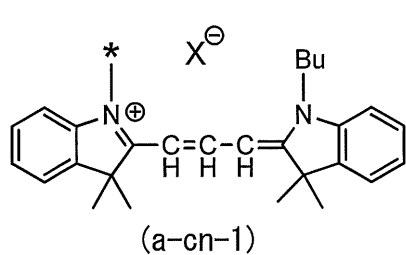
30



40

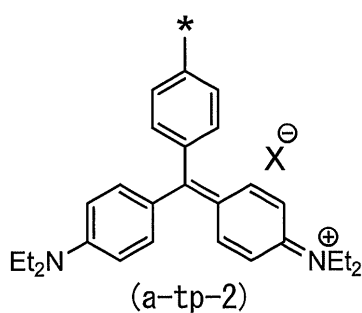
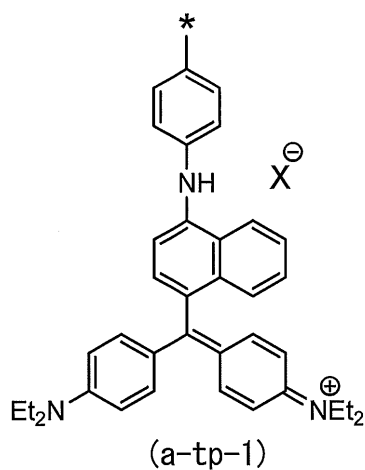
【 0 4 2 5 】

【化 6 2】



10

【化 6 3】



20

30

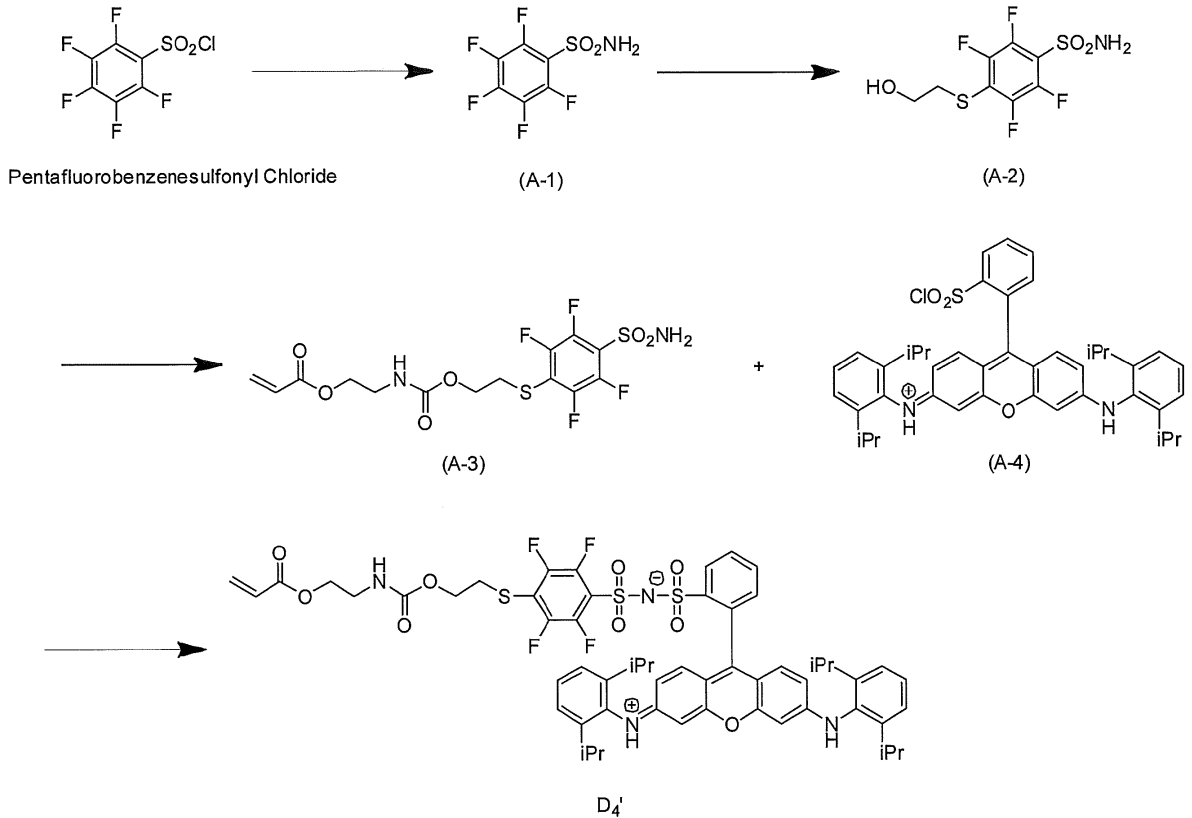
【 0 4 2 6 】

(合成例 5)

< 色素 (4 8)、(5 2) の合成 >

<< 色素 (D₄') の合成 >>色素 (D₄') の合成は、下記スキームに従って行った。

【化64】



10

20

【0427】

ペンタフルオロベンゼンスルホニルクロリド 150 g を、テトラヒドロフラン (THF) 3000 mL に溶解させ、窒素気流下、 -10°C で 28% アンモニア水 68.4 g を加えた。 0°C で 1 h 攪拌した後、反応溶液をろ過することで塩化アンモニウムを除去した。ろ液を減圧濃縮することで THF を除去した後、 0°C で水 1000 mL を加えることで再結晶を行い、さらにろ過することで化合物 (A-1) 117.1 g 得た。

得られた化合物 (A-1) 150 g にメタノール 985 mL、2-メルカプトエタノール 49.0 g を加え、窒素気流下、室温にてトリエチルアミン 64.5 g を加えた。室温にて 1 h 攪拌した後、反应用液を減圧濃縮することでメタノールを除去した。濃縮した化合物に酢酸エチル 900 mL、飽和食塩水 800 mL、飽和重曹水 100 mL を加えて分液操作を行い、さらに有機層を水で 3 回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水した後、有機層を減圧濃縮することで酢酸エチルを除去し、化合物 (A-2) 169.7 g を得た。

30

得られた化合物 (A-2) 48.8 g に、ジメチルアセトアミド (DMAc) 95 mL、(2-イソシアナトエチルアクリレート) (AOI) 24.8 g、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) 0.190 g を加えた後、窒素気流下、室温にてネオスタン U-600 0.100 g を加えた。 85°C で 1 h 攪拌した後、室温まで冷却してから酢酸エチル 500 mL、飽和食塩水 500 mL を加えて分液操作を行い、さらに有機層を水で 3 回洗浄した。得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水した後、有機層を減圧濃縮することで酢酸エチルを除去した。濃縮した化合物に 0°C でクロロホルムを 170 mL 加えることで再結晶を行い、さらにろ過することで化合物 (A-3) 59.7 g を得た。

40

得られた化合物 (A-3) 50.0 g に塩化メチレン 500 mL、トリエチルアミン 34.0 g を加え、窒素気流下、室温にて酸クロリド (A-4) 108.0 g を加えた。室温にて 2 h 攪拌した後、クロロホルム 200 mL、水 500 mL、飽和食塩水 200 mL を加えて、分液操作を行った。得られた有機層を硫酸マグネシウムで脱水し、減圧濃縮することで酢酸エチルを除去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (展開溶媒 クロロホルム : 酢酸エチル = 10 : 15 : 5) で精製を行った。目的物の溶

50

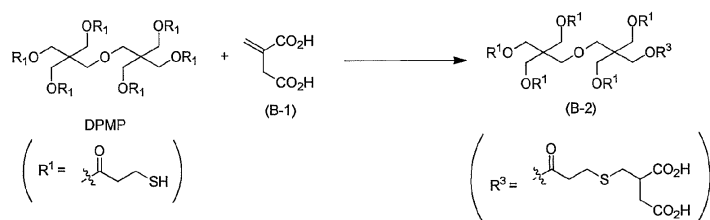
液を減圧濃縮し、得られた個体にアセトニトリル 400 mL を加えて 1 h 攪拌した後、ろ過することで色素 (D₄') 108.0 g を得た。

【0428】

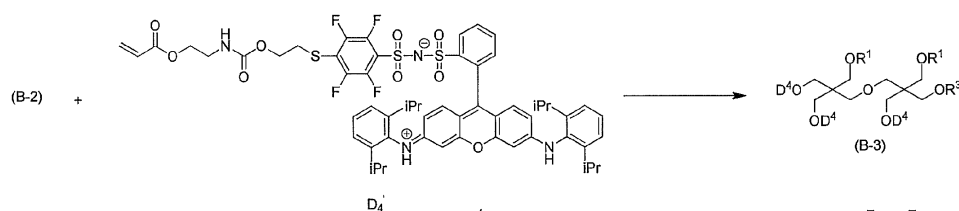
<<色素(48)の合成>>

色素(48)の合成は、下記スキームに従って行った。

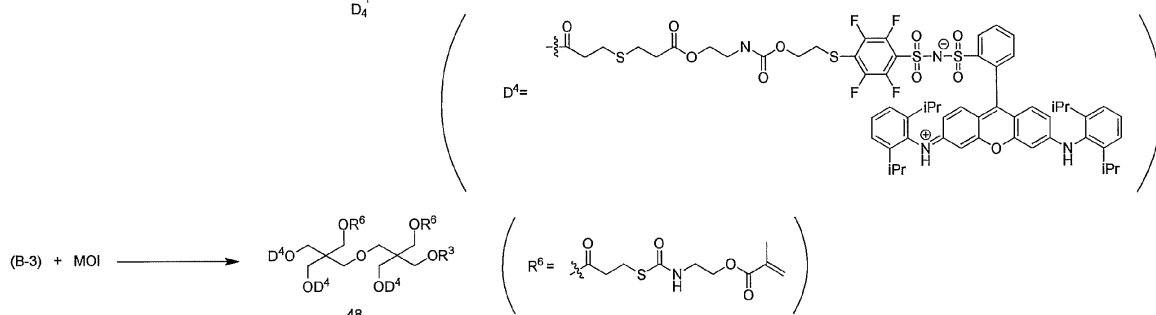
【化65】



10



20



【0429】

ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)〔DPMP; 堺化学工業(株)製〕1.0 g、および上記の、吸着部位を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する化合物(B-1)0.16 gを、N-エチル-2-ピロリドン(NEP)3.9 gに溶解させ、窒素気流下、70 に加熱した。これに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)〔V-65、和光純薬工業(株)製〕7.66 mgを加えて3時間加熱した。更に、V-65を7.66 mg加え、窒素気流下、70 で3時間反応させた。室温まで冷却することで、化合物(B-2)を30質量%含むNEP溶液を得た。

30

続いて、化合物(B-2)を30質量%含むNEP溶液 4.0 gに対して、NEP 9.6 g、トリエチルアミン0.57 g、色素(D₄')4.40 gを加えて、室温にて1日反応させた。その後、反応溶液をヘキサン:酢酸エチル(1:5)溶液300 mLに滴下することで再沈殿を行い、さらにろ過することでオリゴマー(B-3)を4.6 g得た。

40

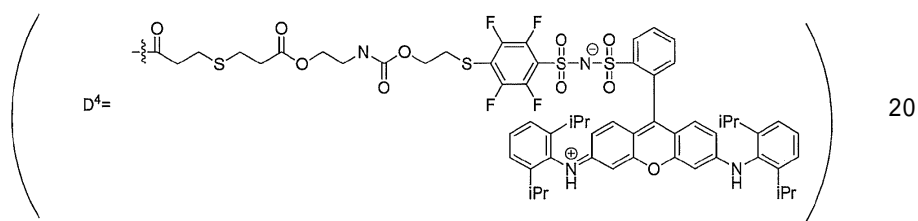
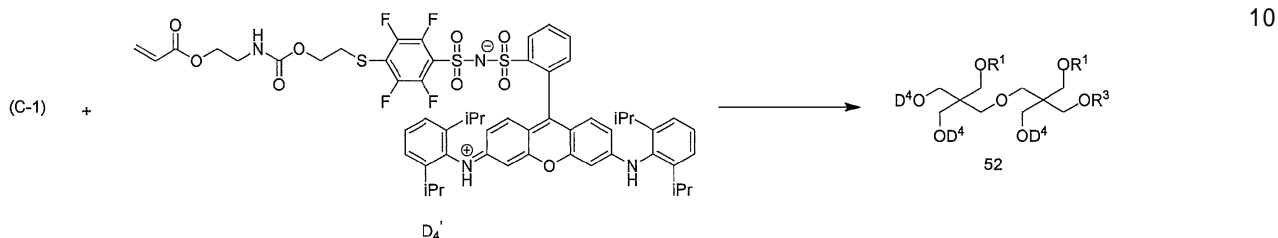
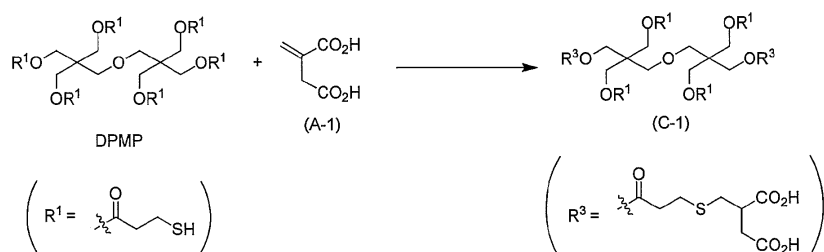
さらに、オリゴマー(B-3) 3.0 gに、DMAc 24 mL、(2-イソシアナトエチルメタクリレート)(MOI) 0.22 g、BHT 0.10 gを加えて、室温にて3時間反応させた。その後、反应用液をヘキサン:酢酸エチル(1:5)溶液300 mLに滴下することで再沈殿を行い、さらにろ過することで色素(48)を1.9 g得た。

【0430】

<<色素(52)の合成>>

色素(52)の合成は、下記スキームに従って行った。

【化66】



【0431】

ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)〔DPMP; 堺化学工業(株)製〕1.0g、および上記の、吸着部位を有しかつ炭素-炭素二重結合を有する化合物(A-1)0.33gを、NEP4.3gに溶解させ、窒素気流下、70に加熱した。これに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)〔V-65、和光純薬工業(株)製〕7.66mgを加えて3時間加熱した。更に、V-65を7.66mg加え、窒素気流下、70で3時間反応させた。室温まで冷却することで、化合物(C-1)を30質量%含むNEP溶液を得た。

続いて、化合物(C-1)を30質量%含むNEP溶液4.0gに対して、NEP9.6g、トリエチルアミン0.51g、色素(D₄')5.13gを加えて1日攪拌した。その後、反応溶液をヘキサン:酢酸エチル(1:5)溶液300mLに滴下することで再沈殿を行い、さらにろ過することで色素(52)を4.8g得た。

【0432】

その他の色素は、合成例4と同様にして合成した。

【0433】

下記において、Q、R、m、D、nは、それぞれ、一般式(I)に対応している。

【0434】

10

20

30

40

【表4】

化合物No.	D	n	Q	R				
				R ¹ の個数	酸基の種類	R ² 又はR ³ の個数	重合性基の種類	R ⁴ 、R ⁵ 又はR ⁶ の個数
1	D ¹	3	Q ¹	0	R ²	2	R ⁴	1
2	D ¹	3	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	2
3	D ¹	3	Q ¹	0	R ³	2	R ⁴	1
4	D ¹	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	2
5	D ¹	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	2
6	D ¹	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	2
7	D ¹	4	Q ¹	1	R ²	1	-	0
8	D ¹	4	Q ¹	0	R ²	2	-	0
9	D ¹	4	Q ¹	1	R ³	1	-	0
10	D ¹	4	Q ¹	0	R ³	2	-	0
11	D ¹	4	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	1
12	D ¹	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	1
13	D ¹	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	1
14	D ¹	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	1
15	D ²	3	Q ¹	0	R ²	2	R ⁴	1
16	D ²	3	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	2
17	D ²	3	Q ¹	0	R ³	2	R ⁴	1
18	D ²	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	2
19	D ²	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	2
20	D ²	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	2
21	D ²	4	Q ¹	1	R ²	1	-	0
22	D ²	4	Q ¹	0	R ²	2	-	0
23	D ²	4	Q ¹	1	R ³	1	-	0
24	D ²	4	Q ¹	0	R ³	2	-	0
25	D ²	4	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	1
26	D ²	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	1
27	D ²	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	1
28	D ²	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	1
29	D ³	3	Q ¹	0	R ²	2	R ⁴	1
30	D ³	3	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	2
31	D ³	3	Q ¹	0	R ³	2	R ⁴	1
32	D ³	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	2
33	D ³	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	2
34	D ³	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	2
35	D ³	4	Q ¹	1	R ²	1	-	0
39	D ³	4	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	1
40	D ³	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	1
41	D ³	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	1
42	D ³	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	1
43	D ⁴	3	Q ¹	0	R ²	2	R ⁴	1
44	D ⁴	3	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	2
45	D ⁴	3	Q ¹	0	R ³	2	R ⁴	1
46	D ⁴	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	2
47	D ⁴	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	2
48	D ⁴	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	2
49	D ⁴	4	Q ¹	1	R ²	1	-	0
50	D ⁴	4	Q ¹	0	R ²	2	-	0
51	D ⁴	4	Q ¹	1	R ³	1	-	0
52	D ⁴	4	Q ¹	0	R ³	2	-	0
53	D ⁴	4	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	1
54	D ⁴	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	1
55	D ⁴	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	1

【0435】

10

20

30

40

【表5】

化合物No.	D	n	Q	R				
				R ¹ の個数	酸基の種類	R ² 又はR ³ の個数	重合性基の種類	R ⁴ 、R ⁵ 又はR ⁶ の個数
56	D ⁴	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	1
57	D ⁵	3	Q ²	0	R ²	2	R ⁴	1
58	D ⁵	3	Q ²	0	R ²	1	R ⁴	2
59	D ⁵	3	Q ²	0	R ³	2	R ⁴	1
60	D ⁵	3	Q ²	0	R ³	1	R ⁴	2
61	D ⁵	3	Q ²	0	R ³	1	R ⁵	2
62	D ⁵	3	Q ²	0	R ³	1	R ⁶	2
63	D ⁵	4	Q ²	1	R ²	1	-	0
64	D ⁵	4	Q ²	0	R ²	2	-	0
65	D ⁵	4	Q ²	1	R ³	1	-	0
66	D ⁵	4	Q ²	0	R ³	2	-	0
67	D ⁵	4	Q ²	0	R ²	1	R ⁴	1
68	D ⁵	4	Q ²	0	R ³	1	R ⁴	1
69	D ⁵	4	Q ²	0	R ³	1	R ⁵	1
70	D ⁵	4	Q ²	0	R ³	1	R ⁶	1
71	D ⁶	1	Q ³	0	R ²	1	R ⁴	1
72	D ⁶	1	Q ³	0	R ³	1	R ⁴	1
73	D ⁶	1	Q ³	0	R ³	1	R ⁵	1
74	D ⁶	1	Q ³	0	R ³	1	R ⁶	1
75	D ⁶	2	Q ³	0	R ³	1	-	0
76	D ⁷	3	Q ¹	0	R ²	2	R ⁴	0
77	D ⁷	3	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	0
78	D ⁷	3	Q ¹	0	R ³	2	R ⁴	0
79	D ⁷	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	0
80	D ⁷	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	0
81	D ⁷	3	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	0
82	D ⁷	4	Q ¹	1	R ²	1	-	0
83	D ⁷	4	Q ¹	0	R ²	2	-	0
84	D ⁷	4	Q ¹	1	R ³	1	-	0
85	D ⁷	4	Q ¹	0	R ³	2	-	0
86	D ⁷	4	Q ¹	0	R ²	1	R ⁴	0
87	D ⁷	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁴	0
88	D ⁷	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁵	0
89	D ⁷	4	Q ¹	0	R ³	1	R ⁶	0
90	D ⁸	3	Q ²	0	R ²	2	R ⁴	0
91	D ⁸	3	Q ²	0	R ²	1	R ⁴	0
92	D ⁸	3	Q ²	0	R ³	2	R ⁴	0
93	D ⁸	3	Q ²	0	R ³	1	R ⁴	0
94	D ⁸	3	Q ²	0	R ³	1	R ⁵	0
95	D ⁸	3	Q ²	0	R ³	1	R ⁶	0
96	D ⁸	4	Q ²	1	R ²	1	-	0
97	D ⁸	4	Q ²	0	R ²	2	-	0
98	D ⁸	4	Q ²	1	R ³	1	-	0
99	D ⁸	4	Q ²	0	R ³	2	-	0
100	D ⁸	4	Q ²	0	R ²	1	R ⁴	0
101	D ⁸	4	Q ²	0	R ³	1	R ⁴	0
102	D ⁸	4	Q ²	0	R ³	1	R ⁵	0
103	D ⁸	4	Q ²	0	R ³	1	R ⁶	0

10

20

30

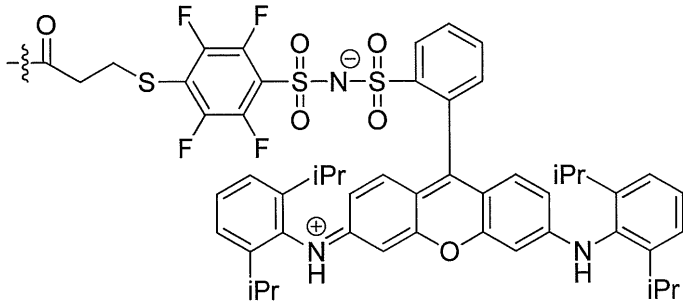
40

【0436】

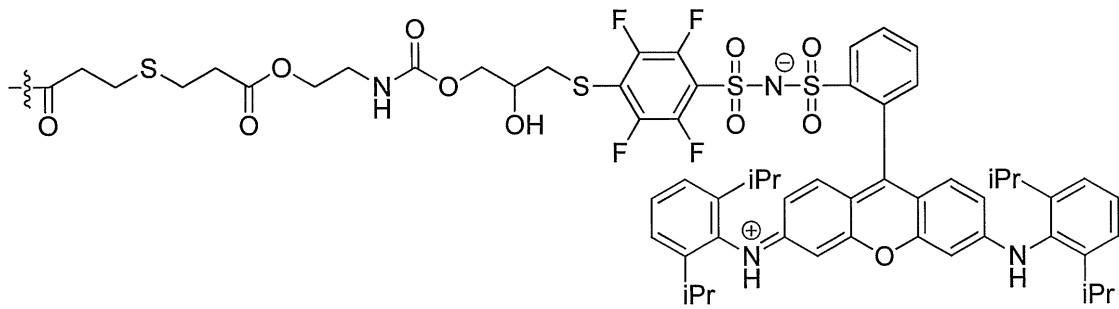
以下に、Q、R、Dを示す。波線が結合部位である。

【0437】

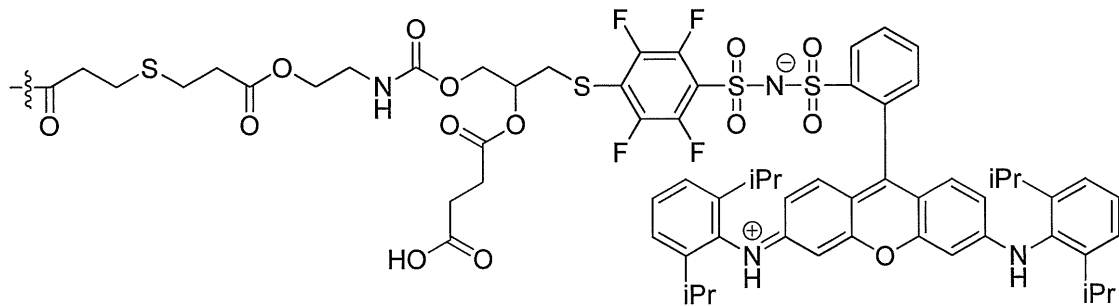
【化 6 7】



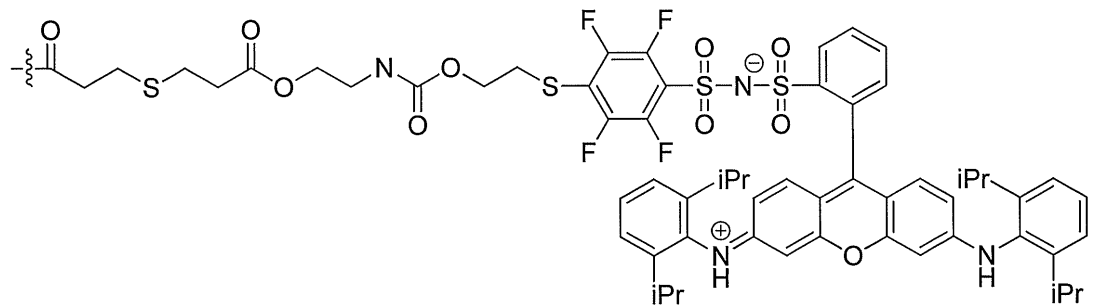
10

D¹

20

D²

30

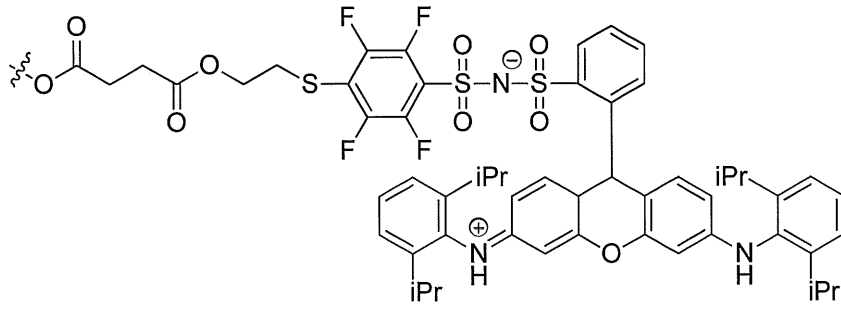
D³

40

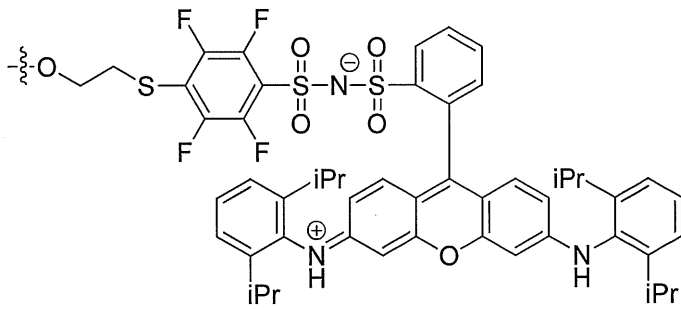
D⁴

【 0 4 3 8 】

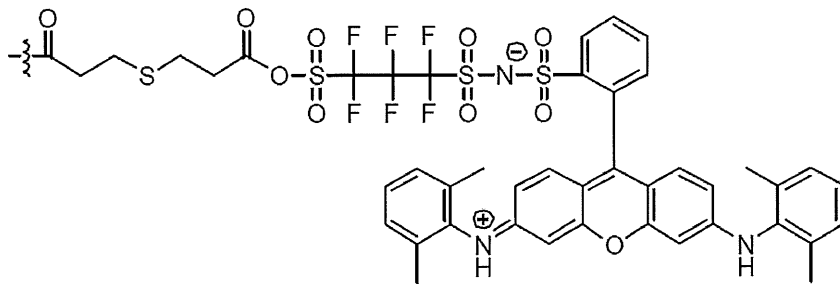
【化 6 8】

D⁵

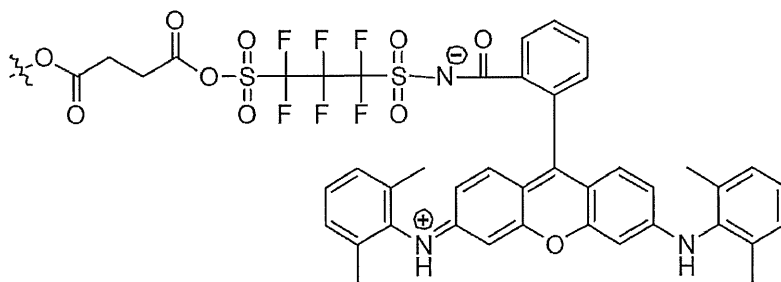
10

D⁶

20

D⁷

30

D⁸

40

【 0 4 3 9 】

【0442】

2. 下塗り層付シリコンウエハ基板の作製

6 inchシリコンウエハをオープン中で200 のもと30分加熱処理した。次いで、このシリコンウエハ上に、レジスト液を乾燥膜厚が1.5 μmになるように塗布し、さらに220 のオープン中で1時間加熱乾燥させて下塗り層を形成し、下塗り層付シリコンウエハ基板を得た。

【0443】

3. 着色組成物の調製

3-1. 青色顔料分散液の調製

青色顔料分散液1を、以下のようにして調製した。

C. I. Pigment Blue 15 : 6を13.0部(青色顔料、平均粒子サイズ55 nm)、および顔料分散剤であるDisperbyk 111を5.0部、PGMEA 82.0部からなる混合液を、ビーズミル(beads mill)(ジルコニアビーズ0.3 mm径)により3時間混合・分散して、顔料分散液を調製した。その後さらに、減圧機構付き高圧分散機NANO-3000-10(日本ビーイーイー(株)製)を用いて、2000 kg/cm³の圧力下で流量500 g/minとして分散処理を行なった。この分散処理を10回繰り返し、実施例または比較例の着色組成物に用いる青色用顔料分散液1(C. I. Pigment Blue 15 : 6分散液、顔料濃度13%)を得た。

得られた青色顔料分散液について、顔料の粒子サイズを動的光散乱法(Microtrac Nanotracer UPA-EX150(日機装社(Nikkiso Co., Ltd.)製))により測定したところ、24 nmであった。

【0444】

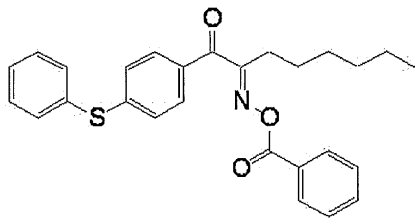
3-2. 着色組成物の調製

下記の各成分を混合して分散、溶解し、実施例1~58、比較例1~2の各着色組成物を得た。

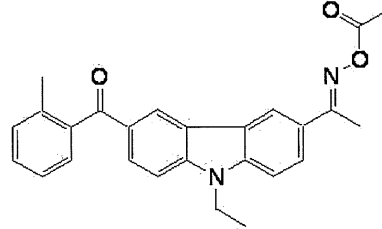
・シクロヘキサノン	1.133部	
・アルカリ可溶性樹脂(下記J1またはJ2:表1に記載の化合物)	0.030部	
・ソルスパース20000(1%シクロヘキサノン溶液、日本ルーブリゾール(株)製)	0.125部	
・光重合開始剤(下記構造の化合物:下記表に記載の化合物)	0.012部	30
・色素(下記表に記載の化合物)		
	固形分として0.040部	
・下記表に記載の顔料分散液(顔料濃度13.0%)	0.615部	
・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	0.070部	
・グリセロールプロポキシレート(1%シクロヘキサノン溶液)	0.048部	

【0445】

【化71】

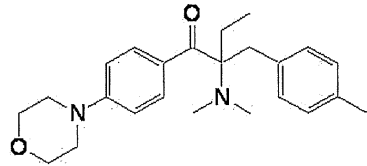


(1-1)
IRUGACURE OXE01 (BASF社製)

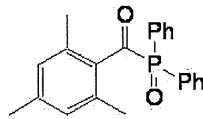


(1-2)
IRUGACURE OXE02 (BASF社製)

10

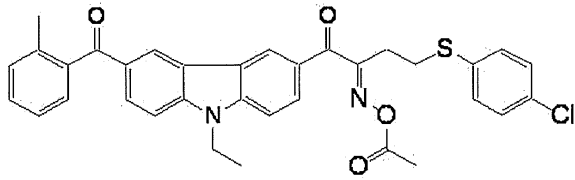


(1-3)
IRUGACURE OXE379 (BASF社製)

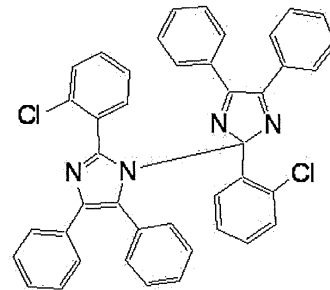


(1-4)
DAROCUR TPO (BASF社製)

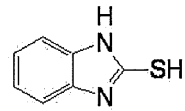
20



(1-5)



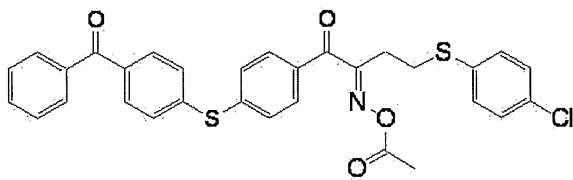
(1-6a)



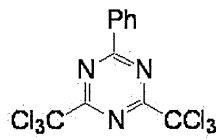
(1-6b)

(1-6) : (1-6a) / (1-6b) = 20/10 (質量比)

30



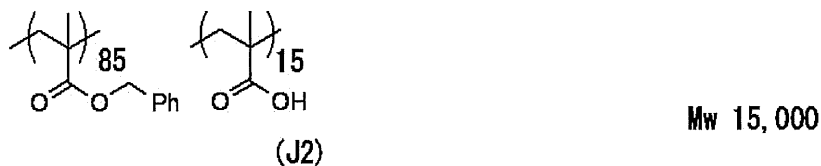
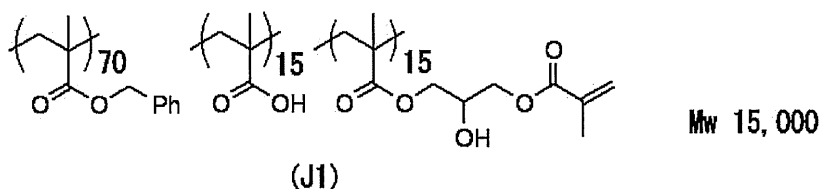
(1-7)



(1-8)

【0446】

【化72】

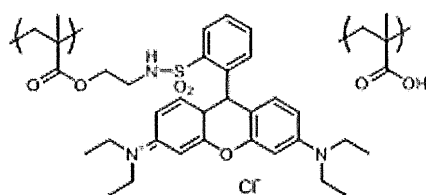


10

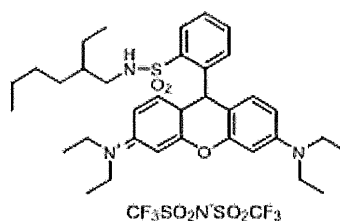
【0447】

【化73】

ポリマーA



モノマーA



20

【0448】

PB15 : 6 C . I . ピグメントブルー15 : 6

PB15 : 3 C . I . ピグメントブルー15 : 3

PR254 : C . I . ピグメントレッド254

【0449】

4. 着色組成物によるカラーフィルタの作製

< フォトリソグラフィ法を適用したパターン形成の例1 >

上記のように調製した実施例および比較例の着色組成物の各々を、上記2. で得られた下塗り層付シリコンウエハ基板の下塗り層上に塗布し、着色組成物層（塗布膜）を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜厚が0.6 μmになるように、100 のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリバーク）を行なった。

30

【0450】

次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して365nmの波長でパターンが1.0 μm四方のIslandパターンマスクを通して50~1200 mJ/cm²の種々の露光量で露光した。

その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハ基板をスピン・シャワー現像機（DW-30型、（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を用いて23 で60秒間パドル現像を行ない、シリコンウエハ基板に着色パターンを形成した。

40

【0451】

着色パターンが形成されたシリコンウエハを、真空チャック方式で水平回転テーブルに固定し、回転装置によってシリコンウエハ基板を回転数50 r.p.m. で回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、その後スプレー乾燥した。

以上のようにして、実施例または比較例の着色組成物により形成された着色パターンを有するカラーフィルタを作製した。

その後、測長SEM「S-9260A」（日立ハイテクノロジーズ（株）製）を用いて、着色パターンのサイズを測定した。パターンサイズが1.0 μmとなる露光量を最適露

50

光量とした。

【 0 4 5 2 】

5 . 性能評価

5 - 1 . パターン欠損

着色パターンを100個観察し、欠損しているパターンの個数を数えた。個数が多いほどパターン欠損が悪いことを示す。結果を下記表に示す。

【 0 4 5 3 】

5 - 2 . パターン直線性

パターン100個を測長SEMで観察し、パターン直線性を判定した。

A : 形状は矩形であり、パターンの辺が直線である

B : 形状は矩形であり、パターンの辺がややゆがんだ直線であるが実用上問題ないレベル

C : 形状は丸みをおびており、パターンの辺は粗く、実用上問題があるレベル

【 0 4 5 4 】

5 - 3 . 色移り評価

各カラーフィルタにおける着色パターンの吸光度を、MCPD - 3000 (大塚電子(株)製)にて測定した(吸光度A)。

カラーフィルタの着色パターン形成面に、乾燥膜厚が1 μmとなるようにCT - 2000 L溶液(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製;透明下地剤)を塗布し、乾燥させて、透明膜を形成した後、280 °Cで5分間加熱処理を行なった。

加熱終了後、着色パターンに隣接する透明膜の吸光度を、MCPD - 3000 (大塚電子(株)製)にて測定した(吸光度B)。

得られた透明膜の吸光度Bの値について、加熱前に測定した着色パターンの吸光度Aの値に対する割合[%]を算出した〔下記(式A)〕。これを隣接ピクセルへの色移りを評価する指標とした。

$$(式A) \quad 色移り(\%) = 吸光度B / 吸光度A \times 100$$

【 0 4 5 5 】

5 - 4 . 耐熱性

上記得た着色組成物が塗布されたガラス基板を、基板面で接するように200 °Cのホットプレートに載置して1時間加熱した後、色度計MCPD - 1000 (大塚電子(株)製)にて、加熱前後での色差(E*ab値)を測定して熱堅牢性を評価する指標とし、下記判定基準に従って評価した。E*ab値は、値の小さい方が、耐熱性が良好なことを示す。なお、E*ab値は、CIE1976(L*, a*, b*)空間表色系による以下の色差公式から求められる値である(日本色彩学会編 新編色彩科学ハンドブック(昭和60年) p. 266)。

$$E*ab = \{ (L*)^2 + (a*)^2 + (b*)^2 \}^{1/2}$$

【 0 4 5 6 】

10

20

30

【表 6】

	(A)色素オリ ゴマー	(C)顔料	(D)光重合 開始剤	(F)アルカリ可 溶性樹脂	パターン欠 損	パターン直 線性	耐熱性	色移り
実施例1	S-1	PB15:6	I-1	J1	4	B	4.3	5
実施例2	S-1	PB15:3	I-1	J1	4	B	4.3	5
実施例3	S-2	PB15:6	I-1	J1	5	B	4.2	4
実施例4	S-2	PB15:3	I-1	J1	5	B	4.2	4
実施例5	S-3	PB15:6	I-1	J1	1	A	3.3	3
実施例6	S-4	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.3	5
実施例7	S-5	PB15:6	I-1	J1	4	B	4.2	4
実施例8	S-6	PB15:6	I-1	J1	5	B	4.1	5
実施例9	S-7	PB15:6	I-1	J1	3	B	3.2	6
実施例10	S-8	PB15:6	I-1	J1	4	B	4.3	7
実施例11	S-9	PB15:6	I-1	J1	5	B	4.5	6
実施例12	S-10	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.4	5
実施例13	S-11	PB15:6	I-1	J1	2	A	3.8	6
実施例14	S-12	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.2	5
実施例15	S-13	PB15:6	I-1	J1	5	B	4.4	7
実施例16	S-14	PB15:6	I-1	J1	1	A	3.2	6
実施例17	S-15	PB15:6	I-1	J1	4	B	4.3	7
実施例18	S-16	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.2	5
実施例19	S-17	PB15:6	I-1	J1	5	B	4.5	6
実施例20	S-18	PB15:6	I-1	J1	1	A	3.1	4
実施例21	S-19	PB15:6	I-1	J1	4	B	4.3	5
実施例22	S-20	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.5	6
実施例23	S-21	PB15:6	I-1	J1	1	A	3.2	7
実施例24	S-22	PB15:6	I-1	J1	1	A	3.1	5
実施例25	S-23	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.6	4
実施例26	S-24	PB15:6	I-1	J1	4	B	4.5	5
実施例27	S-25	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.4	6
実施例28	S-26	PB15:6	I-1	J1	0	A	1.9	5
実施例29	S-27	PB15:6	I-1	J1	3	B	4.3	4
実施例30	S-28	PB15:6	I-1	J1	2	B	4.2	5
実施例31	S-29	PB15:6	I-1	J1	5	B	4.4	6
実施例32	S-30	PB15:6	I-1	J1	0	A	3.4	5
実施例33	S-31	PB15:6	I-1	J1	6	B	4.5	4
実施例34	S-32	PB15:6	I-1	J1	4	B	4.5	6
実施例35	S-33	PB15:6	I-1	J1	6	B	4.3	5
実施例36	S-34	PB15:6	I-1	J1	1	A	2.9	4
実施例37	S-35	PB15:6	I-2	J1	3	B	3.2	5
実施例38	S-36	PB15:6	I-3	J1	2	A	2.8	2
実施例39	S-37	PB15:6	I-4	J1	2	A	2.4	3
実施例40	S-38	PB15:6	I-5	J1	1	A	2.3	2
実施例41	S-39	PB15:6	I-6	J1	2	A	2.4	3
実施例42	S-40	PB15:6	I-7	J1	2	A	2.3	2
実施例43	S-41	PB15:6	I-8	J1	2	A	2.3	1
実施例44	S-42	PB15:6	I-1/I-2	J1	1	A	2.2	2
実施例45	S-43	PB15:6	I-1/I-2	J1	2	A	2.2	2
実施例46	S-44	PB15:6	I-1/I-2	J1	1	A	2.4	2
実施例47	S-45	PB15:6	I-1	J1/J2	2	A	1.9	1
実施例48	S-46	PB15:6	I-1	J1/J2	1	A	1.8	2
実施例49	S-47	PB15:6	I-1	J1/J2	2	A	1.8	3
実施例50	S-48	PB15:6	I-1	J1	2	A	1.9	2
実施例51	S-49	PB15:6	I-1	J2	2	A	2	2
実施例52	S-50	PR254	I-1	J1	4	A	2.1	4
実施例53	S-51	PB15:6	I-1	J1	0	A	2.2	2
実施例54	S-52	PB15:6	I-1	J1	0	A	1.5	1
実施例55	S-53	PB15:6	I-1	J1	1	A	2.3	1
実施例56	S-54	PB15:6	I-1	J1	2	A	2.2	1
実施例57	S-51/S-52	PB15:6	I-1	J1	0	A	1.8	1
実施例58	S/53/S-54	PB15:6	I-1	J1	1	A	2.2	1
比較例1	ポリマーA	PB15:6	I-1	J1	9	C	10.5	1
比較例2	モノマーA	PB15:6	I-1	J1	22	C	5.5	33

【 0 4 5 7 】

実施例 1 ~ 58 の着色組成物を用いてフォトレジストによってカラーフィルタを作製した場合、現像液耐性および剥離液耐性に優れていることが分かった、一方、比較例 1 ~ 2

10

20

30

40

50

の組成物は、これらが劣っていた。

【0458】

6. ドライエッチング法を適用したパターン形成の例

6-1. 着色組成物の調製

下記の各成分を混合して分散、溶解し、実施例59~89、比較例3~4の各着色組成物を得た。

- ・シクロヘキサノン 1.133部
- ・光重合開始剤（下記構造の化合物：表3に記載の化合物） 0.012部
- ・色素（下記表に記載の化合物）

固形分として 0.040部 10

・下記表に記載の顔料分散液（顔料濃度13.0%） 0.615部

・重合性化合物（EHP E-3150（ダイセル化学社製2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物））

0.070部

- ・グリセロールプロポキシレート（1%シクロヘキサン溶液） 0.048部

【0459】

7. 性能評価

7-1. 耐アルカリ現像液性（現像液耐性）

ガラス基板上に、着色組成物を膜厚が0.6μmになるようにスピンコーターを用いて塗布し、100のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行った。次いで、220のホットプレートを用いて300秒間加熱処理（ポストベーク）を行い、硬化膜を作製した。 20

このようにして得られたカラーフィルタを、紫外可視近赤外分光光度計UV3600（島津製作所製）の分光光度計（レファレンス：ガラス基板）で300nm~800nmの波長域で透過率を測定した。また、OLYMPUS製光学顕微鏡BX60を用いて、反射観測（倍率50倍）にて微分干渉像を観察した。

次いで、アルカリ現像液FHD-5（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の中に5分間浸漬し、乾燥させた後に再度分光測定を実施し、下記式（1）からアルカリ現像液浸漬前後の透過率変動を求めて、以下の基準で評価した。 30

$$\text{アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動} = |T_0 - T_1| \cdots (1)$$

T₀：アルカリ現像液に浸漬前のカラーフィルタの透過率

T₁：アルカリ現像液に浸漬後のカラーフィルタの透過率

AA：良好 300nm~800nmの全領域において、アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動が2%未満

A：やや良好 300nm~800nmの全領域において、アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動が2%以上5%未満

B：十分 300nm~800nmの全領域において、アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動が5%以上10%未満

C：不十分 300nm~800nmの全領域において、アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動が10%以上 40

【0460】

7-2. 剥離液耐性

7-1で作製した着色膜上にポジ型フォトレジスト「FHi622BC」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を塗布し、プリベークを実施し、膜厚0.8μmのフォトレジスト層を形成した。続いて、フォトレジスト層を、i線ステッパー（キャノン（株）製）を用い、350mJ/cm²の露光量でパターン露光し、フォトレジスト層の温度または雰囲気温度が90となる温度で1分間、加熱処理を行なった。その後、フォトレジスト剥離液「MS230C」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）を使用して120秒間、剥離処理を実施してレジストパターンを除去し、さらに純水に 50

よる洗浄、スピン乾燥を実施した。その後、100 で2分間の脱水ベーク処理を行った。

【0461】

得られた着色膜を分光測定し、下記式(2)からフォトレジスト剥離液浸漬前後の透過率変動を求めて、以下の基準で評価した。

$$\text{フォトレジスト剥離液浸漬前後の透過率変動} = |T_0 - T_2| \quad \dots (2)$$

T₀ : フォトレジスト剥離液に浸漬前のカラーフィルタの透過率

T₂ : フォトレジスト剥離液に浸漬後のカラーフィルタの透過率

AA : 良好 300 nm ~ 800 nmの全領域において、フォトレジスト剥離液浸漬前後の透過率変動が2%未満

A : やや良好 300 nm ~ 800 nmの全領域において、フォトレジスト剥離液浸漬前後の透過率変動が2%以上5%未満

B : 十分 300 nm ~ 800 nmの全領域において、フォトレジスト剥離液浸漬前後の透過率変動が5%以上10%未満

C : 不十分 300 nm ~ 800 nmの全領域において、フォトレジスト剥離液浸漬前後の透過率変動が10%以上

【0462】

【表 7】

実施例	色素オリゴマー	顔料	現像液耐性	剥離液耐性
実施例59	S-24	PB15:6	A	A
実施例60	S-25	PB15:6	A	A
実施例61	S-26	PB15:6	AA	AA
実施例62	S-27	PB15:6	A	A
実施例63	S-28	PB15:6	A	A
実施例64	S-29	PB15:6	A	A
実施例65	S-30	PB15:6	A	A
実施例66	S-31	PB15:6	A	A
実施例67	S-32	PB15:6	A	A
実施例68	S-33	PB15:6	A	A
実施例69	S-34	PB15:6	A	A
実施例70	S-35	PB15:6	A	A
実施例71	S-36	PB15:6	AA	AA
実施例72	S-37	PB15:6	AA	A
実施例73	S-38	PB15:6	AA	AA
実施例74	S-39	PB15:6	A	A
実施例75	S-40	PB15:6	AA	A
実施例76	S-41	PB15:6	A	A
実施例77	S-42	PB15:6	AA	A
実施例78	S-43	PB15:6	A	A
実施例79	S-44	PB15:6	AA	AA
実施例80	S-45	PB15:6	AA	A
実施例81	S-46	PB15:6	AA	AA
実施例82	S-47	PB15:6	AA	A
実施例83	S-48	PB15:6	AA	AA
実施例84	S-49	PB15:6	A	A
実施例85	S-50	PB15:6	A	A
実施例86	S-51	PB15:6	AA	AA
実施例87	S-52	PB15:6	AA	AA
実施例88	S-53	PB15:6	AA	AA
実施例89	S-54	PB15:6	AA	AA
比較例3	ポリマーA	PB15:6	B	C
比較例4	モノマーA	PB15:6	C	C

10

20

30

【0463】

実施例59～89の着色組成物を用いてエッチングレジストによってカラーフィルタを作製した場合、現像液耐性および剥離液耐性に優れていることが分かった。一方、比較例3～4の組成物は、これらが劣っていた。

【0464】

8. フトリソグラフィ法を適用したパターン形成の例2

40

8-1. 着色組成物の調製

下記の各成分を混合して分散、溶解し、実施例90～192の着色組成物を得た。

- ・シクロヘキサノン：17.12部
- ・アルカリ可溶性樹脂1（ベンジルメタクリレート（BzMA）とメタクリル酸（MAA）の共重合体、30%PGMEA溶液）：1.23部
- ・アルカリ可溶性樹脂2（アクリキュア-RD-F8（日本触媒社製））：0.23部
- ・光重合開始剤I-2（IRGACURE OXE-02）：0.975部
- ・色素（下記表に記載の化合物）のシクロヘキサノン溶液（固形分濃度12.3%）：24.57部
- ・顔料分散液（C.I.Pigment Blue 15：6分散液、PGMEA溶液、固

50

形分濃度 12.8%) : 51.40部

・重合性化合物(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、NKエステル A-DP H-12E(新中村化学社製)) : 1.96部

・重合禁止剤(p-メトキシフェノール) : 0.0007部

・フッ素系界面活性剤(DIC社製F475、1%PGMEA溶液) : 2.50部

【0465】

8-2. カラーフィルタの作製

上記で調製した着色組成物を、上記2. で得られた下塗り層付シリコンウエハ基板の下塗り層上に塗布し、着色組成物層(塗布膜)を形成した。そして、この塗布膜の乾燥膜厚が1 μ mになるように、100のホットプレートを用いて120秒間加熱処理(プリベーク)を行なった。

10

次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+(Canon(株)製)を使用して365nmの波長でパターンが1.0 μ m四方のIslandパターンマスクを通して50~1200mJ/cm²の種々の露光量で露光した。

その後、照射された塗布膜が形成されているシリコンウエハ基板をスピン・シャワー現像機(DW-30型、(株)ケミトロニクス製)の水平回転テーブル上に載置し、CD-2000(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)を用いて23で60秒間パドル現像を行ない、下塗り層付シリコンウエハの下塗り層上に着色パターンを形成した。

着色パターンが形成されたシリコンウエハ基板を、真空チャック方式で水平回転テーブルに固定し、回転装置によってシリコンウエハ基板を回転数50rpmで回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、その後スプレー乾燥した。次いで、200で300秒間、ホットプレートでポストベークを行い、シリコンウエハ基板上の膜厚1 μ mの着色パターン(硬化膜)を得た。

20

以上により、90~192の着色組成物により形成された着色パターンを有するカラーフィルタを作製した。

その後、測長SEM「S-9260A」(日立ハイテクノロジーズ(株)製)を用いて、着色パターンのサイズを測定した。

パターンサイズが1.0 μ mとなる露光量の着色パターンを用い、透過率、現像性、色抜けの評価を行った。

30

【0466】

8-3. C=C価の算出

色素に導入した重合性基数を色素の分子量で割ることで、色素のC=C価を算出した。

【0467】

8-4. 450nmおよび550nmにおける透過率

得られたカラーフィルタを、紫外可視近赤外分光光度計UV3600(島津製作所製)の分光光度計(レファレンス:ガラス基板)で300nm~800nmの波長域で透過率を測定した。その後、450nmおよび550nmにおける透過率を算出し、下記基準に従って、450nmおよび550nmにおける透過率を評価した。

A: 450nmにおける透過率が85%以上、かつ、550nmにおける透過率が5%以下

40

B: 450nmにおける透過率が80%以上85%未満、かつ、550nmにおける透過率が5%以上10%未満

C: 450nmにおける透過率が80%以下、かつ、550nmにおける透過率が10%以上

D: A~Cのいずれにも該当しない

【0468】

8-5. 現像性

作成したカラーフィルタをガラス切りにて切り出し、その断面を、走査式電子顕微鏡(S-4800、日立株式会社製)を用いて、倍率15,000倍にて観察し、下記評価基

50

準に従って評価した。

A：パターンが問題なく形成されている

B：パターンがやや歪んでいるが、実用上問題ないレベルである

C：パターンが歪んでいるあるいは形成されておらず、実用上問題あるレベルである

8 - 6 . 色抜け

ガラス基板上に、実施例 90 ~ 192 の着色組成物を膜厚が 0 . 6 μ m になるようにスピンコーターを用いて塗布し、100 のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行った。次いで、220 のホットプレートを用いて300秒間加熱処理（ポストベーク）を行い、硬化膜を作製した。

得られたカラーフィルタを、紫外可視近赤外分光光度計 UV 3600（島津製作所製）の分光光度計（レファレンス：ガラス基板）で300nm ~ 800nmの波長域で透過率を測定した。また、OLYMPUS製光学顕微鏡 BX60を用いて、反射観測（倍率50倍）にて微分干渉像を観察した。

次いで、アルカリ現像液 FHD - 5（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の中に5分間浸漬し、乾燥させた後に再度分光測定を実施し、下記式（1）からアルカリ現像液浸漬前後の透過率変動を求めて、以下の基準で評価した。

$$\text{アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動} = |T_0 - T_1| \quad \dots (1)$$

T0：アルカリ現像液に浸漬前のカラーフィルタの透過率

T1：アルカリ現像液に浸漬後のカラーフィルタの透過率

AA：良好 300nm ~ 800nmの全領域において、アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動が2%以上5%未満

B：十分 300nm ~ 800nmの全領域において、アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動が5%以上10%未満

C：不十分 300nm ~ 800nmの全領域において、アルカリ現像液浸漬前後の透過率変動が10%以上

【0469】

10

20

【表 8】

	化合物No.	分子量	酸価(mmol/g)	C=C価(mmol/g)	現像性	色抜け	透過率
実施例90	1	3841	0.52	0.26	A	A	A
実施例91	2	3996	0.25	0.50	A	AA	A
実施例92	3	3957	1.01	0.25	A	A	A
実施例93	4	4054	0.49	0.49	A	AA	A
実施例94	5	4028	0.50	0.50	A	AA	A
実施例95	6	3910	0.51	0.51	A	AA	A
実施例96	7	4438	0.23	0.00	A	A	A
実施例97	8	4510	0.44	0.00	A	A	A
実施例98	9	4496	0.44	0.00	A	A	A
実施例99	10	4626	0.86	0.00	A	B	A
実施例100	11	4665	0.21	0.21	A	A	A
実施例101	12	4723	0.42	0.21	A	A	A
実施例102	13	4710	0.42	0.21	A	A	A
実施例103	14	4651	0.43	0.22	A	A	A
実施例104	15	4588	0.44	0.22	A	A	A
実施例105	16	4743	0.21	0.42	A	AA	A
実施例106	17	4704	0.85	0.21	A	A	A
実施例107	18	4801	0.42	0.42	A	AA	A
実施例108	19	4775	0.42	0.42	A	AA	A
実施例109	20	4657	0.43	0.43	A	AA	A
実施例110	21	5434	0.18	0.00	B	A	A
実施例111	22	5506	0.36	0.00	A	A	A
実施例112	23	5492	0.36	0.00	A	A	A
実施例113	24	5622	0.71	0.00	A	B	A
実施例114	25	5661	0.18	0.18	B	A	A
実施例115	26	5719	0.35	0.17	A	A	A
実施例116	27	5706	0.35	0.18	A	A	A
実施例117	28	5647	0.35	0.18	A	A	A
実施例118	29	4888	1.02	0.20	A	A	A
実施例119	30	5043	0.79	0.40	A	A	A
実施例120	31	5004	1.40	0.20	A	B	A
実施例121	32	5101	0.98	0.39	A	A	A
実施例122	33	5075	0.99	0.39	A	A	A
実施例123	34	4957	1.01	0.40	A	A	A
実施例124	35	5834	0.86	0.00	A	B	A
実施例125	39	6061	0.82	0.16	A	B	A
実施例126	40	6119	0.98	0.16	A	B	A
実施例127	41	6106	0.98	0.16	A	B	A
実施例128	42	6047	0.99	0.17	A	B	A
実施例129	43	4501	0.44	0.22	A	A	A
実施例130	44	4656	0.21	0.43	A	AA	A
実施例131	45	4617	0.87	0.22	A	A	A
実施例132	46	4714	0.42	0.42	A	AA	A
実施例133	47	4688	0.43	0.43	A	AA	A
実施例134	48	4570	0.44	0.44	A	AA	A
実施例135	49	5318	0.19	0.00	B	A	A
実施例136	50	5390	0.37	0.00	A	A	A
実施例137	51	5376	0.37	0.00	A	A	A
実施例138	52	5506	0.73	0.00	A	B	A
実施例139	53	5545	0.18	0.18	B	A	A
実施例140	54	5603	0.36	0.18	A	A	A
実施例141	55	5590	0.36	0.18	A	A	A

10

20

30

40

【 0 4 7 0 】

【表 9】

	化合物No.	分子量	酸価(mmol/g)	C=C価(mmol/g)	現像性	色抜け	透過率
実施例142	56	5531	0.36	0.18	A	A	A
実施例143	57	4381	0.46	0.23	A	A	A
実施例144	58	4536	0.22	0.44	A	AA	A
実施例145	59	4497	0.89	0.22	A	A	A
実施例146	60	4594	0.44	0.44	A	AA	A
実施例147	61	4568	0.44	0.44	A	AA	A
実施例148	62	4450	0.45	0.45	A	AA	A
実施例149	63	5066	0.20	0.00	B	A	A
実施例150	64	5138	0.39	0.00	A	A	A
実施例151	65	5124	0.39	0.00	A	A	A
実施例152	66	5254	0.76	0.00	A	B	A
実施例153	67	5293	0.19	0.19	B	A	A
実施例154	68	5351	0.37	0.19	A	A	A
実施例155	69	5338	0.37	0.19	A	A	A
実施例156	70	5279	0.38	0.19	A	A	A
実施例157	71	1789	0.56	0.56	A	AA	A
実施例158	72	1847	1.08	0.54	A	A	A
実施例159	73	1834	1.09	0.55	A	A	A
実施例160	74	1775	1.13	0.56	A	A	A
実施例161	75	2504	0.80	0.00	A	B	A
実施例162	76	3919	0.51	0.26	A	A	A
実施例163	77	4074	0.25	0.49	A	AA	A
実施例164	78	4035	0.99	0.25	A	A	A
実施例165	79	4132	0.48	0.48	A	AA	A
実施例166	80	4106	0.49	0.49	A	AA	A
実施例167	81	3988	0.50	0.50	A	AA	A
実施例168	82	4542	0.22	0.00	A	A	A
実施例169	83	4614	0.43	0.00	A	A	A
実施例170	84	4600	0.43	0.00	A	A	A
実施例171	85	4730	0.85	0.00	A	B	A
実施例172	86	4769	0.21	0.21	A	A	A
実施例173	87	4827	0.41	0.21	A	A	A
実施例174	88	4814	0.42	0.21	A	A	A
実施例175	89	4755	0.42	0.21	A	A	A
実施例176	90	3952	0.51	0.25	A	A	A
実施例177	91	4107	0.24	0.49	A	AA	A
実施例178	92	4068	0.98	0.25	A	A	A
実施例179	93	4165	0.48	0.48	A	AA	A
実施例180	94	4139	0.48	0.48	A	AA	A
実施例181	95	4021	0.50	0.50	A	AA	A
実施例182	96	4494	0.22	0.00	A	A	A
実施例183	97	4566	0.44	0.00	A	A	A
実施例184	98	4552	0.44	0.00	A	A	A
実施例185	99	4682	0.85	0.00	A	B	A
実施例186	100	4721	0.21	0.21	A	A	A
実施例187	101	4779	0.42	0.21	A	A	A
実施例188	102	4766	0.42	0.21	A	A	A
実施例189	103	4707	0.42	0.21	A	A	A
実施例190	S-3	1790	0.56	0.00	A	B	B
実施例191	S-37	2569	0.39	0.00	A	B	B
実施例192	S-51	3602	0.28	0.28	A	A	B

10

20

30

40

【0471】

実施例90～192の着色組成物を用いてフォトレジストによってカラーフィルタを
 製したところ、現像性および色抜け性に優れていることが分かった、

さらには、450nmにおける透過率が低く、かつ、550nmにおける透過率が高い

50

ことが分かった。青色用カラーフィルタにおいては、450 nmにおける透過率が低く、かつ、550 nmにおける透過率が高いことが望ましいため、実施例90～192のカラーフィルタは、青色用カラーフィルタとして特に好ましい分光特性を有していることが分かった。

フロントページの続き

- (72)発明者 鮫島 賢
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 伊藤 純一
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 室 祐継
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 尾田 和也
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内
- (72)発明者 田口 貴規
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フィルム株式会社内

審査官 岩井 好子

- (56)参考文献 特開2013-045088(JP,A)
特開2013-028764(JP,A)
特開2013-067776(JP,A)
特開2013-010814(JP,A)
国際公開第2012/053201(WO,A1)
特開2012-083651(JP,A)
特開2012-208494(JP,A)
特開2013-057054(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20
C09B 67/20
G03F 7/004
G03F 7/11
CAplus/REGISTRY(STN)