

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02015/152051

発行日 平成29年4月13日 (2017. 4. 13)

(43) 国際公開日 平成27年10月8日 (2015. 10. 8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09B 11/00 (2006.01)	C09B 11/00 G	2H148
C09B 67/22 (2006.01)	C09B 67/22 F	4J002
C09B 67/44 (2006.01)	C09B 67/44 A	4J011
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 I O 1	
C08L 101/00 (2006.01)	C08L 101/00	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 108 頁) 最終頁に続く		

出願番号 特願2016-511623 (P2016-511623)	(71) 出願人 306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2015/059628	
(22) 国際出願日 平成27年3月27日 (2015. 3. 27)	
(31) 優先権主張番号 特願2014-71036 (P2014-71036)	(74) 代理人 110000109 特許業務法人特許事務所サイクス
(32) 優先日 平成26年3月31日 (2014. 3. 31)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 片山 晃男 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
	(72) 発明者 樋口 聡 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内
	(72) 発明者 岡部 孝太郎 静岡県富士宮市大中里200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) 【要約】

カラーフィルタ等の着色層を形成した場合に、輝度が高く、耐溶剤性に優れた着色層を形成可能な着色組成物、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を提供する。

染料カチオンと2価以上のアニオンとからなる塩化合物と、上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤と、キサンテン色素、ピロメテン色素およびテトラアザボルフィリン色素から選択される少なくとも1種の紫色着色剤とを含み、染料カチオンは、1分子内に1~20のトリアリールメタン色素構造を有する、着色組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

染料カチオンと 2 価以上のアニオンとからなる塩化合物と、前記塩化合物を 25 で 1 . 0 質量 % 以上溶解する溶剤と、キサンテン色素、ピロメテン色素およびテトラアザポルフィリン色素から選択される少なくとも 1 種の紫色着色剤とを含み、

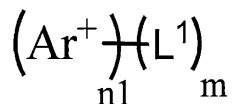
前記染料カチオンは、1 分子内に 1 ~ 20 のトリアリールメタン色素構造を有する、着色組成物。

【請求項 2】

前記染料カチオンが一般式 (A 1) または一般式 (A 2) で表される、請求項 1 に記載の着色組成物；

一般式 (A 1)

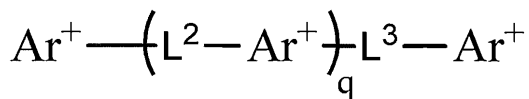
【化 1】



一般式 (A 1) 中、 Ar^+ はそれぞれ独立にトリアリールメタン色素構造を表し、 L^1 はそれぞれ独立に 2 つ以上の Ar^+ を連結する基を表し、 $n1$ は 1 ~ 20 の整数を表し、 m は 0 または 1 を表す； $n1$ が 1 を表す場合、 m は 0 を表す；

一般式 (A 2)

【化 2】



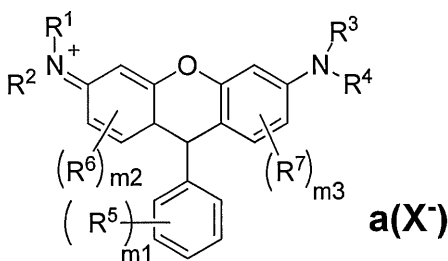
一般式 (A 2) 中、 Ar^+ はそれぞれ独立にトリアリールメタン色素構造を表し、 L^2 は 2 価の連結基を表し、 L^3 は 2 価の連結基を表し、 q は 1 ~ 18 の整数を表す。

【請求項 3】

前記紫色着色剤が、下記一般式 (I - 1 a) で表されるキサンテン色素、下記一般式 (I I) で表されるピロメテン色素、および下記一般式 (I I I) で表されるテトラアザポルフィリン色素の少なくとも 1 種を含む、請求項 1 または 2 に記載の着色組成物；

一般式 (I - 1 a)

【化 3】



一般式 (I - 1 a) 中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基または炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、上記飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または $-\text{NR}^{11}-$ で置換されていてもよい；

R^1 および R^2 は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい。 R^3 および R^4 は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい；

R^5 は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{Z}^+$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2^- \text{Z}^+$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^8$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^8$ または $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$ を表す；

R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表す；

10

20

30

40

50

m_1 は、0 ~ 5 の整数を表す。 m_1 が 2 以上のとき、複数の R^{5A} は同一でも異なってもよい；

m_2 および m_3 は、それぞれ独立に、0 ~ 3 の整数を表す。 m_2 および m_3 がそれぞれ独立に、2 または 3 のとき、複数の R^{5B} および R^{5C} はそれぞれ独立に、同一でも異なってもよい；

a は、0 または 1 を表す； a が 0 を表す場合、キサンテン色素構造中のいずれかの基がアニオンを含む；

X^- は、アニオンを表す；

Z^+ は、 $N^+(R^{11})_4$ 、 Na^+ または K^+ を表し、4 つの R^{11} は同一でも異なってもよい

；

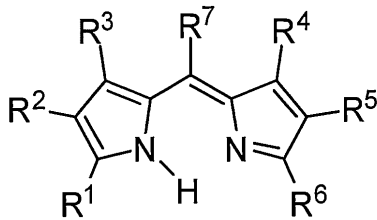
R^8 は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基を表すし、上記飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい；

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基を表し、上記飽和脂肪族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ または $-NR^8-$ で置換されていてもよく、 R^9 および R^{10} は、互いに結合して窒素原子を含む 3 ~ 10 員環の複素環を形成していてもよい；

R^{11} は、水素原子、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基または炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基を表す；

一般式 (I I)

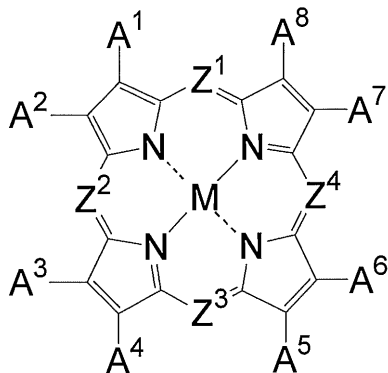
【化 4】



一般式 (I I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に、水素原子または 1 価の置換基を表す； R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す；

一般式 (I I I)

【化 5】



一般式 (I I I) 中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は、全てが窒素原子を表すか、若しくは、 Z^1 および Z^3 、 Z^2 および Z^4 のいずれか 1 組が双方ともに窒素原子を表し、他の一組が $C-R$ を表し、 R がそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、またはアリール基を表す； A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 および A^8 は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、シリルオキシ基、シアノ基、ニト

10

20

30

40

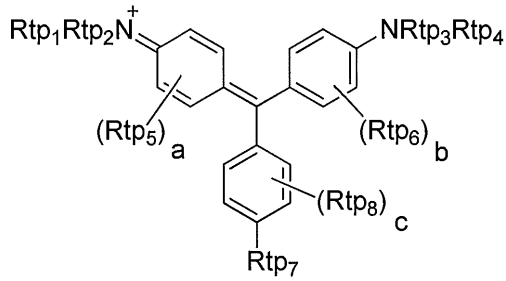
50

口基またはヘテロ環基を表す； A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 、 A^5 と A^6 、および、 A^7 と A^8 は、各々互いに結合して環構造を形成してもよいが、少なくとも1組は環構造を形成しない；Mは、2価の金属原子または置換された金属原子であって2価である原子または原子団を表す。

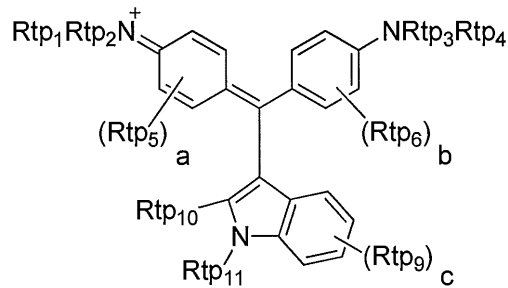
【請求項4】

前記染料カチオンが、下記一般式(TP1)で表されるトリアリールメタン色素構造および下記一般式(TP2)で表されるトリアリールメタン色素構造の少なくとも1種を含む、請求項1~3のいずれか1項に記載の着色組成物；

【化6】



TP1



TP2

10

20

一般式(TP1)および(TP2)中、 $Rtp_1 \sim Rtp_4$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す； Rtp_5 、 Rtp_6 、 Rtp_8 、 Rtp_9 および Rtp_{11} は、それぞれ独立に置換基を表す。 Rtp_7 は、水素原子、アルキル基、アリール基、架橋性基を有する基または $NRtp_{71}Rtp_{72}$ を表す。 Rtp_{71} および Rtp_{72} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す。 Rtp_{10} は、水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す。 a 、 b および c は、それぞれ独立に0~4の整数を表す。 a 、 b および c が2以上の場合、 Rtp_5 同士、 Rtp_6 同士、 Rtp_8 同士および Rtp_9 同士は、それぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。

【請求項5】

前記染料カチオンが架橋性基を有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の着色組成物。

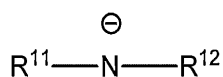
30

【請求項6】

前記2価以上のアニオンが、 $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-PO_4^-$ 、下記一般式(B2)で表される構造を含む基または下記一般式(B3)で表される構造を含む基を有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の着色組成物；

一般式(B2)

【化7】

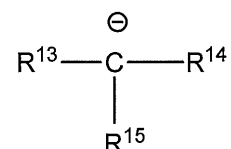


40

一般式(B2)中、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に $-SO_2-$ または $-CO-$ を表す；

一般式(B3)

【化8】



一般式(B3)中、 R^{13} は $-SO_2-$ または $-CO-$ を表す； R^{14} および R^{15} はそれぞれ

50

独立に - S O₂ - 、 - C O - または - C N を表す。

【請求項 7】

P i g m e n t B l u e 1、2、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60、64、66、79、80 および P i g m e n t G r e e n 7 の C l を O H に変えたものから選択される少なくとも 1 種をさらに含む、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】

バインダー樹脂、重合性化合物および光重合開始剤をさらに含有する、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】

カラーフィルタの着色層の形成に用いられる、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なる硬化膜。

【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たカラーフィルタ。

【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付与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 11 に記載のカラーフィルタまたは請求項 12 に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する固体撮像素子。

【請求項 14】

請求項 11 に記載のカラーフィルタまたは請求項 12 に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、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 (C C D (Charge Coupled Devices)、C M O S (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) 等) に用いられるカラーフィルタの作製に用いられる着色組成物を調製する方法の 1 つとして、顔料分散法が知られている。

この顔料分散法は、顔料を種々の感光性組成物に分散させた着色組成物を用いてフォトリソ法によってカラーフィルタを作製する方法である。これは、フォトリソ法によってパターンングするため、位置精度が高く、大画面、高精細のカラーフィルタを作製するのに好適な方法とされている。顔料分散法によりカラーフィルタを作製する場合、着色組成物をスピンコーターやロールコーター等により塗布して塗膜を形成し、上記塗膜を露光、現像することにより着色パターンが形成され、この操作を各色毎に繰り返し行なうことでカラーフィルタが得られる。

近年、カラーフィルタは、液晶表示素子 (L C D (Liquid Crystal Display)) 用途においてモニターのみならずテレビ (T V) へと用途が拡大する傾向にある。この用途拡大の傾向に伴い、カラーフィルタには、色度、コントラストなどにおいて高度の色特性が要求されるに至っている。また、イメージセンサー (固体撮像素子) 用途のカラーフィルタにおいても、同様に色ムラの低減、色分解能の向上など色特性の更なる向上が求められるようになっている。

近年の色度要請を充足するため、従来着色剤として用いられていた顔料に替えて、染料

10

20

30

40

50

を利用する技術が開発されている（例えば、特許文献 1～3）。このうち、青色の色相を持つカラーフィルタについては、トリアリールメタン染料を色材として用いる技術が提案されている（例えば、特許文献 4～6）。

また、トリアリールメタン染料を多量体化して不溶化する手法も提案されている（特許文献 7）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 3387541 号公報（特開平 6 - 230210 号公報）

【特許文献 2】特開 2008 - 292970 号公報

【特許文献 3】特開 2009 - 86375 号公報

【特許文献 4】国際公開 W02011 / 162217 号パンフレット

【特許文献 5】特開 2011 - 70171 号公報

【特許文献 6】特開 2011 - 116802 号公報

【特許文献 7】特開 2013 - 57053 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

染料を着色剤として用いる場合、顔料に比べて溶剤に溶解しやすいため、耐溶剤性に劣る傾向にある。これは、染料は分子状態で発色するため、塗膜硬化後であっても染料分子が膜中をある程度自由に移動できる。このため、例えば塗膜上に他のカラーレジストやオーバーコートを重ねて塗った際、後から塗った他の着色層やオーバーコート層内に染料が溶出しやすい傾向にあり、この結果、望まない着色層が形成されてしまう場合がある。

特に液晶表示装置では、上記他のカラーレジストやオーバーコートの重ね塗りによる染料の溶出以外に、LCD パネルを形成した際、液晶中に染料成分が溶出する可能性もある。この場合、溶出した染料によって液晶層の絶縁性が低下しやすくなる。

これらの問題に対し、例えば特許文献 7 に記載の技術では、トリアリールメタン染料を不溶化することにより、分子状態での発色という染料の特性が失われてしまい、良好な色相を得ることが難しくなる。

本発明は、上記の状況を鑑みてなされたものである。すなわち、本発明は、カラーフィルタ等の着色層を形成した場合に、輝度が高く、耐溶剤性に優れた着色層を形成可能な着色組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、硬化膜、カラーフィルタおよびその製造方法、並びに上記カラーフィルタを備え良好な画質の表示が可能な固体撮像素子および画像表示装置を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

かかる状況のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、染料カチオンと 2 価以上のアニオンとからなる塩化合物と、上記塩化合物を 25 で 1.0 質量%以上溶解する溶剤と、特定の紫色着色剤とを含む着色組成物を用いることで、輝度が高く、耐溶剤性に優れた着色組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

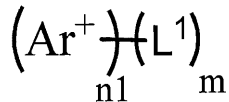
具体的には、以下の手段 < 1 > により、好ましくは、手段 < 2 > ~ < 14 > により、上記課題は解決された。

< 1 > 染料カチオンと 2 価以上のアニオンとからなる塩化合物と、塩化合物を 25 で 1.0 質量%以上溶解する溶剤と、キサンテン色素、ピロメテン色素およびテトラアザポルフィリン色素から選択される少なくとも 1 種の紫色着色剤とを含み、染料カチオンは、1 分子内に 1～20 のトリアリールメタン色素構造を有する、着色組成物。

< 2 > 染料カチオンが一般式 (A1) または一般式 (A2) で表される、< 1 > に記載の着色組成物；

一般式 (A1)

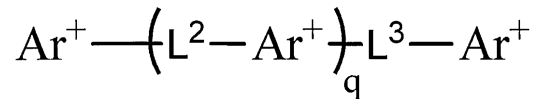
【化1】



一般式(A1)中、 Ar^+ はそれぞれ独立にトリアリールメタン色素構造を表し、 L^1 は2つ以上の Ar^+ を連結する基を表し、 $n1$ は1~20の整数を表し、 m は0または1を表す； $n1$ が1を表す場合、 m は0を表す；

一般式(A2)

【化2】

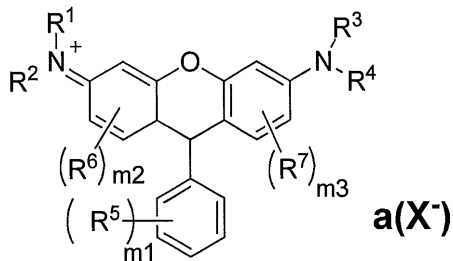


一般式(A2)中、 Ar^+ はそれぞれ独立にトリアリールメタン色素構造を表し、 L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 L^3 は2価の連結基を表し、 q は1~18の整数を表す。

<3> 紫色着色剤が、下記一般式(I-1a)で表されるキサントレン色素、下記一般式(II)で表されるピロメテン色素、および下記一般式(III)で表されるテトラアザポルフィリン色素の少なくとも1種を含む、<1>または<2>に記載の着色組成物；

一般式(I-1a)

【化3】



一般式(I-1a)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基または炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表し、上記飽和炭化水素基に含まれる $-\text{CH}_2-$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ または $-\text{NR}^{11}-$ で置換されていてもよい；

R^1 および R^2 は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい。 R^3 および R^4 は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい；

R^5 は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{Z}^+$ 、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2^- \text{Z}^+$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^8$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}^8$ または $-\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$ を表す；

R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基を表す；

$m1$ は、0~5の整数を表す。 $m1$ が2以上のとき、複数の R^{5A} は同一でも異なってもよい；

$m2$ および $m3$ は、それぞれ独立に、0~3の整数を表す。 $m2$ および $m3$ がそれぞれ独立に、2または3のとき、複数の R^{5B} および R^{5C} はそれぞれ独立に、同一でも異なってもよい；

a は、0または1を表す； a が0を表す場合、キサントレン色素構造中のいずれかの基がアニオンを含む；

X^- は、アニオンを表す；

Z^+ は、 $\text{N}^+(\text{R}^{11})_4$ 、 Na^+ または K^+ を表し、4つの R^{11} は同一でも異なってもよい；

R^8 は、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基を表すし、上記飽和炭化水素基に含ま

10

20

30

40

50

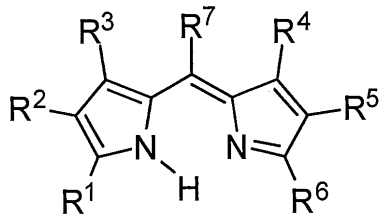
れる水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい；

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～20の1価の飽和炭化水素基を表し、上記飽和脂肪族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ または $-NR^8-$ で置換されていてもよく、 R^9 および R^{10} は、互いに結合して窒素原子を含む3～10員環の複素環を形成していてもよい；

R^{11} は、水素原子、炭素数1～20の1価の飽和炭化水素基または炭素数7～10のアラルキル基を表す；

一般式(II)

【化4】



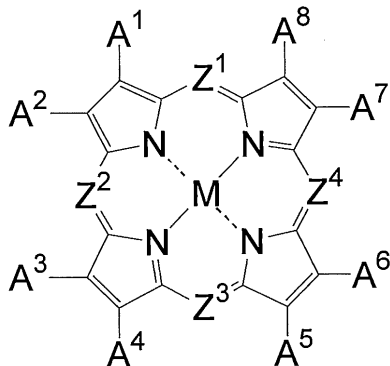
10

一般式(II)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に、水素原子または1価の置換基を表す； R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基またはヘテロ環基を表す；

一般式(III)

20

【化5】



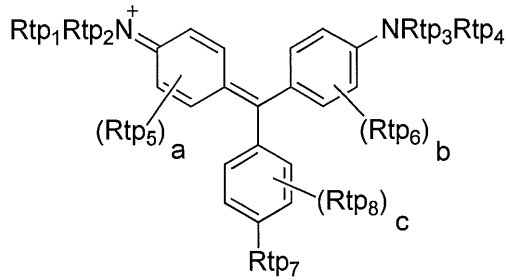
30

一般式(III)中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は、全てが窒素原子を表すか、若しくは、 Z^1 および Z^3 、 Z^2 および Z^4 のいずれか1組が双方ともに窒素原子を表し、他の一組が $C-R$ を表し、 R がそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、またはアリアル基を表す； A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 および A^8 は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アリアル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコシカルボニル基、アリアルオシカルボニル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、シリルオキシ基、シアノ基、ニトロ基またはヘテロ環基を表す； A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 、 A^5 と A^6 、および、 A^7 と A^8 は、各々互いに結合して環構造を形成してもよいが、少なくとも1組は環構造を形成しない； M は、2価の金属原子または置換された金属原子であって2価である原子または原子団を表す。

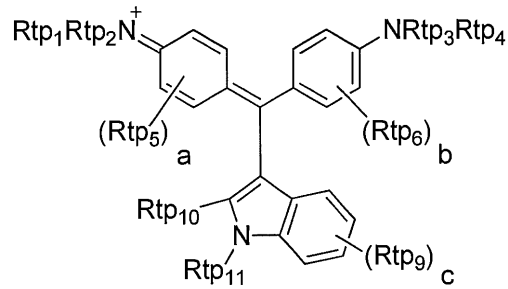
40

<4>染料カチオンが、下記一般式(TP1)で表されるトリアリアルメタン色素構造および下記一般式(TP2)で表されるトリアリアルメタン色素構造の少なくとも1種を含む、<1>～<3>のいずれかに記載の着色組成物；

【化6】



TP1



TP2

10

一般式 (TP1) および (TP2) 中、Rtp₁ ~ Rtp₄ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す；Rtp₅、Rtp₆、Rtp₈、Rtp₉ および Rtp₁₁ は、それぞれ独立に置換基を表す。Rtp₇ は、水素原子、アルキル基、アリール基、架橋性基を有する基または NRtp₇₁ Rtp₇₂ を表す。Rtp₇₁ および Rtp₇₂ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す。Rtp₁₀ は、水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す。a、b および c は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表す。a、b および c が 2 以上の場合、Rtp₅ 同士、Rtp₆ 同士、Rtp₈ 同士および Rtp₉ 同士は、それぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。

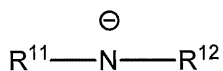
20

< 5 > 染料カチオンが架橋性基を有する、< 1 > ~ < 4 > のいずれかに記載の着色組成物。

< 6 > 2 価以上のアニオンが、-SO₃⁻、-COO⁻、-PO₄⁻、下記一般式 (B2) で表される構造を含む基または下記一般式 (B3) で表される構造を含む基を有する、< 1 > ~ < 5 > のいずれかに記載の着色組成物；

一般式 (B2)

【化7】

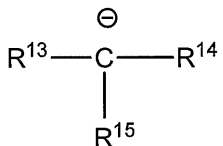


30

一般式 (B2) 中、R¹¹ および R¹² はそれぞれ独立に -SO₂- または -CO- を表す；

一般式 (B3)

【化8】



一般式 (B3) 中、R¹³ は -SO₂- または -CO- を表す；R¹⁴ および R¹⁵ はそれぞれ独立に -SO₂-、-CO- または -CN を表す。

40

< 7 > Pigment Blue 1、2、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、22、60、64、66、79、80 および Pigment Green 7 の Cl を OH に変えたものから選択される少なくとも 1 種をさらに含む、< 1 > ~ < 6 > のいずれかに記載の着色組成物。

< 8 > バインダー樹脂、重合性化合物および光重合開始剤をさらに含有する、< 1 > ~ < 7 > のいずれかに記載の着色組成物。

< 9 > カラーフィルタの着色層の形成に用いられる、< 1 > ~ < 8 > のいずれかに記載の着色組成物。

< 10 > < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の着色組成物を硬化してなる硬化膜。

50

< 1 1 > < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の着色組成物を用いたカラーフィルタ。

< 1 2 > < 1 > ~ < 9 > のいずれかに記載の着色組成物を支持体上に付与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。

< 1 3 > < 1 1 > に記載のカラーフィルタまたは < 1 2 > に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する固体撮像素子。

< 1 4 > < 1 1 > に記載のカラーフィルタまたは < 1 2 > に記載のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタを有する画像表示装置。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

10

本発明によれば、輝度が高く、耐溶剤性に優れた着色組成物の提供が可能となった。また、上記着色組成物を用いた硬化膜、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液晶表示装置の提供が可能となった。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはそ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意味で使用される。

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。

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、置換基を有さない基と共に置換基を有する基をも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

20

また、本明細書中における「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。

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。

30

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、重合反応に参与する基を言う。

本明細書において、化学式中のMeはメチル基を、Etはエチル基を、Prはプロピル基を、Buはブチル基を、Phはフェニル基を、Acはアセチル基を示す。

40

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本発明における重量平均分子量は、特に述べない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）で測定したものをいう。

本明細書において、全固形分とは、組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。本発明における固形分は、25における固形分である。

【 0 0 0 8 】

[着色組成物]

本発明の着色組成物（以下、本発明の組成物ともいう）は、染料カチオンと2価以上の

50

アニオンとからなる塩化合物と、上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤と、キサンテン色素、ピロメテン色素およびテトラアザポルフィリン色素から選択される少なくとも1種の紫色着色剤とを含み、染料カチオンは、1分子内に1~20のトリアリールメタン色素構造を有することを特徴とする。

このような構成とすることにより、輝度が高く、耐溶剤性に優れた着色組成物を提供することができる。このメカニズムは推定であるが、トリアリールメタン色素構造を有する染料カチオンと2価以上のアニオンとからなる塩化合物を含有することにより、染料カチオンとアニオンが1価同士の塩化合物を用いた場合に比べて、他の着色層やオーバーコート層、LCDパネルを形成した際の液晶中へ染料が溶出しにくくなるため、耐溶剤性が向上する。特に、LCDパネルを形成した際の液晶中への染料の溶出を効果的に抑制できるため、液晶層の絶縁性の低下が抑制でき、電気特性を良好にすることができる。また、上記塩化合物を溶剤に溶解させることにより、例えば染料をレーキ化した場合に比べて、より高い輝度を得ることができる。

さらに、キサンテン色素、ピロメテン色素およびテトラアザポルフィリン色素から選択される少なくとも1種の紫色着色剤を上記塩化合物と併用することにより、耐光性を良好にすることができる。これは、励起されたトリアリールメタン染料カチオンの励起エネルギーを上記紫色着色剤が蛍光の形で受け取って、励起されたトリアリールメタン染料カチオンを緩和することに基づくと考えられる。

【0009】

< 塩化合物 >

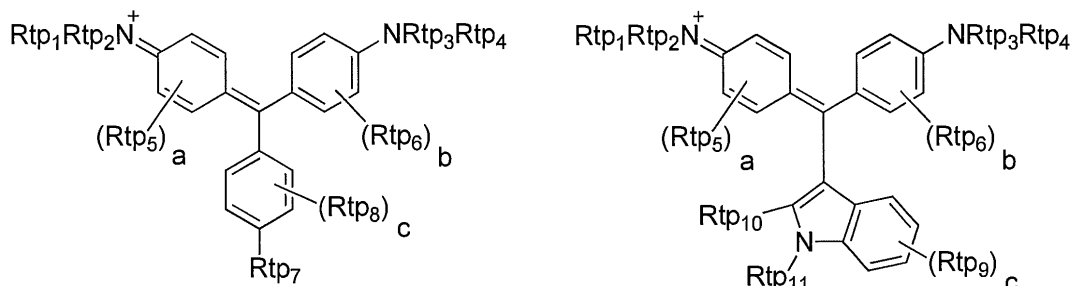
本発明の組成物中に含有する塩化合物は、染料カチオンと2価以上のアニオンとからなる。

<< 染料カチオン >>

染料カチオンは、1分子内に1~20のトリアリールメタン色素構造を有する。染料カチオン1分子内におけるトリアリールメタン色素構造の数は、1~4が好ましく、2または3がより好ましい。このような構成とすることにより、本発明に用いられる塩化合物の溶剤溶解性をより良好にすることができる。そのため、本発明に用いられる塩化合物は、例えばカラーレジスト用の色材として好適に用いることができる。染料カチオンは、架橋性基を有していてもよい。架橋性基については後述する。

染料カチオンは、下記一般式(TP1)で表されるトリアリールメタン色素構造および下記一般式(TP2)で表されるトリアリールメタン色素構造の少なくとも1種を含むことが好ましい。

【化9】



TP1

TP2

一般式(TP1)および(TP2)中、Rtp₁~Rtp₄は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す；Rtp₅、Rtp₆、Rtp₈、Rtp₉およびRtp₁₁は、それぞれ独立に置換基を表す。Rtp₇は、水素原子、アルキル基、アリール基、架橋性基を有する基またはNRtp₇₁Rtp₇₂を表す。Rtp₇₁およびRtp₇₂は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す。Rtp₁₀は、水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する

基を表す。a、bおよびcは、それぞれ独立に0～4の整数を表す。a、bおよびcが2以上の場合、 Rtp_5 同士、 Rtp_6 同士、 Rtp_8 同士および Rtp_9 同士は、それぞれ、互いに連結して環を形成してもよい。

【0010】

一般式(TP1)中、 $Rtp_1 \sim Rtp_4$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表す。

一般式(TP1)中、アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖状、分岐状および環状のいずれであってもよいが、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は、置換基を有していてもよいが、無置換が好ましい。アルキル基が有していてもよい置換基としては、後述する置換基群Aの項で挙げた置換基が挙げられる。

アリール基の炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。アリール基が有していてもよい置換基としては、後述する置換基群Aの項で挙げた置換基が挙げられる。

架橋性基を有する基は、架橋性基のみからなってもよいし、架橋性基の他に連結基を含んでいてもよい。特に、架橋性基を有する基は、 $-L^0-P^0$ で表される基が好ましい。ここで、 L^0 は、単結合または2価の連結基を表し、 P^1 は、架橋性基を表す。

架橋性基としては、ラジカル、酸、熱により架橋可能な架橋性基を用いることができる。具体的には、エチレン性不飽和二重結合を有する基、(メタ)アクリル基、スチレン基、ビニル基、アリル基、環状エーテル基等が挙げられ、(メタ)アクリル基、スチレン基、ビニル基およびアリル基から選択される少なくとも1種が好ましく、(メタ)アクリル基、スチレン基およびビニル基から選択される少なくとも1種がより好ましく、(メタ)アクリル基およびスチレン基がさらに好ましい。環状エーテル基は、例えば、エポキシ基、オキセタン基等が好ましく、エポキシ基がより好ましい。

2価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環連結基、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OC-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ およびこれらを2以上組み合わせた基が好ましい。ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

特に、2価の連結基は、アルキレン基が好ましい。

アルキレン基は、直鎖状、分岐状および環状のいずれであってもよい。アルキレン基の炭素数は、1～30が好ましく、1～20がより好ましく、5～20がさらに好ましく、5～10が特に好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、ヘプシレン基、シクロペンテニレン基、シクロヘキシレン基等が好ましい。

アリーレン基の炭素数は、6～30が好ましく、6～18がより好ましく、6～12がさらに好ましい。具体的に、アリーレン基は、フェニレン基、ナフタレン基等が好ましい。

【0011】

一般式(TP1)中、 Rtp_7 は、水素原子、アルキル基、アリール基、架橋性基を有する基または $NRtp_{71}Rtp_{72}$ を表し、水素原子または $NRtp_{71}Rtp_{72}$ が好ましく、 $NRtp_{71}Rtp_{72}$ がより好ましい。

アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖状、分岐状および環状のいずれであってもよいが、直鎖状が好ましい。アルキル基が有していてもよい置換基としては、後述する置換基群Aの項で挙げた置換基が挙げられる。アリール基の炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましく、6がさらに好ましい。

【0012】

Rtp_{71} および Rtp_{72} は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基またはアリール基を表し、水素原子またはアルキル基が好ましい。

アルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～8がより好ましく、1～6がさらに

10

20

30

40

50

好ましい。アルキル基は、直鎖状、分岐状および環状のいずれであってもよいが、直鎖状または分岐状が好ましい。アルキル基は、無置換が好ましい。アルキル基が有していてもよい置換基としては、後述する置換基群 A の項で挙げた置換基が挙げられる。アリール基の炭素数は、6 ~ 18 が好ましく、6 ~ 12 がより好ましく、6 がさらに好ましい。アリール基が有していてもよい置換基は、後述する置換基群 A の項で挙げた置換基が挙げられる。

架橋性基を有する基は、上述した一般式 (TP1) 中、 $Rtp_1 \sim Rtp_4$ における架橋性基を有する基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0013】

一般式 (TP1) 中、 Rtp_5 、 Rtp_6 および Rtp_8 は、それぞれ独立に置換基を表す。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。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、架橋性基を有する基またはカルボキシル基がさらに好ましい。特に、 Rtp_5 および Rtp_6 は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。また、 Rtp_8 は、その 2 つのアルケニル基が互いに結合して、環を形成していることが好ましい。環は、ベンゼン環が好ましい。

架橋性基を有する基は、上述した一般式 (TP1) 中、 $Rtp_1 \sim Rtp_4$ における架橋性基を有する基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0014】

一般式 (TP1) 中、 a 、 b および c は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、特に a および b は、0 または 1 を表すことが好ましく、0 を表すことがより好ましい。 c は、0 ~ 2 を表すことが好ましく、0 または 1 を表すことがより好ましい。

【0015】

一般式 (TP2) 中、 $Rtp_1 \sim Rtp_4$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基または架橋性基を有する基を表し、一般式 (TP1) 中の $Rtp_1 \sim Rtp_4$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。架橋性基を有する基は、上述した一般式 (TP1) 中、 $Rtp_1 \sim Rtp_4$ における架橋性基を有する基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (TP2) 中、 Rtp_5 および Rtp_6 は、それぞれ独立に置換基を表し、一般式 (TP1) 中の Rtp_5 および Rtp_6 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (TP2) 中、 Rtp_9 および Rtp_{11} は、それぞれ独立に置換基を表し、後述する置換基群 A の項で挙げた置換基を用いることができる。

Rtp_9 は、アルキル基、アルコキシ基およびハロゲン原子が好ましい。

Rtp_{11} は、アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 5 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がさらに好ましい。アルキル基は、直鎖状または分岐状が好ましく、直鎖状がより好ましい。

一般式 (TP2) 中、 Rtp_{10} は、置換基を表し、後述する置換基群 A の項で挙げた置換基または架橋性基を有する基を用いることができる。特に、 Rtp_{10} は、炭素数 6 ~ 12 のアリール基がより好ましく、フェニル基がより好ましい。架橋性基を有する基は、上述した一般式 (TP1) 中、 $Rtp_1 \sim Rtp_4$ における架橋性基を有する基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【0016】

一般式 (TP2) 中、 a 、 b および c は、それぞれ独立に 0 ~ 4 の整数を表し、特に a および b は、0 または 1 を表すことが好ましく、0 を表すことがより好ましい。 c は、0 ~ 2 を表すことが好ましく、0 を表すことがより好ましい。

【0017】

トリアリールメタン色素構造は、カチオンが以下のように非局在化して存在しており、下記の構造は同義であり、いずれも本発明に含まれるものとする。なお、カチオン部位は、分子中のどの位置にあってもよいが、窒素原子上に位置していることが好ましい。窒素

10

20

30

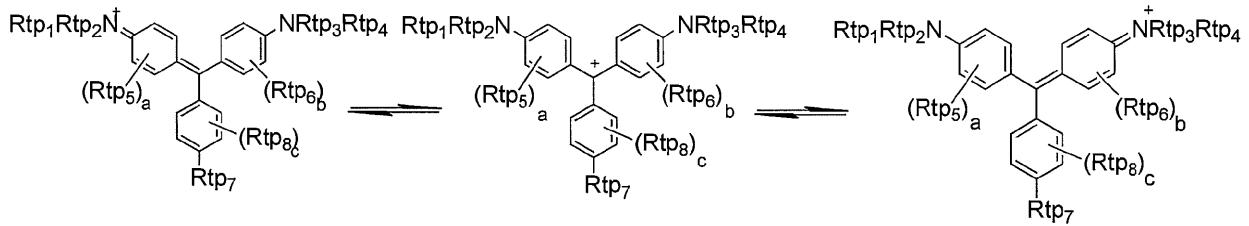
40

50

原子上に置換していると、色味がより向上する傾向にある。

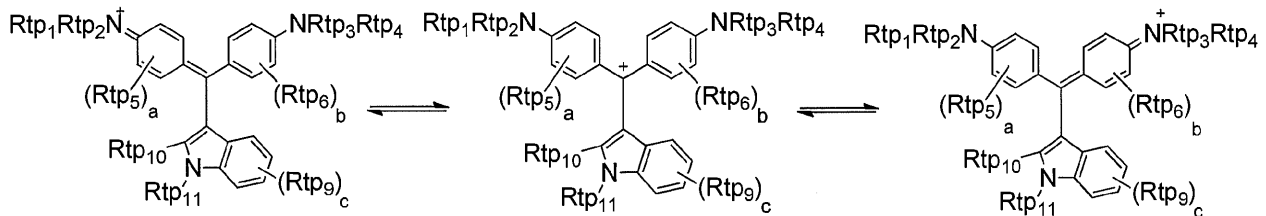
【 0 0 1 8 】

【 化 1 0 】



10

【 化 1 1 】



20

【 0 0 1 9 】

置換基群 A :

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、シリル基などが挙げられる。以下詳細に記述する。

30

40

【 0 0 2 0 】

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、ビスシクロアルキル基（好ましくは、炭素数 5 ~ 30 の置換もしくはは無置換のビスシクロアルキル基で、例えば、ビスシクロ[1, 2, 2]ヘプタン - 2 - イル、ビスシクロ[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、ビス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。）、

【 0 0 2 1 】

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、ビスシクロアルケ

50

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）、

【 0 0 2 2 】

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、

【 0 0 2 3 】

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）、

【 0 0 2 4 】

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）、

【 0 0 2 5 】

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

10

20

30

40

50

、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)、

【0026】

アリーロ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ロ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、

【0027】

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、

【0028】

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)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは、炭素数7~30の置換もしくは無置換のアリーロ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)、

【0029】

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

10

20

30

40

50

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)、

10

20

【0030】

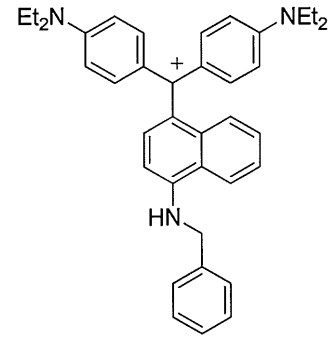
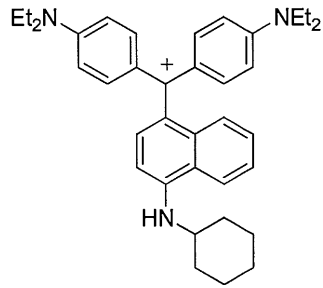
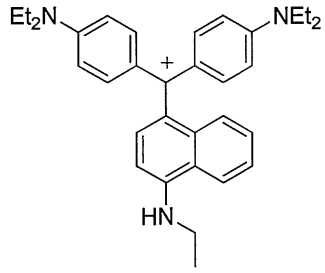
ホスフィニルオキシ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基で、例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ)、ホスフィニルアミノ基(好ましくは、炭素数2~30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基で、例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ)、シリル基(好ましくは、炭素数3~30の置換もしくは無置換のシリル基で、例えば、トリメチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル)が挙げられる。

【0031】

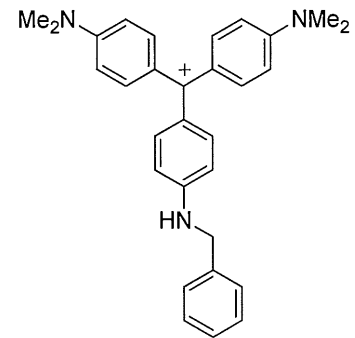
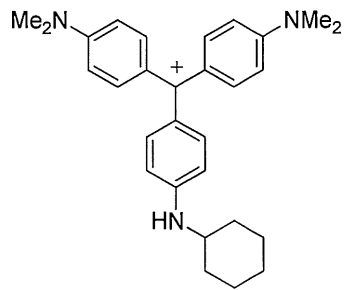
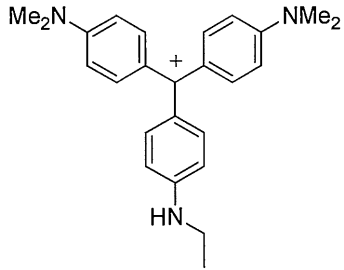
以下に、トリアリールメタン色素構造の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0032】

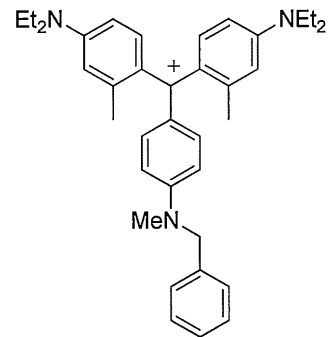
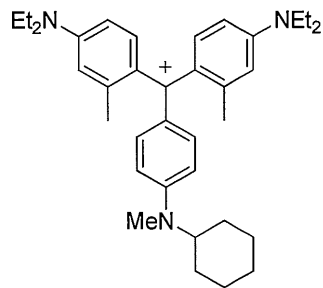
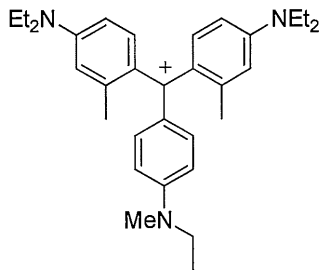
【化 1 2】



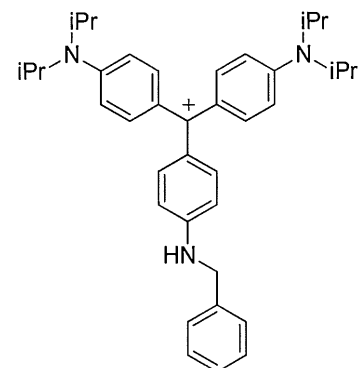
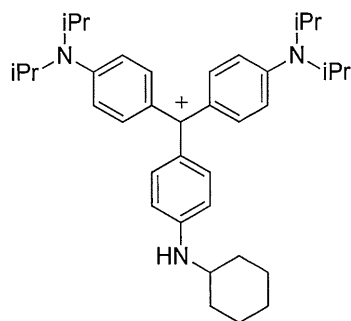
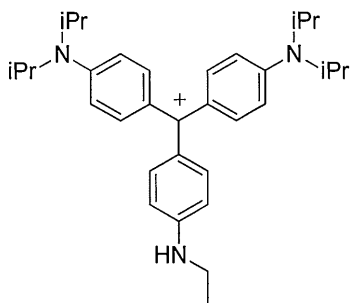
10



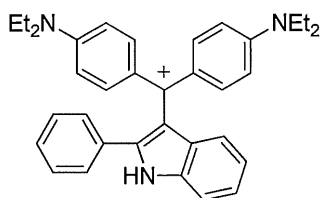
20



30

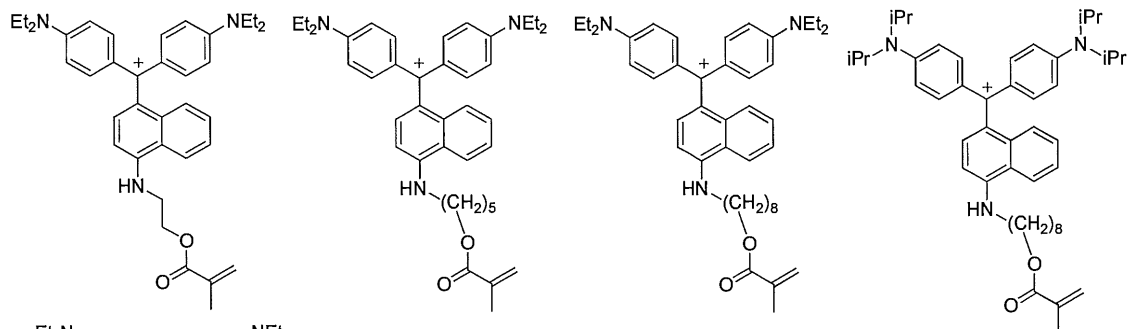


40

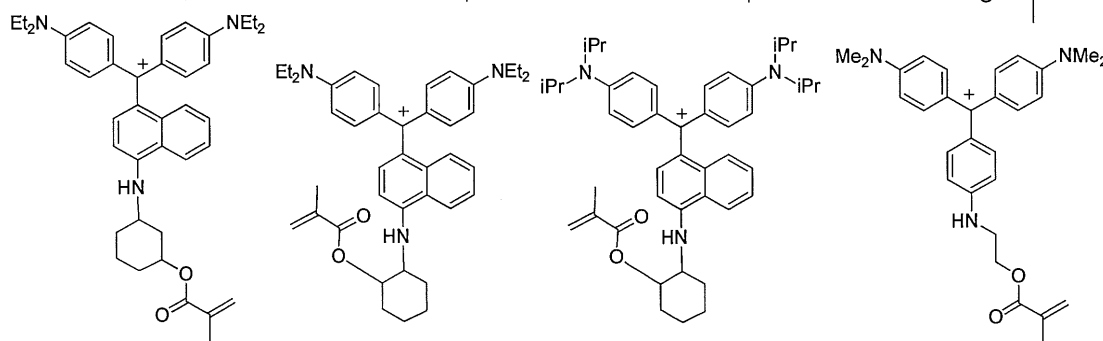


【 0 0 3 3】

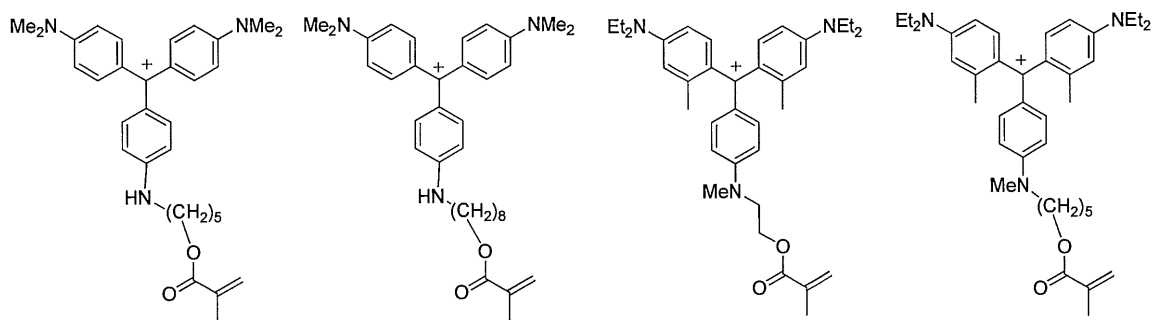
【化 1 3】



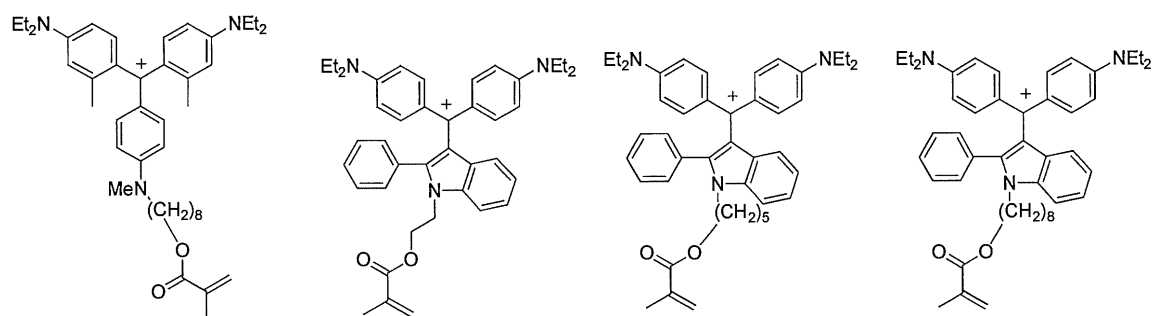
10



20

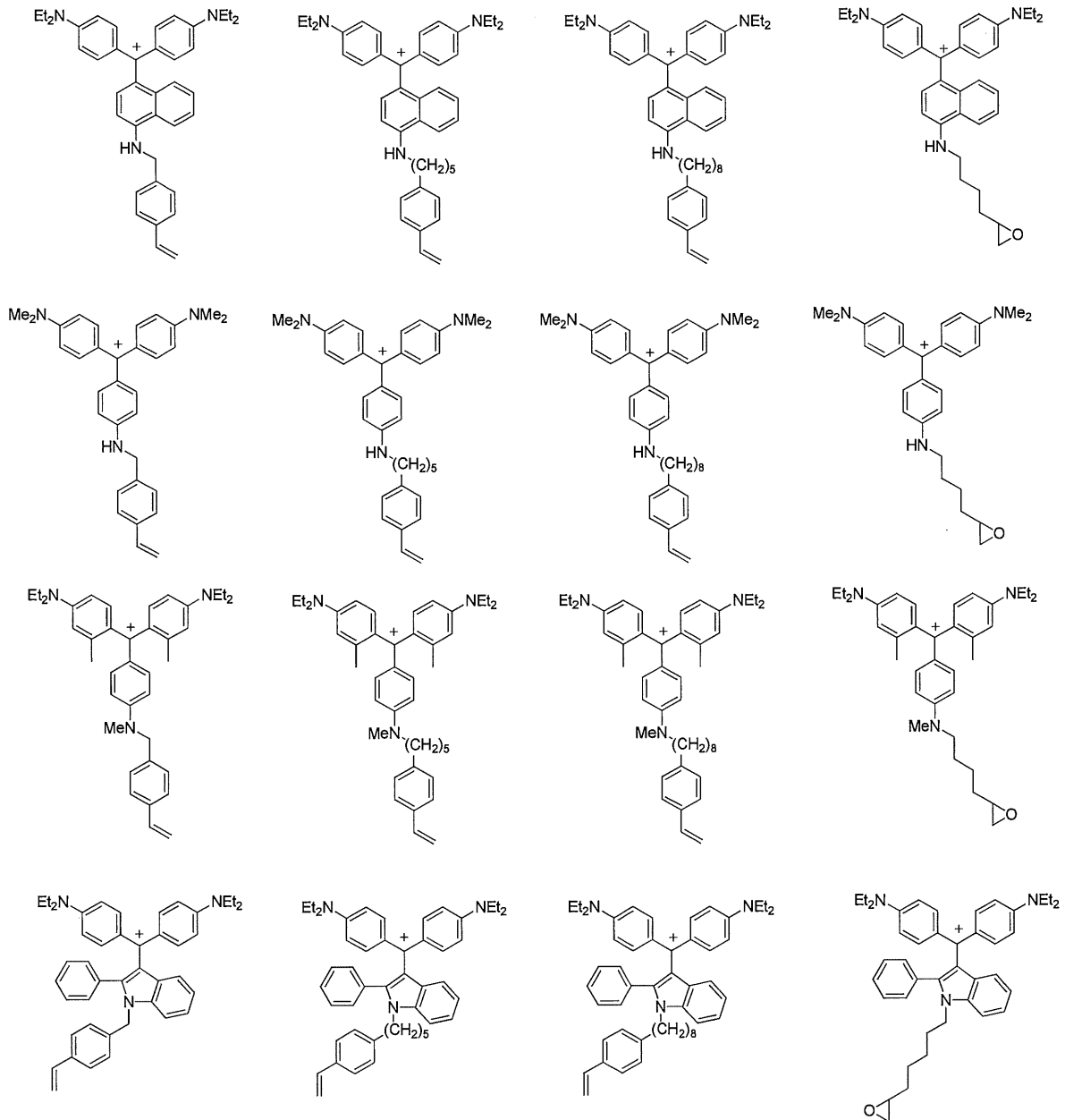


30



【 0 0 3 4】

【化 1 4】



10

20

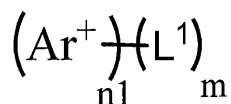
30

【0035】

染料カチオンは、一般式(A1)または一般式(A2)で表されることが好ましい。

一般式(A1)

【化15】



40

一般式(A1)中、Ar⁺はそれぞれ独立にトリアリールメタン色素構造を表し、L¹は2つ以上のAr⁺を連結する基を表し、n1は1~20の整数を表し、mは0または1を表す；n1が1を表す場合、mは0を表す。

【0036】

一般式(A1)中、Ar⁺はトリアリールメタン色素構造を表し、上述したトリアリールメタン色素構造と同義であり、好ましい範囲も同様である。

トリアリールメタン色素構造が一般式(TP1)で表される場合、トリアリールメタン色素構造とL¹との結合位置は、Rtp₁~Rtp₈、Rtp₇₁およびRtp₇₂のいずれか

50

であり、 Rtp_{71} または Rtp_{72} であることが好ましい。また、トリアリールメタン色素構造が一般式(TP2)で表される場合、トリアリールメタン色素構造と L^1 との結合位置は、 $Rtp_1 \sim Rtp_6$ 、 $Rtp_9 \sim Rtp_{11}$ のいずれかであり、($Rtp_9 \sim Rtp_{11}$)が好ましい。

【0037】

一般式(A1)中、 L^1 は2つ以上の Ar^+ を連結する基を表す。 L^1 は、2価以上の連結基であり、2~6価の連結基であることが好ましい。

L^1 は、炭化水素基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OC-$ 、 $-SO-$ 、または、これらを2以上組み合わせた基が好ましい。ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても、芳香族炭化水素基であってもよい。また、炭化水素基は、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。炭化水素基の炭素数は、1~30が好ましく、1~18がより好ましく、1~12がさらに好ましい。炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子としては、フッ素原子が好ましい。

炭化水素基が脂肪族炭化水素基である場合、炭素数は、1~20が好ましく、1~10がより好ましい。炭化水素基が芳香族炭化水素基である場合、炭素数は、6~24が好ましく、6~12がより好ましい。

ヘテロ環基は、ヘテロ原子として窒素原子を含むことが好ましい。ヘテロ環基は、3~8員環が好ましく、6員環がより好ましい。

特に、 L^1 は、炭素数1~30の脂肪族炭化水素基、炭素数1~30の芳香族炭化水素基またはこれらの組み合わせからなる基が好ましい。

例えば、 L^1 が2価の連結基を表す場合、炭素数1~30のアルキレン基(メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、ブチレン基など)、炭素数6~30のアリーレン基(フェニレン基、ナフタレン基等)、ヘテロ環基、 $-CH=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-NR-$ 、 $-CONR-$ 、 $-OC-$ 、 $-SO-$ 、または、これらを2以上組み合わせた連結基が好ましい。ここで、Rは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはヘテロ環基を表す。

炭素数1~30のアルキレン基の炭素数は、1~20が好ましく、1~10がより好ましい。炭素数1~30のアルキレン基が置換基を有する場合、置換基としてはハロゲン原子が挙げられる。

ヘテロ環基は、ヘテロ原子として窒素原子を含むことが好ましい。ヘテロ環基は、3~8員環が好ましく、6員環がより好ましい。

炭素数6~30のアリーレン基の炭素数は、6~24が好ましく、6~12がより好ましい。

【0038】

また、耐熱性の観点から、 L^1 は、環状の脂肪族炭化水素基または芳香族基を含むことも好ましい。環状の脂肪族炭化水素基の炭素数は、3~8が好ましく、4~6がより好ましい。芳香族基は、芳香族炭化水素基であってもよいし、芳香族ヘテロ環基であってもよい。芳香族基の炭素数は、6~12が好ましく、6~10がより好ましい。

【0039】

L^1 と Ar^+ との結合部位には、共役系が含まれないことが好ましい。 L^1 と Ar^+ との結合部位に共役系が含まれないことにより、 Ar^+ と L^1 との間に共役系が形成されるのを抑制することができ、トリアリールメタン染料の色相が変化するのを効果的に抑制することができる。

【0040】

染料カチオン1分子中における L^1 部分の式量は、14~800が好ましく、50~200がより好ましい。

【0041】

L^1 の具体例として以下の構造が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものでは

10

20

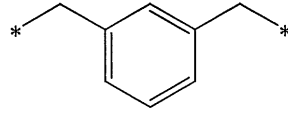
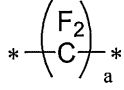
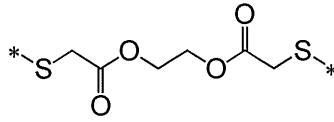
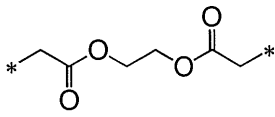
30

40

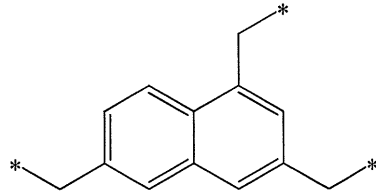
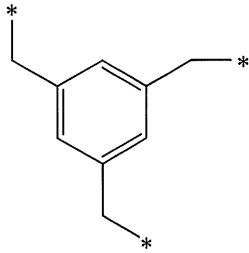
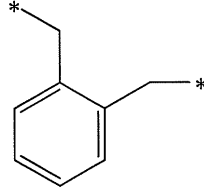
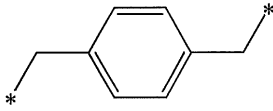
50

ない。下記構造中、* は一般式 (A 1) 中の A r + との連結部位を表し、 a は 1 以上の整数を表す。

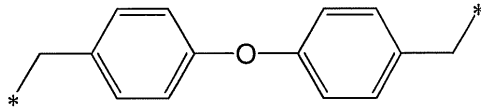
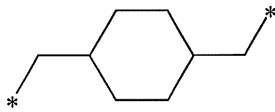
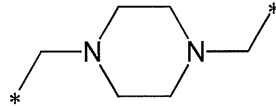
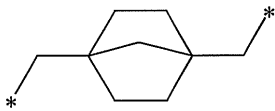
【化 1 6】



10



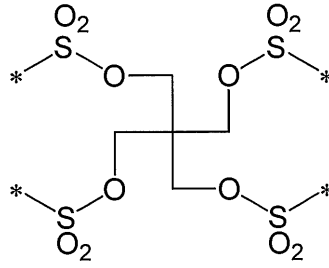
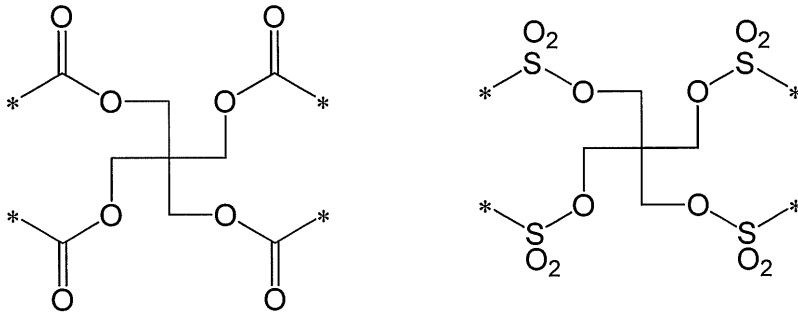
20



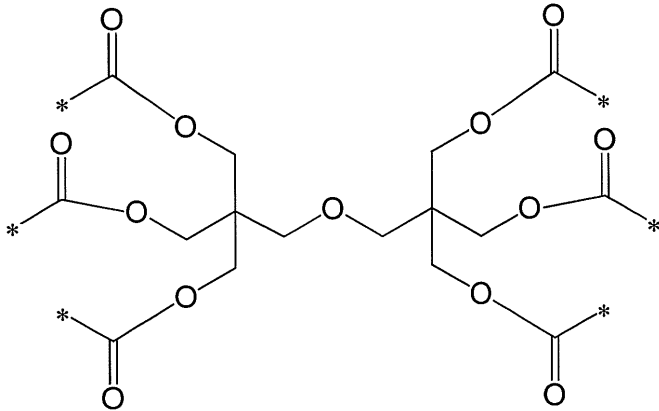
30

【 0 0 4 2 】

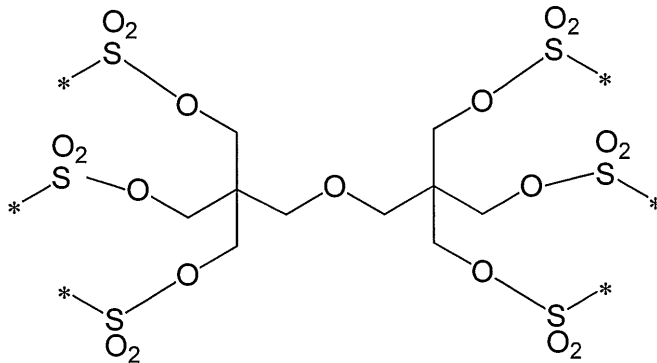
【化 1 7】



10

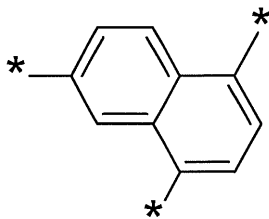


20



30

【化 1 8】



40

【0043】

一般式(A1)中、 n_1 は1~20の整数を表し、1~6の整数が好ましく、2~4の整数がより好ましく、2または3がさらに好ましい。このような構成とすることにより、本発明に用いられる塩化合物の溶剤溶解性を良好にすることができる。

【0044】

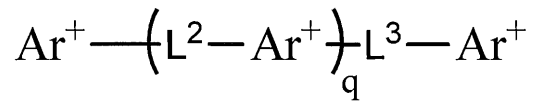
一般式(A1)中、 m は0または1を表す。 n_1 が1を表す場合、 m は0を表す、すなわち、 L^1 は存在しない。

【0045】

一般式(A2)

50

【化 19】



一般式 (A 2) 中、 Ar^+ はそれぞれ独立にトリアリールメタン色素構造を表し、 L^2 は 2 価の連結基を表し、 L^3 は 2 価の連結基を表し、 q は 1 ~ 18 の整数を表す。

一般式 (A 2) 中、 Ar^+ はトリアリールメタン色素構造を表し、一般式 (A 1) 中の Ar^+ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (A 2) 中、 L^2 は 2 価の連結基を表し、一般式 (A 1) 中の L^1 が 2 価の連結基を表す場合と同義であり、好ましい範囲も同様である。 10

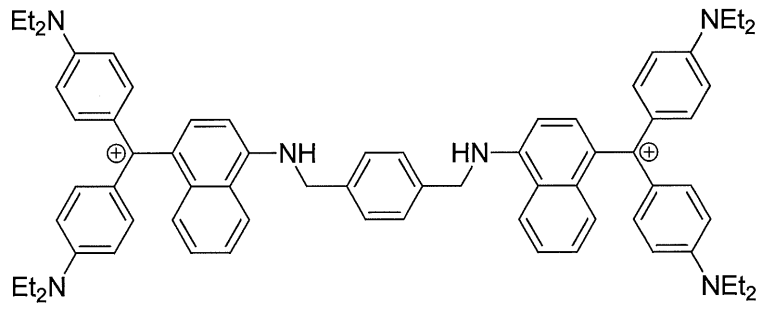
一般式 (A 2) 中、 L^3 は 2 価の連結基を表し、一般式 (A 1) 中の L^1 が 2 価の連結基を表す場合と同義であり、好ましい範囲も同様である。

一般式 (A 2) 中、 q は 1 ~ 18 の整数を表し、1 ~ 10 の整数が好ましく、1 ~ 3 の整数がより好ましい。

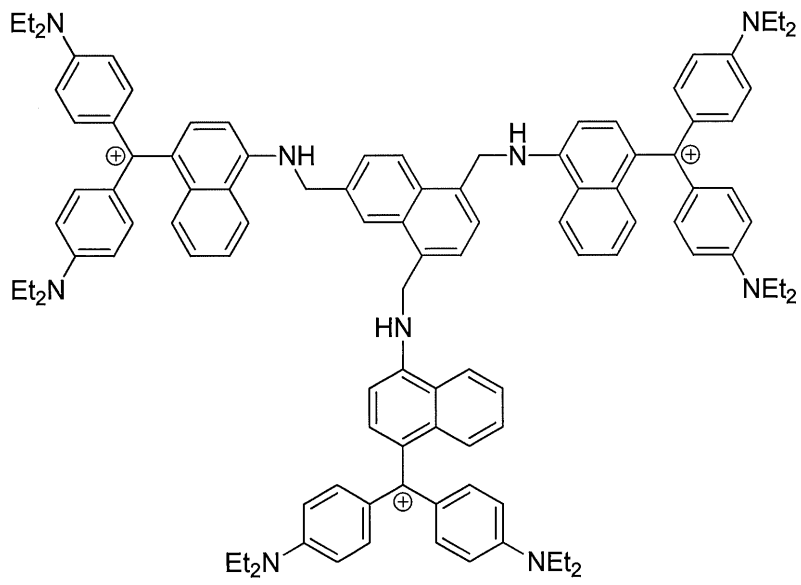
【0046】

以下に、染料カチオンの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。なお、一般式 (A 1) 中、 n_1 が 1 を表す場合の具体例としては、上述したトリアリールメタン色素構造の具体例が挙げられる。

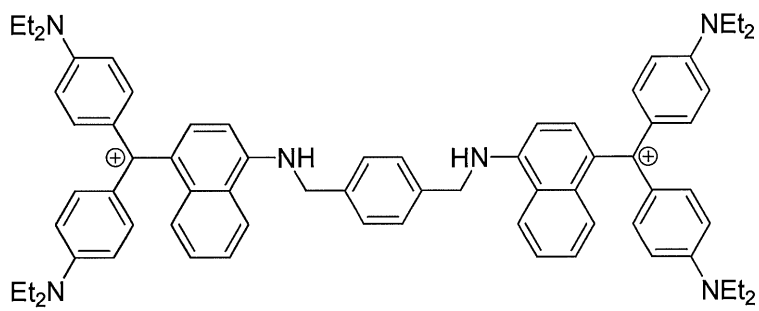
【化 2 0】



10

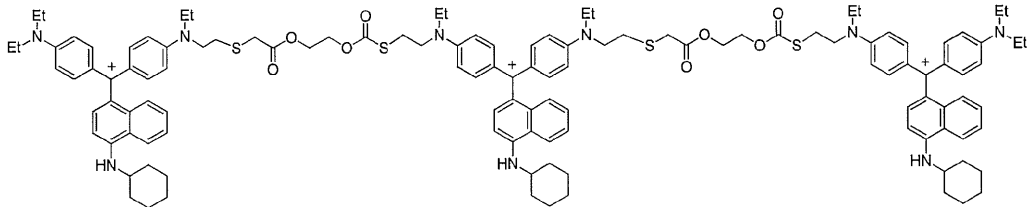
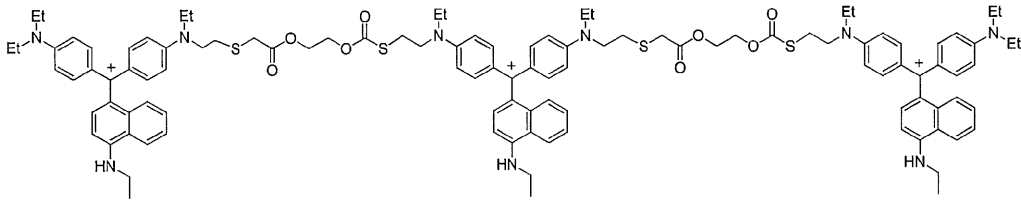


20

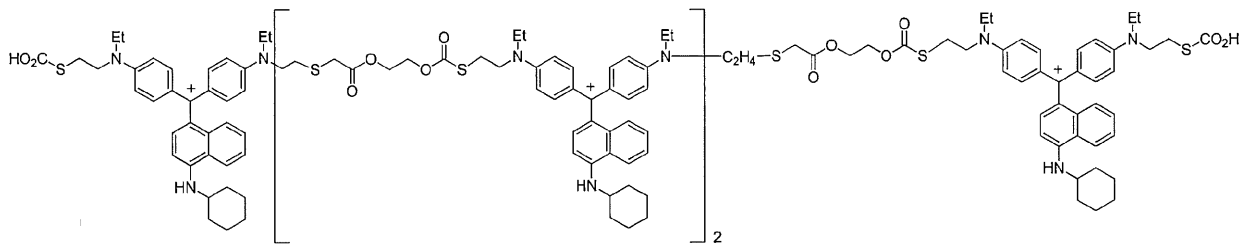


30

【化 2 1】



10



20

【0047】

染料カチオンの分子量は、1,000～10,000が好ましく、1,000～5,000がより好ましい。

【0048】

<< 2価以上のアニオン >>

2価以上のアニオンは、上記染料カチオンと共有結合を介して結合せずに別分子として存在していてもよいし、上記染料カチオンと同一分子内であってもよい。

30

本発明の塩化合物を構成する2価以上のアニオンは、特に定めるものではないが、 $-SO_3^-$ 、 $-COO^-$ 、 $-PO_4^-$ 、下記一般式(B2)で表される構造を含む基および下記一般式(B3)で表される構造を含む基から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、 $-SO_3^-$ および/または一般式(B2)で表される構造を含む基がより好ましい。また、2価以上のアニオンは、フッ素原子を有することが好ましい。

本発明の塩化合物は、2価以上のアニオンを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。

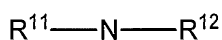
【0049】

一般式(B2)

40

【化 2 2】

⊖



一般式(B2)中、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立に $-SO_2-$ または $-CO-$ を表し、 R^{11} および R^{12} の少なくとも1つが $-SO_2-$ を表すことが好ましく、 R^{11} および R^{12} の両方が $-SO_2-$ を表すことがより好ましい。

一般式(B2)で表される構造を含む基は、一般式(B2)中、 R^{11} および R^{12} の一方の末端に、フッ素置換アルキル基を有することが好ましく、 R^{11} および R^{12} の一方が直接フッ素置換アルキル基と結合していることがより好ましい。フッ素置換アルキル基の炭素

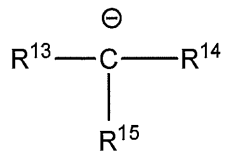
50

数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3がさらに好ましく、1または2がよりさらに好ましく、1が特に好ましい。これらのアルキル基は、パーフルオロアルキル基がより好ましい。フッ素置換アルキル基の具体例としては、トリフルオロメチル基が好ましい。

【0050】

一般式(B3)

【化23】



10

一般式(B3)中、 R^{13} は $-\text{SO}_2-$ または $-\text{CO}-$ を表し、 R^{14} および R^{15} はそれぞれ独立に $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ または $-\text{CN}$ を表す。

一般式(B3)中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ の少なくとも1つが $-\text{SO}_2-$ を表すことが好ましく、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ の少なくとも2つが $-\text{SO}_2-$ を表すことがより好ましい。

一般式(B3)で表される構造を含む基は、一般式(B3)中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ の少なくともいずれかの末端に、フッ素置換アルキル基を有することが好ましく、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ の少なくともいずれかが直接フッ素置換アルキル基と結合していることがより好ましい。特に、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ の少なくとも2つの末端に、フッ素置換アルキル基を有することが好ましい。フッ素置換アルキル基は、一般式(B2)で表される構造を含む基で説明したものと同義であり、好ましい範囲も同様である。

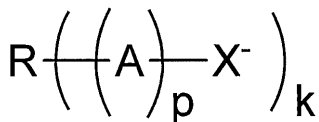
20

【0051】

2価以上のアニオンは、下記一般式(B1)で表されるアニオンであることが好ましい。

一般式(B1)

【化24】



30

一般式(B1)中、 k は2～20の整数を表す； p は0または1を表す； R は2～ k 価の有機基を表す； A は2価の連結基を表す； X^- は、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{PO}_4^-$ 、一般式(B2)で表される構造を含む基または一般式(B3)で表される構造を含む基を表す。

【0052】

一般式(B1)中、 R としては、 k 価の有機基を示すものであるが、例えば以下の(a)～(e)の有機基が挙げられる。これらの中でも(a)または(c)の有機基が好ましい。

(a) 置換または無置換の非芳香族炭化水素基

40

(b) 置換または無置換の複数の非芳香族炭化水素基がヘテロ原子を含む2価の連結基で連結された基

(c) 置換または無置換の芳香族炭化水素基

(d) 置換または無置換の2個の芳香族炭化水素基がヘテロ原子を含む2価の連結基または2価の非芳香族炭化水素基で連結された基

(e) 置換または無置換の複素環基

【0053】

上記(a)の有機基における、非芳香族炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。特に、炭素数1～10のアルキレン基が好ましい。非芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、置換基としてはハロゲ

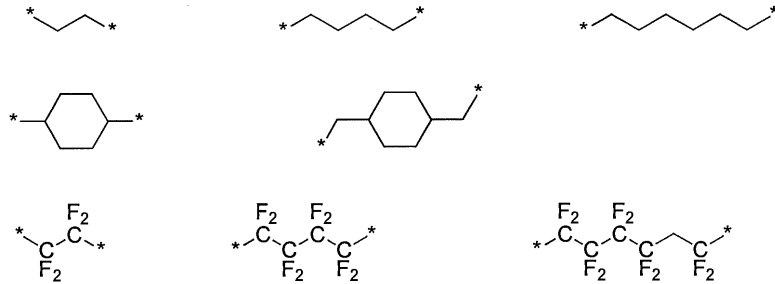
50

ン原子（特にフッ素原子）が好ましい。非芳香族炭化水素基が置換基を有する場合の例としては、フッ素原子で置換された炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基が挙げられる。

(a) の非芳香族炭化水素基を構成する原子数は、1 ~ 40 が好ましく、1 ~ 20 がより好ましい。

(a) の有機基の具体例としては、以下が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造中、* は一般式 (B1) 中の A または X⁻ との連結部位を表す。

【化 25】



10

【0054】

上記 (b) の有機基における、非芳香族炭化水素基としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、直鎖状、分岐状または環状のいずれであってもよい。非芳香族炭化水素基が置換基を有する場合、置換基としては重合性基（例えば（メタ）アクリロイル基、ビニル基等）が挙げられる。ヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。

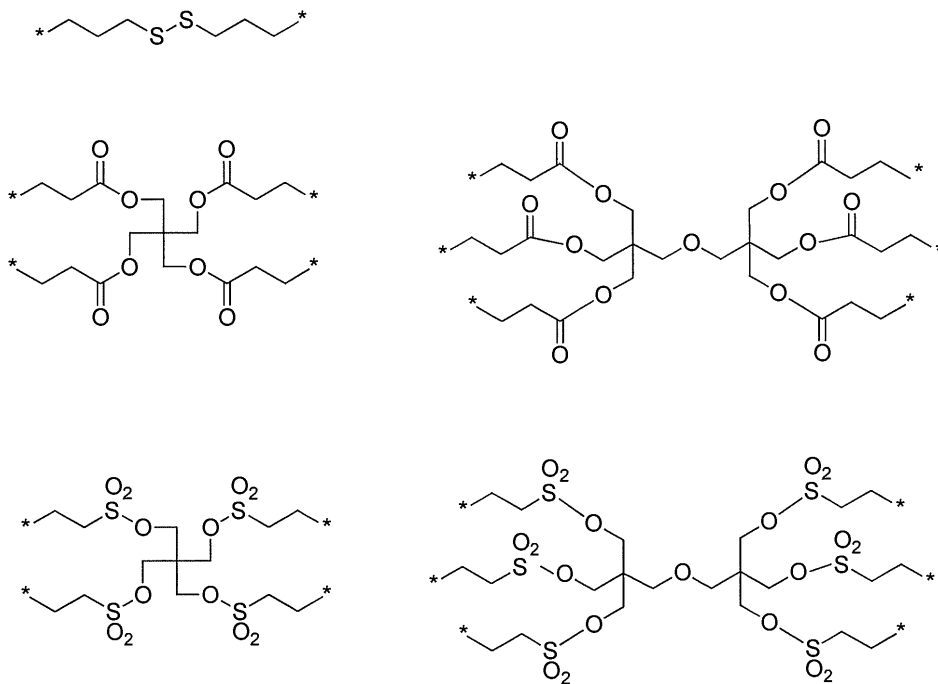
20

ヘテロ原子を含む 2 価の連結基は、-O-、-N-、-S-、-CO-、または、これらとアルキレン基との組み合わせからなる基が好ましい。

(b) の有機基を構成する原子数は、6 ~ 100 が好ましく、8 ~ 60 がより好ましい。

(b) 非芳香族炭化水素基の具体例としては、以下が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造中、* は一般式 (B1) 中の A または X⁻ との連結部位を表す。

【化 26】



30

40

【0055】

上記 (c) の有機基における、芳香族炭化水素基としては、アリーレン基が好ましい。

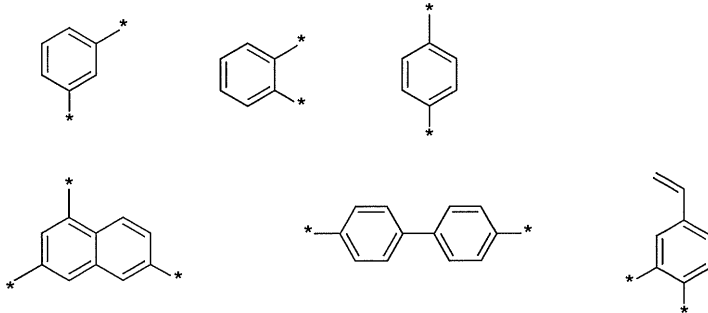
50

アリーレン基の炭素数は、6～18が好ましく、6～12がより好ましい。芳香族炭化水素基は、単環であっても多環であってもよい。

(c)の有機基を構成する原子数は、6～60が好ましく、6～30がより好ましい。

(c)の有機基の具体例としては、以下が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造中、*は一般式(B1)中のAまたはX⁻との連結部位を表す。

【化27】



10

【0056】

上記(d)の有機基における芳香族炭化水素基としては、上記(c)の芳香族炭化水素基と同義である。

(d)の有機基におけるヘテロ原子を含む2価の連結基を構成するヘテロ原子としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等が挙げられる。ヘテロ原子を含む2価の連結基は、上記(b)の有機基におけるヘテロ原子を含む2価の連結基と同義である。2価の非芳香族炭化水素基としては、上記(a)の有機基における非芳香族炭化水素基が挙げられる。

20

(d)の有機基を構成する原子数は、6～60が好ましく、6～50がより好ましい。

(d)の有機基の具体例としては、以下が挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記構造中、*は一般式(B1)中のAまたはX⁻との連結部位を表す。

【化28】



30

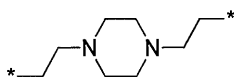
【0057】

上記(e)の有機基における複素環基は、芳香族複素環基であっても、非芳香族複素環基であってもよい。複素環基が含むヘテロ原子としては、窒素原子が好ましい。複素環基は、3～8員環が好ましく、4～6員環がより好ましい。複素環基を構成する炭素原子数は、2～6が好ましい。

(e)の有機基を構成する原子数は、6～50が好ましく、6～30がより好ましい。

(e)の有機基の具体例としては、以下が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。下記構造中、*は一般式(B1)中のAまたはX⁻との連結部位を表す。

【化29】



40

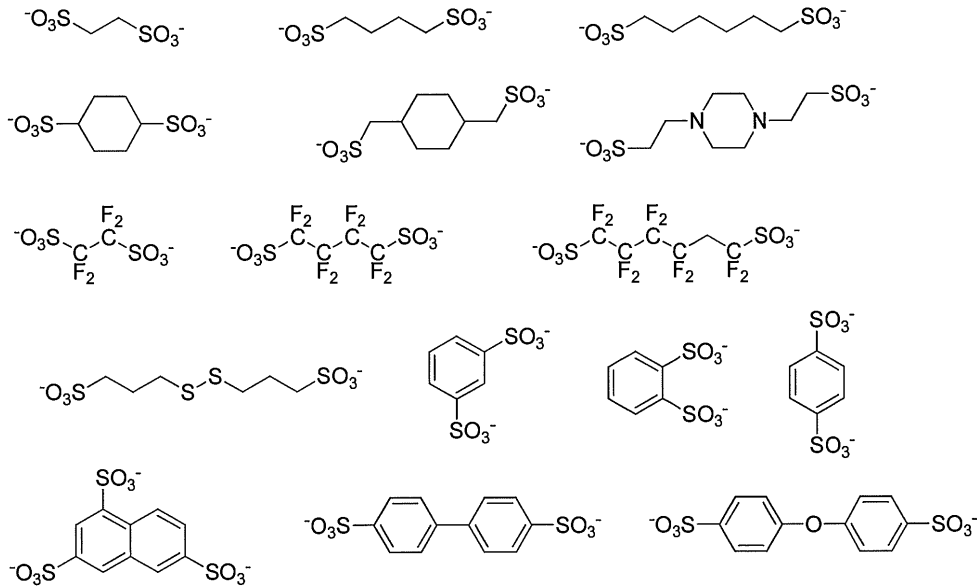
【0058】

一般式(B1)中、Aで表される2価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、-CH=CH-、-O-、-S-、-C(=O)-、-CO-、-NR-、-CONR-、-OC-、-SO-、-SO₂-およびこれらを2以上組み合わせた基が好ましい。

【0059】

以下に2価以上のアニオンの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない

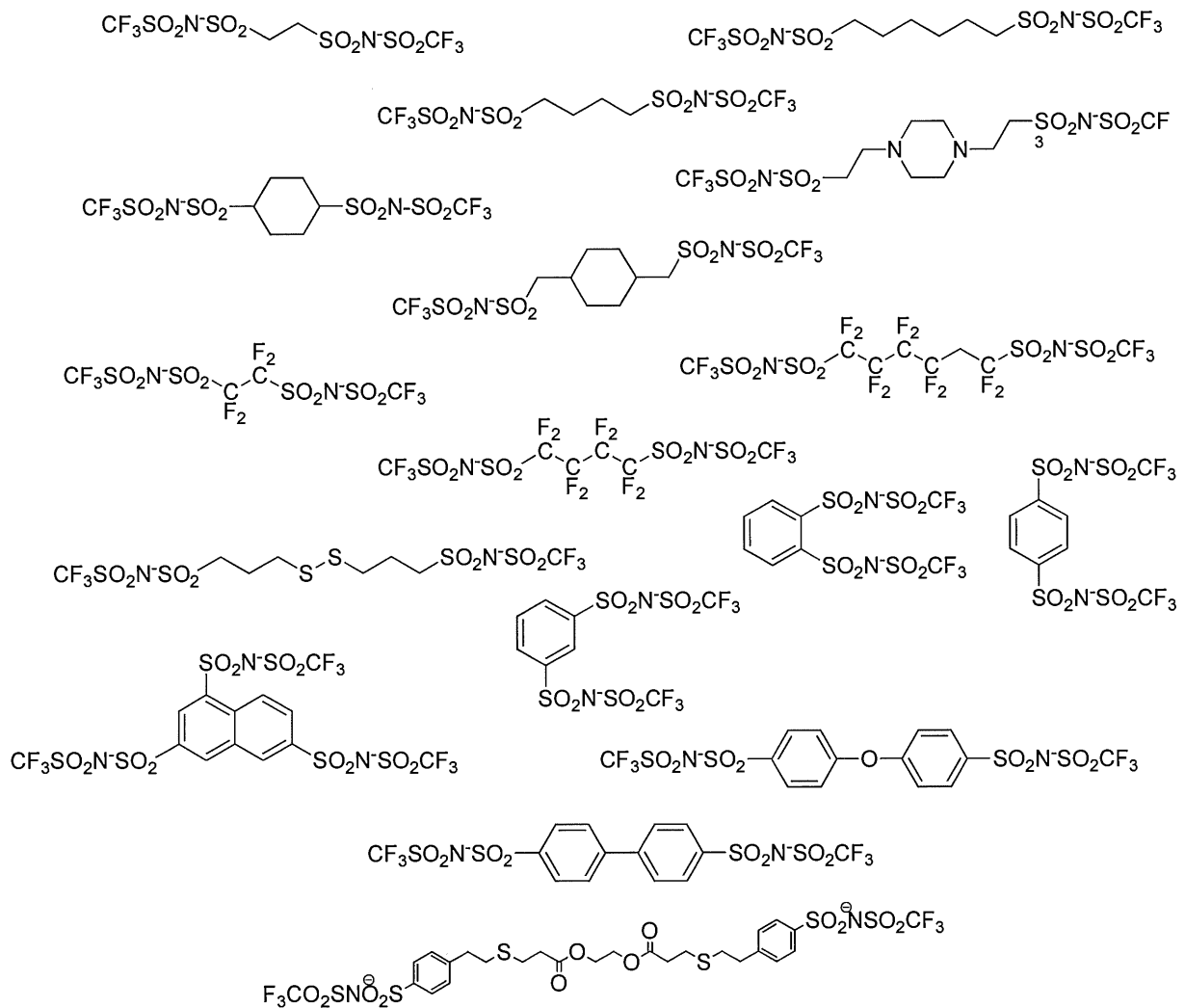
【化 3 0】



10

【 0 0 6 0】

【化 3 1】



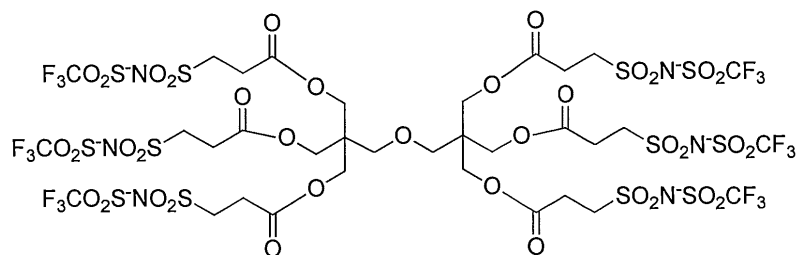
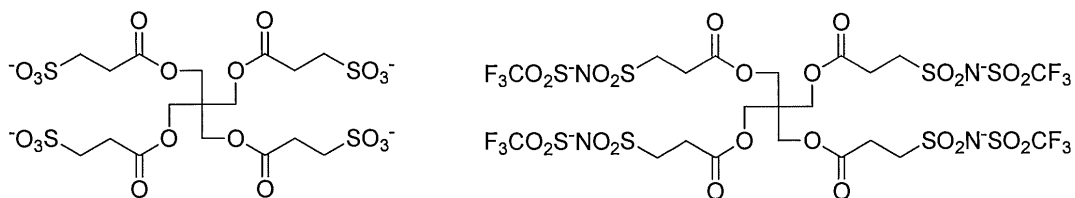
20

30

40

【 0 0 6 1】

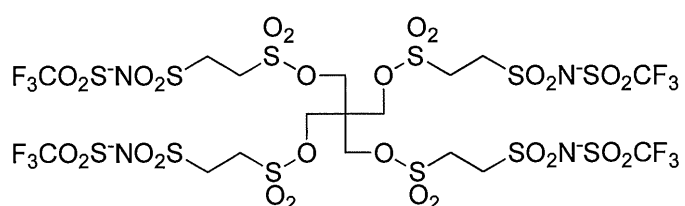
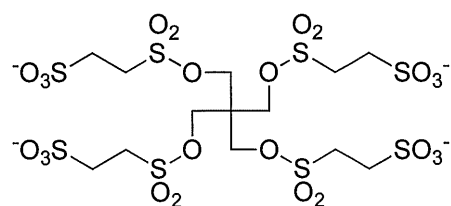
【化 3 2】



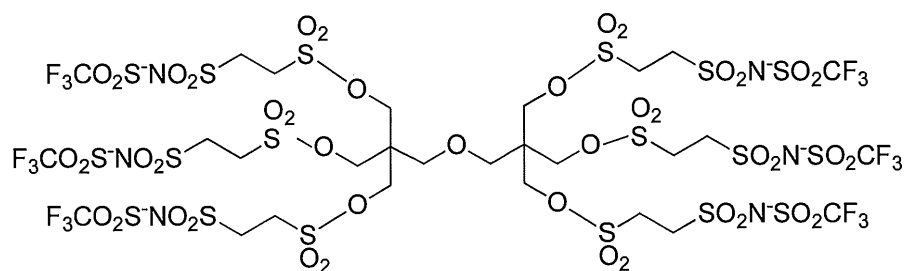
10

【 0 0 6 2】

【化 3 3】



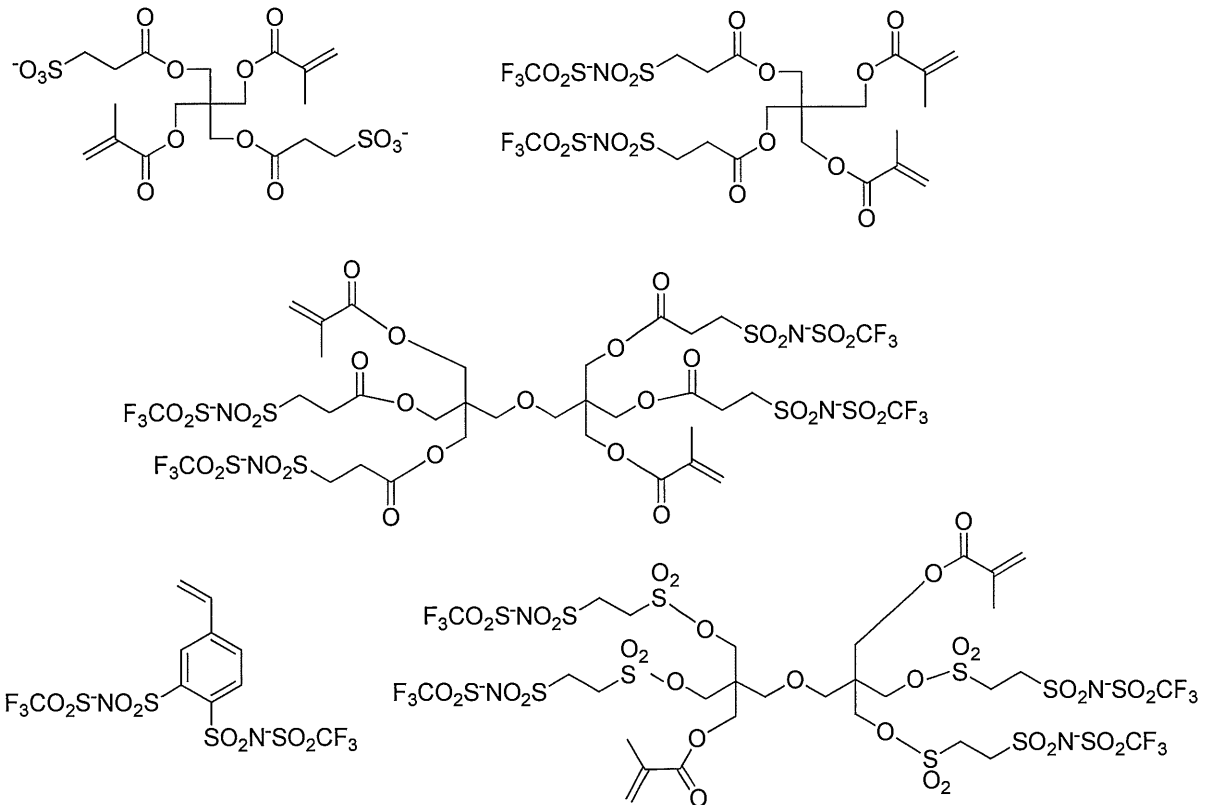
20



30

【 0 0 6 3】

【化 3 4】



10

20

【0064】

本発明に用いられる塩化合物の重量平均分子量 (Mw) は、1,000以上10,000以下が好ましく、1,000以上7,500以下がより好ましく、1,000以上6,000以下が特に好ましい。染料カチオンの構造およびアニオンの種類によって変化があるものの、Mwを10,000以下とすることにより、塩化合物の溶剤溶解性をより良好にすることができる。また、Mwを1,000以上とすることにより、電気特性をより良好にすることができる。

30

【0065】

本発明の組成物中の塩化合物の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、10~60質量%が好ましく、10~40質量%がより好ましい。上記塩化合物は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0066】

<上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤>

本発明の着色組成物は、上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤を含む。このような溶剤に上記塩化合物を溶解して用いることで、カラーフィルタの色材とした場合に染料が分子状態で分散しやすくなり、良好な色相と高い輝度を得ることができる。

溶剤に対する上記塩化合物の溶解度は、25で3.0質量%以上であることが好ましく、5.0質量%以上であることがより好ましい。また、溶剤に対する上記塩化合物の溶解度の上限は、通常25で50質量%以下である。溶剤に対する塩化合物の溶解度が上記範囲を満たすことにより、着色組成物にした際の保存安定性、カラーフィルタ作成工程中での染料の析出をより効果的に抑制できる。

40

溶剤としては、カラーフィルタ用のレジストに用いる観点から、エステル類、エーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素類などの有機溶剤が好ましい。

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキルエステル類 (例: オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル (具体的には、メトキシ酢酸メチ

50

ル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等が挙げられる。)、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、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が挙げられる。

エーテル類としては、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキシルアセテート、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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が挙げられる。

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

芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解するという要件を満たし、かつ、カラーフィルタ用の着色組成物として好ましい溶剤としては、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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、シクロヘキシルアセテート、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が挙げられる。

これらの有機溶剤は、着色組成物中の各成分の溶解性、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、上記の溶剤2種以上で構成される混合溶剤が好ましく、ジエチレングリコールエチ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がより好ましい。

上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤の含有量は、本発明の組成物中の全固形分濃度が10~30質量%になる量が好ましく、10~20質量%になる量がより好ましい。上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上併用してもよい。上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤を2種以上併用する場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

【0067】

<紫色着色剤>

本発明の組成物は、上記塩化合物とともに、キサンテン色素、ピロメテン色素およびテトラアザボルフィリン色素から選択される少なくとも1種の紫色着色剤を含む。このような構成とすることにより、形成された着色硬化膜の輝度とコントラストを効果的に高めることができる。紫色着色剤は、上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤に溶解することが好ましい。

本発明の組成物中の上記紫色着色剤の合計量は、上記塩化合物の合計量に対して、1~90質量%が好ましく、5~80質量%がより好ましい。上記紫色着色剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

以下、キサンテン色素、ピロメテン色素およびテトラアザボルフィリン色素について説明する。

【0068】

<<キサンテン色素>>

キサンテン色素は、分子内にキサンテン骨格を有する化合物を含む染料である。キサンテン色素は、有機溶剤に溶解するものが好ましい。キサンテン色素は、例えば、プロピレ

ングリコールモノメチルエーテルアセテートに対する溶解度が1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましい。

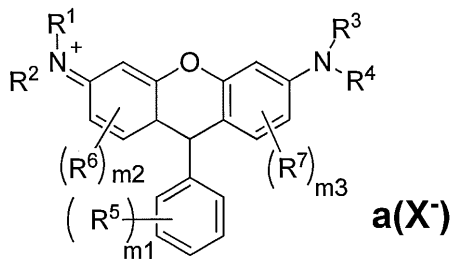
【0069】

キサントン色素としては、一般式(I-1a)で表される化合物(以下、「化合物(1a)」という場合がある。)を含む染料が好ましい。化合物(1a)は、その互変異性体であってもよい。化合物(1a)を用いる場合、キサントン色素中の化合物(1a)の含有量は、50質量%以上が好ましく、70質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。特に、キサントン色素として、化合物(1a)のみを使用することが好ましい。

【0070】

一般式(I-1a)

【化35】



一般式(I-1a)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基または炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表し、上記飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-NR^{11}$ で置換されていてもよい；

R^1 および R^2 は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい。 R^3 および R^4 は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい；

R^5 は、 $-OH$ 、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^+$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2^-Z^+$ 、 $-CO_2R^8$ 、 $-SO_3R^8$ または $-SO_2NR^9R^{10}$ を表す；

R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基を表す；

m_1 は、0~5の整数を表す。 m_1 が2以上のとき、複数の R^5 は同一でも異なってもよい；

m_2 および m_3 は、それぞれ独立に、0~3の整数を表す。 m_2 および m_3 がそれぞれ独立に、2または3のとき、複数の R^6 および R^7 はそれぞれ独立に、同一でも異なってもよい；

a は、0または1を表す； a が0を表す場合、キサントン色素構造中のいずれかの基がアニオンを含む；

X^- は、アニオンを表す；

Z^+ は、 $N^+(R^{11})_4$ 、 Na^+ または K^+ を表し、4つの R^{11} は同一でも異なってもよい；

R^8 は、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基を表し、上記飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい；

R^9 および R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基を表し、上記飽和脂肪族炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ または $-NR^8$ で置換されていてもよく、 R^9 および R^{10} は、互いに結合して窒素原子を含む3~10員環の複素環を形成していてもよい；

R^{11} は、水素原子、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基または炭素数7~10のアラルキル基を表す。

【0071】

$R^1 \sim R^4$ における炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、トルイル基、キシリル基、メシチル基、プロピルフェニル基およびブチルフェニル

10

20

30

40

50

基等が挙げられる。中でも、トルイル基、キシリル基、メシチル基、プロピルフェニル基が好ましく、特にトルイル基、キシリル基、中でも、2, 6 - キシリル基が好ましい。

【0072】

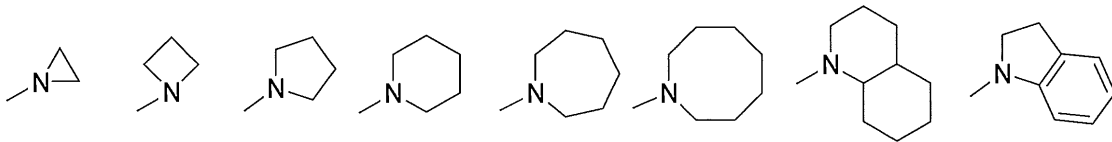
芳香族炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、 $-R^8$ 、 $-OH$ 、 $-OR^8$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^+$ 、 $-CO_2H$ 、 $-CO_2R^8$ 、 $-SR^8$ 、 $-SO_2R^8$ 、 $-SO_3R^8$ または $-SO_2NR^9R^{10}$ が挙げられる。これらの中でも、置換基としては、 $-SO_3-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^+$ および $-SO_2NR^9R^{10}$ が好ましく、 $-SO_3^-Z^+$ および $-SO_2NR^9R^{10}$ がより好ましい。この場合の $-SO_3^-Z^+$ としては、 $-SO_3^-N^+(R^{11})_4$ が好ましい。R¹ ~ R⁴がこれらの基であることにより、化合物(1a)を含む本発明の着色組成物から、異物の発生がより少なく、且つ耐熱性により優れるカラーフィルタを形成できる。

10

【0073】

R¹およびR²が互いに結合して形成する環、並びにR³およびR⁴が互いに結合して形成する環としては、例えば以下のものが挙げられる。

【化36】



20

【0074】

R⁸ ~ R¹¹における炭素数1 ~ 20の1価の飽和炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、イコシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2 - エチルヘキシル基等の分岐鎖状アルキル基；シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、トリシクロデシル基等の炭素数3 ~ 20の脂環式飽和炭化水素基が挙げられる。

中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2 - エチルヘキシル基、が好ましく、特にプロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2 - エチルヘキシル基が好ましい。

30

炭素数1 ~ 20の1価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、例えば、炭素数6 ~ 10の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0075】

$-OR^8$ としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2 - エチルヘキシルオキシ基およびイコシルオキシ基等が挙げられる。中でもメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基が好ましい。

【0076】

$-CO_2R^8$ としては、例えば、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、tert - ブトキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基およびイコシルオキシカルボニル基等が挙げられる。中でも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が好ましい。

40

【0077】

$-SR^8$ としては、例えば、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基、ブチルスルファニル基、ヘキシルスルファニル基、デシルスルファニル基およびイコシルスルファニル基等が挙げられる。

$-SO_2R^8$ としては、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、デシルスルホニル基およびイコシルスルホニル基等が挙げられる。

50

- SO_3R^8 としては、例えば、メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基、プロポキシスルホニル基、*tert*-ブトキシスルホニル基、ヘキシルオキシスルホニル基およびイコシルオキシスルホニル基等が挙げられる。

【0078】

- $\text{SO}_2\text{NR}^9\text{R}^{10}$ としては、例えば、スルファモイル基；
 N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-プロピルスルファモイル基、N-イソプロピルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-イソブチルスルファモイル基、N-*sec*-ブチルスルファモイル基、N-*tert*-ブチルスルファモイル基、N-ペンチルスルファモイル基、N-(1-エチルプロピル)スルファモイル基、N-(1,1-ジメチルプロピル)スルファモイル基、N-(1,2-ジメチルプロピル)スルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル基、N-(2,2-ジメチルプロピル)スルファモイル基、N-(1-メチルブチル)スルファモイル基、N-(2-メチルブチル)スルファモイル基、N-(3-メチルブチル)スルファモイル基、N-シクロペンチルスルファモイル基、N-ヘキシルスルファモイル基、N-(1,3-ジメチルブチル)スルファモイル基、N-(3,3-ジメチルブチル)スルファモイル基、N-ヘプチルスルファモイル基、N-(1-メチルヘキシル)スルファモイル基、N-(1,4-ジメチルペンチル)スルファモイル基、N-オクチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル基、N-(1,5-ジメチル)ヘキシルスルファモイル基、N-(1,1,2,2-テトラメチルブチル)スルファモイル基等のN-1置換スルファモイル基；

N,N-ジメチルスルファモイル基、N,N-エチルメチルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、N,N-プロピルメチルスルファモイル基、N,N-イソプロピルメチルスルファモイル基、N,N-*tert*-ブチルメチルスルファモイル基、N,N-ブチルエチルスルファモイル基、N,N-ビス(1-メチルプロピル)スルファモイル基、N,N-ヘプチルメチルスルファモイル基等のN,N-2置換スルファモイル基等が挙げられる。

中でもN-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-プロピルスルファモイル基、N-イソプロピルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-ペンチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル基が好ましく、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-プロピルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル基がより好ましい。

【0079】

R^9 、 R^{10} における炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシ基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0080】

R^5 は、 $-\text{CO}_2\text{H}$ 、 $-\text{CO}_2\text{Z}^+$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^8$ 、 $-\text{CO}_2\text{NHR}^9$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{Z}^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^8$ 、または $-\text{SO}_2\text{NHR}^9$ が好ましく、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3^- \text{Z}^+$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ または $-\text{SO}_2\text{NHR}^9$ がより好ましい。

m_1 は、1~4の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、炭素数1~6のアルキル基を表し、上述した炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基で挙げたアルキル基のうち、炭素数1~6のアルキル基が挙げられる。

m_2 および m_3 は、それぞれ独立に、0~3の整数を表し、0が好ましい。

R^{11} における炭素数7~10のアラルキル基としては、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルブチル基等が挙げられる。

【0081】

a は、0または1を表し、 a が0を表す場合、キサントゲン色素構造中のいずれかの基がアニオンを有し、 R^{5A} がアニオンを含むことが好ましい。

X^- は、一般式(I-1a)で表されるキサントゲン色素に含まれるカチオンの価数に応

10

20

30

40

50

じて含まれ、通常、1価または2価であり、1価が好ましい。アニオン X^- としては、フッ素アニオン、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、シアン化物イオン、過塩素酸アニオン等や低求核性アニオンが例示され、フッ素アニオン、塩素アニオン、臭素アニオンまたはヨウ素アニオンが好ましい。低求核性アニオンとは、硫酸の pK_a より低い pK_a を有する有機酸が解離したアニオン構造を示す。アニオンの例として、特開2007-310315号公報の段落番号0075に記載の低求核性アニオン、特開2012-173399号公報の段落0016~0025に記載のアニオン、特開2013-037316号公報の段落0025~0033に記載のアニオン部等が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

Z^+ は、 $N^+(R^{11})_4$ 、 Na^+ または K^+ であり、好ましくは $N^+(R^{11})_4$ である。

10

$N^+(R^{11})_4$ は、4つの R^{11} のうち、少なくとも2つが炭素数5~20の1価の飽和炭化水素基であることが好ましい。また、4つの R^{11} の合計炭素数は、20~80が好ましく、20~60がより好ましい。化合物(1a)中に $N^+(R^{11})_4$ が存在する場合、 R^{11} がこれらの基であることにより、化合物(1a)を含む本発明の着色組成物から、異物の発生がより少ないカラーフィルタを形成できる。

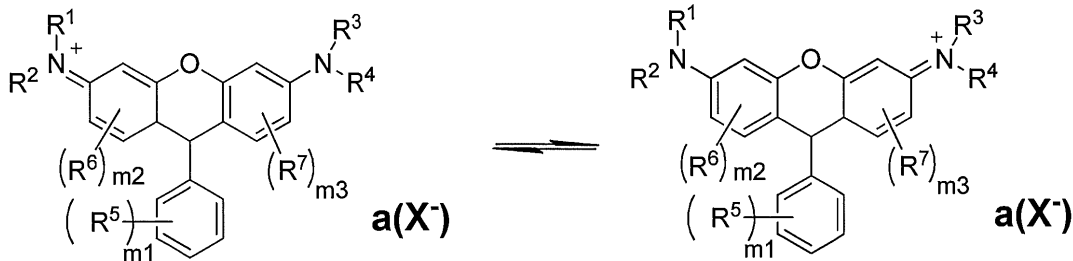
【0082】

尚、一般式(I-1a)で表されるキサンテン色素は、カチオンが以下のように非局在化して存在しており、下記の構造は同義であり、いずれも本発明に含まれるものとする。なお、カチオン部位は、分子中のどの位置にあってもよいが、窒素原子上に位置していることが好ましい。

20

【0083】

【化37】



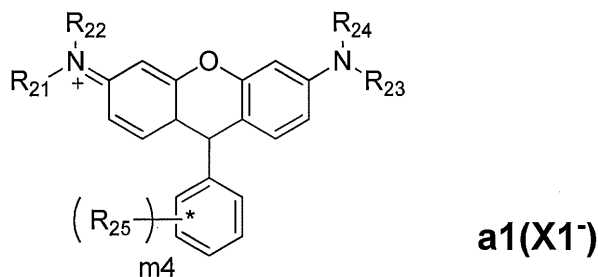
30

【0084】

化合物(1a)としては、一般式(I-2a)で表される化合物(以下「化合物(2a)」)という場合がある。)が好ましい。化合物(2a)は、その互変異性体であってもよい。

【化38】

一般式(I-2a)



40

一般式(I-2a)

一般式(I-2a)中、 R^{21} ~ R^{24} は、互いに独立に、水素原子、 $-R^{26}$ または置換基を有していてもよい炭素数6~10の1価の芳香族炭化水素基を表す。 R^{21} および R^{22} は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよく、 R^{23} および R^{24} は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい。

R^{25} は、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^{1+}$ または $-SO_2NHR^{26}$ を表す。

50

m_4 は、0 ~ 5 の整数を表す。 m_4 が 2 以上のとき、複数の R^{25} は同一でも異なってもよい。

a_1 は、0 または 1 の整数を表す。 a_1 が 0 を表す場合、キサントゲン色素構造中のいずれかの基がアニオンを含む；

X^{1-} は、アニオンを表す。

R^{26} は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基を表す。

Z^{1+} は、 $+N(R^{27})_4$ 、 Na^+ または K^+ を表し、4 つの R^{27} は同一でも異なってもよい。

R^{27} は、炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基またはベンジル基を表す。

【0085】

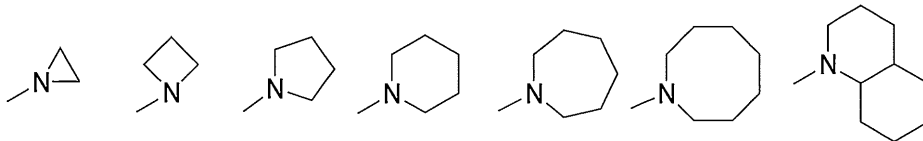
$R^{21} \sim R^{24}$ における炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基としては、一般式 (I - 1 a) 中の $R^1 \sim R^4$ の芳香族炭化水素基として挙げたものと同義である。炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^{1+}$ 、 $-SO_3R^{26}$ または $-SO_2NHR^{26}$ で置換されていてもよい。

$R^{21} \sim R^{24}$ の組合せとしては、 R^{21} および R^{23} が水素原子であり、 R^{22} および R^{24} が炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基であって、上記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子が、 $-SO_3^-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-SO_3^-Z^{1+}$ 、 $-SO_3R^{26}$ または $-SO_2NHR^{26}$ で置換されているものが好ましい。さらに好ましい組合せは、 R^{21} および R^{23} が水素原子であり、 R^{22} および R^{24} が炭素数 6 ~ 10 の 1 価の芳香族炭化水素基であって、上記芳香族炭化水素基に含まれる水素原子が、 $-SO_3^-Z^{1+}$ または $-SO_2NHR^{26}$ で置換されているものである。 $R^{21} \sim R^{24}$ がこのような構成であることにより、化合物 (2 a) を含む本発明の着色組成物から、より耐熱性に優れたカラーフィルタを形成することができる。

【0086】

R^{21} および R^{22} が互いに結合して形成する窒素原子を含む環、並びに、 R^{23} および R^{24} が互いに結合して形成する窒素原子を含む環としては、一般式 (I - 1 a) 中の R^1 および R^2 が互いに結合して形成する環と同様のものが挙げられ、脂肪族複素環が好ましい。脂肪族複素環としては、例えば、下記のもの挙げられる。

【化39】



【0087】

R^{26} および R^{27} における炭素数 1 ~ 20 の 1 価の飽和炭化水素基としては、 $R^8 \sim R^{11}$ で飽和炭化水素基として挙げたものと同義である。

$R^{21} \sim R^{24}$ が $-R^{26}$ を表す場合、 $-R^{26}$ は、それぞれ独立に、メチル基またはエチル基であることが好ましい。また、 $-SO_3R^{26}$ および $-SO_2NHR^{26}$ における R^{26} としては、炭素数 3 ~ 20 の分枝鎖状アルキル基が好ましく、炭素数 6 ~ 12 の分枝鎖状アルキル基がより好ましく、2 - エチルヘキシル基がさらに好ましい。 R^{26} がこのような基であることにより、化合物 (2 a) を含む本発明の着色組成物から、異物の発生がより少ないカラーフィルタを形成することができる。

【0088】

a_1 は、0 または 1 を表し、 a_1 が 0 を表す場合、キサントゲン色素構造中のいずれかの基がアニオンを有し、 R^{25} がアニオンを含むことが好ましい。

X^{1-} は、一般式 (I - 2 a) で表されるキサントゲン色素に含まれるカチオンの価数に応じて含まれ、通常、1 価または 2 価であり、1 価が好ましい。アニオン X^- としては、一般式 (I - 1 a) の X^- と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Z^{1+} は、 $+N(R^{27})_4$ 、 Na^+ または K^+ であり、好ましくは $+N(R^{27})_4$ である。 $+N(R^{27})_4$ としては、4 つの R^{27} のうち、少なくとも 2 つが炭素数 5 ~ 20 の 1 価の飽和

10

20

30

40

50

炭化水素基であることが好ましい。また、4つの R^{27} の合計炭素数は、20～80が好ましく、20～60がより好ましい。化合物(2a)中に $+N(R^{27})_4$ が存在する場合、 R^{27} がこれらの基であると、化合物(2a)を含む本発明の着色組成物から、より異物の発生が少ないカラーフィルタを形成できる。

m4は、1～4が好ましく、1または2がより好ましい。

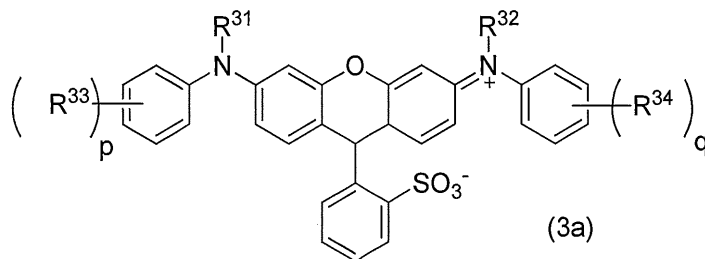
【0089】

また、化合物(1a)としては、一般式(I-3a)で表される化合物(以下「化合物(3a)」という場合がある。)も好ましい。化合物(3a)は、その互変異性体であってもよい。

【0090】

一般式(I-3a)

【化40】



一般式(I-3a)中、 R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立に、炭素数1～10の1価の飽和炭化水素基を表す。炭素数1～10の1価の飽和炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数6～10の芳香族炭化水素基またはハロゲン原子で置換されていてもよい。炭素数6～10の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子は、炭素数1～3のアルコキシ基で置換されていてもよく、炭素数1～10の1価の飽和炭化水素基に含まれる $-CH_2-$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ または $-NR^{11}-$ で置換されていてもよい。

R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルキルスルファニル基または炭素数1～4のアルキルスルホニル基を表す。

R^{31} および R^{32} は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよく、 R^{32} および R^{34} は、互いに結合して窒素原子を含む環を形成してもよい。

pおよびqは、それぞれ独立に、0～5の整数を表す。pが2以上のとき、複数の R^{33} は同一でも異なってもよい。qが2以上のとき、複数の R^{34} は同一でも異なってもよい。

R^{11} は、式(1a)中の R^{11} と同義である。))

【0091】

R^{31} および R^{32} における炭素数1～10の1価の飽和炭化水素基としては、式(1a)中の R^8 で説明した炭素数1～10の1価の飽和炭化水素基のうち炭素数1～10の1価の飽和炭化水素基が挙げられる。中でもメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基が好ましい。置換基として有していてもよい炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、式(1a)中の R^1 で説明した炭素数6～10の1価の芳香族炭化水素基が挙げられる。

炭素数6～10の芳香族炭化水素基に含まれる水素原子が置換されていてもよい炭素数1～3のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が挙げられる。

R^{31} および R^{32} は、それぞれ独立に、炭素数1～3の1価の飽和炭化水素基であることが好ましい。

【0092】

R^{33} および R^{34} における炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。中でもメチル基、エチル基、プロピル基が好ましい。

R^{33} および R^{34} における炭素数1～4のアルキルスルファニル基としては、メチルスル

10

20

30

40

50

フェニル基、エチルスルファニル基、プロピルスルファニル基、ブチルスルファニル基およびイソプロピルスルファニル基等が挙げられる。

R³³およびR³⁴における炭素数1~4のアルキルスルホニル基としては、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基およびイソプロピルスルホニル基等が挙げられる。

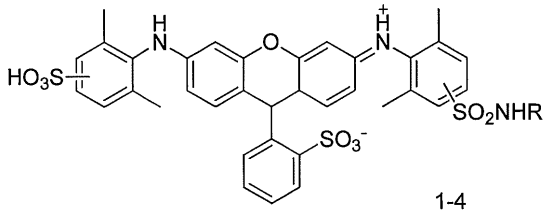
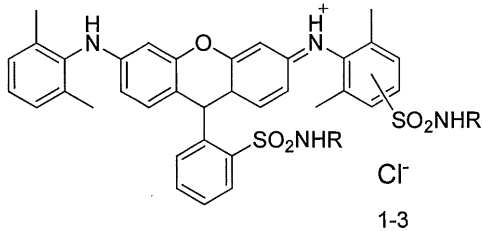
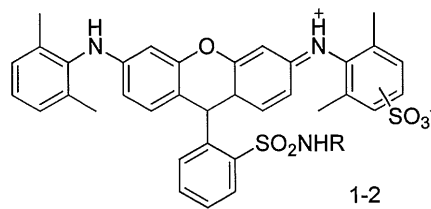
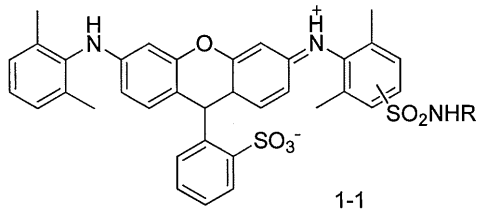
pおよびqは、0~2の整数が好ましく、0または1が好ましい。

【0093】

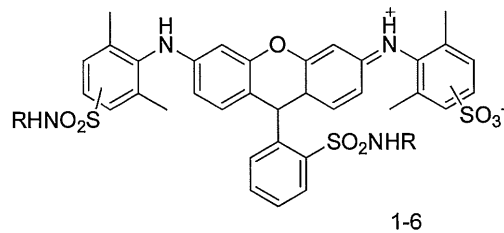
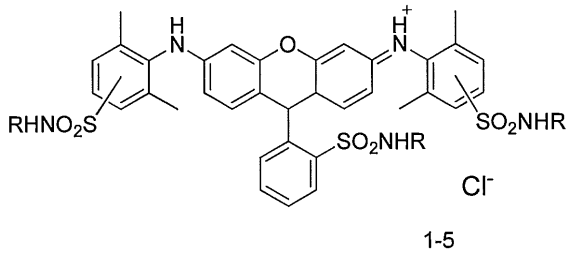
化合物(1a)としては、例えば、化合物(1-1)~(1-43)で表される化合物が挙げられる。なお、下記構造中、Rは、炭素数1~20の1価の飽和炭化水素基を表し、炭素数6~12の分枝状のアルキル基が好ましく、2-エチルヘキシル基がより好ましい。

10

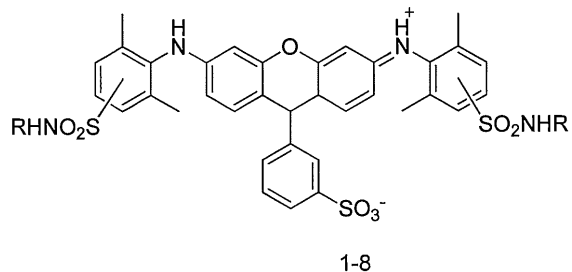
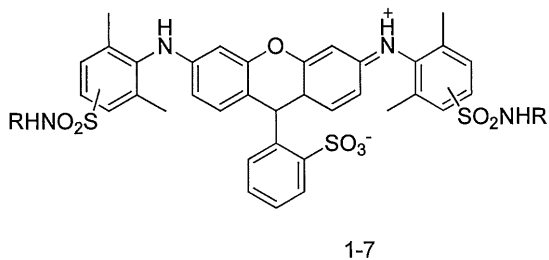
【化41】



20



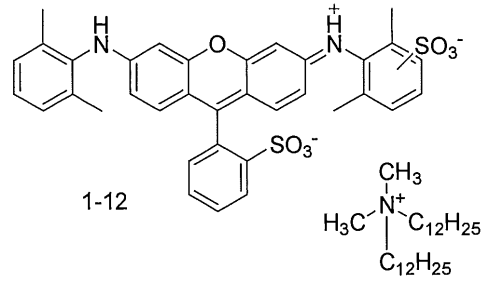
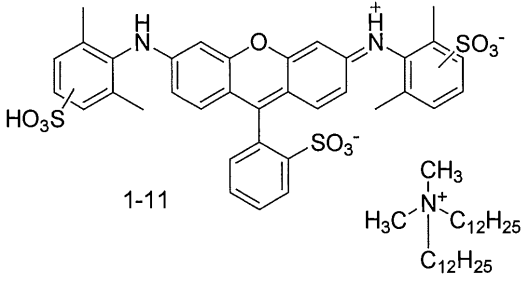
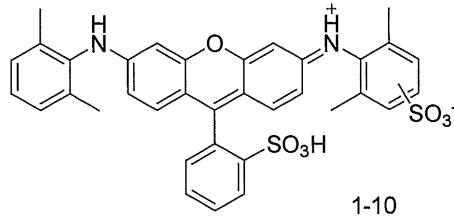
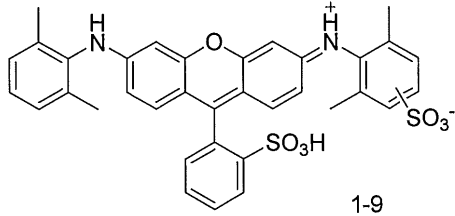
30



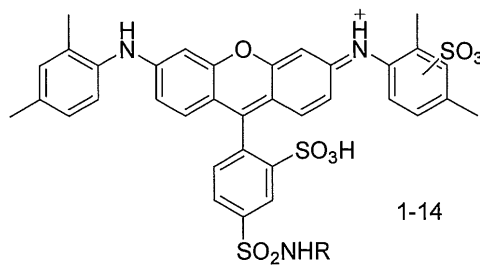
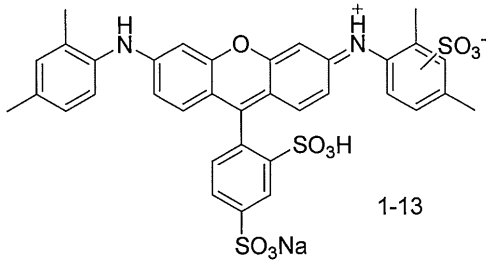
40

【0094】

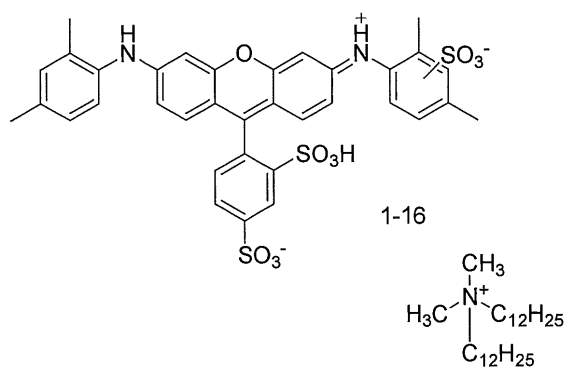
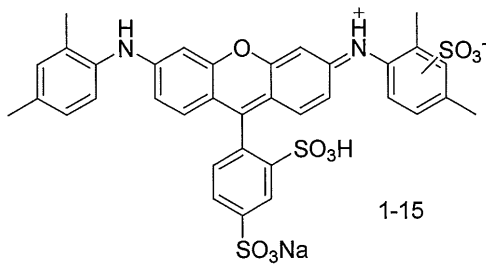
【化 4 2】



10



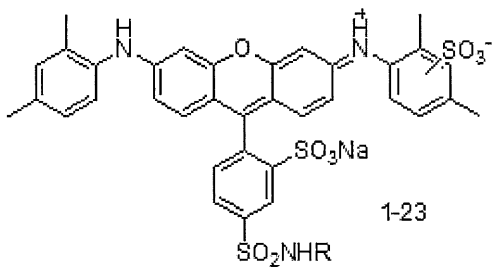
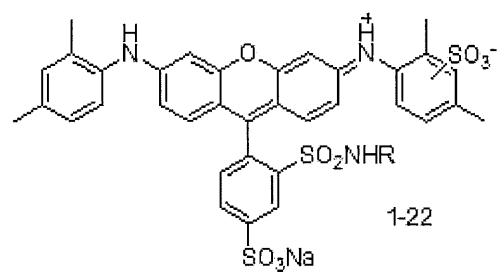
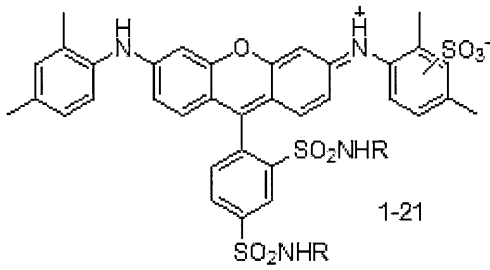
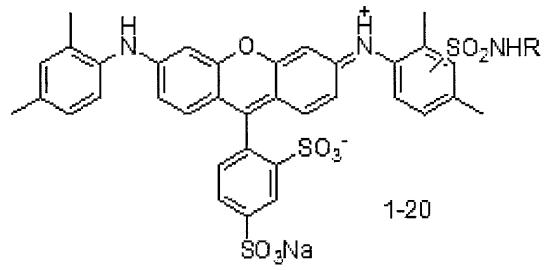
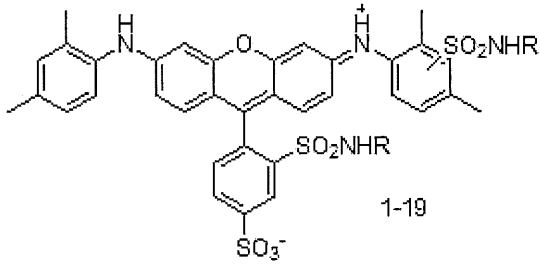
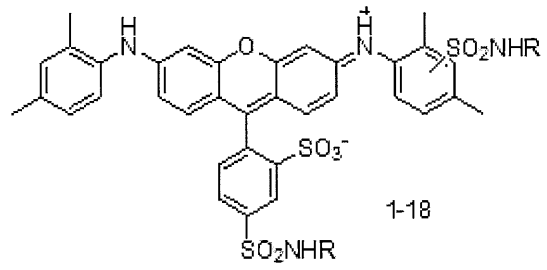
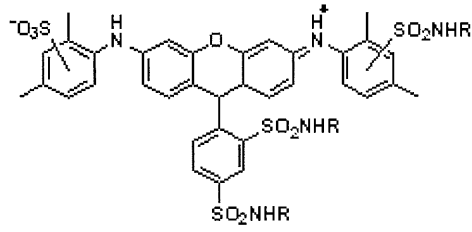
20



30

【 0 0 9 5 】

【化 4 3】



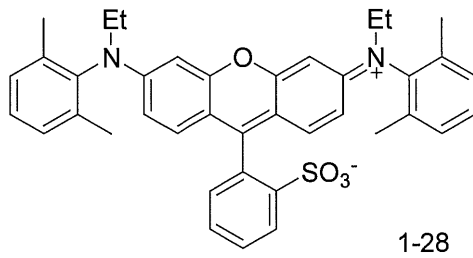
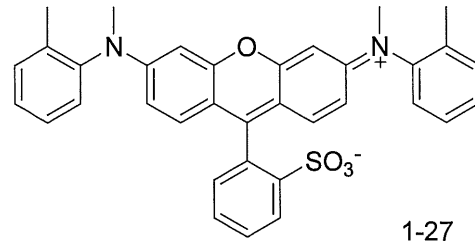
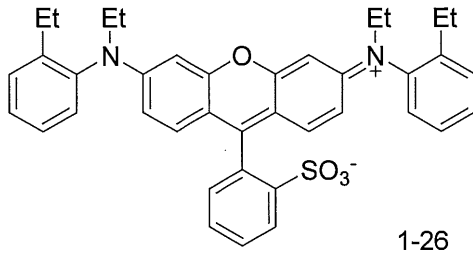
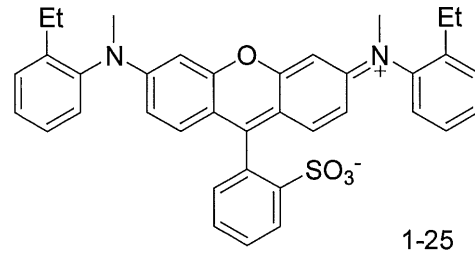
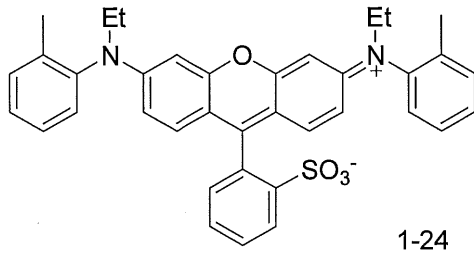
【 0 0 9 6 】

10

20

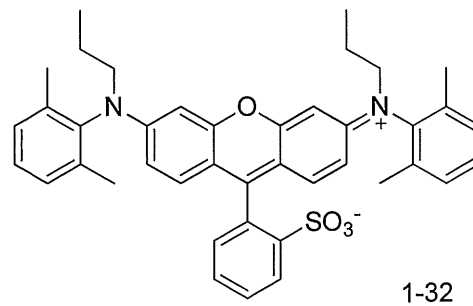
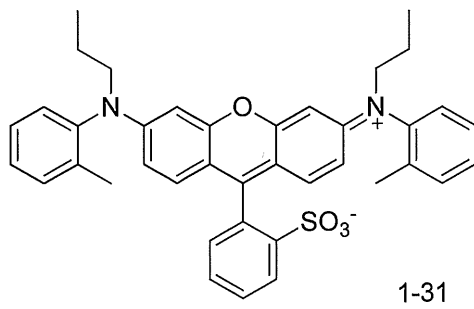
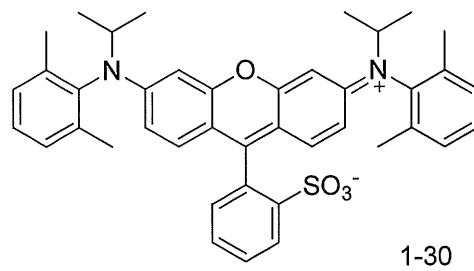
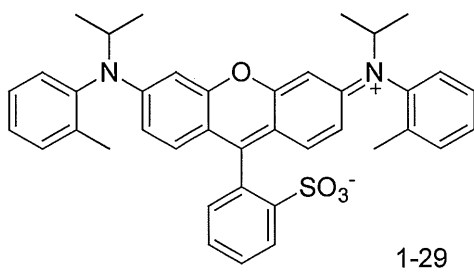
30

【化 4 4】



【 0 0 9 7 】

【化 4 5】



【 0 0 9 8 】

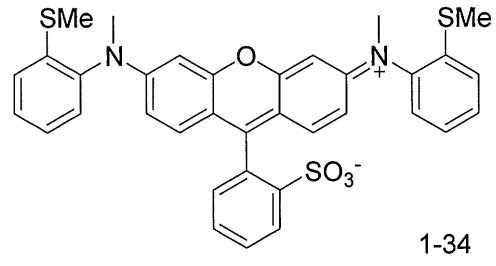
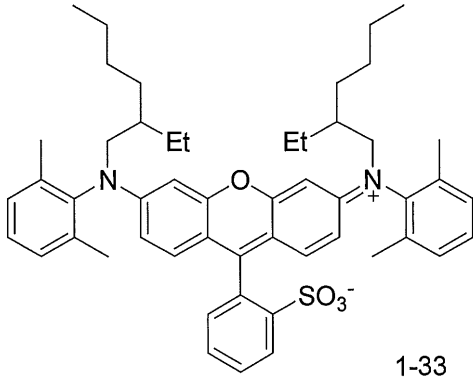
10

20

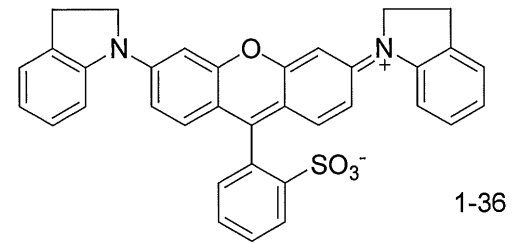
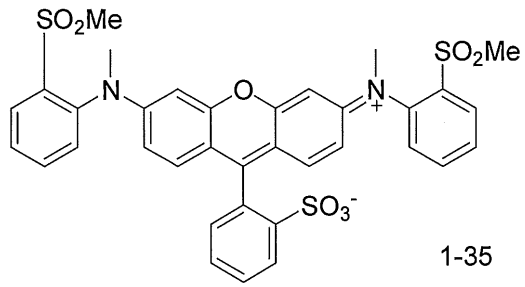
30

40

【化 4 6】



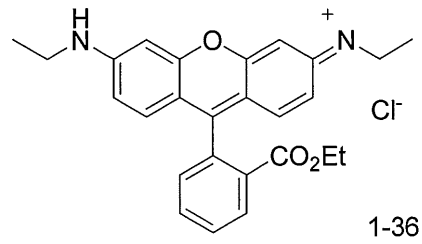
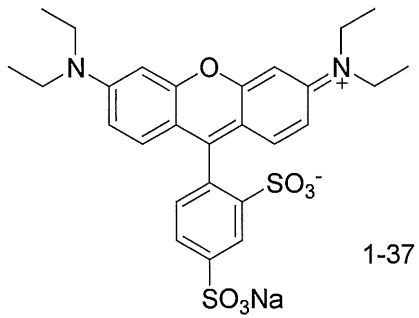
10



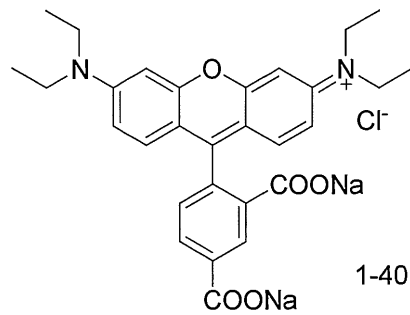
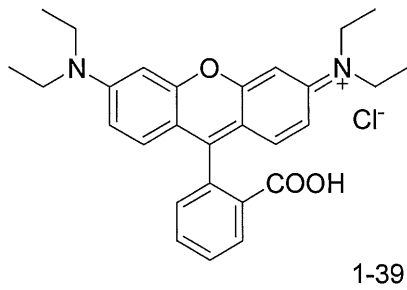
20

【 0 0 9 9】

【化 4 7】



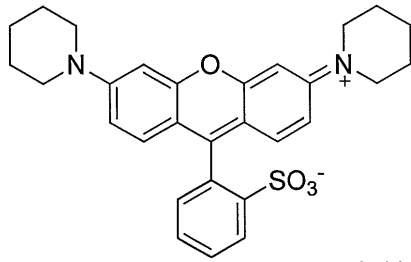
30



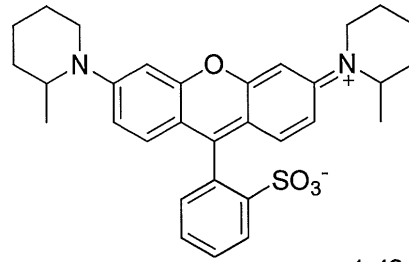
40

【 0 1 0 0】

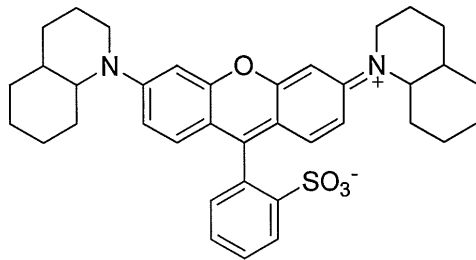
【化48】



1-41



1-42



1-43

10

【0101】

キサンテン色素としては、例えばC.I.アシッドレッド51（以下、C.I.アシッドレッドの記載を省略し、番号のみの記載とする。他も同様である。）、52、87、92、94、289、388、C.I.アシッドバイオレット9、30、102、C.I.ベーシックレッド1（ローダミン6G）、2、3、4、8、C.I.ベーシックレッド10（ローダミンB）、11、C.I.ベーシックバイオレット10、11、25、C.I.ソルベントレッド218、C.I.モダントレッド27、C.I.リアクティブレッド36（ローズベンガルB）、スルホローダミンG、特開2010-32999号公報に記載のキサンテン染料および特許第4492760号公報に記載のキサンテン染料等が挙げられる。

20

キサンテン色素は、市販されているキサンテン染料（例えば、中外化成（株）製の「Chugai Aminol Fast Pink R-H/C」、田岡化学工業（株）製の「Rhodamin 6G」）を用いることができる。また、市販されているキサンテン染料を出発原料として、特開2010-32999号公報を参考に合成することもでき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

30

【0102】

キサンテン色素は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上のキサンテン色素を併用する場合、合計量が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0103】

<<ピロメテン色素>>

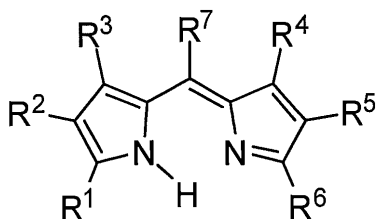
ピロメテン色素としては、一般式（I）で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位したジピロメテン系金属錯体化合物であることが好ましい。

【0104】

一般式（II）

40

【化49】



【0105】

50

一般式 (I I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は、各々独立に、水素原子または1価の置換基を表す。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基またはヘテロ環基を表す。

【 0 1 0 6 】

一般式 (I I) 中、 $R^1 \sim R^6$ が1価の置換基を表す場合、1価の置換基としては上述した置換基群 A 中の置換基が挙げられる。1価の置換基がさらに置換可能な基である場合には、上述した各基のいずれかによってさらに置換されていてもよい。なお、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もよい。

【 0 1 0 7 】

一般式 (I I) 中、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、および R^5 と R^6 は、各々独立に、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。形成される環としては、飽和環、または不飽和環が挙げられる。この5員、6員もしくは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、ペペリジン環、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。

なお、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、上記置換基群 A のいずれか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。

一般式 (I I) 中の R^7 の好ましい範囲は、前述の $R^1 \sim R^6$ がハロゲン原子、アルキル基、アリアル基またはヘテロ環基である場合と同義であり、好ましい範囲も同様である。

【 0 1 0 8 】

一般式 (I I) 中、 R^1 および R^6 は、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基、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、スルホンアミド基が好ましく、カルボンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基がより好ましく、カルボンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基がさらに好ましく、カルボンアミド基、ウレイド基が特に好ましい。

【 0 1 0 9 】

一般式 (I I) 中、 R^2 および R^5 は、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、ニトリル基、イミド基、カルバモイルスルホニル基が好ましく、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、ニトリル基、イミド基、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、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基、ニトリル基、イミド基、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、アリアルオキシカルボニル基、カルバモイル基が特に好ましい。

一般式 (I I) 中、 R^3 および R^4 は、アルキル基、アリアル基またはヘテロ環基が好ましく、アルキル基またはアリアル基が好ましい。

【 0 1 1 0 】

一般式 (I I) 中、 R^3 および R^4 がアルキル基を表す場合、アルキル基としては、炭素数1~12の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、および、ベンジル基が挙げられる。また、炭素数1~12の分岐状または環状のアルキル基より好ましく、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられる。さらに、炭素数1~12の2級または3級のアルキル基が好ましく、例えば、イソプロピル基、シクロプロピル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【 0 1 1 1 】

一般式 (I I) 中、 R^3 および R^4 がアリアル基を表す場合、アリアル基としては、フェニル基およびナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

R^3 および R^4 がヘテロ環基を表す場合、ヘテロ環基としては、2 - チエニル基、4 - ピリジル基、3 - ピリジル基、2 - ピリジル基、2 - フリル基、2 - ピリミジニル基、2 - ベンゾチアゾリル基、1 - イミダゾリル基、1 - ピラゾリル基またはベンゾトリアゾール - 1 - イル基が好ましく、2 - チエニル基、4 - ピリジル基、2 - フリル基、2 - ピリミジニル基または1 - ピリジル基がより好ましい。

【 0 1 1 2 】

次に、ジピロメテン系金属錯体化合物を形成する金属原子または金属化合物について説明する。

金属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、B等の他に、AlCl、InCl、FeCl、TiCl₂、SnCl₂、SiCl₂、GeCl₂などの金属塩化物、TiO、VO等の金属酸化物、Si(OH)₂等の金属水酸化物も含まれる。

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、B、またはVOが好ましく、Fe、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、B、またはVOがさらに好ましく、Fe、Zn、Cu、Co、B、またはVO (V=O) が特に好ましい。これらの中でも、特にZnが好ましい。

【 0 1 1 3 】

一般式 (I I) で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位したジピロメテン系金属錯体化合物において、好ましい態様を以下に示す。すなわち、一般式 (I I) において、 R^1 および R^6 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリアル基、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、アリアルオキシ基、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、アリア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、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、またはホスフィノイルアミノ基で表され、 R^2 および R^5 が、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリアル基、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、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリア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、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、またはスルファモイル基で表され、 R^3 および R^4 が、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリアル基、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、アリアルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アニリノ基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アゾ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、スルファモイル基、またはホスフィノイルアミノ基で表され、 R^7 が、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリアル基、またはヘテロ環基で表され、金属原子または金属化合物が、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Mo、Mn、Cu、Ni、Co、TiO、B、またはVOで表される態様が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

ジピロメテン系金属錯体化合物のより好ましい態様を以下に示す。すなわち、一般式 (I I) において、 R^1 および R^6 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリアル基、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表され、 R^2 および R^5 が、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ニトロ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基で表され、 R^3 および R^4 が、各々独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボンアミド基、ウレイド基、イミド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはスルファモイル基で表され、 R^7 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表され、金属原子または金属化合物が、Zn、Mg、Si、Pt、Pd、Cu、Ni、Co、BまたはV Oで表される態様が挙げられる。

10

【0115】

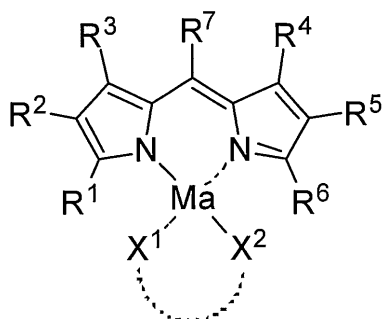
一般式(II)で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位したジピロメテン系金属錯体化合物の好ましい態様は、下記一般式(II-1)、(II-2)または(II-3)で表される錯体化合物である。

【0116】

一般式(II-1)

20

【化50】



30

【0117】

一般式(II-1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基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し、 X^1 はMaに結合可能な基を表し、 X^2 はMaの電荷を中和するために必要な基を表す。なお、 X^1 と X^2 とは、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。

【0118】

一般式(II-1)中の $R^1 \sim R^6$ は、一般式(II)中の $R^1 \sim R^6$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

一般式(II-1)中のMaは、金属原子または金属化合物を表し、「一般式(II)で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した錯体」における金属原子または金属化合物と同義であり、その好ましい範囲も同様である。

40

一般式(II-1)中の R^7 は、一般式(II)中の R^7 と同義であり、好ましい態様も同様である。

【0119】

一般式(II-1)中の 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、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)、同[2](1996年)、同[3](1997年)等、に記載の化合物に由来する基が挙げられる。中でも、製造の点で、水、カルボン酸化合物、アルコール類、アミン化合物、アミド化合物が好まし

50

く、水、カルボン酸化合物、アミド化合物がより好ましい。

【0120】

一般式 (I I - 1) 中の X^2 は、M a の電荷を中和するために必要な基を表し、例えば、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、水酸基、脂肪族イミド (例えば、コハク酸イミド、マレイミド、グルタリイミド、ジアセトアミドなどが挙げられ、好ましくはコハク酸イミド、マレイミドが挙げられる) 由来の一価の基、芳香族イミド基または複素環イミド (例えば、フタルイミド、ナフタルイミド、4 - プロモフタルイミド、4 - メチルフタルイミド、4 - ニトロフタルイミド、ナフタレンカルボキシイミド、テトラプロモフタルイミドなどが挙げられ、好ましくはフタルイミド、4 - プロモフタルイミド、4 - メチルフタルイミドが挙げられる) 由来の一価の基、芳香族カルボン酸 (例えば、安息香酸、2 - メトキシ安息香酸、3 - メトキシ安息香酸、4 - メトキシ安息香酸、4 - クロロ安息香酸、2 - ナフトエ酸、サリチル酸、3, 4, 5 - トリメトキシ安息香酸、4 - ヘプチルオキシ安息香酸、4 - tert - ブチル安息香酸などが挙げられ、好ましくは安息香酸、4 - メトキシ安息香酸、サリチル酸などが挙げられる) 由来の一価の基、脂肪族カルボン酸 (例えば、ギ酸、酢酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタン酸、プロパン酸、乳酸、ピバリン酸、ヘキサノ酸、オクタン酸、2 - エチルヘキサノ酸、ネオデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、イソステアリン酸、2 - ヘキサデシルオクタデカン酸、2 - ヘキシルデカン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、5 - ノルボルネン - 2 - カルボン酸、1 - アダマンタンカルボン酸などが挙げられ、好ましくは酢酸、メタクリル酸、乳酸、ピバリン酸、2 - エチルヘキサノ酸、ステアリン酸などが挙げられる) 由来の一価の基、ジチオカルバミン酸 (例えば、ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸、ジベンジルジチオカルバミン酸が挙げられる。) 由来の一価の基、スルホンアミド (例えば、ベンゼンスルホンアミド、4 - クロロベンゼンスルホンアミド、4 - メトキシベンゼンスルホンアミド、4 - メチルベンゼンスルホンアミド、2 - メチルベンゼンスルホンアミド、メタンスルホンアミドが挙げられ、好ましくはベンゼンスルホンアミド、メタンスルホンアミドが挙げられる。) 由来の一価の基、ヒドロキサム酸 (例えば、アセトヒドロキサム酸、オクタノヒドロキサム酸、ベンゾヒドロキサム酸が挙げられる) 由来の一価の基、含窒素環化合物 (ヒダントイン、1 - ベンジル - 5 - エトキシヒダントイン、1 - アリルヒダントイン、5, 5 - ジフェニルヒダントイン、5, 5 - ジメチル - 2, 4 - オキサゾリジンジオン、バルピツール酸、イミダゾール、ピラゾール、4, 5 - ジシアノイミダゾール、4, 5 - ジメチルイミダゾール、ベンズイミダゾール、1H - イミダゾール - 4, 5 - ジカルボン酸ジエチルなどが挙げられ、好ましくは1 - ベンジル - 5 - エトキシヒダントイン、5, 5 - ジメチル - 2, 4 - オキサゾリジンジオン、4, 5 - ジシアノイミダゾール、1H - イミダゾール - 4, 5 - ジカルボン酸ジエチルが挙げられる) 由来の一価の基を表す。

10

20

30

中でも、製造の点で、ハロゲン原子、脂肪族カルボン酸基、芳香族カルボン酸基、脂肪族イミド基、芳香族イミド基、スルホン酸基、含窒素環化合物が好ましく、水酸基、脂肪族カルボン酸基、芳香族イミド基、含窒素環化合物がより好ましい。

【0121】

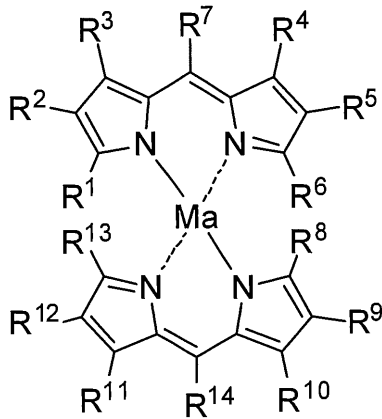
一般式 (I I - 1) 中の X^1 と X^2 とが互いに結合して M a と共に 5 員、6 員、または 7 員の環を形成する場合、形成される 5 員、6 員、および 7 員の環は、飽和環であっても不飽和環であってもよい。また、5 員、6 員、および 7 員の環は、炭素原子および水素原子のみで構成されていてもよい、窒素原子、酸素原子、および硫黄原子から選ばれる原子を少なくとも 1 個有するヘテロ環であってもよい。

40

【0122】

一般式 (I I - 2)

【化 5 1】



10

【 0 1 2 3】

一般式 (I I - 2) 中、 $R^1 \sim R^{13}$ は、各々独立に、水素原子、または置換基を表す。 R^7 および R^{14} は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、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。

【 0 1 2 4】

一般式 (I I - 2) 中の $R^1 \sim R^6$ は、一般式 (I I) 中の $R^1 \sim R^6$ と同義であり、好ましい態様も同様である。

20

一般式 (I I - 2) 中の $R^8 \sim R^{13}$ で表される置換基は、一般式 (I I) で表される化合物の $R^1 \sim R^6$ で表される置換基と同義であり、その好ましい態様も同様である。一般式 (I - 2) で表される化合物の $R^8 \sim R^{13}$ で表される置換基がさらに置換可能な基である場合には、上述した置換基群 A のいずれか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。

【 0 1 2 5】

一般式 (I I - 2) 中の R^7 は、一般式 (I) 中の R^7 と同義であり、好ましい態様も同様である。

一般式 (I I - 2) 中の R^{14} 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、一般式 (I I) 中の R^7 と同義であり、好ましい範囲も同様である。 R^{14} がさらに置換可能な基である場合には、前述した置換基 R のいずれか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。

30

【 0 1 2 6】

一般式 (I I - 2) 中の Ma は、金属または金属化合物を表し、上述した「一般式 (I I) で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した錯体」における金属原子または金属化合物と同義であり、その好ましい範囲も同様である。

【 0 1 2 7】

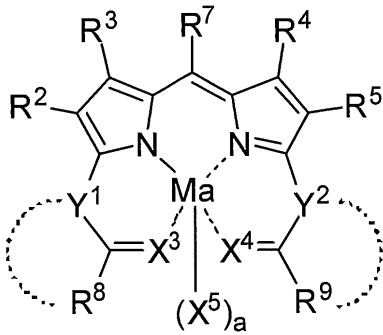
一般式 (I I - 2) 中の R^8 と R^9 、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} 、 R^{12} と R^{13} は、各々独立に、互いに結合して5員、6員、または7員の飽和環、あるいは不飽和環を形成していてもよい。形成される飽和環または不飽和環としては、 R^1 と R^2 、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 、および R^5 と R^6 で形成される飽和環、または不飽和環と同義であり、好ましい例も同様である。

40

【 0 1 2 8】

一般式 (I I - 3)

【化 5 2】



10

【 0 1 2 9】

一般式 (I I - 3) 中、 $R^2 \sim R^5$ は、各々独立に、水素原子または置換基を表し、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、またはヘテロ環基を表す。 R^8 および R^9 は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基またはヘテロ環アミノ基を表す。 Ma は、金属原子または金属化合物を表す。 X^3 および X^4 は、各々独立に NR^a (R^a 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。)、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^b (R^b 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。)、酸素原子、硫黄原子、または炭素原子を表す。 X^5 は、 Ma と結合可能な基を表し、 a は0、1または2を表す。 R^8 と Y^1 とは互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよく、 R^9 と Y^2 とは互いに結合して5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。

20

【 0 1 3 0】

一般式 (I I - 3) 中の $R^2 \sim R^5$ および R^7 は、一般式 (I I) 中の $R^2 \sim R^5$ および R^7 と同義であり、好ましい態様も同様である。

一般式 (I I - 3) 中の Ma は、金属または金属化合物を表し、一般式 (I I) で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位した錯体における金属原子または金属化合物と同義であり、その好ましい範囲も同様である。

30

【 0 1 3 1】

一般式 (I I - 3) 中、 R^8 および R^9 は、各々独立に、アルキル基 (好ましくは炭素数1~36、より好ましくは1~12の直鎖状、分岐状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)、アルコキシ基 (好ましくは炭素数1~36、より好ましくは1~18のアルコキシ基で、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)、アリールオキシ基 (好ましくは炭素数6~24、より好ましくは1~18のアリールオキシ基で、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

40

50

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-アミノピラゾール基、2-アミノピリジン基、3-アミノピリジン基)を表す。

【0132】

一般式(II-3)中、R⁸およびR⁹表されるアルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、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、上述した置換基群Aのいずれか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

【0133】

一般式(II-3)中、X³およびX⁴は、各々独立に、NR_a、酸素原子、または硫黄原子を表す。R_aは水素原子、アルキル基(好ましくは炭素数1~36、より好ましくは1~12の直鎖、分岐鎖、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。また、R_aが置換可能な場合はさらに置換基で置換されていてもよく、複数の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

20

30

X³およびX⁴は、各々独立に、酸素原子または硫黄原子が好ましく、ともに酸素原子であることがより好ましい。

【0134】

一般式(II-3)中、Y¹およびY²は、各々独立にNR_b、硫黄原子、または炭素原子を表し、R_bは、X³におけるR_aと同義である。

40

Y¹およびY²として好ましくは、各々独立に、NR_b(R_bは水素原子、または炭素数1~8のアルキル基)であり、Y¹およびY²として特に好ましくは、ともにNHである。

【0135】

一般式(II-3)中、R⁸とY¹とが互いに結合して、R⁸、Y¹、および炭素原子と共に5員環(例えば、シクロペンタン、ピロリジン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、フラン、チオフェン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン)、6員環(例えば、シクロヘキサン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、テトラヒドロピラン、ジオキサソラン、ペンタメチレンスルフィド、ジチアン、ベンゼン、ピペリジン、ピペラジン、ピリダジン、キノリン、キナゾリン)、または7員環(

50

例えば、シクロヘプタン、ヘキサメチレンイミン)を形成してもよい。

【0136】

一般式(II-3)中、 R^9 と Y^2 とが互いに結合して、 R^9 、 Y^2 、および炭素原子と共に5員、6員、または7員の環を形成していてもよい。形成される5員、6員、および7員の環は、 R^8 と Y^1 および炭素原子で形成される環中の1個の結合が二重結合に変化した環が挙げられる。

【0137】

一般式(II-3)中、 R^8 と Y^1 、および R^9 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、さらに置換可能な環である場合には、上述した置換基群Aのいずれかで説明した基で置換されていてもよく、2個以上の置換基で置換されている場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。

10

【0138】

一般式(II-3)中、 X^5 はMaと結合可能な基を表し、一般式(II-1)中の X^2 と同様な基が挙げられる。aは0、1、または2を表す。

【0139】

一般式(II-3)で表される化合物の好ましい態様を以下に示す。すなわち、 R^2 ~ R^5 、 R^7 、およびMaは、それぞれ、一般式(II)で表される化合物と金属原子または金属化合物とを含む錯体の好ましい態様であり、 X^3 および X^4 は、各々独立にNRa(R は水素原子、アルキル基、ヘテロ環基)、または酸素原子であり、 Y^1 および Y^2 は、各々独立にNRb(R は水素原子、またはアルキル基)、窒素原子、または炭素原子であり、 X^5 は酸素原子、または窒素原子を介して結合する基であり、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、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を表すか、 R^8 と Y^1 とが互いに結合して5員または6員環を形成し、 R^9 と Y^2 とが互いに結合して5員、6員環を形成する、aは0または1で表される態様である。

20

【0140】

一般式(II-3)で表される化合物のより好ましい態様を以下に示す。即ち、 R^2 ~ R^5 、 R^7 、Maはそれぞれ、一般式(II)で表される化合物と金属原子または金属化合物とを含む錯体の好ましい態様であり、 X^3 および X^4 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、 X^5 は酸素原子、または窒素原子を介して結合する基であり、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立に、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を表すか、 R^8 と Y^1 とが互いに結合して5員または6員環を形成し、 R^9 と Y^2 とが互いに結合して5員、6員環を形成する、aは0または1で表される態様である。

30

【0141】

一般式(II)で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位したジピロメテン系金属錯体化合物の好ましい態様である、一般式(II-1)、(II-2)または(II-3)で表される錯体化合物のうち、一般式(II-3)で表される錯体化合物が、特に好ましい。

【0142】

本発明に用いる上記一般式(II)で表される化合物が金属原子または金属化合物に配位したジピロメテン系金属錯体化合物の具体例としては、特開2012-237985号公報の段落0179~0188の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

40

【0143】

ピロメテン色素は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上のピロメテン色素を併用する場合、合計量が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0144】

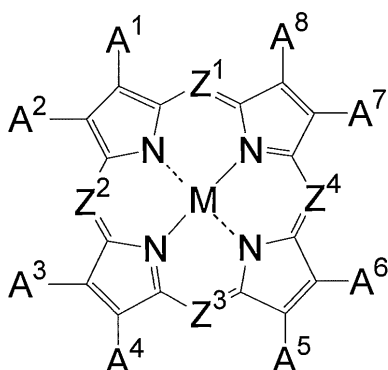
<<テトラアザポルフィリン色素>>

テトラアザポルフィリン色素は、一般式(III)で表される化合物であることが好ましい。

50

一般式 (I I I)

【化 5 3】



10

一般式 (I I I) 中、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 および Z^4 は、全てが窒素原子を表すか、若しくは、 Z^1 および Z^3 、 Z^2 および Z^4 のいずれか 1 組が双方ともに窒素原子を表し、他の一組が C - R を表し、R がそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、またはアリアル基を表す； A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 および A^8 は、各々独立にアルキル基、アルケニル基、アリアル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリアルオキシ基、アリアルチオ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アミノ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシル基、シリルオキシ基、シアノ基、ニトロ基またはヘテロ環基を表す； A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 、 A^5 と A^6 、および、 A^7 と A^8 は、各々互いに結合して環構造を形成してもよいが、少なくとも 1 組は環構造を形成しない；M は、2 価の金属原子または置換された金属原子であって 2 価である原子または原子団を表す。

20

【0 1 4 5】

一般式 (I I I) 中、 A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 、 A^5 と A^6 、および A^7 と A^8 とは、各々互いに結合して環構造を形成してもよいが、少なくとも 1 組は環構造を形成しない態様である。

また環構造を形成する 1 組においても、脂環構造を形成してもよいが芳香環構造を形成しないことが好ましく、より好ましくは、 A^1 と A^2 、 A^3 と A^4 、 A^5 と A^6 、および A^7 と A^8 のいずれもが環構造を形成しない態様である。

30

【0 1 4 6】

A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 および A^8 が表す置換基について説明する。

アルキル基としては好ましくは、炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 の、直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル基が挙げられ、具体的には例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2 - エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1 - ノルボルニル基、1 - アダマンチル基などが挙げられる。アルケニル基として好ましくは炭素数 2 ~ 48、より好ましくは炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基挙げられ、具体的には例えば、ビニル基、アリル基、3 - ブテン - 1 - イル基などが挙げられる。アリアル基として好ましくは炭素数 6 ~ 48、より好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリアル基が挙げられ、具体的には例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシ基として好ましくは炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアルコキシ基が挙げられ、具体的には例えば、メトキシ基、エトキシ基、1 - ブトキシ基、2 - ブトキシ基、イソプロポキシ基、tert - ブトキシ基、ドデシルオキシ基、また、シクロアルキルオキシ基であれば、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基など挙げられる。アルキルチオ基としては好ましくは炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアルキルチオ基が挙げられ、具体的には例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、オクチルチオ基、シクロヘキシルチオ基など挙げられる。アリアルオキシ基として好ましくは炭素数 6 ~ 48、より好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリアルオキシ基が挙げられ、具体的には例えば、フェノキシ基、1 -

40

50

ナフトキシ基など挙げられる。アリールチオ基として好ましくは炭素数 6 ~ 48、より好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリールチオ基が挙げられ、具体的には例えば、フェニルチオ基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、好ましくは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。アルコキシカルボニル基として好ましくは炭素数 2 ~ 48、より好ましくは炭素数 2 ~ 24 のアルコキシカルボニル基が挙げられ、具体的には例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基などが挙げられる。

【0147】

アリールオキシカルボニル基として好ましくは炭素数 7 ~ 32、より好ましくは炭素数 7 ~ 24 のアリールオキシカルボニル基が挙げられ、具体的には例えば、フェノキシカルボニル基などが挙げられる。アミノ基として好ましくは炭素数 32 以下、より好ましくは炭素数 24 以下のアミノ基が挙げられ、具体的には、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、N, N - ジブチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基などが挙げられる。カルバモイル基としては好ましくは炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 のカルバモイル基が挙げられ、具体的には、例えば、カルバモイル基、N, N - ジエチルカルバモイル基、N - エチル - N - オクチルカルバモイル基、N, N - ジブチルカルバモイル基、N - プロピルカルバモイル基、N - フェニルカルバモイル基、N - メチルN - フェニルカルバモイル基、N, N - ジシクロヘキシルカルバモイル基アルコキシカルボニル基などが挙げられる。スルファモイル基として好ましくは炭素数 32 以下、より好ましくは炭素数 24 以下のスルファモイル基が挙げられ、具体的には例えば、スルファモイル基、N, N - ジプロピルスルファモイル基、N - エチル - N - ドデシルスルファモイル基、N - エチル - N - フェニルスルファモイル基、N - シクロヘキシルスルファモイル基などが挙げられる。アシル基として好ましくは炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 のアシル基が挙げられ、具体的には、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピパロイル基、ベンゾイル基、テトラデカノイル基、シクロヘキサノイル基などが挙げられる。シリルオキシ基として好ましくは炭素数 1 ~ 32、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のシリルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert - ブチルジメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基などが挙げられる。ヘテロ環基として好ましくは炭素数 1 ~ 32、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のヘテロ環基が挙げられ、具体的には、例えば、2 - チエニル基、4 - ピリジル基、2 - フリル基、2 - ピリミジニル基、1 - ピリジル基、2 - ベンゾチアゾリル基、1 - イミダゾリル基、1 - ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール - 1 - イル基などが挙げられる。

【0148】

これら、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 、 A^5 、 A^6 、 A^7 および A^8 が表す置換基はさらに置換されていてもよく、導入可能な置換基としては例えばハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子など）、アルキル基（好ましくは炭素数 1 ~ 48、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 の、直鎖、分岐鎖、または環状のアルキル基が挙げられ、具体的には、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、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2 - エチルヘキシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1 - ノルボルニル基、1 - アダマンチル基など）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 ~ 48、より好ましくは炭素数 2 ~ 18 のアルケニル基が挙げられ、具体的には、例えば、ビニル基、アリル基、3 - プテン - 1 - イル基など）、アリール基（好ましくは炭素数 6 ~ 48、より好ましくは炭素数 6 ~ 24 のアリール基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニル基、ナフチル基など）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 1 ~ 32、より好ましくは炭素数 1 ~ 18 のヘテロ環基が挙げられ、具体的には、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

10

20

30

40

50

- イミダゾリル基、1-ピラゾリル基、ベンゾトリアゾール-1-イル基など)、シリル基(好ましくは炭素数3~38、より好ましくは炭素数3~18のシリル基が挙げられ、具体的には、例えば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、tert-ヘキシルジメチルシリル基など)、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、

【0149】

アルコキシ基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアルコキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、1-ブトキシ基、2-ブトキシ基、イソプロポキシ基、tert-ブトキシ基、ドデシルオキシ基、また、シクロアルキルオキシ基であれば、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基など)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~48、より好ましくは炭素数6~24のアリーロキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、フェノキシ基、1-ナフトキシ基など)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~18のヘテロ環オキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基など)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~18のシリルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert-ブチルジメチルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基など)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24のアシルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、アセトキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ドデカノイルオキシ基など)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24のアルコキシカルボニルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、エトキシカルボニルオキシ基、tert-ブトキシカルボニルオキシ基、また、シクロアルキルオキシカルボニルオキシ基であれば、例えば、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基など)、アリーロキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24のアリーロキシカルボニルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、フェノキシカルボニルオキシ基など)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~48、よりこの好ましくは炭素数1~24のカルバモイルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、N,N-ジメチルカルバモイルオキシ基、N-ブチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、N-エチル-N-フェニルカルバモイルオキシ基など)、スルファモイルオキシ基(好ましくは炭素数1~32、より好ましくは炭素数1~24のスルファモイルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、N,N-ジエチルスルファモイルオキシ基、N-プロピルスルファモイルオキシ基など)、アルキルスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数1~38、より好ましくは炭素数1~24のアルキルスルホニルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、メチルスルホニルオキシ基、ヘキサデシルスルホニルオキシ基、シクロヘキシルスルホニルオキシ基など)、アリールスルホニルオキシ基(好ましくは炭素数6~32、より好ましくは炭素数6~24のアリールスルホニルオキシ基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニルスルホニルオキシ基など)、アシル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のアシル基が挙げられ、具体的には、例えば、ホルミル基、アセチル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、テトラデカノイル基、シクロヘキサノイル基など)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~48、より好ましくは炭素数2~24のアルコキシカルボニル基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルシクロヘキシルオキシカルボニル基など)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~32、より好ましくは炭素数7~24のアリーロキシカルボニル基が挙げられ、具体的には、例えば、フェノキシカルボニル基など)、

【0150】

カルバモイル基(好ましくは炭素数1~48、より好ましくは炭素数1~24のカルバモイル基が挙げられ、具体的には、例えば、カルバモイル基、N,N-ジエチルカルバモイ

10

20

30

40

50

ル基、N - エチル - N - オクチルカルバモイル基、N , N - ジブチルカルバモイル基、N - プロピルカルバモイル基、N - フェニルカルバモイル基、N - メチルN - フェニルカルバモイル基、N , N - ジシクロヘキシルカルバモイル基など)、アミノ基(好ましくは炭素数32以下、より好ましくは炭素数24以下のアミノ基が挙げられ、具体的には、例えば、アミノ基、メチルアミノ基、N , N - ジブチルアミノ基、テトラデシルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基など)、アニリノ基(好ましくは炭素数6 ~ 32、より好ましくは6 ~ 24のアニリノ基が挙げられ、具体的には、例えば、アニリノ基、N - メチルアニリノ基など)、ヘテロ環アミノ基(好ましくは炭素数1 ~ 32、より好ましくは1 ~ 18のヘテロ環アミノ基が挙げられ、具体的には、例えば、4 - ピリジルアミノ基など)、カルボンアミド基(好ましくは炭素数2 ~ 48、より好ましくは2 ~ 24のカルボンアミド基が挙げられ、具体的には、例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、ピバロイルアミド基、シクロヘキサンアミド基など)、ウレイド基(好ましくは炭素数1 ~ 32、より好ましくは炭素数1 ~ 24のウレイド基が挙げられ、具体的には、例えば、ウレイド基、N , N - ジメチルウレイド基、N - フェニルウレイド基など)、イミド基(好ましくは炭素数36以下、より好ましくは炭素数24以下のイミド基が挙げられ、具体的には、例えば、N - スクシンイミド基、N - フタルイミド基など)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2 ~ 48、より好ましくは炭素数2 ~ 24のアルコキシカルボニルアミノ基が挙げられ、具体的には、例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert - ブトキシカルボニルアミノ基、オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、シクロヘキシルオキシカルボニルアミノ基など)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7 ~ 32、より好ましくは炭素数7 ~ 24のアリーロキシカルボニルアミノ基が挙げられ、具体的には、例えば、フェノキシカルボニルアミノ基など)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数1 ~ 48、より好ましくは炭素数1 ~ 24のスルホンアミド基が挙げられ、具体的には、例えば、メタンスルホンアミド基、ブタンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、シクロヘキサンスルホンアミド基など)、スルファモイルアミノ基(好ましくは炭素数1 ~ 48、より好ましくは炭素数1 ~ 24のスルファモイルアミノ基が挙げられ、具体的には、例えば、N , N - ジプロピルスルファモイルアミノ基、N - エチル - N - ドデシルスルファモイルアミノ基など)、アゾ基(好ましくは炭素数1 ~ 32、より好ましくは炭素数1 ~ 24のアゾ基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニルアゾ基、3 - ピラゾリルアゾ基など)、

10

20

30

【0151】

アルキルチオ基(好ましくは炭素数1 ~ 48、より好ましくは炭素数1 ~ 24のアルキルチオ基が挙げられ、具体的には、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、オクチルチオ基、シクロヘキシルチオ基など)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6 ~ 48、より好ましくは炭素数6 ~ 24のアリールチオ基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニルチオ基など)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数1 ~ 32、より好ましくは炭素数1 ~ 18のヘテロ環チオ基が挙げられ、具体的には、例えば、2 - ベンゾチアゾリルチオ基、2 - ピリジルチオ基、1 - フェニルテトラゾリルチオ基など)、アルキルスルフィニル基(好ましくは炭素数1 ~ 32、より好ましくは炭素数1 ~ 24のアルキルスルフィニル基が挙げられ、具体的には、例えば、ドデカンスルフィニル基など)、アリールスルフィニル基(好ましくは炭素数6 ~ 32、より好ましくは炭素数6 ~ 24のアリールスルフィニル基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニルスルフィニル基など)、アルキルスルホニル基(好ましくは炭素数1 ~ 48、より好ましくは炭素数1 ~ 24のアルキルスルホニル基が挙げられ、具体的には、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ヘキサデシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基など)、アリールスルホニル基(好ましくは炭素数6 ~ 48、より好ましくは炭素数6 ~ 24のアリールスルホニル基が挙げられ、具体的には、例えば、フェニルスルホニル基、1 - ナフチルスルホニル基など)、スルファモイル基(好ましくは炭素数32以下

40

50

、より好ましくは炭素数 24 以下のスルファモイル基が挙げられ、具体的には、例えば、スルファモイル基、N, N - ジプロピルスルファモイル基、N - エチル - N - ドデシルスルファモイル基、N - エチル - N - フェニルスルファモイル基、N - シクロヘキシルスルファモイル基など)、スルホ基、ホスホニル基(好ましくは炭素数 1 ~ 32、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 のホスホニル基が挙げられ、具体的には、例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基など)、ホスフィノイルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ~ 32、より好ましくは炭素数 1 ~ 24 のホスフィノイルアミノ基が挙げられ、具体的には、例えば、ジエトキシホスフィノイルアミノ基、ジオクチルオキシホスフィノイルアミノ基など)を表す。

【0152】

Z¹、Z²、Z³および Z⁴が表す C - R 中、R が表すアルキル基、およびアリアル基としては、A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷および A⁸が表す置換基として説明したアルキル基、およびアリアル基と同義である。

【0153】

一般式 (III) 中、M が表す金属原子は、好ましくは Al、Si、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Mo、Ru、Rh、Pd、In、Sn、Pt、Pb、Mg を表し、より好ましくは Al、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Pt、Mg を表し、さらに好ましくは Al、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Mg を表し、特に好ましくは V、Co、Ni、Cu、Zn を表す。

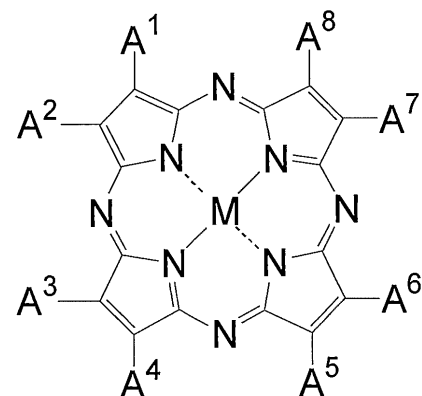
一般式 (III) 中、M が表す置換された金属原子であって 2 価である原子または原子団である場合における具体例としては、ハロゲン化金属原子(例えば Al-F、Al-Cl、Al-Br、Al-I、In-F、In-Cl、Fe-Cl、In-Br、In-I、SiF₂、SiCl₂、SiBr₂、SiI₂、TiF₂、TiCl₂、TiBr₂、TiI₂等)、M-B (B はアルキル基、アリアル基、ナフチル基、アルコキシ基、水酸基等の置換基であり、具体的には、例えば Si(CH₃)₃、Si(C₂H₅)₃、Al-C₆H₅、In-C₆H₅、Al(OH)、Mn(OH)、Si(OH)₂、Zr(OH)₂、Al-OCH₃、Al-O(C₆H₅)等)、酸化金属原子(例えば TiO、MnO、VO等)、が挙げられる。

【0154】

テトラアザポルフィリン色素は、Z¹、Z²、Z³および Z⁴は全てが窒素原子を表すテトラアザポルフィリン化合物が好ましく、好ましくは一般式 (III-2) で表される化合物が挙げられる。

一般式 (III-2)

【化54】



一般式 (III-2) 中、A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、A⁸および M は、一般式 (III) における A¹、A²、A³、A⁴、A⁵、A⁶、A⁷、A⁸および M と各々同義である。

一般式 (III) で表される化合物の吸収スペクトルの極大値は、カラーフィルタの透過率の観点から 550 nm から 650 nm が好ましく、より好ましくは 570 nm から 6

10

20

30

40

50

30 nm、特に好ましくは570 nmから610 nmが好ましい。

【0155】

上記一般式(III)で表される化合物の具体例としては、特開2013-210577号公報の段落0124~0141の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

テトラアザポルフィリン色素は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上のテトラアザポルフィリン色素を併用する場合、合計量が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0156】

<顔料>

本発明の着色組成物は、顔料をさらにも含む。顔料を含むことにより、色相の調整だけでなく、耐熱性、耐光性、パターンニング特性などをより向上させることができる。

【0157】

本発明の組成物が含有する塩化合物において、トリアリールメタン染料が青味の色相を持つため、組み合わせる顔料としては、紫色~青色の色相を持つ顔料が好ましく、青色顔料がより好ましく、Pigment Blue 1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、66、79、80、およびPigment Green 7のClをOHに変えた顔料から選択される少なくとも1種がさらに好ましい。これらの顔料の中でも、Pigment Blue 1、15:3、15:6、66、79が好ましく、Pigment Blue 15:3、15:6がより好ましい。

本発明の組成物に紫色~青色の色相を持つ顔料を配合する場合、紫色~青色の色相を持つ顔料の合計量は、上記塩化合物の合計量に対して、0.1~20質量が好ましく、1~15質量%がより好ましい。

【0158】

本発明の組成物中の顔料の含有量は、本発明の組成物中の色材の総質量に対し30質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。このような範囲とすることにより、透過率の低下を抑制して、輝度の低下を抑制することができる。

【0159】

本発明の組成物は、上述した成分に加えて、硬化性化合物を含むことが好ましい。硬化性化合物としては、重合性化合物やアルカリ可溶性バインダー(重合性基を含むアルカリ可溶性バインダーを含む)が例示され、用途や製造方法に応じて適宜選択される。さらに、本発明の組成物は、光重合開始剤を含んでいることが好ましい。

例えば、フォトレジストによって、着色層を形成する場合、本発明の組成物は、上記塩化合物と、上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤と、上記紫色着色剤に加えて、顔料、硬化性化合物としての重合性化合物とアルカリ可溶性バインダー、光重合開始剤を含むことが好ましい。さらに、界面活性剤を含んでも良い。

また、ドライエッチングによって、着色層を形成する場合、本発明の組成物は、上記塩化合物と、上記塩化合物を25で1.0質量%以上溶解する溶剤と、上記紫色着色剤に加えて、硬化性化合物としての重合性化合物、溶剤および光重合開始剤を含むことが好ましい。さらに、界面活性剤を含んでも良い。

以下、これらの詳細について説明する。

【0160】

<硬化性化合物>

本発明の着色組成物は、硬化性化合物を含有することが好ましい。硬化性化合物は、少なくとも、重合性化合物を含むことが好ましい。

<<重合性化合物>>

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の重合性化合物を含有することが好ましい。

重合性化合物としては、例えば少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する重

10

20

30

40

50

合性化合物であり、公知の組成物を構成する成分から選択して用いることができ、特開2006-23696号公報の段落番号[0010]~[0020]に記載の成分や、特開2006-64921号公報の段落番号[0027]~[0053]に記載の成分を挙げることができる。重合性化合物としては、好ましくは、末端エチレン性不飽和結合を有する化合物であり、より好ましくは末端エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物から選ばれる。

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多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。

10

【0161】

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

その他の例としては、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報の各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げるができる。さらに日本接着協会誌vol.20、No.7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

20

【0162】

具体例としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートEO変性体などが、並びに、市販品としては、NKエステル A-TMMT、NKエステル A-TMM-3、NKオリゴUA-32P、NKオリゴUA-7200(以上、新中村化学工業(株)製)、アロニックス M-305、アロニックス M-306、アロニックス M-309、アロニックス M-450、アロニックス M-402、TO-1382、TO-2349(以上、東亜合成(株)製)、V#802(大阪有機化学工業(株)製)、KAYARAD D-330、D-320、D-310、DPHA(以上、日本化薬株式会社製)を好ましい例として挙げるができる。

30

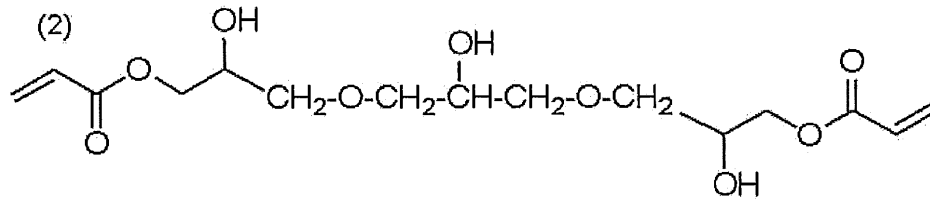
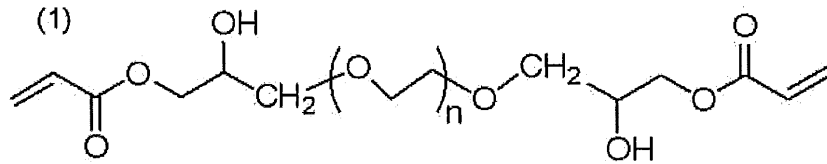
【0163】

また、上記(C)重合性化合物としては、低温硬化性の観点から、特開2009-265630号の段落番号[0031]~[0061]に記載の成分を挙げることができる。なかでも、上記(C)重合性化合物としては、以下に示す(1)~(20)および(M-1)~(M-8)が好ましい。特に分子内に2つのエチレン性不飽和結合を有する重合性モノマーを用いて形成された着色膜は、低温硬化性の観点から優れる。

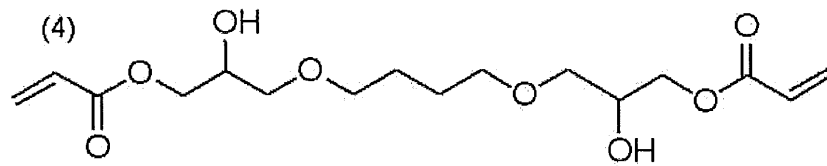
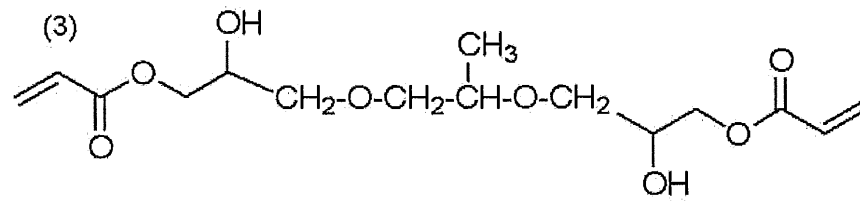
40

【0164】

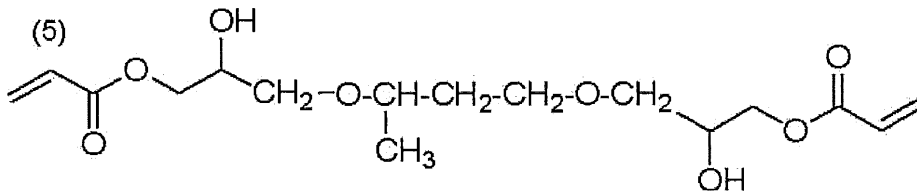
【化 5 5】



10



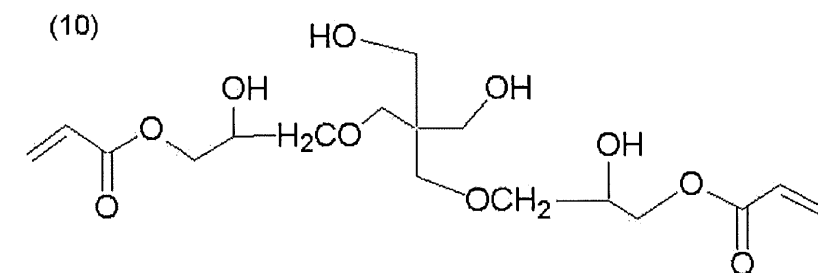
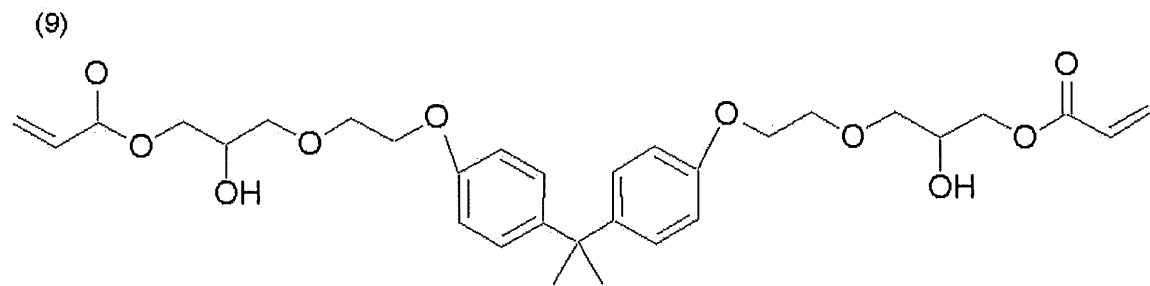
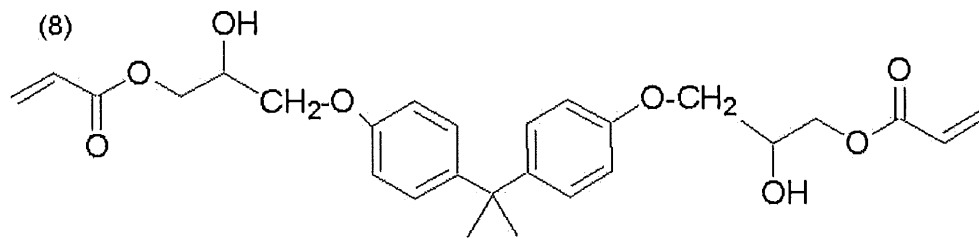
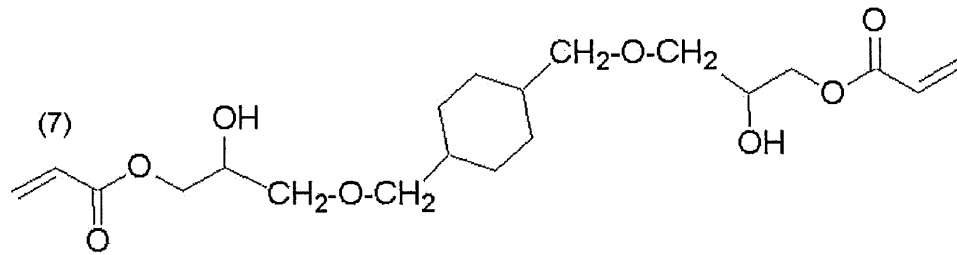
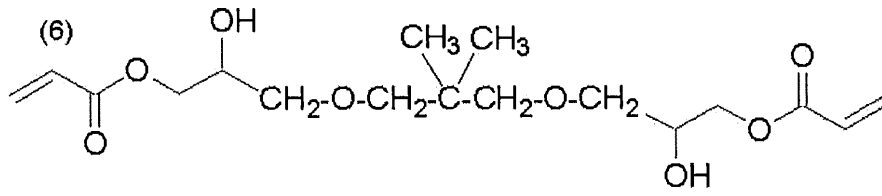
20



【 0 1 6 5 】

30

【化 5 6】



【 0 1 6 6 】

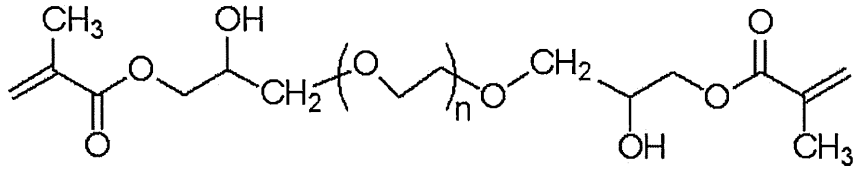
10

20

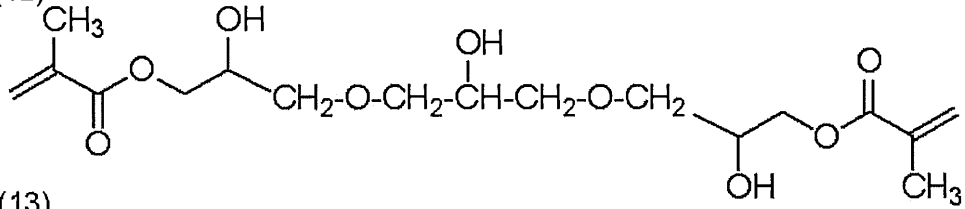
30

【化 5 7】

(11)

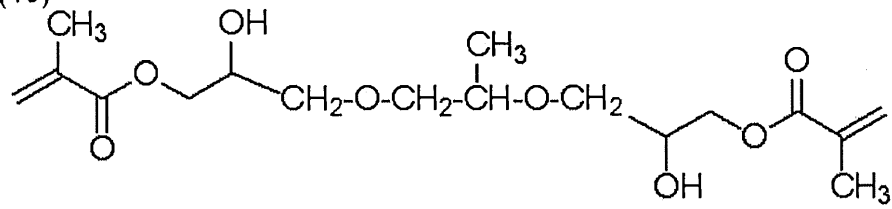


(12)

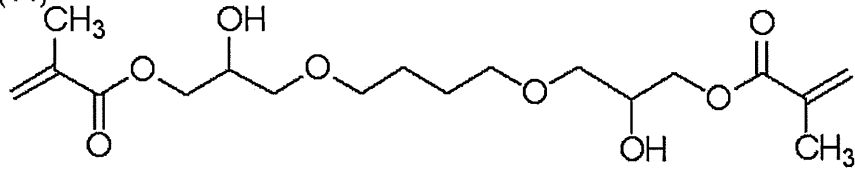


10

(13)

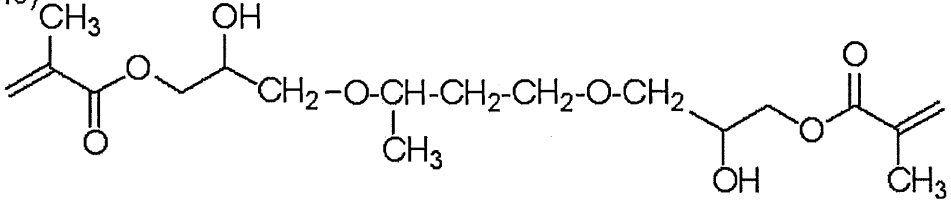


(14)



20

(15)

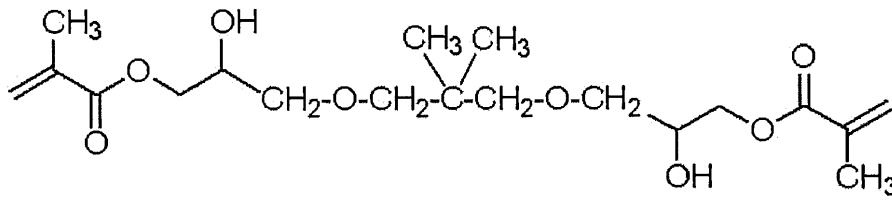


30

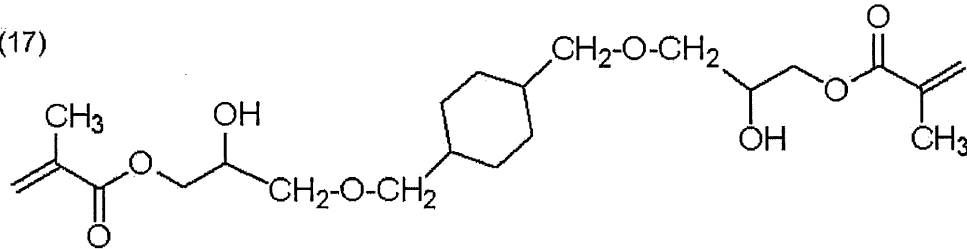
【 0 1 6 7 】

【化 5 8】

(16)

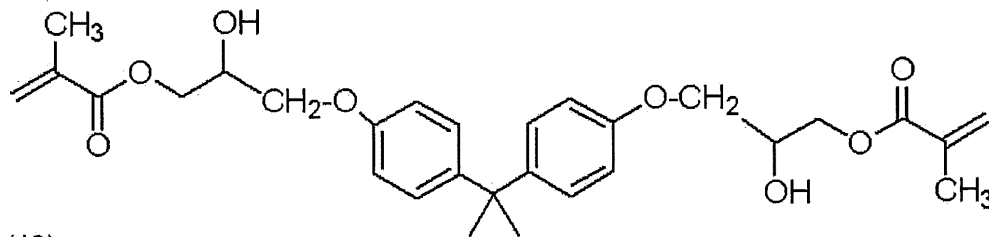


(17)



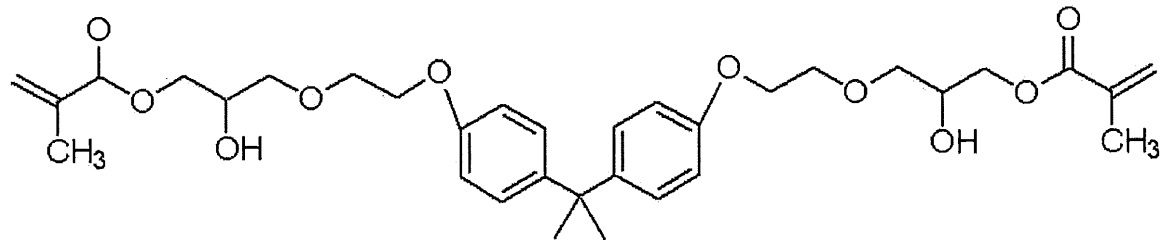
10

(18)



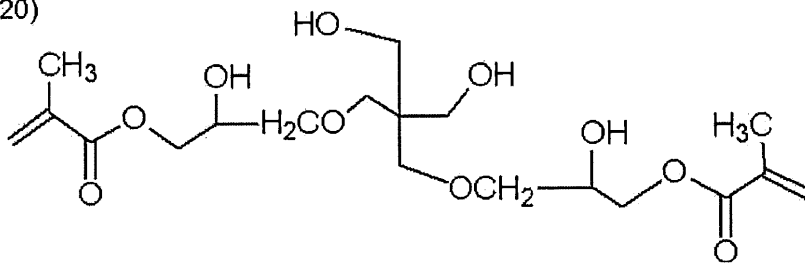
20

(19)



30

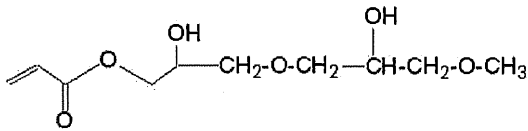
(20)



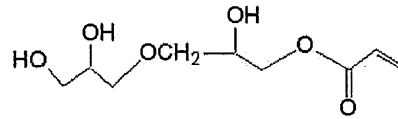
【 0 1 6 8 】

【化59】

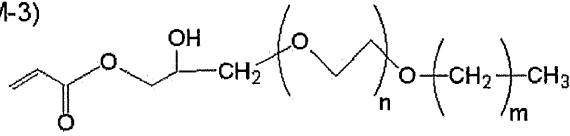
(M-1)



(M-2)

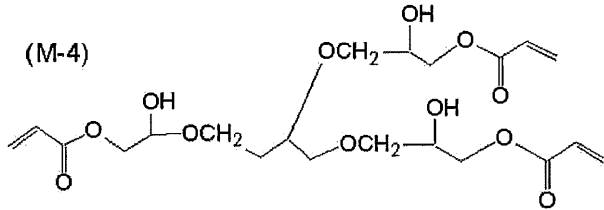


(M-3)



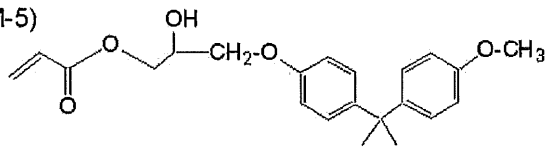
n, m=1~8の整数

(M-4)

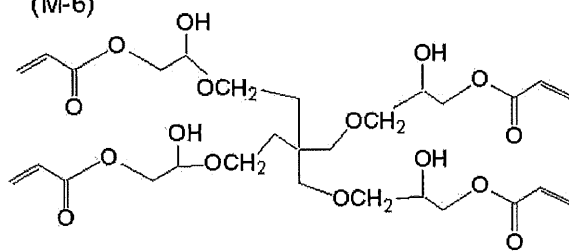


10

(M-5)

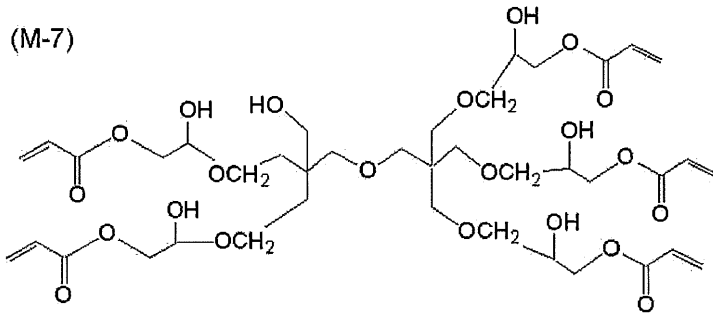


(M-6)

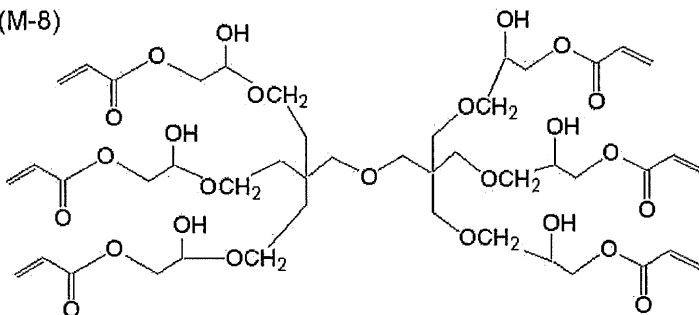


20

(M-7)



(M-8)



30

【0169】

着色組成物に重合性化合物を用いる場合の組成物の全固形分に対する重合性化合物の含有量は、10質量%~80質量%が好ましく、15質量%~75質量%がより好ましく、20質量%~60質量%が特に好ましい。

40

重合性化合物は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上の重合性化合物併用する場合、合計量が上記範囲を満たすことが好ましい。

【0170】

<光重合開始剤>

本発明の着色組成物は、少なくとも一種の光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤は、上記重合性化合物を重合させ得るものであれば、特に制限はなく、特性、開始効率、吸収波長、入手性、コスト等の観点で選ばれるのが好ましい。

光重合開始剤は、露光により感光し、重合性化合物の重合を開始、促進する化合物で

50

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

【0171】

具体的には、例えば、オキシムエステル化合物、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、有機過酸化物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オニウム塩化合物、アシルホスフィン(オキシド)化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、ベンズイミダゾール化合物およびその誘導体等が挙げられる。

10

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

【0172】

オキシムエステル化合物としては、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2004-534797号公報、国際公開第2005/080337号、国際公開第2006/018973号明細書、特開2007-210991号公報、特開2007-231000号公報、特開2007-269779号公報、特開2009-191061号公報、国際公開第2009/131189号明細書に記載の化合物を使用できる。

20

【0173】

具体例としては、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ペンタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ヘキサンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-ヘプタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(メチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(エチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、2-(O-ベンゾイルオキシム)-1-[4-(ブチルフェニルチオ)フェニル]-1, 2-ブタンジオン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-メチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-プロピル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン、1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(チオフェノイル)-9H-カルバゾール-3-イル]プロパノンなどが挙げられる。但し、これらに限定されるものではない。

30

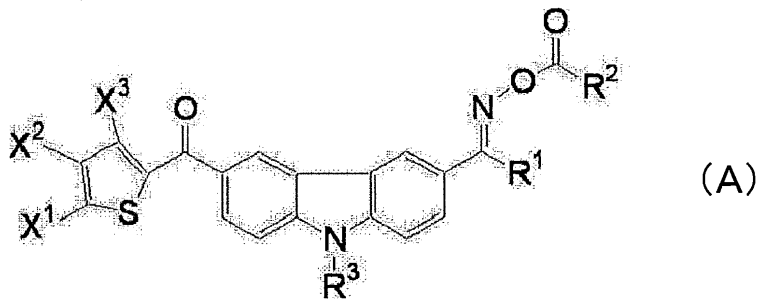
40

【0174】

また、本発明においては、感度、経時安定性、後加熱時の着色の観点から、光重合開始剤であるオキシムエステル化合物として、下記一般式(A)で表される化合物も好適である。

【0175】

【化60】



(A)

10

一般式(A)中、X¹、X²、およびX³はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、またはアルキル基を表し、R¹は-R、-OR、-COR、-SR、-CONRR'、または-CNを表し、R²およびR³はそれぞれ独立に、-R、-OR、-COR、-SR、または-NRR'を表す。RおよびR'は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、アラルキル基、または、複素環基を表し、これらの基は、ハロゲン原子および複素環基からなる群より選択される1以上で置換されていてもよく、上記アルキル基、およびアラルキル基におけるアルキル鎖を構成する炭素原子の1以上が、不飽和結合、エーテル結合、またはエステル結合に置き換わっていてもよく、RおよびR'は互いに結合して環を形成していてもよい。

【0176】

20

一般式(A)中、X¹、X²、およびX³がハロゲン原子を表す場合のハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、X¹、X²、およびX³がアルキル基を表す場合のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ビニル、アリル、ブテニル、エチニル、プロピニル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロピロキシエチル、メトキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、プロピロキシエトキシエチル、メトキシプロピル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、2-(ベンゾオキサゾール-2'-イル)エテニル等が挙げられる。

30

なかでも、X¹、X²、およびX³がいずれも、水素原子を表すか、或いは、X¹がアルキル基を表し、X²、およびX³がいずれも水素原子を表すことが好ましい。

【0177】

一般式(A)中、RおよびR'で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、イソノニル、デシル、イソデシル、ビニル、アリル、ブテニル、エチニル、プロピニル、メトキシエチル、エトキシエチル、プロピロキシエチル、メトキシエトキシエチル、エトキシエトキシエチル、プロピロキシエトキシエチル、メトキシプロピル、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、2-(ベンゾオキサゾール-2'-イル)エテニル等が挙げられる。

40

RおよびR'で表されるアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、エチルフェニル、クロロフェニル、ナフチル、アンスリル、フェナンスレニル等が挙げられる。

RおよびR'で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル、クロロベンジル、-メチルベンジル、-ジメチルベンジル、フェニルエチル、フェニルエテニル等が挙げられる。

RおよびR'で表される複素環基としては、例えば、ピリジル、ピリミジル、フリル、チオフェニル等が挙げられる。

50

また、R および R' は互いに結合して形成される環としては、例えば、ピペリジン環、モルホリン環等が挙げられる。

【0178】

上記 R および R' を含んで構成される R² および R³ としては、それぞれ独立に、メチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、-S-Ph、-S-Ph-Cl、および -S-Ph-Br が特に好ましい様態である。

【0179】

光重合開始剤の中でも、一般式(A)において、X¹、X²、および X³ がいずれも、水素原子であるもの；R¹ がアルキル基、特にメチル基であるもの；R² がアルキル基、特にメチル基であるもの；R³ がアルキル基、特にエチル基であるものは、光重合開始剤として特に好適である。

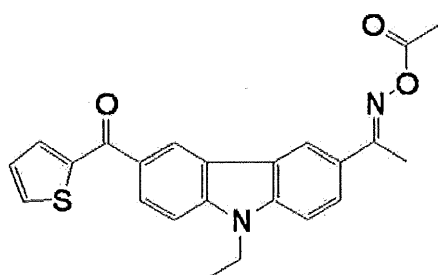
10

【0180】

従って、上記一般式(A)で表される光重合開始剤の好ましい具体例としては、以下に例示する化合物A～化合物Gが挙げられる。ただし、本発明は以下の化合物により何ら制限を受けるものではない。

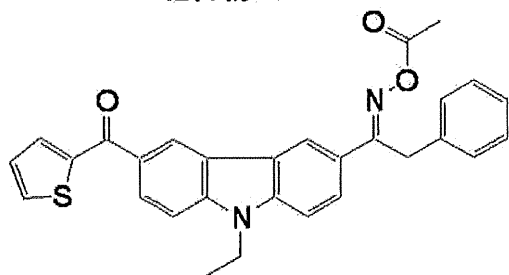
【0181】

【化61】



化合物A

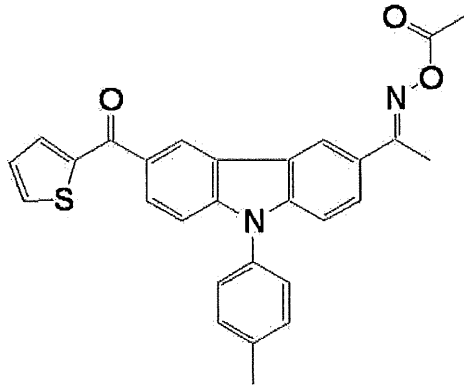
20



化合物B

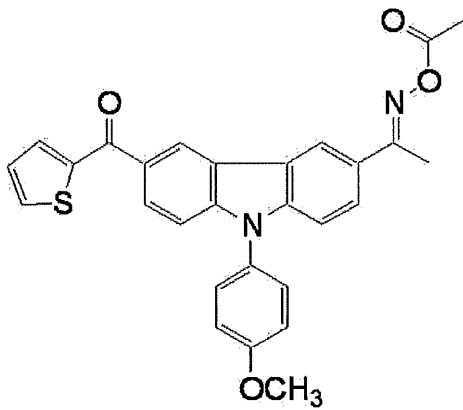
30

【化 6 2】



化合物 C

10

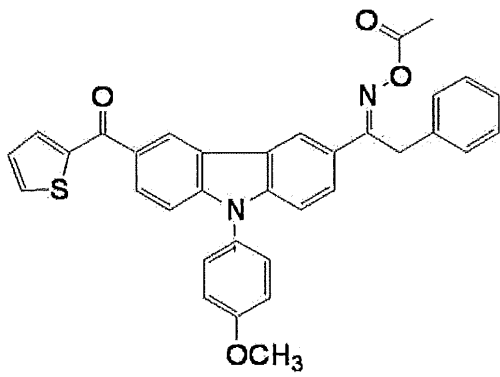


化合物 D

20

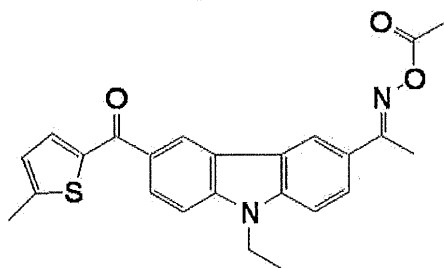
【 0 1 8 2】

【化 6 3】



化合物 E

30



化合物 F

40

【 0 1 8 3】

50

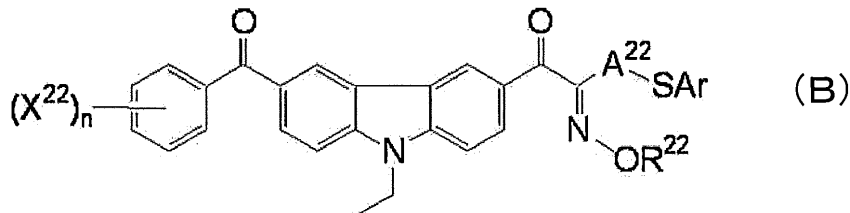
一般式 (A) で表される光重合開始剤は、例えば、特開 2005 - 220097 号公報に記載の方法により合成することができる。

本発明に用いる一般式 (A) で表される化合物は、250 nm ~ 500 nm の波長領域に吸収波長を有するものである。より好ましくは、300 nm ~ 380 nm の波長領域に吸収波長を有するものを挙げるができる。特に、308 nm および 355 nm の吸光度が高いものが好ましい。

【0184】

また、本発明においては、感度、経時安定性、後加熱時の着色の観点から、光重合開始剤であるオキシムエステル化合物として、下記一般式 (B) で表される化合物も好適である。

【化64】



一般式 (B) 中、 R^{22} は 1 価の置換基を表す。 A^{22} は 2 価の連結基を表し、Ar は、アリール基を表す。n は、0 ~ 5 の整数である。 X^{22} は 1 価の置換基を表し、n が 2 ~ 4 の整数である場合複数存在する X^{22} は、同一であっても異なってもよい。

【0185】

R^{22} で表される一価の置換基としては、以下に示す一価の非金属原子団であることが好ましい。

R^{22} で表される一価の非金属原子団としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよい複素環基、等が挙げられる。

【0186】

置換基を有してもよい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、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシ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、等が挙げられる。

置換基を有してもよい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、例えば、フェニル基、ピフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアルキルスルホニル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキルスルホニル基が好ましく、例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアリールスルホニル基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリールスルホニル基が好ましく、例えば、フェニルスルホニル基、1 - ナフチルスルホニル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアシル基としては、炭素数 2 ~ 20 のアシル基が好ましく、例えば、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基、トリフルオロメチルカルボニル基、ペントノイル基、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 - ブ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、4 - メトキシベンゾイル基等が挙げられる。

置換基を有してもよい複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子を

10

20

30

40

50

含む、芳香族或いは脂肪族の複素環が好ましい。例えば、チエニル基、フリル基、ピラニル基、等が挙げられる。

R²²としては、高感度化の点から、無置換のまたは置換基を有するアシル基がより好ましく、具体的には、無置換のまたは置換基を有するアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルイル基が好ましい。

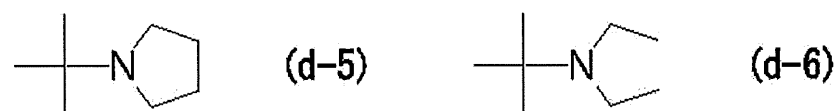
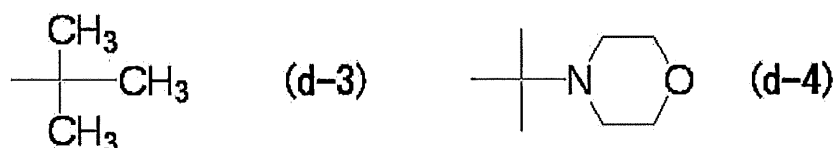
置換基としては、例えば、下記の構造式で表される基が挙げられ、中でも、(d-1) (d-4) および (d-5) のいずれかが好ましい。

【0187】

【化65】



10



20

【0188】

A²²で表される二価の連結基としては、置換基を有してもよい炭素数1~12のアルキレン、置換基を有してもよいシクロヘキシレン、置換基を有してもよいアルキニレンが挙げられる。

これらの基に導入しうる置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等のアリーロキシ基、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。

30

【0189】

中でも、上記A²²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。

40

【0190】

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。

具体的にはArは、フェニル基、ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基、o-、m-、およびp-トリル基、キシリル基、o-、m-、およびp-クメニル基、メシチル基等が挙げられる。中でも、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。

【0191】

上記フェニル基が置換基を有している場合、その置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、p-トリルオキシ基等のアリーロキシ

50

シ基、メトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基、アセチル基、ベンゾイル基、イソブチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、メトキシアリル基等のアシル基、メチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基等のアルキルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基等のジアルキルアミノ基、フェニルアミノ基、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基等のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、等が挙げられる。

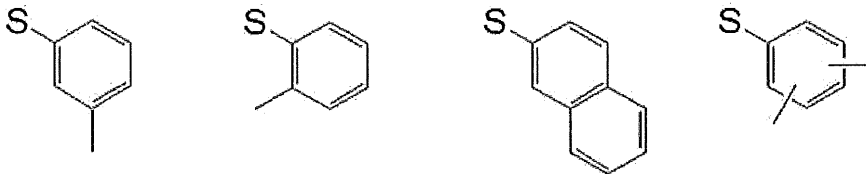
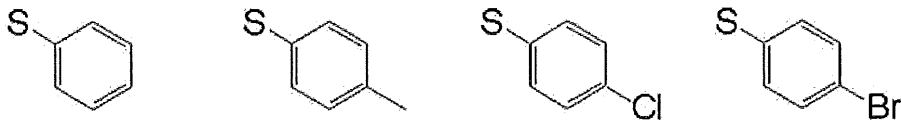
【0192】

一般式(B)においては、上記Arと隣接するSとで形成される「SAr」の構造が以下に示す構造であると、感度の点で好ましい。

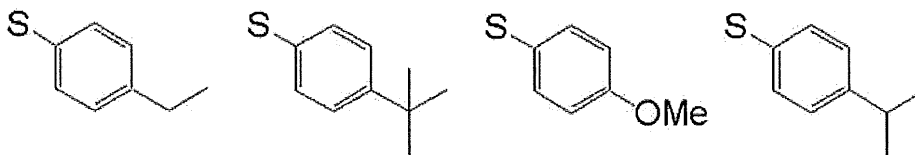
10

【0193】

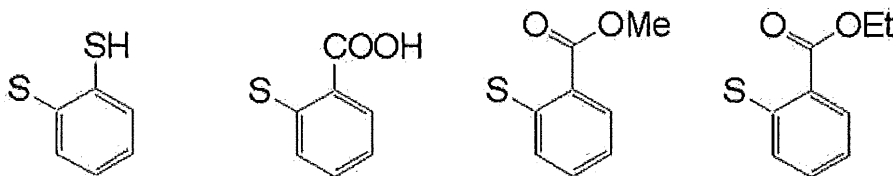
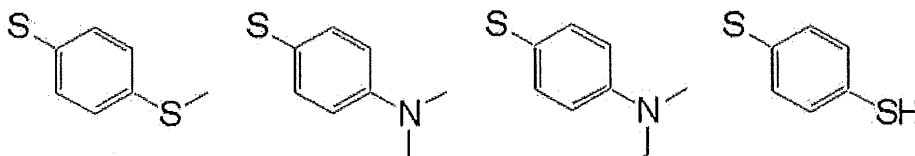
【化66】



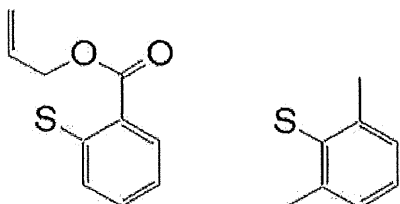
20



30



40



【0194】

X²²で表される一価の置換基としては、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアル

50

キニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリーロキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオオキシ基、置換基を有してもよいアリールチオオキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

置換基を有してもよい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、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、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、等が挙げられる。

置換基を有してもよい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、例えば、フェニル基、ピフェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、ターフェニル基、クオーターフェニル基、o - 、m - 、および p - トリル基、キシリル基、等がある。

置換基を有してもよいアルケニル基としては、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、スチリル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアルキニル基としては、炭素数 2 ~ 10 のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、プロピニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアリーロキシ基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリーロキシ基が好ましく、例えば、フェニルオキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、2 - クロロフェニルオキシ基、2 - メチルフェニルオキシ基、2 - メトキシフェニルオキシ基、等が挙げられる。

置換基を有してもよいアルキルチオオキシ基としては、炭素数 1 ~ 30 のチオアルコキシ基が好ましく、例えば、メチルチオオキシ基、エチルチオオキシ基、プロピルチオオキシ基、イソプロピルチオオキシ基、ブチルチオオキシ基、イソブチルチオオキシ基、sec - ブチルチオオキシ基、tert - ブチルチオオキシ基、ペンチルチオオキシ基、イソペンチルチオオキシ基、ヘキシルチオオキシ基、ヘプチルチオオキシ基、オクチルチオオキシ基、2 - エチルヘキシルチオオキシ基、デシルチオオキシ基、ドデシルチオオキシ基、オクタデシルチオオキシ基、ベンジルチオオキシ基等が挙げられる。

置換基を有してもよいアリールチオオキシ基としては、炭素数 6 ~ 30 のアリールチオオキシ基が好ましく、例えば、フェニルチオオキシ基、1 - ナフチルチオオキシ基、2 - ナフチルチオオキシ基、2 - クロロフェニルチオオキシ基、2 - メチルフェニルチオオキシ基、2 - メトキシフェニルチオオキシ基、2 - ブトキシフェニルチオオキシ基、3 - クロロフェニルチオオキシ基、3 - トリフルオロメチルフェニルチオオキシ基、3 - シアノフェニルチオオキシ基、3 - ニトロフェニルチオオキシ基、4 - フルオロフェニルチオオキシ基、4 - シアノフェニルチオオキシ基、4 - メトキシフェニルチオオキシ基、4 - ジメチルアミノフェニルチオオキシ基、4 - メチルスルファニルフェニルチオオキシ基、4 - フェニルスルファニルフェニルチオオキシ基等がある。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等がある。

置換基を有してもよいハロゲン化アルキル基としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、モノプロモメチル基、ジプロモメチル基、トリプロモメチル基等が挙げられる。

N 上に置換基を有してもよいアミド基としては、N , N - ジメチルアミド基、N , N - ジエチルアミド基等が挙げられる。

【 0 1 9 5 】

これらの中でも、 X^{22} としては、溶剤溶解性と長波長領域の吸収効率向上の点から、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルケニル基、置換基を有してもよいアルキニル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリーロキシ基、置換基を有してもよいアルキルチオオキシ基、置換基を有してもよいアリールチオオキシ基、置換基を有してもよいハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよいアミノ基、または N 上に置換基を有してもよいアミド基が

10

20

30

40

50

好ましく、中でも置換基を有してもよいアルキル基がより好ましい。

【0196】

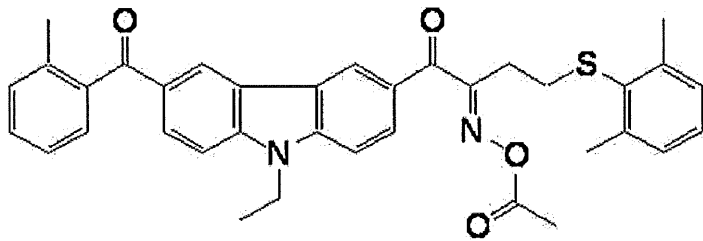
また、一般式(B)におけるnは0~5の整数を表すが、合成の容易さの観点で0~3の整数が好ましく、0~2の整数がより好ましい。

一般式(B)において、 X^{22} が複数存在する場合、複数の X^{22} は同じであっても、異なってもよい。

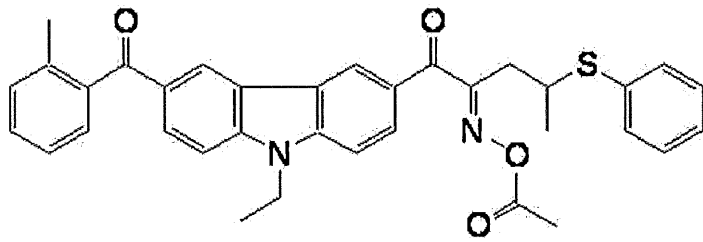
【0197】

上記した一般式(B)で表されるオキシム光重合開始剤の具体例を以下に示す。

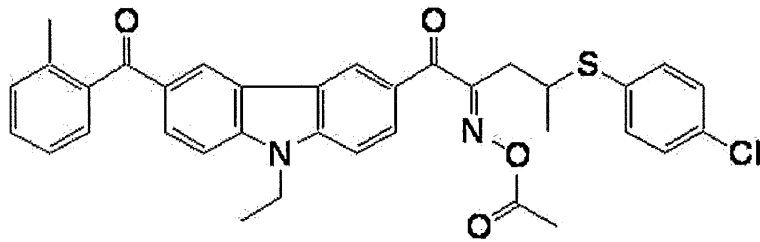
【化67】



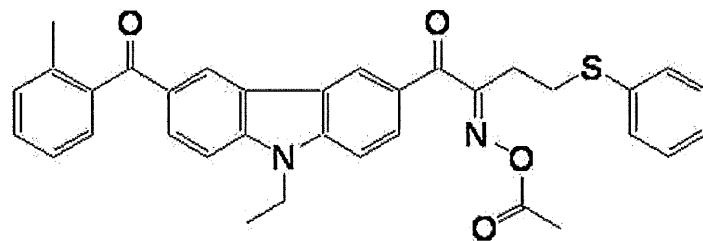
10



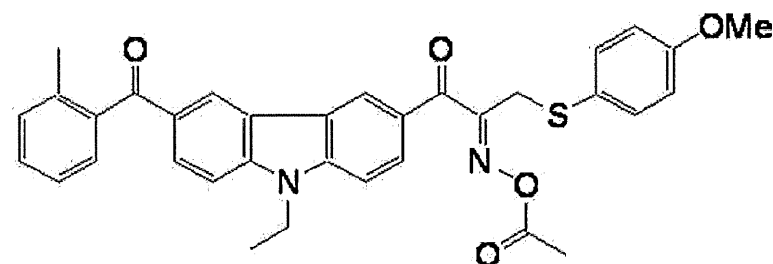
20



30



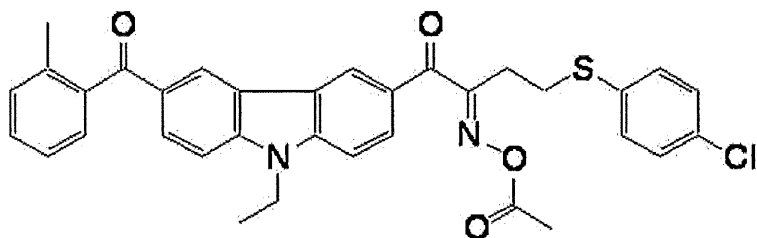
40



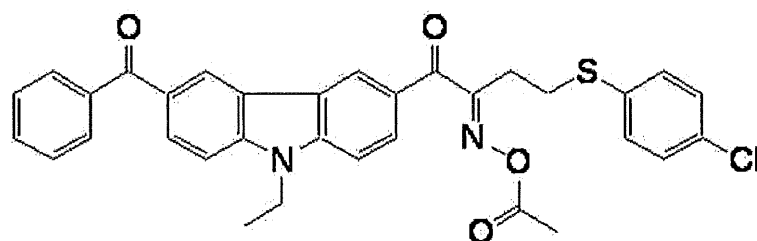
50

【0198】

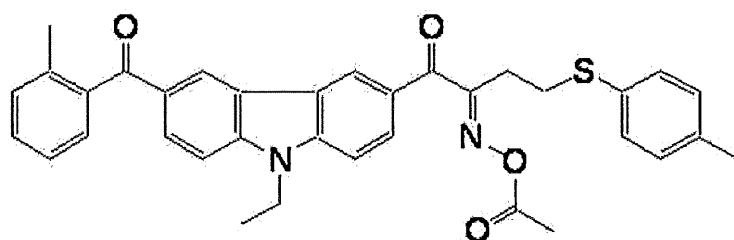
【化 6 8】



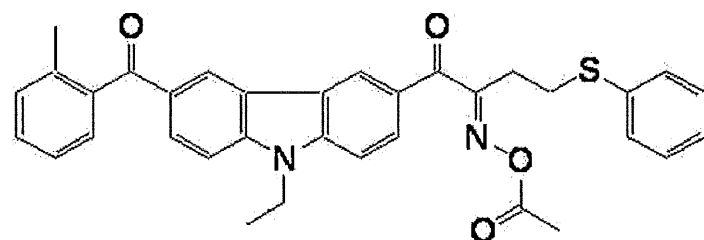
10



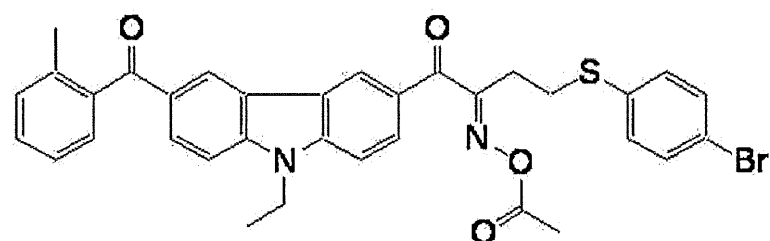
20



30



40



【0199】

本発明に用いる一般式(B)で表される化合物は、250nm~500nmの波長領域に吸収波長を有するものである。より好ましくは、300nm~380nmの波長領域に吸収波長を有するものを挙げることができる。特に、308nmおよび355nmの吸光度が高いものが好ましい。

【0200】

有機ハロゲン化合物の例としては、具体的には、若林等、「Bull Chem. Soc. Japan」42、2924(1969)、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号公報、特開昭48-36281号公報、特開昭55-320

50

70号公報、特開昭60-239736号公報、特開昭61-169835号公報、特開昭61-169837号公報、特開昭62-58241号公報、特開昭62-212401号公報、特開昭63-70243号公報、特開昭63-298339号公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No3), (1970)等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

【0201】

ヘキサアリアルピイミダゾール化合物の例としては、例えば、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ピイミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルピイミダゾール等が挙げられる。

10

【0202】

光重合開始剤は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上用いる場合には、一般式(A)で表される化合物を複数種使用してもよいし、一般式(B)で表される化合物を複数種使用してもよい。また、一般式(A)および(B)で表される化合物からそれぞれ少なくとも1種を用いてもよい。また、一般式(A)および(B)で表される化合物をそれぞれ少なくとも1種と一般式(A)および(B)で表される化合物以外のオキシム化合物あるいはオキシム化合物以外の光重合開始剤を用いてもよい。また、増感剤を併用してもよい。

20

【0203】

光重合開始剤の総含有量は、着色組成物中の全固形分に対して、0.1質量%~20質量%であることが好ましく、0.5質量%~10質量%であることがより好ましく、1質量%~5質量%が最も好ましい。この範囲内であると、露光時の感度が高く、また色特性も良好である。

30

【0204】

<バインダー樹脂>

本発明の着色組成物は、被膜形成性向上のためにバインダー樹脂をさらに含有してもよい。バインダー樹脂としては、パターン形成性の観点から、アルカリ可溶性のバインダーを用いることが好ましい。

アルカリ可溶性バインダーは、アルカリ可溶性を有すること以外は、特に限定はなく、好ましくは、耐熱性、現像性、入手性等の観点から選択することができる。

アルカリ可溶性バインダーとしては、線状有機高分子重合体であり、且つ、有機溶剤に可溶で、弱アルカリ水溶液で現像できるものが好ましい。このような線状有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等が挙げられ、同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体が有用である。

40

【0205】

上述したものの他、アルカリ可溶性バインダーとしては、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等や、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、

50

ポリ(2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート)、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、等も有用である。また、線状有機高分子重合体は、親水性を有するモノマーを共重合したものであってもよい。この例としては、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、2級若しくは3級のアルキルアクリルアミド、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート、モルホリン(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、ビニルイミダゾール、ビニルトリアゾール、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、分岐若しくは直鎖のプロピル(メタ)アクリレート、分岐若しくは直鎖のブチル(メタ)アクリレート、または、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、等が挙げられる。その他、親水性を有するモノマーとしては、テトラヒドロフルフリル基、燐酸基、燐酸エステル基、4級アンモニウム塩基、エチレンオキシ鎖、プロピレンオキシ鎖、スルホン酸基およびその塩由来の基、モルホリノエチル基等を含んでなるモノマー等も有用である。

10

20

30

40

50

【0206】

また、アルカリ可溶性バインダーは、架橋効率を向上させるために、重合性基を側鎖に有してもよく、例えば、アリル基、(メタ)アクリル基、アリルオキシアルキル基等を側鎖に含有するポリマー等も有用である。上述の重合性基を含有するポリマーの例としては、ダイアナ-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。また、硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンとのポリエーテル等も有用である。

【0207】

これら各種アルカリ可溶性バインダーの中でも、耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。また、アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体も好ましい。

【0208】

上記アクリル系樹脂としては、ベンジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド等から選ばれるモノマーからなる共重合体や、上記のPhotomer 6173、KSレジスト-106、サイクロマーPシリーズ等が好ましい。

【0209】

アルカリ可溶性バインダーは、現像性、液粘度等の観点から、重量平均分子量(GPC法で測定されたポリスチレン換算値)が1,000~200,000の重合体が好ましく、2,000~100,000の重合体がより好ましく、5,000~50,000の重合体が特に好ましい。

アルカリ可溶性バインダーは、単独で用いることも2種以上を併用することもできる。

【0210】

<その他の成分>

本発明の着色組成物には、さらに必要に応じて、本発明の効果を損なわない限りにおいて、公知の添加剤、例えば、多官能チオール化合物、連鎖移動剤、重合禁止剤、有機溶剤、界面活性剤、密着改良剤、架橋剤、現像促進剤、およびその他の添加剤を含有することができる。

以下に、これらの成分を説明する。

【0211】

<多官能チオール化合物>

本発明の着色組成物は、多官能チオール化合物を含有してもよい。

本発明の着色組成物は、多官能チオール化合物を含むことで、感度を高め、染料等の色材起因のイオン溶出等が抑制され、液晶表示装置のカラーフィルタ作製に本発明の着色組成物を用いたとき、クロストーク等の画質の劣化を防止することができ、鮮明な高画質の表示が可能となる。

本発明において「多官能チオール化合物」とは、チオール基を分子内に2個以上有する化合物を意味する。上記多官能チオール化合物としては、分子量100以上の低分子化合物が好ましく、具体的には、分子量100~1500であることが好ましく、150~1000がさらに好ましい。上記多官能チオール化合物はチオール基を分子内に2~10個有することが好ましく、2~6個有することがさらに好ましく、2~4個有することが特に好ましい。また、これら化合物は上記ラジカル重合性モノマーが重合する際に補助的に用いられる系とされることが好ましい。具体的には、多官能チオール化合物の添加量を組成物の全固形分に対して1~20質量%であるようにするか、若しくは、同時に含有する上記ラジカル重合性モノマーの添加量よりも少ない添加量とすることが好ましい。

10

【0212】

本発明に用いる多官能チオール化合物の具体例としては、例えば、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、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)、ペンタエリスリトールテトラキス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ブタンジオールビス(3-メルカプトブチレート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、等が好適な多官能チオール化合物として挙げられる。特に好ましいのは2級SHを含む化合物であり、また、液安定性の観点からトリアジン骨格を有することが好ましい。具体的にはカレンズMTシリーズ(昭和電工(株)製)等を挙げるができる。

20

【0213】

多官能チオール化合物の含有量は、着色組成物中の全固形分に対して0.01質量%~20質量%であることが好ましく、0.1質量%~10質量%であることがさらに好ましい。多官能チオール化合物の含有量がこの範囲内にあると、着色組成物の感度が良好で、保存安定性が良好で、得られたカラーフィルタにおける画素の密着性が良好でパターン欠陥がなく、液晶表示装置に用いた場合に電気特性が良好な着色組成物を提供することができる。

30

【0214】

<増感剤>

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

40

【0215】

<連鎖移動剤>

本発明の着色組成物には連鎖移動剤を加えることもできる。本発明に用いる連鎖移動剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどのN,N-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカ

50

プトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、N-フェニルメルカプトベンゾイミダゾール、などの複素環を有するメルカプト化合物などが挙げられる。

連鎖移動剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

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

【0216】

<重合禁止剤>

本発明の着色組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

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

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

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

【0217】

<界面活性剤>

本発明の着色組成物は、界面活性剤を含有してもよい。

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

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

また、界面活性剤として、下記式（W）で表される構成単位Aおよび構成単位Bを含み、テトラヒドロフランを溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が1,000以上10,000以下である共重合体を好ましい例として挙げるることができる。

【0218】

10

20

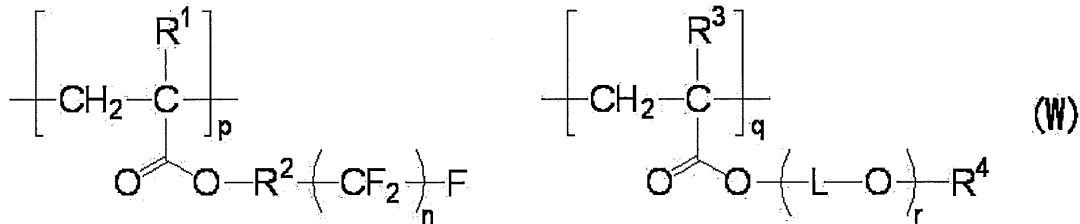
30

40

【化69】

構成単位A

構成単位B



10

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

【0219】

Lは、下記式(W-2)で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。式(W-2)におけるR⁵は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2または3のアルキル基がより好ましい。

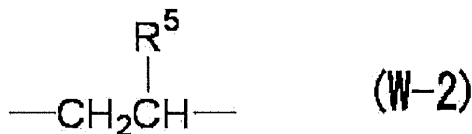
20

式(W)におけるpとqとの和(p+q)は、p+q=100、すなわち、100質量%であることが好ましい。

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

【0220】

【化70】



30

【0221】

これら界面活性剤は、1種単独でまたは2種以上を使用することができる。

本発明の着色組成物における界面活性剤の添加量は、着色組成物の全固形分中0.01~2.0質量%が好ましく、0.02~1.0質量%が特に好ましい。この範囲であると、塗布性および硬化膜の均一性が良好となる。

【0222】

<密着改良剤>

40

本発明の着色組成物は、密着改良剤を含有してもよい。

密着改良剤は、支持体となる無機物、例えば、ガラス、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、アルミニウム等と着色組成物層の硬化膜との密着性を向上させる化合物である。具体的には、シランカップリング剤等が挙げられる。密着改良剤としてのシランカップリング剤は、界面の改質を目的とするものであり、特に限定することなく、公知のものを使用することができる。

シランカップリング剤としては、特開2009-98616号公報の段落0048に記載のシランカップリング剤が好ましく、中でも -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましい。また、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いることもできる。

50

密着改良剤は、1種単独または2種以上を併用することができる。

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

【0223】

<架橋剤>

本発明の着色組成物に補足的に架橋剤を用い、着色組成物を硬化させてなる着色層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、グアナミン化合物、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、エポキシ樹脂は硬化剤としてレジスト系中に存在する酸(樹脂、モノマー等)、SH化合物との反応により、より強固な膜を形成可能であるため、特に好ましい。低粘度、耐熱性、安定性の観点では脂環式エポキシが好ましい。

架橋剤の具体例などの詳細については、特開2004-295116号公報の段落〔0134〕~〔0147〕の記載を参照することができる。

架橋剤は、1種単独または2種以上を併用することができる。

【0224】

<現像促進剤>

着色組成物層を露光した場合の非露光領域のアルカリ溶解性を促進し、着色組成物の現像性の更なる向上を図る場合には、現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤は好ましくは分子量1000以下の低分子量有機カルボン酸化合物、分子量1000以下の低分子量フェノール化合物である。

具体的には、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等が挙げられる。

現像促進剤は、1種単独または2種以上を併用することができる。

【0225】

本発明の着色組成物には、さらに必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、上記以外の高分子化合物、紫外線吸収剤、酸化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に記載の光安定剤、同公報の段落0081に記載の熱重合防止剤を含有することができる。

【0226】

<着色組成物の調製方法>

本発明の着色組成物は、前述の各成分と必要に応じて任意成分とを混合することで調製される。

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

10

20

30

40

50

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着色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 $0.01\mu\text{m} \sim 3.0\mu\text{m}$ 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。

本発明の着色組成物は、輝度およびコントラストに優れた着色硬化膜を形成することができるため、液晶表示装置に用いられるカラーフィルタなどの着色画素形成用として、また、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好適に用いることができる。

10

【0227】

<カラーフィルタおよびその製造方法>

本発明のカラーフィルタは、基板と、上記基板上に本発明の着色組成物により形成された着色膜からなる着色画素と、を備える。基板上の着色領域は、カラーフィルタの各画素をなす例えば赤（R）、緑（G）、青（B）等の着色層で構成されている。

本発明のカラーフィルタの製造方法は、既述の着色組成物を支持体上に付与して着色層（着色組成物層）を形成する着色層形成工程（A）と、工程（A）にて形成された着色層に対してパターン様の露光をする露光工程（B）と、上記露光された着色層を現像してパターンを形成する現像工程（C）と、を含む。

また、本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、工程（C）で得られた着色パターンに対して加熱処理を行なうポストバーク（後加熱工程）（D）をさらに設けた態様が好ましい。

20

さらに、上記現像工程と上記ポストバーク工程との間に、着色パターンに対して紫外線を照射する工程（後露光）を設けることも可能である。

本発明のカラーフィルタの製造方法は、本発明の組成物を支持体上に付与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ことも好ましい。

以下、本発明のカラーフィルタの製造方法について、より具体的に説明する。従来主に用いられてきた製造方法に加え、輝度および歩留まり向上の観点から有効とされるColor Filter on Array（COA）方式のカラーフィルタ製造方法についても説明する。

30

【0228】

<<従来型のカラーフィルタ製造方法>>

- 工程（A） -

本発明のカラーフィルタの製造方法では、まず、支持体上に、既述の本発明の着色組成物を回転塗布、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布、バー塗布、インクジェット等の塗布方法により付与して着色層を形成し、その後、上記着色層を加熱（プリバーク）または真空乾燥などで乾燥させる。

支持体としては、例えば、液晶表示装置に用いられるナトリウムガラス、無アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス、シリコン基板、樹脂基板などが挙げられる。

40

また、COA方式の液晶表示装置用としては、薄膜トランジスター（TFT）方式の液晶表示装置の駆動用基板が用いられる。

また、これらの支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止、或いは表面の平坦化のために、下塗り層、層間絶縁膜等を設けてもよい。

プリバークの条件としては、ホットプレートやオープンを用いて、 $70 \sim 130$ で、 0.5 分間～ 15 分間程度加熱する条件が挙げられる。

また、着色組成物により形成される着色層の厚みは、目的に応じて適宜選択される。液晶表示装置用カラーフィルタにおいては、 $0.2\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $1.0\mu\text{m} \sim 4.0\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。また、COA方式の液晶表示装置用カラーフィルタにおいては、画素膜の厚みは $0.3\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ の範囲が好ましく、 $0.$

50

5 μm ~ 3 . 5 μm の範囲がさらに好ましい。なお、着色層の厚みは、プリベーク後の膜厚である。

【0229】

- 工程 (B) -

続いて、本発明のカラーフィルタの製造方法では、支持体上に形成された着色層に対して、パターン様の露光が行なわれる。露光に適用し得る光もしくは放射線としては、g線、h線、i線、各種レーザー光が好ましく、特にi線が好ましい。照射光にi線を用いる場合、5 mJ/cm^2 ~ 500 mJ/cm^2 の露光量で照射することが好ましい。

また、その他の露光光源としては、超高圧、高圧、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、各種レーザー光源、等が使用

10

【0230】

- 工程 (C) -

続いて、露光後の着色層に対して、現像液にて現像が行なわれる。これにより、着色パターンを形成することができる。現像液は、着色層の未硬化部を溶解し、硬化部を溶解しないものであれば、種々の有機溶剤の組み合わせやアルカリ性水溶液を用いることができる。現像液がアルカリ性水溶液である場合、アルカリ濃度が好ましくはpH10 ~ 13となるように調整するのがよい。上記アルカリ性水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8 -ジアザビシクロ-[5, 4, 0] -7-ウンデセン等のアルカリ性水溶液が挙げられる。

20

COA方式の液晶表示装置に用いるカラーフィルタにおいては、現像液としては、下地の回路などにダメージを起さない観点から、有機アルカリ現像液が特に望ましい。

現像時間は、30秒 ~ 300秒が好ましく、さらに好ましくは30秒 ~ 120秒である。現像温度は、20 ~ 40が好ましく、さらに好ましくは20 ~ 30である。

現像は、パドル方式、シャワー方式、スプレー方式等で行なうことができる。

また、アルカリ性水溶液を用いて現像した後は、水で洗浄することが好ましい。

本発明のカラーフィルタの製造方法では、特に、着色組成物を用いて形成された着色パターン(画素)に対して、紫外線照射による後露光を行なうことも好ましい。

30

【0231】

- 工程 (D) -

現像後の着色パターンに対して、あるいは上記のような紫外線照射による後露光が行なわれた着色パターンに対して、さらに加熱処理を行なうことが好ましい。形成された着色パターンを加熱処理(いわゆるポストベーク処理)することにより、着色パターンをさらに硬化させることができる。この加熱処理は、例えば、ホットプレート、各種ヒーター、オーブンなどにより行なうことができる。

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

40

【0232】

このようにして得られた着色パターンは、カラーフィルタにおける画素を構成する。複数の色相の画素を有するカラーフィルタの作製においては、上記の工程(A)、工程(B)、工程(C)、および工程(D)を所望の色数に合わせて繰り返せばよい。

なお、単色の着色層の形成、露光、現像が終了する毎に(1色毎に)、上記工程(D)を行なってもよいし、所望の色数の全ての着色層の形成、露光、現像が終了した後に、一括して上記工程(D)を行なってもよい。

以下、本発明の着色組成物を用いて構成されるカラーフィルタとして、より好適な態様であるカラーフィルタ、その作製方法、およびこれらを用いたCOAの作製に関わる詳細

50

について説明する。

【0233】

<<COA方式カラーフィルタの製造方法および使用方法>>

本発明のカラーフィルタをCOA方式で作成するに当たっては、以下のようにして製造することができる。TFT基板上に着色剤を含む本発明の組成物を塗布して、組成物の塗布膜を形成後、上記塗布膜にパターン露光、アルカリ現像、ポストベーク処理等を施して、各画素を形成する。次いで上記各画素上に透明電極(ITO)膜をスパッタリング後、ポジ型フォトリソグ塗布膜を形成し、上記フォトリソグ膜にパターン露光、現像を施し、さらに必要なITOをエッチングして画素電極パターンを形成した後に、上記画素電極パターン上に残存しているフォトリソグ膜を剥離液で除去することにより、COA方式カラーフィルタを得る。

10

【0234】

本発明の組成物を塗布して塗布膜を形成するには、直接または他の層を介して基板に回転塗布(スピコート)、スリット塗布、流延塗布、ロール塗布等の塗布方法により塗布、乾燥(プリベーク)する等すればよい。基板上に塗布された組成物層の乾燥(プリベーク)は、ホットプレート、オープン等で50~140の温度で10~300秒で行なうことができる。また、近年、基板の大型化が進んでいることから、塗布膜の形成方法としてはスリット塗布も有効であり、かかる塗布方法が一般的になりつつある。

【0235】

また、塗布膜のパターン露光は、所定のマスクパターンを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させ、現像液で現像して、各色(3色あるいは4色)の画素からなるパターン状被膜を形成することにより行なうことができる。露光に際して用いることができる放射線としては、特にg線、i線等の紫外線が好ましく用いられる。

20

次いでアルカリ現像処理を行なうことにより、ネガ型の場合には上記露光がなされていない非硬化部をアルカリ水溶液に溶出させ、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、下地の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20~30であり、現像時間は20~90秒である。

アルカリとしては、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を濃度が0.001質量%~10質量%、好ましくは0.01質量%~1質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が使用できる。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)が行なわれる。

30

次いで、余剰の現像液を洗浄除去し、乾燥を施した後に加熱処理(ポストベーク)を行なう。このように各色ごとに上記工程を順次繰り返して硬化被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。

【0236】

ポストベークは、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200~240の熱硬化処理を行なう。

40

このポストベーク処理は、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なうことができる。

【0237】

そして、形成された画素上にスパッタリングで透明電極(ITO)膜を形成し、さらにその上にポジ型フォトリソグ膜を形成し、パターン露光、現像を施した後に、フッ酸などの薬品で不要なITOをエッチングして画素電極を形成する。この際用いられるフォトリソグとしては、エッチング耐性のあるポジ型フォトリソグが必要である。また、パタ

50

ーン露光や現像、エッチングは通常公知の手法を制限なく用いることができる。

次に、形成された画素電極上に残っているポジ型レジストを剥離液で速やかに剥離除去する。この剥離液としては特に制限はなく従来公知の剥離液を使用することができる。例えば、特開昭51-72503号、特開昭57-84456号、特開平6-222573号等の各公報や米国特許第4165294号および欧州特許第0119337号の各明細書に開示されている各種の有機溶剤が使用できる。代表的な剥離液としては、モノエタノールアミン(MEA)とジメチルスルホキシド(DMSO)の混合溶媒が挙げられる。また、剥離液として60以上に加熱した有機溶剤を使用することで、剥離工程を短時間にすることができ、さらにまた、現像残査の問題もなくすることができ、本発明における組成物は特に耐剥離液性が優れているので、60以上に加熱した有機溶剤を使用してもカラーフィルタの塗膜が剥れたり、膨潤・膨張したりするようなことはなく、レジスト膜を除去することができる。

10

【0238】

本発明のカラーフィルタは、通常、特開平9-311347号公報の図1に開示されているような構造でTFT液晶表示装置などの各種表示装置に用いられる。

上述のようにして得られたカラーフィルタは、位置合わせが容易で、開口率を高めることができるため、COA方式の画像表示装置に好適である。しかも、本発明の組成物を用いて画素を形成しているため、剥離液耐性が高く、そのため良品化率が高く、生産効率も高いものである。また、通常カラーフィルタに要求される耐熱変色性、低誘電率性、膜厚均一性、解像性、電圧保持率、耐光性なども良好である。

20

【0239】

カラーフィルタの構造は、上記したように画素が1層のみからなる形態に対し、画素用組成物の塗布膜からなる画素膜と上記画素膜上に形成された上記画素保護膜用組成物からなる画素保護膜との2層を基板と画素電極との間に有する。

上記画素膜の膜厚は、0.3 μ m~5.0 μ mが好ましく、0.5 μ m~3.5 μ mがより好ましい。塗布厚みが厚い方が高色度を達成できるが、塗布厚みが厚いとコンタクトホールへの解像性が悪くなるので、バランスが必要である。また、上記画素保護膜の膜厚は0.2 μ m~5.0 μ mが好ましく、0.2 μ m~3.0 μ mがより好ましい。また、下地の画素の凹凸を平坦化して、表面は平滑であることが望ましい。

30

【0240】

<表示装置>

本発明のカラーフィルタの製造方法により得られたカラーフィルタ(本発明のカラーフィルタ)は、本発明の着色組成物を用いていることから、輝度およびコントラストに優れている。

本発明の表示装置は、本発明のカラーフィルタを備えたものである。

本発明の表示装置として、具体的には、液晶ディスプレイ(液晶表示装置;LCD)、有機ELディスプレイ(有機EL表示装置)、液晶プロジェクタ、ゲーム機用表示装置、携帯電話などの携帯端末用表示装置、デジタルカメラ用表示装置、カーナビ用表示装置などの表示装置、特にカラー表示装置が好適である。

本発明のカラーフィルタを有機EL表示装置や、液晶表示装置等に用いた場合、高輝度で、分光特性およびコントラストに優れた画像の表示が可能になる。

40

【0241】

<液晶表示装置>

本発明のカラーフィルタを用いた液晶表示装置について説明する。有機EL表示装置や液晶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

50

の液晶表示装置に適用できる。

本発明のカラーフィルタは、中でも特に、カラーTFT方式の液晶表示装置に対して有効である。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。また、本発明のカラーフィルタは、前述の通り、COA（Color-filter On Array）方式にも供することが可能である。

【0242】

本発明の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。

【0243】

< 固体撮像素子 >

本発明の組成物は、固体撮像素子用途としても好ましく用いることができる。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たものである。

固体撮像素子の構成としては、本発明の組成物を用いて製造された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。

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、上記フォトダイオードおよび上記転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口したタングステン等からなる遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面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、上記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。

更に、上記デバイス保護層上であってカラーフィルタの下（支持体に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。

【実施例】

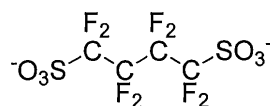
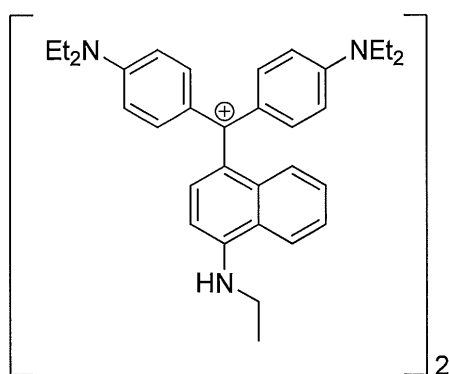
【0244】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体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。

【0245】

染料1A

【化71】



【0246】

染料2A

10

20

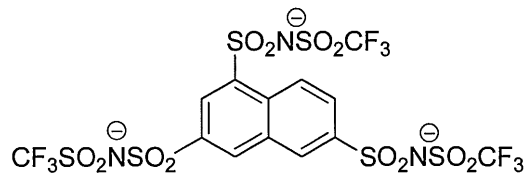
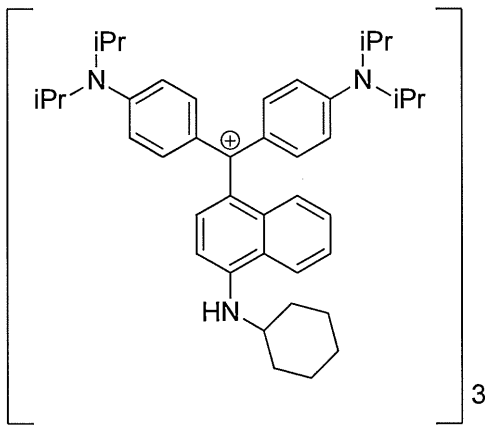
30

40

50

【化72】

2A



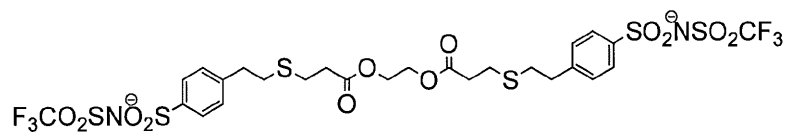
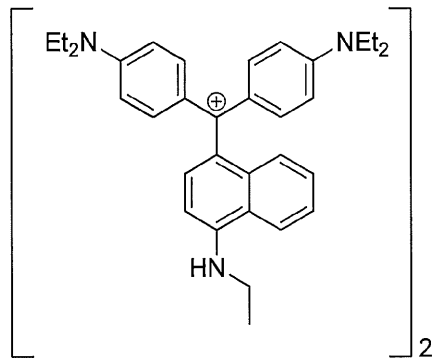
10

【0247】

染料3A

【化73】

3A



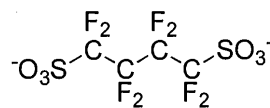
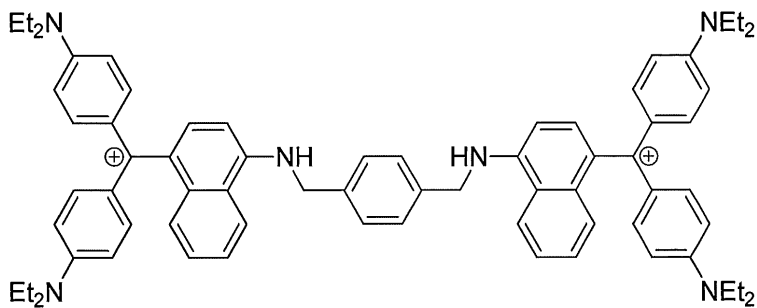
20

【0248】

染料4A

【化74】

4A



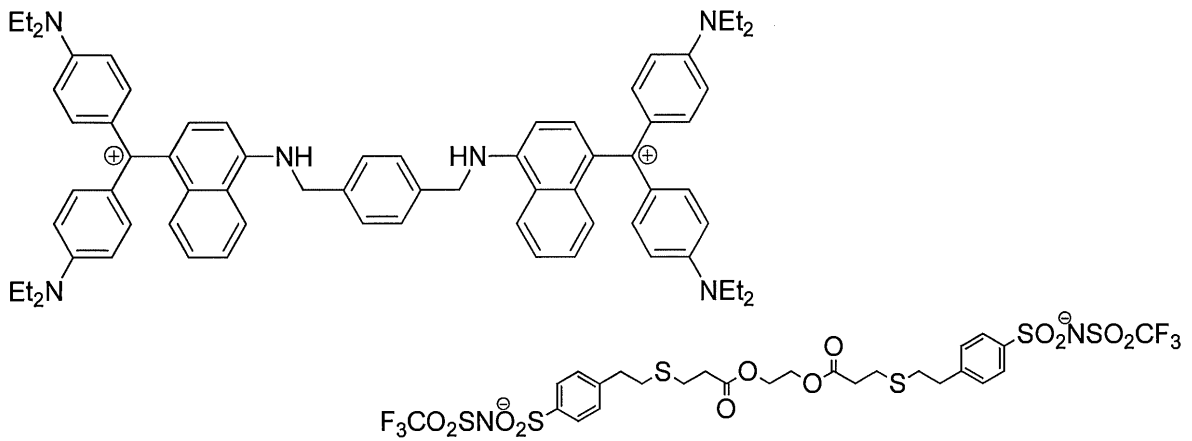
40

【0249】

染料5A

【化 7 5】

5A



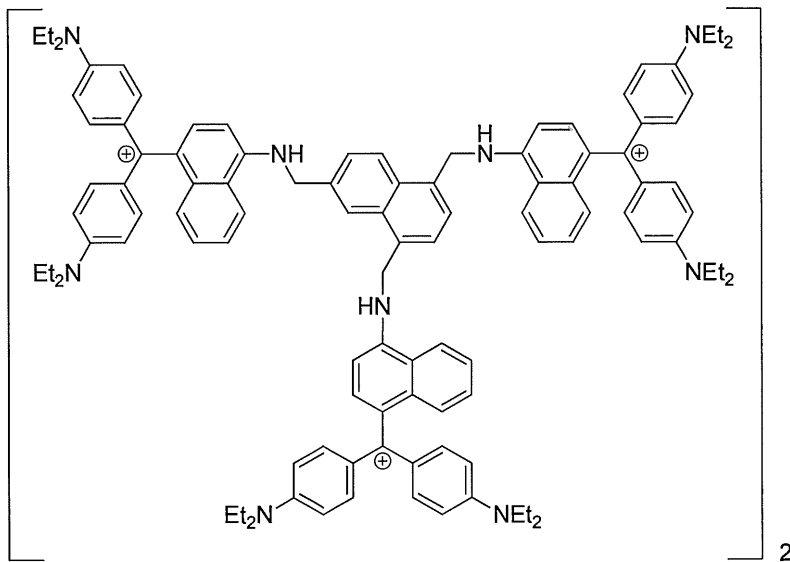
10

【 0 2 5 0】

染料 6 A

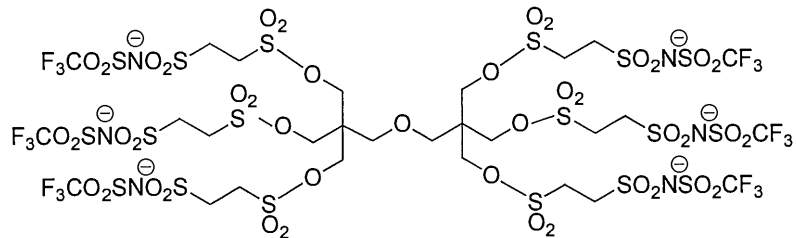
【化 7 6】

6A



20

30

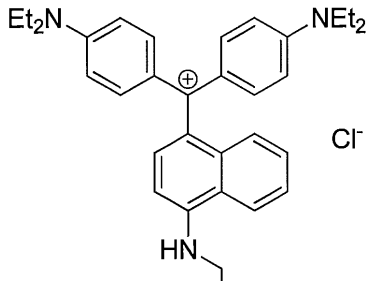


40

【 0 2 5 1】

染料 7 A

【化 7 7】



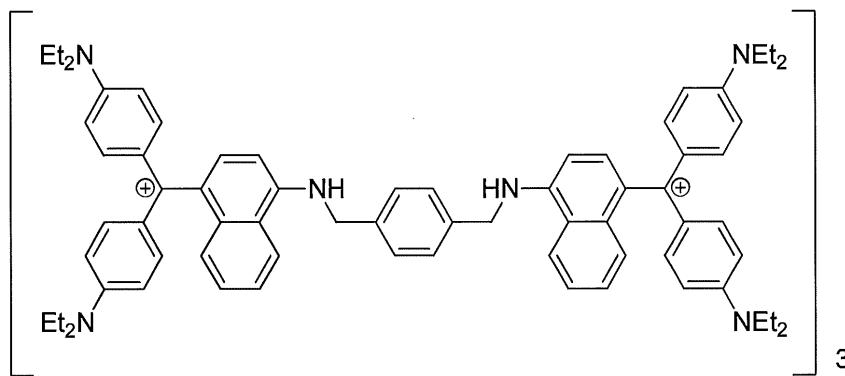
【 0 2 5 2】

10

染料 8 A

【化 7 8】

8A



20



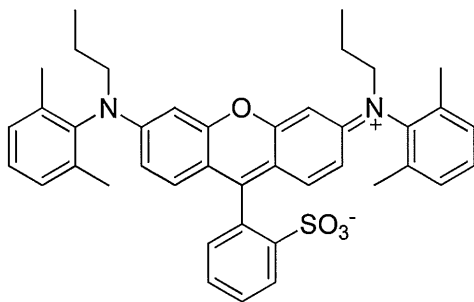
30

【 0 2 5 3】

染料 1 B

【化 7 9】

1B

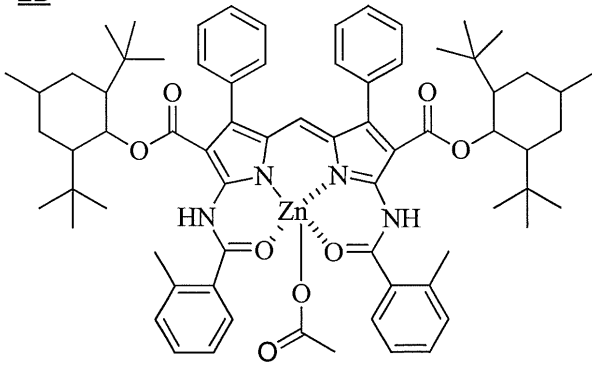


40

【 0 2 5 4】

染料 2 B

【化 8 0】

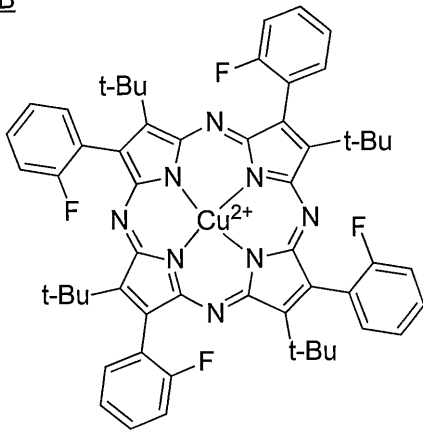
2B

10

【 0 2 5 5】

染料 3 B

【化 8 1】

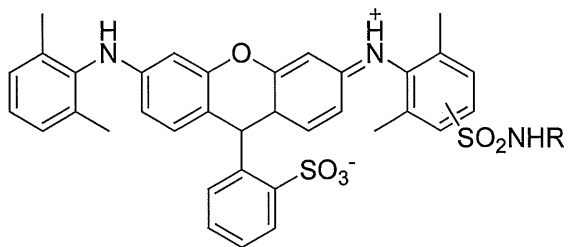
3B

20

【 0 2 5 6】

染料 4 B

【化 8 2】

4B

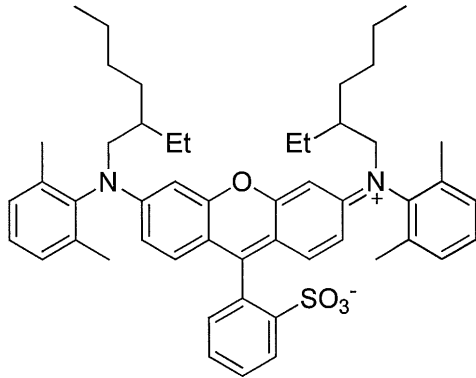
40

【 0 2 5 7】

染料 5 B

【化 8 3】

5B



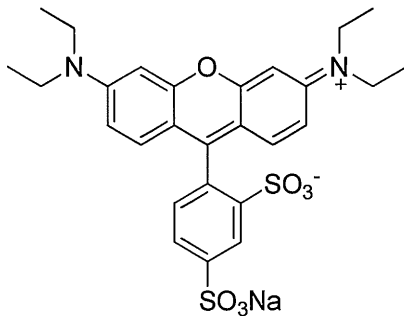
10

【 0 2 5 8】

染料 6 B

【化 8 4】

6B



20

【 0 2 5 9】

< 実施例 1 >

- 着色組成物 1 の作成 -

30

下記の各成分を混合、溶解し、着色組成物を調製した。

- ・有機溶剤 1 (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : P G M E A)
27.4部

- ・有機溶剤 2 (ジエチレングリコールエチルメチルエーテル : M E D G)
12.6部

- ・アルカリ可溶性バインダー (アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 = モル比 70 / 30、重量平均分子量 26800) 6.6部

- ・重合性化合物 (日本化薬 (株) 製、K A Y A R A D D P H A) 6.3部

- ・重合禁止剤 (p - メトキシフェノール) 0.003部

- ・光重合開始剤 (1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (チオフェノイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] プロパノン) 40

0.3部

- ・多官能チオール化合物 1 (1, 4 - ビス (3 - メルカプトブチリルオキシ) ブタン) 0.2部

- ・密着改良剤 (3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン) 0.2部

- ・フッ素系界面活性剤 (D I C 社製 メガファック F - 554、2% プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液) 0.6部

- ・染料 A : (上記 1 A) の 5% プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 41.6部

- ・染料 B : (上記 1 B) の 5% プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液 50

4. 2 部

【0260】

<実施例2~21>

実施例1で用いた染料(1A)および(1B)を下記表に記載の通りに変更したこと以外は、実施例1と同様にして着色組成物2~21を調製した。

【0261】

<実施例22>

- 青色顔料分散液の調製 -
- 顔料の調整 -

C. I. ピグメントブルー15:6(製品名: Fastogen Blue EP-193)100部、塩化ナトリウム400部、ジエチレングリコール140部を卓上型ニーダー((株)入江商会製)に仕込み、10時間混練した。次にこの混練物を、ディゾルバー((株)日本精機製作所製)で水と攪拌、混合した後、ろ過、水洗をくりかえして塩化ナトリウムおよび溶剤を除き、色材の水ケーキを得た。その後、この水ケーキを80のオーブンで6時間乾燥させた。

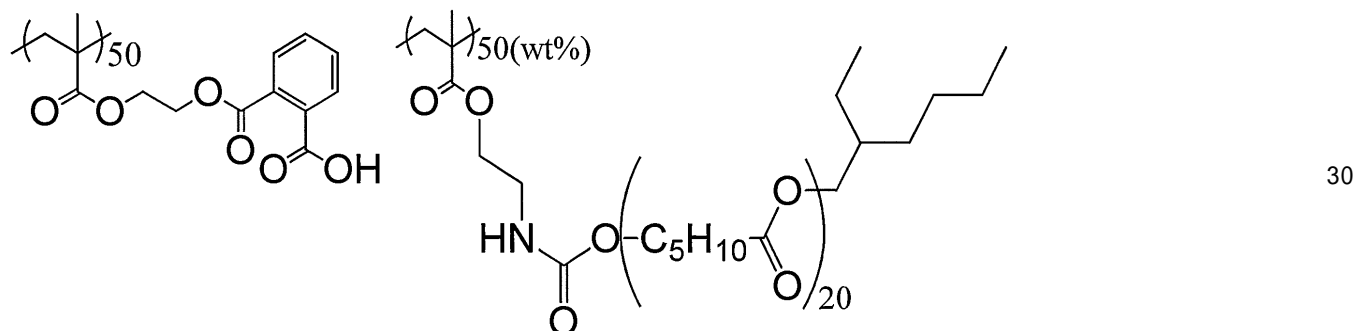
- 粗分散 -

上記の顔料を用い、下記の組成で調合後、混合物をアイガーミル(アイガー・ジャパン(株)製)と直径0.8mmのジルコニアビーズを用いて分散した。

- ・上記の青色顔料 100部
- ・特開2011-178865号公報の段落0388に記載の顔料誘導体(I) 20部
- ・高分子分散剤(下記の例示化合物A) 120部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 220部

(例示化合物A)

【化85】



なお、上記例示化合物Aは特開2011-178865号公報に記載の方法に従い合成した。

【0262】

<精密分散>

上記粗分散後の分散物を取り出し、分散物100部に対してプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30部を加え、混合した。その後、アイガーミル(アイガー・ジャパン(株)製)と直径0.1mmのジルコニアビーズを用いて分散した。

【0263】

<濃度調整>

精密分散後の顔料分散物を取り出し、顔料濃度が10質量%となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて希釈し、青色顔料分散物とした。

【0264】

- 着色組成物22の調製 -

下記の各成分を混合、溶解し、着色組成物を調製した。

- ・有機溶剤1(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)

・有機溶剤 2 (ジエチレングリコールエチルメチルエーテル)	12.6部	
・アルカリ可溶性バインダー (アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 = モル比 70/30、重量平均分子量 26800)	6.6部	
・重合性化合物 (日本化薬 (株) 製、KAYARAD DPHA)	6.3部	
・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール)	0.003部	
・光重合開始剤 (1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(チオフェニル)-9H-カルバゾール-3-イル]プロパノン)	0.3部	
・多官能チオール化合物 1 (1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン)	0.2部	10
・密着改良剤 (3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)	0.2部	
・フッ素系界面活性剤 (DIC社製 メガファック F-554、2%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液)	0.6部	
・染料 A : (上記 2A) の 5%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液	37.4部	
・染料 B : (上記 1B) の 5%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液	4.2部	
・顔料 : 上記青色顔料分散物	2.1部	
【0265】		20
< 実施例 23、24 >		
実施例 22 において、染料 (2A) および染料 (1B) を下記表のように変更したこと以外は、実施例 22 と同様にして着色組成物 23、24 を調製した。		
【0266】		
< 比較例 1 >		
- 着色組成物の作成 -		
下記の各成分を混合、溶解し、比較例 1 の着色組成物を調製した。		
・有機溶剤 1 (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)	27.4部	
・有機溶剤 2 (ジエチレングリコールエチルメチルエーテル)	12.6部	30
・アルカリ可溶性バインダー (アリルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 = モル比 70/30、重量平均分子量 26800)	6.6部	
・重合性化合物 (日本化薬 (株) 製、KAYARAD DPHA)	6.3部	
・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール)	0.003部	
・光重合開始剤 (1-(O-アセチルオキシム)-1-[9-エチル-6-(チオフェニル)-9H-カルバゾール-3-イル]プロパノン)	0.3部	
・多官能チオール化合物 1 (1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン)	0.2部	
・密着改良剤 (3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)	0.2部	40
・フッ素系界面活性剤 (DIC社製 メガファック F-554、2%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液)	0.6部	
・染料 A : (上記染料 7A) の 5%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液	41.6部	
・染料 B : (1B) の 5%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液	4.2部	

【0267】

< 比較例 2、3 >

比較例 1 で用いた染料 (7A) および (1B) を下記表に記載のように変更した以外は 50

、比較例 1 と同様にして比較例 2、3 の着色組成物を調製した。

【 0 2 6 8 】

< 比較例 4 >

- 着色組成物の作成 -

下記の各成分を混合、溶解し、比較例 4 の着色組成物を調製した。なお、染料 1 A、1 B は P G M E に完全に溶解しないため、分散状態で使用した。

- ・有機溶剤 1 (プロピレングリコールモノメチルエーテル : P G M E)
2 7 . 4 部
- ・有機溶剤 2 (ジエチレングリコールエチルメチルエーテル : M E D G)
1 2 . 6 部 10
- ・アルカリ可溶性バインダー (アリルメタクリレート / メタクリル酸共重合体 = モル比 7 0 / 3 0 、重量平均分子量 2 6 8 0 0) 6 . 6 部
- ・重合性化合物 (日本化薬 (株) 製、K A Y A R A D D P H A) 6 . 3 部
- ・重合禁止剤 (p - メトキシフェノール) 0 . 0 0 3 部
- ・光重合開始剤 (1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (チオフェノイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] プロパノン)
0 . 3 部
- ・多官能チオール化合物 1 (1 , 4 - ビス (3 - メルカプトブチリルオキシ) ブタン)
0 . 2 部
- ・密着改良剤 (3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン) 0 . 2 部 20
- ・フッ素系界面活性剤 (D I C 社製 メガファック F - 5 5 4 、 2 % プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液) 0 . 6 部
- ・染料 A : (1 A) の 5 % プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液
4 1 . 6 部
- ・染料 B : (1 B) の 5 % プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液
4 . 2 部

【 0 2 6 9 】

【表 1】

	染料A	染料B	顔料	溶剤
実施例 1	1 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 2	1 A	2 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 3	1 A	3 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 4	2 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 5	2 A	2 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 6	2 A	3 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 7	3 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 8	3 A	2 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 9	3 A	3 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 10	4 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 11	4 A	2 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 12	4 A	3 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 13	5 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 14	5 A	2 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 15	5 A	3 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 16	6 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 17	6 A	2 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 18	6 A	3 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 19	2 A	4 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 20	2 A	5 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 21	2 A	6 B	なし	PGMEA/MEDG
実施例 22	2 A	1 B	青色顔料分散物	PGMEA/MEDG
実施例 23	2 A	2 B	青色顔料分散物	PGMEA/MEDG
実施例 24	2 A	3 B	青色顔料分散物	PGMEA/MEDG

10

20

30

【0270】

【表 2】

	染料A	染料B	顔料	溶剤
比較例 1	7 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
比較例 2	8 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG
比較例 3	1 A	なし	なし	PGMEA/MEDG
比較例 4	1 A	1 B	なし	PGMEA/MEDG

40

【0271】

上記表中、染料 A および染料 B 中に記載の 1 A ~ 8 A および 1 B ~ 6 B は、上述した染料 1 A ~ 8 A、1 B ~ 6 B を表す。

【0272】

上記作製した着色組成物の性能を以下のように評価した。

- 着色組成物層（着色層）の形成 -

50

ガラス（#1737；コーニング社製）基板上に、上記で調製した着色組成物をスピンコート法で塗布した後、室温で30分間乾燥させることにより揮発成分を揮発させた。この着色層にフォトマスクを介さない全面露光のi線（波長365nm）を照射し、潜像を形成させた。i線の光源には超高压水銀ランプを用い、平行光としてから照射するようにした。このとき、照射光量を40mJ/cm²とした。

次いで、この潜像が形成された着色層に対して、炭酸ナトリウム/炭酸水素ナトリウムの水溶液（濃度2.4質量%、26℃）を用いて45秒間シャワー現像し、次いで、流水で20秒間リンスした後、エアブロー乾燥した。乾燥後の膜をクリーンオープンで230℃×20分焼成し、着色層を得た。着色層の厚みは、CIE1931表色系（C光源）における色度（x, y）=（0.150, 0.06）、すなわち、sRGB相当の色相となるよう調整した。

【0273】

- 評価 -

（1）分光特性

上記で得た着色層の透過スペクトルを、測光システム（大塚電子（株）製MCPD-3700）を用いて測定した。得られた透過スペクトルより、上記色度における輝度を求めた。

【0274】

（2）液晶比抵抗（電気特性）

上記で得た着色層を基板から掻き取り、掻き取った物9.0mgを液晶材料ZLI-4792（メルク社製）2.00gに加えて120℃で5時間加熱した。その後、濾過し、液晶材料の比抵抗を液晶比抵抗測定装置（型番ADVANTEST R8340 ULTRA HIGH RESISTANCE ME（株）アドバンテスト製）により測定した。

< 評価基準 >

A：比抵抗 $1.0 \times 10^{11} \text{M}$ であり、液晶表示装置に組み込んでパネルとした際に色ムラ、応答速度低下、長期残像等の表示性能低下が見られなかった。

B：比抵抗 $1.0 \times 10^{10} \text{M}$ であり、液晶表示装置に組み込んでパネルとした際に色ムラ、応答速度低下、長期残像等の表示性能低下がほとんど見られず、性能上問題なかった。

C：比抵抗 $< 1.0 \times 10^{10} \text{M}$ であり、液晶表示装置に組み込んでパネルとした際に色ムラ、応答速度低下、長期残像等の表示性能低下が見られた。

【0275】

（3）PGMEA耐性

上記で得た着色膜に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）を1滴滴下し、25℃で10分間静置したのち、クリーンワイパー（ベンコットTR-7F、旭化成せんい製）で滴下したPGMEAを吸い取った。その後、純水でリンスし、エアブロー乾燥した。

滴下前後の色差 E^*ab を（1）と同じ速攻システムで評価した。色差が小さいほどPGMEAによる溶出が少なく、オーバーコート層や他のレジスト塗布に対して強いと言える。

【0276】

（4）耐光性

上記で得た着色層の透過スペクトルと、着色層をキセノンフェードメーター（スガ試験機（株）製XL-75）で照度390W/m²、48時間照射した後の着色層Aの透過スペクトルの色差 E^*ab を算出した。48時間照射後の色差が3.0以下であると、カラーフィルタ用色材として好適な耐光性といえる。

【0277】

10

20

30

40

【表 3】

	染料A	染料B	顔料	輝度	液晶 比抵抗	PGMEA 耐性	耐光性
実施例 1	1 A	1 B	なし	6.8	B	3.4	1.2
実施例 2	1 A	2 B	なし	6.9	B	3.3	1.4
実施例 3	1 A	3 B	なし	6.8	B	3.2	1.0
実施例 4	2 A	1 B	なし	7.0	A	3.0	1.0
実施例 5	2 A	2 B	なし	7.1	A	3.1	1.0
実施例 6	2 A	3 B	なし	7.1	A	3.0	0.9
実施例 7	3 A	1 B	なし	6.5	B	3.8	2.0
実施例 8	3 A	2 B	なし	6.5	B	3.9	1.8
実施例 9	3 A	3 B	なし	6.4	B	3.8	1.8
実施例 10	4 A	1 B	なし	6.9	B	2.6	2.1
実施例 11	4 A	2 B	なし	7.0	B	2.7	1.6
実施例 12	4 A	3 B	なし	7.0	B	2.9	1.4
実施例 13	5 A	1 B	なし	7.0	B	2.5	2.2
実施例 14	5 A	2 B	なし	7.2	B	2.5	2.2
実施例 15	5 A	3 B	なし	7.0	B	2.5	1.8
実施例 16	6 A	1 B	なし	6.3	A	2.3	0.9
実施例 17	6 A	2 B	なし	6.6	A	2.2	0.8
実施例 18	6 A	3 B	なし	6.2	A	2.1	0.6
実施例 19	2 A	4 B	なし	7.0	B	3.0	1.2
実施例 20	2 A	5 B	なし	6.4	B	3.5	1.4
実施例 21	2 A	6 B	なし	6.6	B	3.1	1.0
実施例 22	2 A	1 B	青色顔料 分散物	6.6	A	2.0	0.8
実施例 23	2 A	2 B	青色顔料 分散物	6.4	A	2.1	0.7
実施例 24	2 A	3 B	青色顔料 分散物	6.6	A	2.0	0.9
比較例 1	7 A	1 B	なし	7.0	C	6.5	2.6
比較例 2	8 A	1 B	なし	5.0	A	2.0	0.3
比較例 3	1 A	なし	なし	色相合わず 評価不可	C	3.6	10.2
比較例 4	1 A	1 B	なし	4.2	A	2.8	1.1

【 0 2 7 8 】

上記表の結果から、実施例で用いた着色組成物は、輝度が高く、PGMEA耐性（耐溶剤性）に優れていることがわかった。また、液晶比抵抗および耐光性にも優れていることがわかった。

また、青色顔料をさらに含有することにより、液晶比抵抗、PGMEA耐性および耐光性をより向上できることがわかった。

10

20

30

40

50

一方 塩化合物中のアニオンが1価である比較例1では、液晶比抵抗、P G M E A 耐性が低く、液晶パネル用途に耐えられないことがわかった。

また、染料Aが完全に溶解せず、分散状態で評価した比較例2では、液晶比抵抗、P G M E A 耐性および耐光性については問題ないが、用いた染料がカラーレジストに一般的に用いられ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に対して不溶であったため、輝度低下が大きいことがわかった。

キサントン色素、ピロメテン色素およびテトラアザボルフィリン色素から選択される少なくとも1種の紫色着色剤を含有しない着色組成物を用いた比較例3では、耐光性および液晶比抵抗が低く、また、色相がs R G Bのような一般的な色味に合わせ難いことがわかった。また、比較例3では、他の染料に比べバイオレット味が足りず、色度 $(x, y) = (0.150, 0.06)$ に合わせることができなかつたため、輝度を求めることができなかった。

染料が溶解しない溶剤を用いた比較例4では、比較例2と同様に輝度低下が大きいことがわかった。

【0279】

<実施例25>

- 液晶表示装置の作製 -

以下の手法によりカラーフィルタを作製し、これを用いた液晶表示装置を作製し表示特性の評価を行った。

- 赤色着色組成物Rの作製 -

下記の赤色顔料分散物組成を混合し、ホモジナイザーを用いて回転数3,000 r.p.m.で3時間攪拌した。こうして得られた混合溶液を、さらに0.3mm ジルコニアビーズを用いたビーズ分散機ディスパーマツト(G E T Z M A N N 社製)にて12時間分散処理を行ない、その後さらに、減圧機構付き高圧分散機N A N O - 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、顔料分散組成物を得た。

【0280】

[赤色顔料分散物組成]

- ・ C . I . P i g m e n t R e d 254 75部
- ・ C . I . P i g m e n t R e d 177 50部
- ・ ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体 70部
(共重合組成比70/30、重量平均分子量30000、酸価40 mg/KOH)
- ・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 800部

【0281】

得られた顔料分散物に、さらに下記組成の成分を添加し、赤色着色組成物Rを作製した。

[赤色着色組成物R組成]

- ・ 上記赤色顔料分散物 100部
- ・ ベンジルメタクリレート/メタクリル酸(=70/30[モル比])共重合体(Mw:30,000)のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液(固形分50%) 12部
- ・ 重合性化合物1:日本化薬(株)製、K A Y A R A D D P H A 12.1部
- ・ 光重合開始剤:2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体 3.1部
- ・ 増感色素:4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 4.2部
- ・ 水素供与性化合物:2-メルカプトベンゾチアゾール 2.1部
- ・ 重合禁止剤:p-メトキシフェノール 0.001部
- ・ フッソ系界面活性剤(商品名:M e g a f a c R 0 8 D I C (株)製) 50

0.5部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 60部

【0282】

- 緑色着色組成物Gの作製 -

赤色着色組成物Rの作製において、C.I. Pigment Red 254に代えてC.I. Pigment Green 58を103部、C.I. Pigment Red 177に代えてC.I. Pigment Yellow 150を19部使用した他は同様にして、緑色着色組成物Gを作製した。

【0283】

- 黒色着色組成物Kの作製 -

下記組成の顔料分散組成物に変更して、赤色顔料分散物の作製と同様に分散処理を行って黒色顔料分散物を作製した。

〔黒色顔料分散物組成〕

・カーボンブラック：商品名：Nipex 35、デグサジャパン（株）製

13.1部

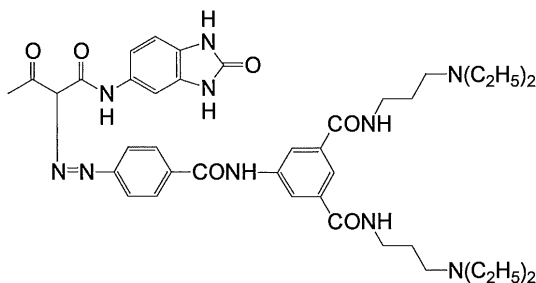
・ポリマー：ベンジルメタクリレート/メタクリル酸 = 72 / 28 モル比のランダム共重合物（分子量3.7万） 6.7部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 79.1部

・分散剤（下記化合物） 0.65部

【0284】

【化86】



【0285】

得られた黒色顔料分散組成物を用い、以下の組成で黒色着色組成物Kを調整した。

〔黒色着色組成物K組成〕

・上記黒色顔料分散物 25部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8.5部

・メチルエチルケトン 53部

・ポリマー：ベンジルメタクリレート/メタクリル酸 = 78 / 22 モル比のランダム共重合物、分子量3.8万）27部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート73部の混合物 9.1部

・重合禁止剤：ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.002部

・重合性化合物：日本化薬社製 KAYARAD DPHA 12部

・重合開始剤：2,4-ビス(トリクロロエチル)-6-[4'(N,N-ビスエトキシカルボニルメチル)アミノ-3'-プロモフェニル]-s-トリアジン

0.16部

・界面活性剤（下記化合物）のメチルエチルケトン30%溶液

0.042部

【0286】

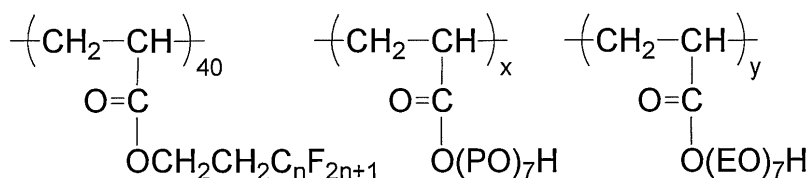
10

20

30

40

【化 8 7】



(n=6、x=55、y=5、

Mw=33940、Mw/Mn=2.55

PO:プロピレンオキサイド、EO:エチレンオキサイド)

10

【0287】

- カラーフィルタの作製 -
- ブラックマトリクス形成 -

無アルカリガラス基板を、UV洗浄装置で洗浄後、洗浄剤を用いてブラシ洗浄し、さらに超純水で超音波洗浄した。上記基板を120℃で3分熱処理して表面状態を安定化させた後、上記基板を冷却し23℃に温調した。

上記基板にスリット状ノズルを有するガラス基板用コーター（エフ・イー・エス・アジア社製、商品名：MH-1600）にて、上記の黒色着色組成物Kを塗布した。引き続きVCD（真空乾燥装置；東京応化工業（株）社製）で30秒間、溶媒の一部を乾燥して塗布層の流動性を無くした後、120℃で3分間プリベークして膜厚2.4μmの黒色感光性組成物層を得た。

20

超高压水銀灯を有するプロキシミティ型露光機（日立ハイテク電子エンジニアリング（株）社製）で、基板とマスク（画像パターンを有す石英露光マスク）を垂直に立てた状態で、露光マスク面と上記感光性樹脂層の間の距離を200μmに設定し、露光量300mJ/cm²でパターン露光した。

【0288】

次に、純水をシャワーノズルにて噴霧し、上記黒色感光性組成物層の表面を均一に湿らせた後、KOH系現像液（KOH、ノニオン界面活性剤含有、商品名：CDK-1、富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）にて23℃で80秒、フラットノズル圧力0.04MPaでシャワー現像しパターンニング画像を得た。引き続き、超純水を、超高压洗浄ノズルにて9.8MPaの圧力で噴射して残渣除去を行った。最後に220℃で30分間熱処理し、ブラックマトリクスを形成した。

30

【0289】

- RGB画素の形成 -

上記ブラックマトリクスを形成したガラス基板に、赤色着色組成物R、緑色着色組成物G、実施例22で作成した青色感光性組成物を、それぞれ順にブラックマトリクス形成時と同様の工程にて積層およびパターンニングし、RGB3色画素のカラーフィルタを得た。このとき、RGB各色の着色部膜厚は1.6μmであった。

40

- ITO電極の形成 -

カラーフィルタが形成されたガラス基板をスパッタ装置に入れて、100℃で1300Å厚さのITOを全面真空蒸着した後、240℃で90分間アニールしてITOを結晶化し、ITO透明電極を形成した。

- スペースの形成 -

特開2004-240335号公報の[実施例1]に記載のスペース形成方法と同様の方法で、上記で作製したITO透明電極上にスペースを形成した。

【0290】

- 液晶配向制御用突起の形成 -

下記のポジ型感光性樹脂層用塗布液を用いて、上記スペースを形成したITO透明電極

50

上に液晶配向制御用突起を形成した。

但し、露光、現像、および、ベーク工程は、以下の方法を用いた。

所定のフォトマスクが感光性樹脂層の表面から100 μ mの距離となるようにプロキシミティ露光機（日立ハイテク電子エンジニアリング株式会社製）を配置し、上記フォトマスクを介して超高圧水銀灯により照射エネルギー150mJ/cm²でプロキシミティ露光した。

続いて、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を、シャワー式現像装置にて33で30秒間基板に噴霧しながら現像した。こうして、感光性樹脂層の不要部（露光部）を現像除去することにより、カラーフィルタ側基板上に、所望の形状にパターンニングされた感光性樹脂層よりなる液晶配向制御用突起が形成された液晶表示装置用基板を得た。

10

次いで、上記液晶配向制御用突起が形成された液晶表示装置用基板を230下で30分ベークすることにより、液晶表示装置用基板上に硬化された液晶配向制御用突起を形成した。

【0291】

〔ポジ型感光性樹脂層用塗布液処方〕

- ・ポジ型レジスト液（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）社製FH-2413F）53.0部
- ・メチルエチルケトン46.5部
- ・メガファックF-780F（DIC（株）社製）0.05部

20

【0292】

- 液晶表示装置の作製 -

上記で得られた液晶表示装置用基板上に、さらにポリイミドよりなる配向膜を設けた。その後、カラーフィルタの画素群を取り囲むように周囲に設けられたブラックマトリックス外枠に相当する位置にエポキシ樹脂のシール剤を印刷すると共に、MVAモード用液晶を滴下し、対向基板と貼り合わせた後、貼り合わされた基板を熱処理してシール剤を硬化させた。

このようにして得た液晶セルの両面に、（株）サンリツ社製の偏光板HLC2-2518を貼り付けた。次いで、光源としてLED光源（SONY社製液晶テレビ、KDL-40ZX1のバックライト光源）を上記偏光板が設けられた液晶セルの背面となる側に配置し、液晶表示装置（LCD）とした。

30

上記のようにして作成された液晶表示装置は、高いコントラストと輝度を有し、表示装置として好適なものであることがわかった。なお、本実施例ではMVAモード液晶表示装置での評価を行ったが、他のモードの液晶表示装置や、有機ELディスプレイのカラーフィルタに本発明の着色組成物を用いることで、同様に良好な画質を得られると思われる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/059628
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER See extra sheet. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09B67/22, C08F2/44, C08F265/06, C08L101/00, C09B11/00, C09B11/12, C09B11/28, C09B23/00, C09B47/00, C09B57/10, C09B69/02, G02B5/20, G03F7/004 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-47285 A (JSR Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; paragraphs [0012] to [0037], [0093], [0107], [0138]; examples (particularly, example 11) & CN 102408753 A & KR 10-2012-0028815 A	1-14 1-14
X Y	JP 2013-79370 A (DIC Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims; paragraphs [0103], [0117]; examples (Family: none)	1-14 1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 June 2015 (17.06.15)		Date of mailing of the international search report 30 June 2015 (30.06.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059628

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-57054 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 28 March 2013 (28.03.2013), claims; paragraph [0066]; examples & JP 2013-57052 A & US 2014/0039201 A1 & WO 2012/144520 A1 & CN 103380178 A & KR 10-2013-0119975 A	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059628

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*C09B67/22(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i,
C08L101/00(2006.01)i, C09B11/00(2006.01)i, C09B11/12(2006.01)i,
C09B11/28(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, C09B47/00(2006.01)i,
C09B57/10(2006.01)i, C09B69/02(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G03F7/004(2006.01)i*

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

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 9 6 2 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. 特別ページ参照											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09B67/22, C08F2/44, C08F265/06, C08L101/00, C09B11/00, C09B11/12, C09B11/28, C09B23/00, C09B47/00, C09B57/10, C09B69/02, G02B5/20, G03F7/004											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAplus/REGISTRY (STN)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
X Y	JP 2013-47285 A (J S R株式会社) 2013.03.07, 特許請求の範囲、 【0012】-【0037】、【0093】、【0107】、【0138】、 実施例 (特に実施例11) 等 & CN 102408753 A & KR 10-2012-0028815 A	1-14 1-14									
X Y	JP 2013-79370 A (D I C株式会社) 2013.05.02, 特許請求の範囲、 【0103】、【0117】、実施例等 (ファミリーなし)	1-14 1-14									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 17.06.2015		国際調査報告の発送日 30.06.2015									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 高橋 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 4507								

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2015/059628

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2013-57054 A (大日本印刷株式会社) 2013.03.28, 特許請求の範囲、【0066】、実施例等 & JP 2013-57052 A & US 2014/0039201 A1 & WO 2012/144520 A1 & CN 103380178 A & KR 10-2013-0119975 A	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 5 9 6 2 8

発明の属する分野の分類

C09B67/22(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F265/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i,
C09B11/00(2006.01)i, C09B11/12(2006.01)i, C09B11/28(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i,
C09B47/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B69/02(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i,
G03F7/004(2006.01)i

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 K 5/1545 (2006.01)	C 0 8 K 5/1545	
C 0 8 K 5/3415 (2006.01)	C 0 8 K 5/3415	
C 0 8 K 5/19 (2006.01)	C 0 8 K 5/19	
C 0 8 F 2/48 (2006.01)	C 0 8 F 2/48	
C 0 9 B 11/28 (2006.01)	C 0 9 B 11/28	C
C 0 9 B 57/00 (2006.01)	C 0 9 B 57/00	Z
C 0 9 B 47/04 (2006.01)	C 0 9 B 47/04	

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72) 発明者 藤田 明德

静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内

F ターム(参考) 2H148 BE03 BE13 BE14 BE15 BE18 BG02 BG11 BH03 BH21

4J002 BG051 EH078 EL096 EN076 EN086 EN137 EU026 EV029 EV089 EX039

FD096 FD097 FD148 FD149

4J011 QA23 SA65 UA01 VA01 WA02

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。