

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-87920

(P2020-87920A)

(43) 公開日 令和2年6月4日 (2020. 6. 4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12 E	2H148
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	2H225
G02B 5/20 (2006.01)	G02B 5/20 101	3K107
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14 A	5C094
H01L 27/32 (2006.01)	H01L 27/32	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 93 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2019-198364 (P2019-198364)	(71) 出願人	000222118
(22) 出願日	令和1年10月31日 (2019. 10. 31)		東洋インキ S Cホールディングス株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2018-216168 (P2018-216168)		東京都中央区京橋二丁目2番1号
(32) 優先日	平成30年11月19日 (2018. 11. 19)	(71) 出願人	718000495
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		東洋ビジュアルソリューションズ株式会社
			東京都中央区京橋二丁目2番1号
		(71) 出願人	591183153
			トーヨーカラー株式会社
			東京都中央区京橋二丁目2番1号
		(72) 発明者	平佐 美幸
			東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋ビ
			ジュアルソリューションズ株式会社内
		(72) 発明者	飯田 裕介
			東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋ビ
			ジュアルソリューションズ株式会社内
			最終頁に続く

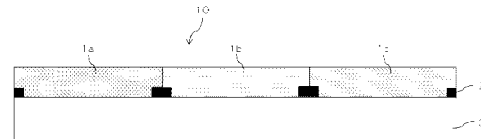
(54) 【発明の名称】 有機 E L 表示装置用感光性着色組成物、カラーフィルタ、および有機 E L 表示装置

(57) 【要約】

【課題】有機 E L 素子を光源として用いる有機 E L 表示装置において、有機 E L 素子から発光される光の高透過性と外光反射防止性という2つの特性を満足できる有機 E L 用表示装置用感光性着色組成物、カラーフィルタ、及び有機 E L 表示装置を提供することである。

【解決手段】上記課題は、キノフタロン化合物 (A) を含む着色剤、バインダ樹脂、光重合性化合物、および光重合開始剤を含有する有機 E L 表示装置用感光性着色組成物によって解決される。

【選択図】図 1



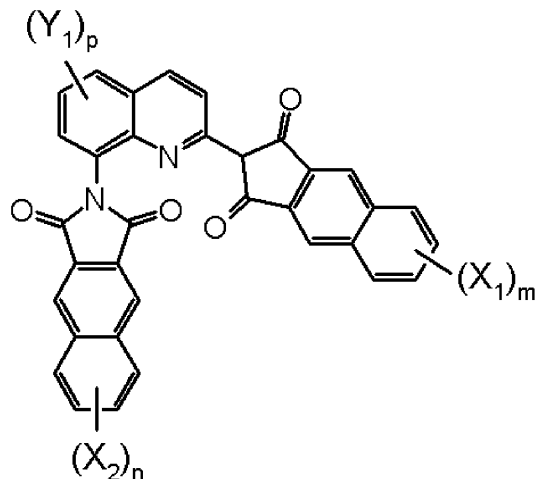
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式（１）で表されるキノフタロン化合物（Ａ）を含む着色剤、バインダ樹脂、光重合性化合物、および光重合開始剤を含有する有機ＥＬ表示装置用感光性着色組成物。

一般式（１）

【化 1】



10

20

[一般式（１）中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 は、それぞれ独立にハロゲン原子を示す。 m 、 n は 0 ～ 6 の数、 p は 0 ～ 5 の数を表す。（ $m + n$ ）は 1 以上である。]

【請求項 2】

着色剤が、さらにフタロシアニン顔料を含む、請求項 1 記載の有機ＥＬ表示装置用感光性着色組成物。

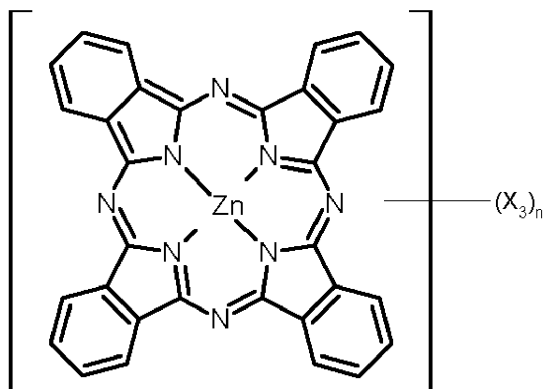
【請求項 3】

フタロシアニン顔料が下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン 7、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン 36、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー 15：3、およびＣ．Ｉ．ピグメントブルー 15：4 からなる群より選ばれる 1 種以上の顔料である、請求項 2 記載の有機ＥＬ表示装置用感光性着色組成物。

30

一般式（２）

【化 2】

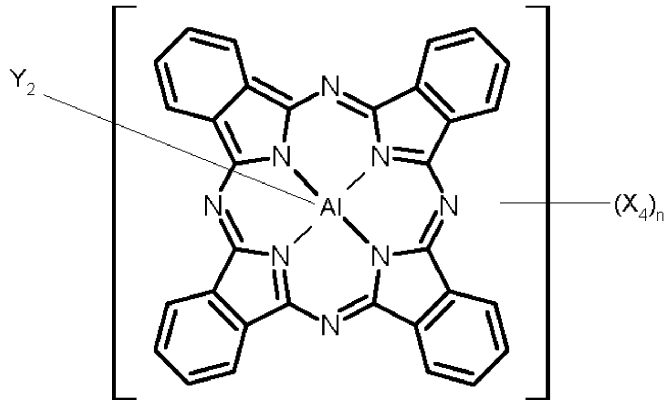


40

[一般式（２）中、 X_3 はハロゲン原子を表し、 n は 10 ～ 16 の数を表す。なお、（ X_3 ） n は n 個の同一または異なるハロゲン原子を意味する。]

一般式（３）

【化 3】



10

[一般式(3)中、 X_4 はハロゲン原子を表し、 n は0～16の数を表す。ただし、 n が2以上の場合には、 $(X_4)_n$ は n 個の同一または異なるハロゲン原子を意味する。 Y_2 は $-OP(=O)R_1R_2$ 、 $-OC(=O)R_3$ 、 $-OS(=O)_2R_4$ を表す。 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、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コキシ基または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_3 は水素原子、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シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表す。 R_4 は水酸基、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または置換基を有してもよい複素環基を表す。]

20

【請求項 4】

赤色フィルタセグメント、請求項1～3のいずれか1項に記載の有機EL表示装置用感光性着色組成物から形成されてなる緑色フィルタセグメント、および青色フィルタセグメントを備える、有機EL表示装置用カラーフィルタ。

【請求項 5】

有機EL素子、および請求項4記載の有機EL表示装置用カラーフィルタを備える、有機EL表示装置。

30

【請求項 6】

前記有機EL素子が、赤色、緑色、および青色の3色の発光層を含む、請求項5記載の有機EL表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機EL(エレクトロルミネッセンス)素子を用いたカラー表示装置に好ましく用いられる有機EL表示装置用感光性着色組成物、カラーフィルタ、およびカラー表示装置に関する。

【背景技術】

40

【0002】

ディスプレイ等の分野において、陽極と陰極との間に有機発光層を挟持して構成された有機EL層を含む有機EL素子が提案されており、その応用研究が盛んに行われている。

【0003】

有機EL素子の陽極または陰極の一方は、一般に金属電極からなっている。このため、有機EL素子を備えた有機EL表示装置においては、外光が陽極または陰極によって反射されることに起因して、コントラストが低下する問題や映り込みが生じる問題があった。

【0004】

このような問題を解決するため、有機EL表示装置にカラーフィルタを適用する技術が提案されている(特許文献1、2、3参照)。

50

【 0 0 0 5 】

上述の特許文献 1 ～ 3 により提案されている従来の技術においては、外光の反射が防がれる一方で、カラーフィルタに黒色顔料を含むために有機 E L 素子から発光される光の透過が妨げられてしまうという問題がある。有機 E L 素子から発光される光の透過が妨げられる場合、所望の輝度を得るために有機 E L 素子の発光強度が高められることになる。このため、有機 E L 素子の素子寿命が短くなることが考えられる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 7 - 1 8 2 0 6 7 号 公 報

10

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 7 - 1 8 7 7 6 5 号 公 報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 7 - 1 7 3 8 2 8 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、有機 E L 素子を光源として用いる有機 E L 表示装置において、有機 E L 素子から発光される光の高透過性と外光反射防止性という 2 つの特性を満足できる有機 E L 表示装置用感光性着色組成物、カラーフィルタ、及び有機 E L 表示装置を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、ある特定の構造を有するキノフタロン化合物を含有する感光性着色組成物によって、上述した課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

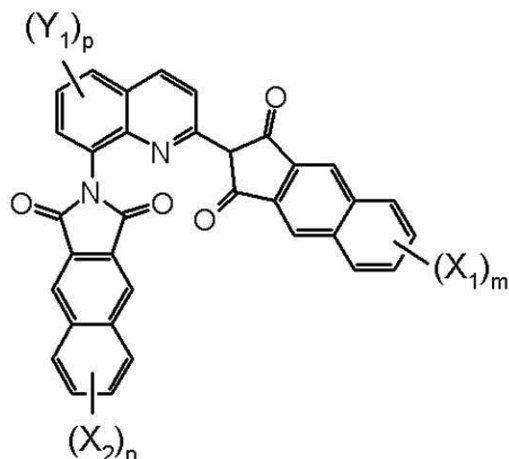
【 0 0 0 9 】

すなわち、本発明は、下記一般式 (1) で表されるキノフタロン化合物 (A) を含む着色剤、バインダ樹脂、光重合性化合物、および光重合開始剤を含有する有機 E L 表示装置用感光性着色組成物に関する。

一般式 (1)

【 化 1 】

30



40

[一般式 (1) 中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 は、それぞれ独立にハロゲン原子を示す。 m 、 n は 0 ～ 6 の数、 p は 0 ～ 5 の数を表す。 $(m+n)$ は 1 以上である。]

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、着色剤が、さらにフタロシアニン顔料を含む、前記有機 E L 表示装置用感光性着色組成物に関する。

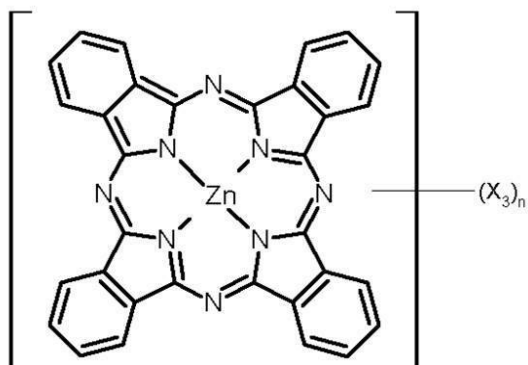
【 0 0 1 1 】

50

また、本発明は、フタロシアニン顔料が下記一般式(2)で表される化合物、下記一般式(3)で表される化合物、C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36、C.I.ピグメントブルー15:3、およびC.I.ピグメントブルー15:4からなる群より選ばれる1種以上の顔料である、前記有機EL表示装置用感光性着色組成物に関する。

一般式(2)

【化2】



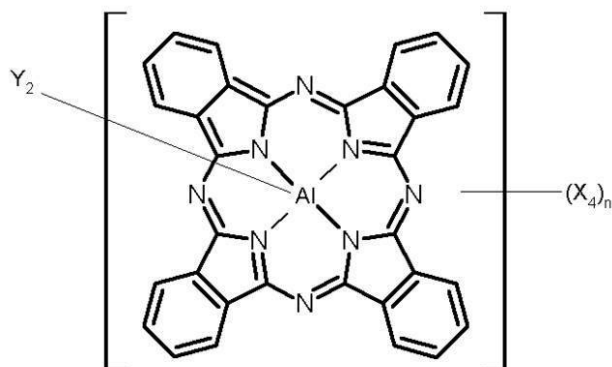
10

[一般式(2)中、 X_3 はハロゲン原子を表し、 n は10~16の数を表す。なお、 $(X_3)_n$ は n 個の同一または異なるハロゲン原子を意味する。]

20

一般式(3)

【化3】



30

[一般式(3)中、 X_4 はハロゲン原子を表し、 n は0~16の数を表す。ただし、 n が2以上の場合には、 $(X_4)_n$ は n 個の同一または異なるハロゲン原子を意味する。 Y_2 は $-OP(=O)R_1R_2$ 、 $-OC(=O)R_3$ 、 $-OS(=O)_2R_4$ を表す。 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、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コキシ基または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_3 は水素原子、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シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表す。 R_4 は水酸基、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または置換基を有してもよい複素環基を表す。]

40

【0012】

また、本発明は、赤色フィルタセグメント、前記有機EL表示装置用感光性着色組成物から形成されてなる緑色フィルタセグメント、および青色フィルタセグメントを備える、有機EL表示装置用カラーフィルタに関する。

【0013】

また、本発明は、有機EL素子、および前記有機EL表示装置用カラーフィルタを備え

50

る、有機ＥＬ表示装置に関する。

【００１４】

また、本発明は、前記有機ＥＬ素子が、赤色、緑色、および青色の３色の発光層を含む、前記有機ＥＬ表示装置に関する。

【発明の効果】

【００１５】

本発明の有機ＥＬ表示装置用感光性着色組成物により、有機ＥＬ素子から発光される光の高透過性と、外光反射防止性という２つの特性が満足できるカラーフィルタを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【００１６】

【図１】有機ＥＬ表示装置用カラーフィルタの一例を示す模式的な断面図である。

【図２】有機ＥＬ表示装置の一例を示す模式的な断面図である。

【図３】有機ＥＬ素子の発光スペクトルの一例である。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

以下、本発明の感光性着色組成物の各構成成分について説明する。

本明細書において「（メタ）アクリロイル」、「（メタ）アクリル」、「（メタ）アクリル酸」、「（メタ）アクリレート」、又は「（メタ）アクリルアミド」と表記した場合には、特に説明がない限り、それぞれ、「アクリロイル及び／又はメタクリロイル」、「アクリル及び／又はメタクリル」、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」、「アクリレート及び／又はメタクリレート」、又は「アクリルアミド及び／又はメタクリルアミド」を表す。また、「Ｃ．Ｉ．」はカラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）を意味する。

20

【００１８】

< 着色剤 >

本発明の感光性着色組成物は、着色剤として下記一般式（１）で表されるキノフタロン化合物（Ａ）を含有することを特徴とする。

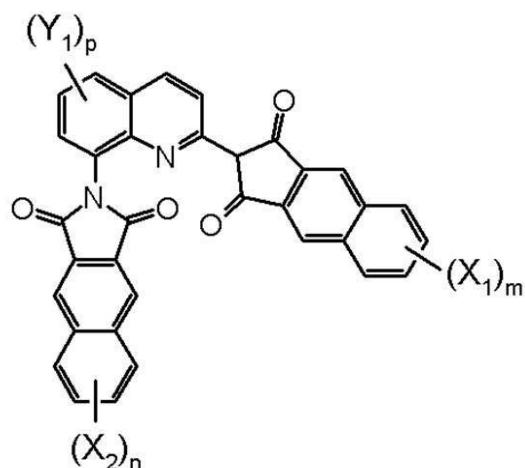
【００１９】

（キノフタロン化合物（Ａ））

一般式（１）

30

【化４】



40

[一般式（１）中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 は、それぞれ独立にハロゲン原子を示す。 m 、 n は０～６の数、 p は０～５の数を表す。（ $m+n$ ）は１以上である。]

【００２０】

ここで、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。ハロゲン原子としては塩素または臭素が好ましく、中でも塩素が特に好ましい。

50

【 0 0 2 1 】

X_1 、 X_2 はナフタレン環置換基を表す。 Y_1 はキノリン環置換基を表す。

【 0 0 2 2 】

本発明の着色剤に用いられる一般式 (1) のキノフタロン化合物 (A) は、ハロゲン原子の置換基数 m 、 n が 0 ~ 6 を示し、 $(m + n)$ の合計が 1 以上である。置換基数の異なる化合物の混合物であってもよく、例えば n が 3 の化合物と、 n が 4 の化合物との混合物であってもよい。

【 0 0 2 3 】

ハロゲン原子の置換基数 $(m + n)$ は 1 ~ 12 である。 $(m + n)$ が多いとコントラスト比および耐熱性は良化する。着色力、明度の観点から 2 ~ 8 が好ましい。中でも、 m が 0 で、 n が 2 ~ 4 であると、着色力および明度が高く、好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

ハロゲン原子の置換基数 p は 0 ~ 5 の数を表す。着色力、明度の観点から 0 ~ 2 が好ましい。

【 0 0 2 5 】

ハロゲン分布幅は 6 以下であることが明度、コントラスト比の観点で好ましい。ここで「ハロゲン分布幅」とは、一般式 (1) で表されるキノフタロン化合物に置換しているハロゲン数の分布である。ハロゲン分布幅は質量分析して得られたマスペクトラムにおいて、ハロゲン置換個数に応じた各成分のキノフタロン化合物の分子量に相当する分子イオンピークの信号強度 (各ピーク値) と、各ピーク値を積算した値 (全ピーク値) とを算出し、全ピーク値に対する各ピーク値の割合が 1 % 以上のピークの数のカウントし、ハロゲン分布幅とした。

20

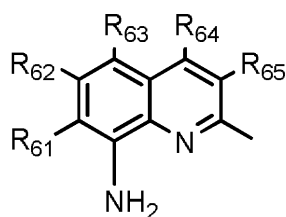
【 0 0 2 6 】

キノフタロン化合物 (A) は、一般式 (4) で表されるアミノキナルジン構造を有する化合物と、一般式 (5) で表される 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物および / または一般式 (6) で表される 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸を反応させて得ることができる。

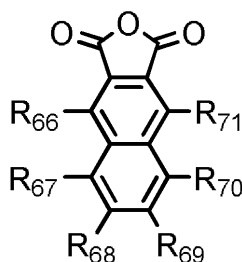
【 0 0 2 7 】

【 化 5 】

一般式 (4)

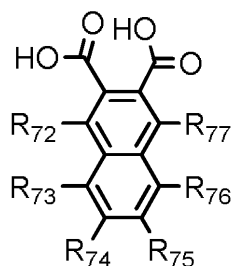


一般式 (5)



30

一般式 (6)



40

[一般式 (4) ~ (6) 中、 $R_{61} \sim R_{65}$ 、 $R_{66} \sim R_{71}$ 、 $R_{72} \sim R_{77}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子を示す。]

【 0 0 2 8 】

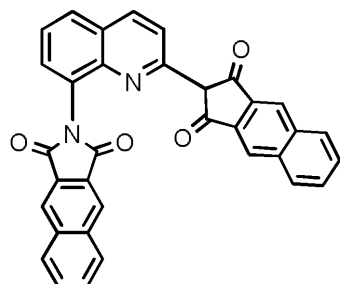
50

キノフタロン化合物 (A) は、下記化合物 (7) をハロゲン化して得ることもできる。また、化合物 (8) をハロゲン化した後、一般式 (5) で表される 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物および / または一般式 (6) で表される 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸を反応させることで、8 - アミノキノナルジンのアミノ基側とメチル基側で構造の異なるナフタレンジカルボン酸無水物を縮合させることができる。

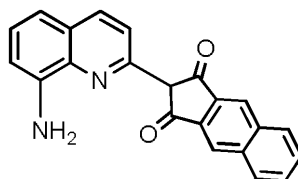
【0029】

【化8】

化合物 (7)



化合物 (8)



10

【0030】

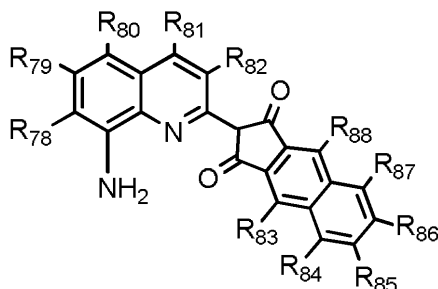
また、キノフタロン化合物 (A) は、特開 2012 - 226110 号公報に記載の合成方法に従い一般式 (9) で表される化合物を得た後、一般式 (5) で表される 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸無水物および / または一般式 (6) で表される 2, 3 - ナフタレンジカルボン酸を反応させることもできる。

20

【0031】

一般式 (9)

【化10】



30

[一般式 (9) 中、 $R_{78} \sim R_{88}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子を示す。]

【0032】

キノフタロン化合物 (A) およびその中間体の合成時はハロゲン化剤を使用する。ハロゲン化剤とは、フッ素化剤、塩素化剤、臭素化剤およびヨウ素化剤を意味する。例えば、フッ素化剤としては、フルオロキシトリフルオロメタン、フッ化硫酸セシウム、アセチルハイポフルオライト、N - フルオロスルホンアミド、ジエチルアミノサルファトリフルオリド、N - フルオロピリジニウム塩などが挙げられる。塩素化剤としては、塩素 (Cl_2)、N - クロロスクシンイミド、スルフリルクロライド、トリクロロイソシアヌル酸、ジクロロイソシアヌル酸ナトリウム、2, 3, 4, 5, 6, 6 - ヘキサクロロ - 2, 4 - シクロヘキサジエノン、2, 3, 4, 4, 5, 6 - ヘキサクロロ - 2, 5 - シクロヘキサジエノン、N - クロロトリエチルアンモニウムクロライド、ベンゼンセレネニルクロライドなどが挙げられる。臭素化剤としては、臭素 (Br_2)、N - プロモスクシンイミド、硫酸銀 - 臭素、テトラメチルアンモニウムトリプロマイド、トリフルオロアセチルハイポプロマイド、ジプロモイソシアヌル酸、2, 4, 4, 6 - テトラプロモシクロヘキサ - 2, 5 - ジエノン、臭化水素 - ジメチルスルホキシド、N - プロモスクシンイミド - ジメチルホルムアミド、2, 4 - ジアミノ - 1, 3 - チアゾールハイドロトリプロマイド、1,

40

50

3 - ジブロモ - 5 , 5 - ジメチルヒダントインなどが挙げられる。ヨウ素化剤としては、ヨウ素 (I_2)、1 , 3 - ジヨード - 5 , 5 - ジメチルヒダントイン、トリフルオロアセチルハイポヨーダイト、ヨウ素 - 過ヨウ素酸、エチレンヨードクロライド、N - ヨードスクシンイミドなどが挙げられる。

【 0 0 3 3 】

(キノフタロン化合物の製造法)

本発明で使用するキノフタロン化合物 (A) は、例えば、特開平 4 - 2 2 6 1 6 3 号、特開 2 0 1 2 - 2 2 6 1 1 0 号公報記載の方法によって製造することができるが、これらの方法に限定されるものではない。

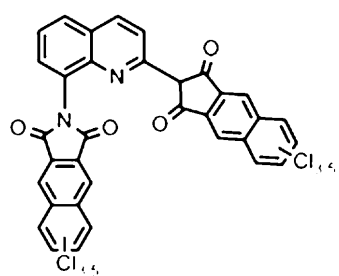
【 0 0 3 4 】

本発明の感光性着色組成物に用いられるキノフタロン化合物 (A) の具体例として、下記に示すものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

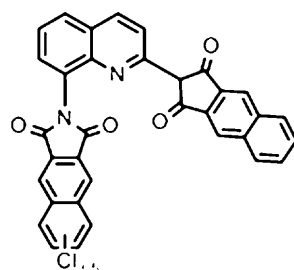
【 0 0 3 5 】

【化 1 1】

キナズロシ化合物(A-1)

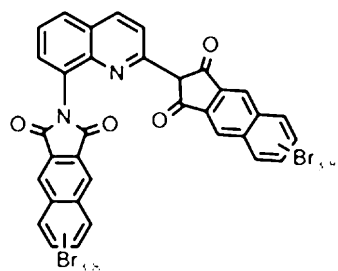


キナズロシ化合物(A-2)

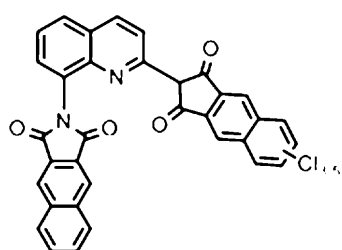


10

キナズロシ化合物(A-3)

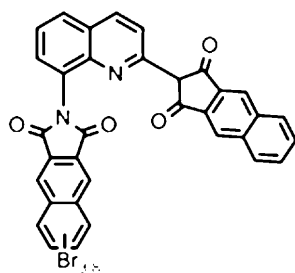


キナズロシ化合物(A-4)

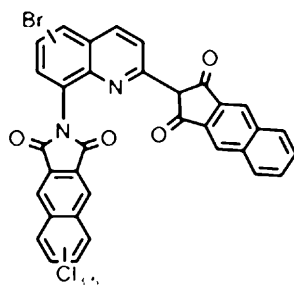


20

キナズロシ化合物(A-5)

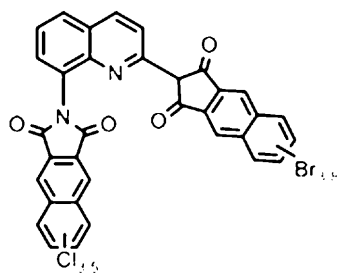


キナズロシ化合物(A-6)

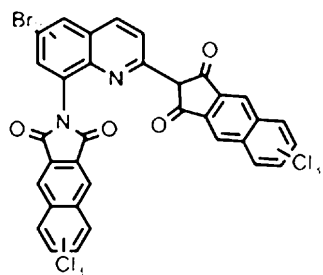


30

キナズロシ化合物(A-7)



キナズロシ化合物(A-8)

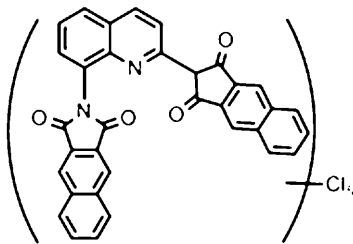


40

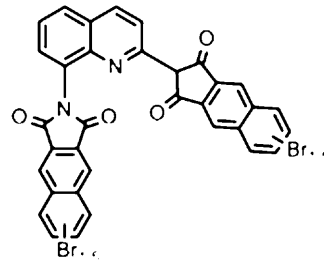
【 0 0 3 6 】

【化 1 2】

キノフタロン化合物(A-99)

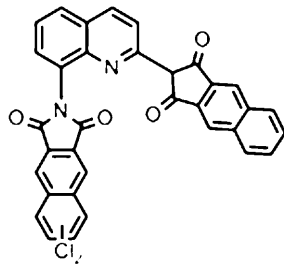


キノフタロン化合物(A-100)



10

キノフタロン化合物(A-101)



20

【0037】

本発明に用いられるキノフタロン化合物(A)は、その色相自体は黄色を呈するものであり、その他の着色剤を併用して用いることで、同色の黄色フィルタセグメント、さらに緑色フィルタセグメント、赤色フィルタセグメントを形成するための感光性着色組成物とすることができる。

【0038】

本発明の感光性着色組成物は、キノフタロン化合物(A)に加えて、従来公知の種々の顔料、および染料を着色剤として任意に選択して含有することが出来る。以下、本発明に使用しうる代表的な顔料と染料を挙げる。

【0039】

本発明で使用することができる赤色顔料は、例えば、C.I.ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、57:1、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、221、224、226、242、246、254、255、264、270、272、273、274、276、277、278、279、280、281、282、283、284、285、286、287、291等を挙げることができる。また特表2011-523433号公報に記載のジケトピロロピロール顔料、特開2014-112527号公報、特開2011-173971号公報、特開2013-161026号公報に記載のアゾ色素等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、キサンテン系、アゾ系、ジスアゾ系、アントラキノ系などの赤色染料も使用できる。具体的には、C.I.アシッドレッド52、87、92、289、338などのキサンテン系酸性染料の造塩化合物等が挙げられる。

30

40

【0040】

本発明で使用することができる橙色顔料は、例えば、C.I.ピグメントオレンジ36、38、43、51、55、59、61、71、または73等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

50

【0041】

本発明で 사용할 수 있는 황색顔料は、例えば、C.I. Pigment Yellow 1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、198、199、213、214、218、219、220、221、231、または特許第4993026号公報に記載のキノフタロン系顔料等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。また、キノリン系、アゾ系、ジスアゾ系、メチン系などの黄色染料も使用できる。

10

【0042】

本発明で 사용할 수 있는 녹색顔料は、例えば、C.I. Pigment Green 1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、37、45、48、50、51、54、58、59、62、63、特開2008-19383号公報、特開2007-320986号公報、特開2004-70342号公報等に記載の亜鉛フタロシアニン顔料、特開2004-333817号公報、特許第4893859号公報に記載のアルミニウムフタロシアニン顔料等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

20

【0043】

本発明で 사용할 수 있는青色顔料は、例えば、C.I. Pigment Blue 1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、22、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、64、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

30

【0044】

着色剤のなかでも、キノフタロン化合物(A)の色特性との関係上、いずれかの黄色顔料を1種単独、または、2種以上を組み合わせることができる。黄色顔料としては、キノフタロン系顔料、イソインドリン系顔料、およびアゾ系顔料がより好ましい。

【0045】

上記イソインドリン系顔料としては、C.I. Pigment Yellow 139、185、上記アゾ系顔料としては、C.I. Pigment Yellow 150が好ましい。

【0046】

着色剤のなかでも、キノフタロン化合物(A)の色特性との関係上、いずれかのフタロシアニン系顔料を1種単独、または、2種以上をさらに組み合わせる緑色感光性着色組成物として用いることが好ましい。

40

【0047】

上記フタロシアニン系顔料としては、型銅フタロシアニン顔料、型銅フタロシアニン顔料、型銅フタロシアニン顔料、ハロゲン化銅フタロシアニン顔料、ハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、アルミニウムフタロシアニン顔料、またはハロゲン化アルミニウムフタロシアニン顔料が好ましい。より好ましくは、C.I. Pigment Blue 15:3、15:4、Pigment Green 7、36、58、59、62、63、特開2008-19383号公報、特開2007-320986号公報、特開2004-70342号公報等に記載のハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料、特許第4893859号公報、特開2016-153481、特開2017-197685号公報等に記載のアルミニウムフタロシアニン顔料である。

50

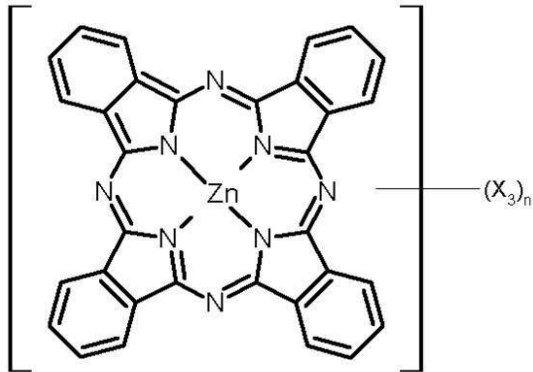
【 0 0 4 8 】

特に、フタロシアニン顔料として、下記一般式（ 2 ）で表される化合物、下記一般式（ 3 ）で表される化合物、C . I . ピグメントグリーン 7、C . I . ピグメントグリーン 3 6、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3、およびC . I . ピグメントブルー 1 5 : 4 からなる群より選ばれる 1 種以上の顔料を含むことが好ましく、下記一般式（ 2 ）で表される化合物、C . I . ピグメントブルー 1 5 : 3、およびC . I . ピグメントブルー 1 5 : 4 からなる群より選ばれる 1 種以上の顔料を含むことがさらに好ましい。

【 0 0 4 9 】

一般式（ 2 ）

【 化 2 】



10

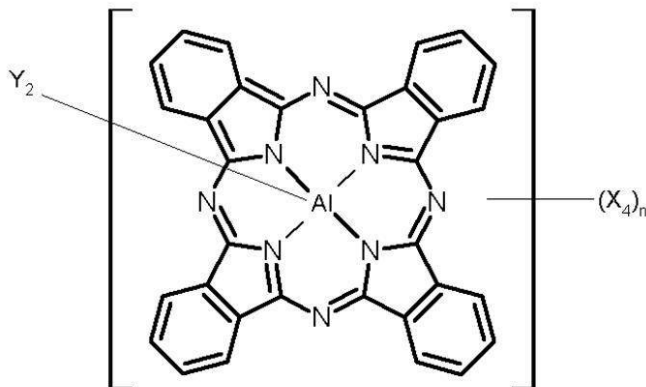
20

[一般式（ 2 ）中、 X_3 はハロゲン原子を表し、 n は 1 0 ~ 1 6 の数を表す。なお、 $(X_3)_n$ は n 個の同一または異なるハロゲン原子を意味する。]

【 0 0 5 0 】

一般式（ 3 ）

【 化 3 】



30

[一般式（ 3 ）中、 X_4 はハロゲン原子を表し、 n は 0 ~ 1 6 の数を表す。ただし、 n が 2 以上の場合には、 $(X_4)_n$ は n 個の同一または異なるハロゲン原子を意味する。 Y_2 は $-OP(=O)R_1R_2$ 、 $-OC(=O)R_3$ 、 $-OS(=O)_2R_4$ を表す。 R_1 および R_2 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、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コキシ基または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_3 は水素原子、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シクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基または置換基を有してもよい複素環基を表す。 R_4 は水酸基、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または置換基を有してもよい複素環基を表す。]

40

【 0 0 5 1 】

キノフタロン化合物（ A ）とフタロシアニン系顔料との質量比は、9 5 : 5 ~ 4 0 : 6

50

0 が好ましく、より好ましくは 80 : 20 ~ 50 : 50 である。

【0052】

また、赤色顔料と組み合わせて赤色感光性着色組成物として用いることもできる。赤色顔料としては、ジケトピロロピロール系顔料、アントラキノン系顔料およびアゾ系顔料が好ましい。

【0053】

上記ジケトピロロピロール系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 254、特表 2011 - 523433 号公報に記載の臭素化ジケトピロロピロール顔料、上記アントラキノン系顔料としては、C . I . ピグメントレッド 177、上記アゾ系顔料としては、C . I . ピグメントオレンジ 38、C . I . ピグメントレッド 176、C . I . ピグメントレッド 242、C . I . ピグメントレッド 269、特開 2011 - 173971 号公報、特開 2012 - 229344 号公報、特許 6368844 号公報、特開 2018 - 159749 号公報に記載のアゾ化合物が好ましい。

【0054】

キノフタロン化合物 (A) と赤色顔料との質量比は、70 : 30 ~ 1 : 99 が好ましく、より好ましくは 50 : 50 ~ 10 : 90 である。

【0055】

(顔料の微細化)

本発明の着色剤に使用するキノフタロン化合物 (A) は、微細化して用いることが好ましい。微細化方法は特に限定されるものではなく、例えば湿式磨砕、乾式磨砕、溶解析出法いずれも使用でき、本発明で例示するように湿式磨砕の 1 種であるニーダー法によるソルトミリング処理等を行い微細化することができる。顔料の TEM (透過型電子顕微鏡) により求められる平均一次粒子径は 5 ~ 90 nm の範囲であることが好ましい。有機溶剤中への分散、コントラスト比の観点から、より好ましい平均一次粒子径は 10 ~ 70 nm の範囲である。

【0056】

ソルトミリング処理とは、顔料と水溶性無機塩と水溶性有機溶剤との混合物を、ニーダー、2 本ロールミル、3 本ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル等の混練機を用いて、加熱しながら機械的に混練した後、水洗により水溶性無機塩と水溶性有機溶剤を除去する処理である。水溶性無機塩は、破砕助剤として働くものであり、ソルトミリング時に無機塩の硬度の高さを利用して顔料が破砕される。顔料をソルトミリング処理する際の条件を最適化することにより、一次粒子径が非常に微細であり、また、分布の幅がせまく、シャープな粒度分布をもつ顔料を得ることができる。

【0057】

水溶性無機塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム等を用いることができるが、価格の点から塩化ナトリウム (食塩) を用いるのが好ましい。水溶性無機塩は、処理効率と生産効率の両面から、顔料 100 質量部に対し、50 ~ 2000 質量部用いることが好ましく、300 ~ 1000 質量部用いることが最も好ましい。

【0058】

水溶性有機溶剤は、顔料及び水溶性無機塩を湿潤する働きをするものであり、水に溶解 (混和) し、かつ用いる無機塩を実質的に溶解しないものであれば特に限定されない。ただし、ソルトミリング時に温度が上昇し、溶剤が蒸発し易い状態になるため、安全性の点から、沸点 120 以上の高沸点溶剤が好ましい。例えば、2 - メトキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、2 - (イソペンチルオキシ) エタノール、2 - (ヘキシルオキシ) エタノール、ジエチレングリコール、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、トリエチレングリコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、液状のポリエチレングリコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、液状のポリプロピレングリコール等が用いられる。水溶性有機溶剤は、顔料 100 質量部に対し、5 ~ 10

00質量部用いることが好ましく、50～500質量部用いることが最も好ましい。

【0059】

顔料をソルトミリング処理するには、必要に応じて樹脂を添加してもよい。用いられる樹脂の種類は特に限定されず、天然樹脂、変性天然樹脂、合成樹脂、天然樹脂で変性された合成樹脂等を用いることができる。用いられる樹脂は、室温で固体であり、水不溶性であることが好ましく、かつ上記有機溶剤に一部可溶であることがさらに好ましい。樹脂の使用量は、顔料100質量部に対し、2～200質量部の範囲であることが好ましい。

【0060】

< バインダ樹脂 >

本発明の感光性着色組成物は、バインダ樹脂を含む。バインダ樹脂は、400～700nmの全波長領域において透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の樹脂を用いる。バインダ樹脂には、その主たる硬化方式で分類すると熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エチレン性不飽和二重結合等を有する活性エネルギー線硬化性樹脂などがあり、活性エネルギー線硬化性樹脂は熱可塑性樹脂であっても熱硬化の機能を併せ持つものであってもよく、さらに現像性の観点からアルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。また、活性エネルギー線硬化性でない熱可塑性樹脂を含んでもよく、これについてもアルカリ可溶性であることが好ましい。これらを単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

【0061】

本発明の感光性着色組成物中のバインダ樹脂の含有量は、着色剤の全重量を基準(100質量部)として、膜性及び諸耐性が良好なことから、20質量部以上の量で用いることが好ましく、着色剤濃度が高く、良好な色特性を発現できることから、400質量部以下の量で用いることが好ましい。

【0062】

(熱可塑性樹脂)

バインダ樹脂として用いることができる熱可塑性樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ブチラル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル樹脂、ビニル系樹脂、アルキッド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム系樹脂、環化ゴム系樹脂、セルロース類、ポリエチレン(HDPE、LDPE)、ポリブタジエン、及びポリイミド樹脂等が挙げられる。

熱可塑性樹脂はアルカリ可溶性であることが好ましく、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、-オレフィン/(無水)マレイン酸共重合体、スチレン/スチレンスルホン酸共重合体、エチレン/(メタ)アクリル酸共重合体、又はイソブチレン/(無水)マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有するアクリル樹脂、及びスチレン/スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも1種の樹脂、特に酸性基及び/又は水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂は、現像性、耐熱性、透明性が高いため、好適に用いられる。

【0063】

(アルカリ可溶性樹脂)

本発明の感光性着色組成物は、現像性、耐熱性、透明性の点から、アルカリ可溶性樹脂を含むことが好ましい。カラーフィルタ作製時のアルカリ現像工程において現像溶解性を付与するためのものであり、酸基及び/又は水酸基を有する。また、さらに光感度を向上させるために、エチレン性不飽和二重結合を有する樹脂を用いることがさらに好ましい。

【0064】

(エチレン性不飽和二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂)

本発明の感光性着色組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂は、エチレン性不飽和二重結合を有することが好ましい。特に以下に示す(i)や(ii)の方法によりエチレン性不飽和二重結合を導入した樹脂を用いることで、活性エネルギー線で露光し塗膜を形成する際に

、樹脂が3次元架橋されることで架橋密度が上がり、薬品耐性が良好になる。

【0065】

[方法(i)]

方法(i)としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させ、更に、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させ、エチレン性不飽和二重結合及びカルボキシル基を導入する方法がある。

【0066】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、メチルグリシジル(メタ)アクリレート、2-グリシドキシエチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシブチル(メタ)アクリレート、及び3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0067】

不飽和一塩基酸としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、o-、m-、p-ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。

【0068】

多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やす等、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解したりすること等もできる。また、多塩基酸無水物として、エチレン性不飽和二重結合を有する、テトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更にエチレン性不飽和二重結合を増やすことができる。

【0069】

方法(i)の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の1種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を付加反応させ、エチレン性不飽和二重結合及びカルボキシル基を導入する方法がある。

【0070】

[方法(ii)]

方法(ii)としては、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体を使用し、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸の単量体や、他の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖水酸基に、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

【0071】

水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキルメタアクリレート類が挙げられ、これらは、単独で用いても、2種類以上を併用して用いてもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ(メタ)アクリレートや、ポリ-バレロラクトン、ポリ-カプロラクトン、及び/又はポリ1,2-ヒドロキシステアリン酸等を付加したポリエステルモノ(メタ

10

20

30

40

50

）アクリレートも使用できる。塗膜異物抑制の観点から、2 - ヒドロキシエチルメタアクリレート、又はグリセロールモノ（メタ）アクリレートが好ましく、また感度の点からは2個以上6個以下の水酸基を有するものを使用することが感度の点から好ましく、グリセロールモノ（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

【0072】

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、2 - （メタ）アクリロイルエチルイソシアネート、2 - （メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は1, 1 - ビス〔メタアクリロイルオキシ〕エチルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、2種類以上併用することもできる。

【0073】

アルカリ可溶性樹脂を構成するモノマーとして以下のものが挙げられる。例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n - プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n - ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t - ブチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、又はエトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類、あるいは、（メタ）アクリルアミド、N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N - ジエチル（メタ）アクリルアミド、N - イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、又はアクリロイルモルホリン等の（メタ）アクリルアミド類スチレン、又は - メチルスチレン等のスチレン類、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、又はイソブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、酢酸ビニル、又はプロピオン酸ビニル等の脂肪酸ビニル類等が挙げられる。

【0074】

あるいは、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、1, 2 - ビスマレイミドエタン1, 6 - ビスマレイミドヘキサノール、3 - マレイミドプロピオン酸、6, 7 - メチレンジオキシ - 4 - メチル - 3 - マレイミドクマリン、4, 4' - ビスマレイミドジフェニルメタン、ビス（3 - エチル - 5 - メチル - 4 - マレイミドフェニル）メタン、N, N' - 1, 3 - フェニレンジマレイミド、N, N' - 1, 4 - フェニレンジマレイミド、N - （1 - ピレニル）マレイミド、N - （2, 4, 6 - トリクロロフェニル）マレイミド、N - （4 - アミノフェニル）マレイミド、N - （4 - ニトロフェニル）マレイミド、N - ベンジルマレイミド、N - プロモメチル - 2, 3 - ジクロロマレイミド、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドベンゾエート、N - スクシンイミジル - 3 - マレイミドプロピオナート、N - スクシンイミジル - 4 - マレイミドブチラート、N - スクシンイミジル - 6 - マレイミドヘキサノアート、N - [4 - （2 - ベンゾイミダゾリル）フェニル] マレイミド、9 - マレイミドアクリジン等のN - 置換マレイミド類、下記一般式（8）で表される化合物、具体的にはEO変性クレゾールアクリレート、n - ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、エトキシ化フェニルアクリレート、フェノールのエチレンオキシサイド（EO）変性（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールのEO又はプロピレンオキシサイド（PO）変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールのEO変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールのPO変性（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0075】

一般式（10）

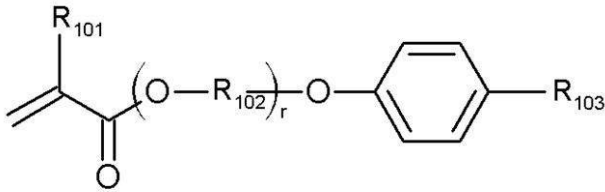
10

20

30

40

【化 13】



(一般式(10)中、 R_{101} は、水素原子、又はメチル基であり、 R_{102} は、炭素数2若しくは3のアルキレン基であり、 R_{103} は、ベンゼン環を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基であり、 r は、1～15の整数である。)

10

【0076】

又、カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーを用いることもできる。カルボキシル基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、 γ -カプロラクトン付加アクリル酸、 γ -カプロラクトン付加メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、及びクロトン酸等が挙げられる。

【0077】

又、水酸基含有エチレン性不飽和モノマーを用いることもできる。水酸基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-若しくは3-若しくは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類が挙げられる。又、上記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び/又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ(メタ)アクリレートや、(ポリ) γ -バレロラクトン、(ポリ) γ -カプロラクトン、及び/又は(ポリ)1,2-ヒドロキシステアリン酸等を付加した(ポリ)エステルモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

20

【0078】

又、リン酸エステル基含有エチレン性不飽和モノマーを用いることもできる。リン酸エステル基含有エチレン性不飽和モノマーとしては、例えば、上記水酸基含有エチレン性不飽和モノマーの水酸基にたとえば5酸化リンやポリリン酸等のリン酸エステル化剤を反応せしめることで得ることができるモノマーが挙げられる。

30

【0079】

(エチレン性不飽和二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂)

本発明の感光性着色組成物は、塗膜の硬化度を調整するために、エチレン性不飽和二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂を含有することができる。少なくとも1種のカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体と、その他の前記エチレン性不飽和単量体を1種以上用いて合成し、側鎖にエチレン性不飽和結合を付与しないことで、エチレン性不飽和二重結合を有しないアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

40

【0080】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂としては、可視光領域の400～700nmの全波長領域において分光透過率が好ましくは80%以上、より好ましくは95%以上の樹脂であることが好ましい。

【0081】

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、アルカリ現像溶解性を付与するために、2,000以上40,000以下が好ましく、3,000以上30,000以下がより好ましく、4,000以上20,000以下がさらに好ましい。また、Mw/Mnの値は10以下であることが好ましい。重量平均分子量(Mw)が2,000未満であると基板に対する密着性が低下し、露光パターンが残りにくくなる。40,000

50

0 を超えるとアルカリ現像溶解性が低下し、残渣が発生しパターンの直線性が悪化する。また、本発明におけるアルカリ可溶性樹脂の酸価は、アルカリ現像溶解性を付与するために 50 以上 ~ 200 以下 (mg KOH/g) が好ましく、70 以上 180 以下の範囲がより好ましく、さらに好ましくは 90 以上 170 以下の範囲である。酸価が 50 未満であるとアルカリ現像溶解性が低下し、残渣が発生しパターンの直線性が悪化する場合がある。200 を超えると基板への密着性が低下し、露光パターンが残りにくくなる。

【0082】

(熱硬化性化合物)

本発明においては、バインダ樹脂として熱可塑性樹脂と併用して、さらに熱硬化性化合物を含むことが出来る。本発明の感光性着色組成物を用いてカラーフィルタを作製する際、熱硬化性化合物を含むことで、フィルタセグメントの焼成時に反応し塗膜の架橋密度を高め、そのためフィルタセグメントの耐熱性が向上し、フィルタセグメント焼成時の顔料凝集が抑えられ、コントラスト比が向上するという効果が得られる。

10

【0083】

熱硬化性化合物は、低分子化合物でもよく、樹脂のような高分子量化合物でもよい。

熱硬化性化合物としては、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、ベンゾグアニン化合物、ロジン変性マレイン酸化合物、ロジン変性フマル酸化合物、メラミン化合物、尿素化合物、およびフェノール化合物が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

20

【0084】

[エポキシ化合物]

エポキシ化合物は、低分子化合物でもよく、樹脂のような高分子量化合物でもよい。このようなエポキシ化合物の例としては、ビスフェノール類 (ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S、ビスフェノール A D 等)、フェノール類 (フェノール、アルキル置換フェノール、芳香族置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、アルキル置換ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等) と各種アルデヒド (ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アルキルアルデヒド、ベンズアルデヒド、アルキル置換ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、ナフトアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、クロトンアルデヒド、シンナムアルデヒド等) との重縮合物、フェノール類と各種ジエン化合物 (ジシクロペンタジエン、テルペン類、ビニルシクロヘキセン、ノルボルナジエン、ビニルノルボルネン、テトラヒドロインデン、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジイソプロペニルビフェニル、ブタジエン、イソブレン等) との重合物、フェノール類とケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等) との重縮合物、フェノール類と芳香族ジメタノール類 (ベンゼンジメタノール、
, , -ベンゼンジメタノール、ビフェニルジメタノール、
, , -ビフェニルジメタノール等) との重縮合物、フェノール類と芳香族ジクロロメチル類 (
, -ジクロロキシレン、ビスクロロメチルビフェニル等) との重縮合物、ビスフェノール類と各種アルデヒドの重縮合物、アルコール類等をグリシジル化したグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂等が挙げられるが、通常用いられるエポキシ化合物であればこれらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を用いてもよい。

30

40

【0085】

市販品としては、例えば、エピコート 807、エピコート 815、エピコート 825、エピコート 827、エピコート 828、エピコート 190P、エピコート 191P (以上は商品名; 油化シェルエポキシ社製)、エピコート 1004、エピコート 1256 (以上は商品名; ジャパンエポキシレジン社製)、TECHMORE VG3101L (商品名; 三井化学社製)、EPPN-501H、502H (商品名; 日本化薬社製)、JER 1032H60 (商品名; ジャパンエポキシレジン社製)、JER

50

157S65、157S70（商品名；ジャパンエポキシレジン社製）、EPPN-201（商品名；日本化薬社製）、JER152、JER154（以上は商品名；ジャパンエポキシレジン社製）、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020（以上は商品名；日本化薬社製）、セロキサイド2021、EHP E-3150（以上商品名；ダイセル化学工業社製）、TTA3150（楠本化成社製）、デナコールEX-211、212、252、313、314、321、411、421、512、521、611、612、614、614B、622、711、721、（以上は商品名；ナガセケムテックス社製）、TEPIC-L、TEPIC-H、TEPIC-S（日産化学工業社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0086】

エポキシ化合物の配合量は、着色剤100重量に対し、0.5～300重量部であることが好ましく、1.0～50重量部であることがより好ましい。0.5重量部未満ではコントラスト比および耐熱性改善効果が小さく、300重量部より多いとフォトリソグラフィーによるフィルタセグメント形成時に不具合を生ずる場合がある。

【0087】

[オキセタン化合物]

本発明の感光性着色組成物には、オキセタン化合物を添加することが好ましい。オキセタン化合物としては、オキセタン基を有する公知の化合物を特に限定されず使用することができる。オキセタン化合物は、オキセタン基が1官能であるもの、オキセタン基が2官能であるもの、オキセタン基が2官能以上であるものが挙げられる。

【0088】

オキセタン基が1官能のものとしては、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルアクリレート、(3-エチルオキセタン-3-イル)メチルメタクリレート、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-メタクリロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-{[3-(トリエトキシシリル)プロポキシ]メチル}オキセタン等が挙げられる。

具体例としては、大阪有機化学工業社製OXE-10、OXE-30、東亜合成社製OXT-101、OXT-212等が挙げられる。

【0089】

オキセタン基が2官能のものとしては、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ビフェニル、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ベンゼン、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル-3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-フェノキシメチル)オキセタン、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサ-ノナン、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、1,3-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]プロパン、エチレングリコービス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、ジシクロペンテニルビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、トリエチレングリコービス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、テトラエチレングリコービス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、1,4-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ブタン、1,6-ビス(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)ヘキサン、ポリエチレングリコービス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、エチレンオキシド(EO)変性ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールAビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル、EO変性水添ビスフェノールF(3-エチル-3

10

20

30

40

50

- オキシタニルメチル) エーテル等が挙げられる。

具体例としては、宇部興産社製、OXBP、OXTP、東亜合成社製 OXT-121、OXTP-221 等が挙げられる。

【0090】

オキシタン基が2官能以上であるものとしては、ペンタエリスリトールトリス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタキス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、ジトリメチロールプロパンテトラキス(3-エチル-3-オキシタニルメチル)エーテル、オキシタン基を含有する樹脂(例えば、特許第3783462号記載のオキシタン変性フェノールノボラック樹脂等)や前述のOXE-30のような(メタ)アクリルモノマーをラジカル重合させて得られる重合体が挙げられる。このような重合体は、公知の重合法を用いて得ることができる。

10

【0091】

本発明の感光性着色組成物に用いられるオキシタン化合物の含有量は、感光性着色組成物の不揮発分100質量%中、通常0.5~50質量%、好ましくは1~40質量%である。オキシタン化合物の含有量が、前記の範囲にあると水シミが良好で、かつ耐薬品性が高い優れた塗膜が得られるため好ましい。

20

【0092】

[メラミン化合物]

本発明におけるメラミン化合物とは、メラミン環構造を有する化合物を指す。メラミン化合物は、低分子化合物でもよく、樹脂のような高分子量化合物でもよい。本発明において好ましいのは、メチロール型やエーテル型であり、メラミン環1個当たりのメチロール基および/またはエーテル基数が平均5.0以上のメラミン化合物である。メラミン環1個当たりのメチロール基および/またはエーテル基数が平均5.0未満であると、反応点が少なく、硬化時の架橋構造が十分に密にならないため熱処理工程によるコントラスト比低下抑制やNMP耐性改善の効果が小さくなる場合がある。

30

【0093】

市販品としては、例えば、ニカラックMW-30HM、MW-390、MW-100LM、MX-750LM、MW-30M、MW-30、MW-22、MS-21、MS-11、MW-24X、MS-001、MX-002、MX-730、MX-750、MX-708、MX-706、MX-042、MX-45、MX-500、MX-520、MX-43、MX-417、MX-410(三和ケミカル社製)、サイメル232、235、236、238、285、300、301、303、350、370(日本サイテックインダストリーズ社製)などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0094】

中でもメラミン環1個当たりのメチロール基および/またはエーテル基数が平均5.0以上である、ニカラックMW-30HM、MW-390、MW-100LM、MX-750LM、MW-30M、MW-30、MW-22、MS-21、MS-11、MW-24X、MX-45(三和ケミカル社製)サイメル232、235、236、238、300、301、303、350(日本サイテックインダストリーズ社製)などが、密な架橋構造が得られる点で好ましい。

【0095】

(硬化剤)

また本発明の感光性着色組成物には、熱硬化性化合物の硬化を補助するため、必要に応じて、硬化剤(硬化促進剤)などを含んでいてもよい。硬化剤としては、アミン系化合物

50

、酸無水物、活性エステル、カルボン酸系化合物、スルホン酸系化合物などが有効であるが、特にこれらに限定されるものではなく、熱硬化性化合物と反応し得るものであれば、いずれの硬化剤を使用してもよい。硬化剤としては、例えば、アミン化合物（例えば、ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4 - (ジメチルアミノ) - N, N - ジメチルベンジルアミン、4 - メトキシ - N, N - ジメチルベンジルアミン、4 - メチル - N, N - ジメチルベンジルアミン等）、4 級アンモニウム塩化合物（例えば、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド等）、ブロックイソシアネート化合物（例えば、ジメチルアミン等）、イミダゾール誘導体二環式アミジン化合物及びその塩（例えば、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等）、リン化合物（例えば、トリフェニルホスフィン等）、S - トリアジン誘導体（例えば、2, 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - S - トリアジン、2 - ビニル - 2, 4 - ジアミノ - S - トリアジン、2 - ビニル - 4, 6 - ジアミノ - S - トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2, 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - S - トリアジン・イソシアヌル酸付加物等）などを用いることができる。これらは 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。前記硬化促進剤の含有量としては、熱硬化性化合物 100 重量部に対し、0.01 ~ 15 重量部が好ましい。

10

【0096】

< 光重合性化合物 >

20

本発明の感光性着色組成物には、光重合性化合物を含む。光重合性化合物には、紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマーもしくはオリゴマーが含まれる。

【0097】

紫外線や熱などにより硬化して透明樹脂を生成するモノマー、オリゴマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、- カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン PO 変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン EO 変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸 EO 変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸 EO 変性トリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルジ（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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、メチロール化メラミンの（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレート等の各種アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸、スチレン、酢酸ビニル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、（メタ）アクリルアミド、N - ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N - ビニルホルムアミド、アクリロニトリル等が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

30

40

【0098】

これらの市販品としては、日本化薬社製の KAYARAD R - 128H、R526、PEG400DA、MAND、NPGDA、R - 167、HX - 220、R - 551、R712、R - 604、R - 684、GPO - 303、TMPTA、DPHA、DPEA -

50

12、DPHA-2C、D-310、D-330、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、及び東亜合成社製のアロニックスM-303、M-305、M-306、M-309、M-310、M-321、M-325、M-350、M-360、M-313、M-315、M-400、M-402、M-403、M-404、M-405、M-406、M-450、M-452、M-408、M-211B、M-101A、大阪有機社製のビスコート#310HP、#335HP、#700、#295、#330、#360、#GPT、#400、#405、新中村化学社製のNKエステルA-9300等を好適に使用することができる。

【0099】

(酸基を有する光重合性化合物)

本発明における光重合性化合物は、酸基を有する光重合性化合物を含有してもよい。酸基を有する光重合性化合物を用いることで、本発明の感光性着色組成物をアルカリ現像する際、形成した塗膜のアルカリ現像液へ溶解性を上げることができ、現像速度を向上したり残渣を低減することができる。酸基としては、スルホン酸基やカルボキシル基、リン酸基等を挙げることができる。

【0100】

酸基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールと(メタ)アクリル酸との遊離水酸基含有ポリ(メタ)アクリレート類と、ジカルボン酸類とのエステル化物；多価カルボン酸と、モノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類とのエステル化物等を挙げることができる。具体例としては、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等のモノヒドロキシオリゴアクリレート又はモノヒドロキシオリゴメタクリレート類と、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、フタル酸等のジカルボン酸類との遊離カルボキシル基含有モノエステル化物；プロパン-1,2,3-トリカルボン酸(トリカルバリル酸)、ブタン-1,2,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,2,3-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,4-トリカルボン酸、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸等のトリカルボン酸類と、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のモノヒドロキシモノアクリレート又はモノヒドロキシモノメタクリレート類との遊離カルボキシル基含有オリゴエステル化物等が挙げられるが、本発明の効果はこれらに限定されるものではない。

【0101】

これらの市販品としては、大阪有機社製のビスコート#2500P、及び東亜合成社製アロニックスM-5300、M-5400、M-5700、M-510、M-520等を好適に使用することができる。

【0102】

(ウレタン結合を有する光重合性化合物)

本発明における光重合性化合物は、エチレン性不飽和結合とウレタン結合を少なくとも1つずつ含有する光重合性化合物を含有してもよい。ウレタン結合を有する光重合性化合物を含有することで、形成した塗膜を加熱した際の色材の析出を抑制したり、耐溶剤性や基材への密着性を向上できる。

【0103】

ウレタン結合を有する重合性化合物としては、例えば、水酸基を有する(メタ)アクリレートに多官能イソシアネートを反応させて得られる多官能ウレタンアクリレートや、アルコールに多官能イソシアネートを反応させ、さらに水酸基を有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる多官能ウレタンアクリレート等が挙げられる。

【0104】

水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ

10

20

30

40

50

）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（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エチレンオキサイド変性ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールプロピレンオキサイド変性ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールカプロラクトン変性ペンタ（メタ）アクリレート、グリセロールアクリレートメタクリレート、グリセロールジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルプロピルメタクリレート、エポキシ基含有化合物とカルボキシ（メタ）アクリレートの反応物、水酸基含有ポリオールポリアクリレート等が挙げられる。

【0105】

また、多官能イソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ポリイソシアネート等が挙げられる。

10

【0106】

これらの市販品としては、共栄社化学社製のAH-600、AT-600、UA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H、UF-8001G、DAUA-167、新中村化学工業社製のUA-160TM、大阪有機化学工業社製のUV-4108F、UV-4117F等を好適に使用することができる。

【0107】

上記の光重合性化合物は、1種を単独で、又は必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

20

【0108】

光重合性化合物の配合量は、感光性着色組成物の全不揮発分を基準（100質量部）として、1～50質量部であることが好ましく、光硬化性及び現像性の観点から2～40質量部であることがより好ましい。

【0109】

<光重合開始剤>

本発明の感光性着色組成物は、光重合開始剤を含む。光重合開始剤を含むことで、該組成物を紫外線照射により硬化させ、フォトリソグラフィ法によりフィルタセグメントを形成することができる。光重合開始剤を加えて溶剤現像型あるいはアルカリ現像型感光性組成物の形態で調製することが好ましい。

30

【0110】

光重合開始剤としては、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-1-[4-(4-モルホリノ)フェニル]-2-(フェニルメチル)-1-ブタノン、又は2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、又はベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系化合物；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、又は3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、又は2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2,4,6-トリクロロ-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-トリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ピペロニル-4,6-ビス(トリク

40

50

ロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - スチリル - s - トリアジン、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - トリクロロメチル - (ピペロニル) - 6 - トリアジン、又は2, 4 - トリクロロメチル - (4' - メトキシスチリル) - 6 - トリアジン等のトリアジン系化合物; 1, 2 - オクタンジオン, 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム)、又はエタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム)等のオキシムエステル系化合物; ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド、又はジフェニル - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルホスフィンオキサイド等のホスフィン系化合物; 9, 10 - フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアントラキノンのキノン系化合物; ボレート系化合物; カルバゾール系化合物; イミダゾール系化合物; あるいは、チタノセン系化合物等が挙げられる。

これらの光重合開始剤は、1種を単独で、又は必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

【0111】

市販品としては、アセトフェノン系化合物としては、全てIGM Resins社製で「Omni rad 907」(2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン)、
「Omni rad 369E」(2 - (ジメチルアミノ) - 1 - [4 - (4 - モルホリノ)フェニル] - 2 - (フェニルメチル) - 1 - ブタノン)、
「Omni rad 379EG」(2 - (ジメチルアミノ) - 2 - [(4 - メチルフェニル)メチル] - 1 - [4 - (4 - モルホリニル)フェニル] - 1 - ブタノン)、
ホスフィン系化合物としては、全てIGM Resins社製で「Omni rad 819」(ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド)、
「Omni rad TPO」(ジフェニル - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルホスフィンオキサイド)、などが挙げられる。

【0112】

本発明においては、これらの中でも、オキシムエステル系化合物を含有することが好ましい。

【0113】

(オキシムエステル系化合物)

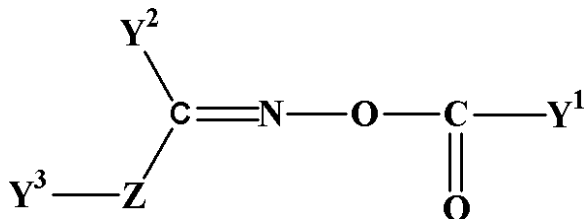
オキシムエステル系化合物は、紫外線を吸収することによってオキシムのN - O結合の解裂がおこり、イミニラジカルとアルキロキシラジカルを生成する。これらのラジカルは更に分解することにより活性の高いラジカルを生成するため、少ない露光量でパターンを形成させることができる。感光性着色組成物の着色剤濃度が高い場合、塗膜の紫外線透過率が低くなり塗膜の硬化度が低くなることがあるが、オキシムエステル系化合物は高い量子効率を持つため好適に使用される。より好ましくは、一般式(11)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤である。

【0114】

(一般式(11)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤)

一般式(11)

【化14】



【0115】

一般式(11)において、Y¹は、水素原子、又は置換基を有しても良い、アルケニル

基、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミノ基、ホスフィノイル基、カルバモイル基、もしくはスルファモイル基であり、 Y^2 は、水素原子、又は置換基を有しても良い、アルケニル基、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルオキシ基、もしくはアミノ基である。 Z は、直接結合又は $-CO-$ 基、 Y^3 は、置換基を有しても良いカルバゾール基を含む 1 価の有機基、 $Ph-S-Ph$ 基 (Ph は、置換基を有しても良い、フェニル基又はフェニレン基を示す) 等であることが好ましい。

10

【0116】

Y^1 における置換基を有しても良いアルケニル基としては、炭素数 1 から 18 の直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルケニル基が挙げられ、それらは構造中に複数の炭素-炭素二重結合を有していてもよく、具体例としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、イソプロペニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基、シクロヘキサジエニル基、シクロペンタジエニル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0117】

Y^1 における置換基を有しても良いアルキル基としては、炭素数 1 から 18 の直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキル基、又は炭素数 2 から 18 であり場合により 1 個以上の $-O-$ で中断されている直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキル基が挙げられる。炭素数 1 から 18 の直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、*tert*-オクチル基、ネオペンチル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、4-デシルシクロヘキシル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、炭素数 2 から 18 であり場合により $-O-$ の 1 個以上により中断されている直鎖状、分岐鎖状アルキル基の具体例としては、 $-CH_2-O-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_3$ 、 $-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$ (ここで n は 1 から 8 である)、 $-(CH_2-CH_2-CH_2-O)_m-CH_3$ (ここで m は 1 から 5 である)、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH-(OCH_3)_2$ 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

30

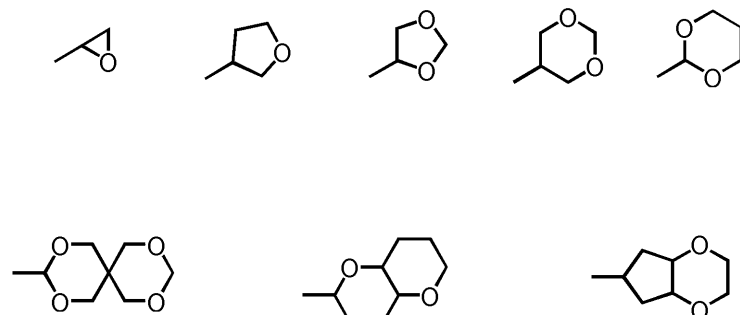
【0118】

炭素数 2 から 18 であり場合により $-O-$ の 1 個以上により中断されている単環状又は縮合多環状アルキル基の具体例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

40

【0119】

【化 1 5】



10

【0 1 2 0】

Y¹における置換基を有しても良いアルキルオキシ基としては、炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキルオキシ基、又は炭素数 2 から 18 であり場合により 1 個以上の - O - で中断されている直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキルオキシ基が挙げられる。炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキルオキシ基の具体例としては、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、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、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、イソプロピルオキシ基、イソブチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、s

sec - ブチルオキシ基、tert - ブチルオキシ基、sec - ペンチルオキシ基、tert - ペンチルオキシ基、tert - オクチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、シクロプロピルオキシ基、シクロブチルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、アダマンチルオキシ基、ノルボルニルオキシ基、ボロニルオキシ基、4 - デシルシクロヘキシルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、炭素数 2 から 18 であり場合により 1 個以上の - O - で中断されている直鎖状、分岐鎖状アルキルオキシ基の具体例としては、- O - CH₂ - O - CH₃、- O - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₃、- O - CH₂ - CH₂ - CH₂ - O - CH₂ - CH₃、- O - (CH₂ - CH₂ - O)_n - CH₃ (ここで n は 1 から 8 である)、- O - (CH₂ - CH₂ - CH₂ - O)_m - CH₃ (ここで m は 1 から 5 である)、- O - CH₂ - CH(CH₃) - O - CH₂ - CH₃、- O - CH₂ - CH - (OCH₃)₂ 等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

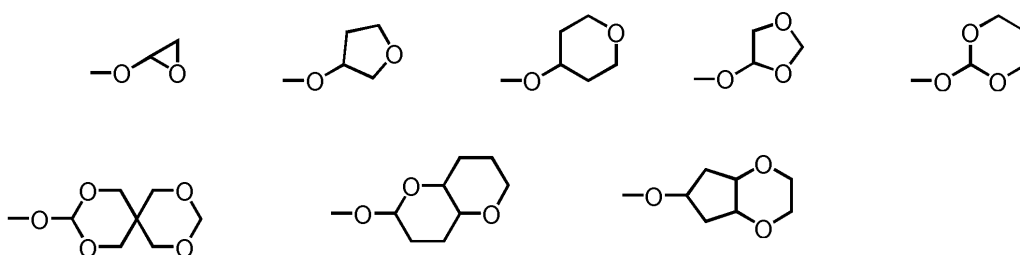
30

【0 1 2 1】

炭素数 2 から 18 であり場合により - O - の 1 個以上により中断されている単環状又は縮合多環状アルキルオキシ基の具体例としては、以下のようなものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 2 2】

【化 1 6】



40

【0 1 2 3】

Y¹における置換基を有しても良いアリール基としては、炭素数 6 から 24 の単環又は縮合多環アリール基が挙げられ、具体例としては、フェニル基、1 - ナフチル基、2 - ナフチル基、1 - アンスリル基、9 - アンスリル基、2 - フェナントリル基、3 - フェナン

50

トリル基、9 - フェナントリル基、1 - ピレニル基、5 - ナфтаセニル基、1 - インデニル基、2 - アズレニル基、1 - アセナフチル基、2 - フルオレニル基、9 - フルオレニル基、3 - ペリレニル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、2, 3 - キシリル基、2, 5 - キシリル基、メシチル基、p - クメニル基、p - ドデシルフェニル基、p - シクロヘキシルフェニル基、4 - ビフェニル基、o - フルオロフェニル基、m - クロロフェニル基、p - ブロモフェニル基、p - ヒドロキシフェニル基、m - カルボキシフェニル基、o - メルカプトフェニル基、p - シアノフェニル基、m - ニトロフェニル基、m - アジドフェニル基等が挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0124】

Y¹における置換基を有しても良いアリールオキシ基としては、炭素数4～18の単環又は縮合多環アリールオキシ基が挙げられ、具体例としては、フェノキシ基、1 - ナフチルオキシ基、2 - ナフチルオキシ基、9 - アンスリルオキシ基、9 - フェナントリルオキシ基、1 - ピレニルオキシ基、5 - ナфтаセニルオキシ基、1 - インデニルオキシ基、2 - アズレニルオキシ基、1 - アセナフチルオキシ基、9 - フルオレニルオキシ基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0125】

Y¹における置換基を有しても良い複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子を含む、炭素原子数4～24の芳香族あるいは脂肪族の複素環基が挙げられ、2 - チエニル基、2 - ベンゾチエニル基、ナフト[2, 3 - b]チエニル基、3 - チアントレニル基、2 - チアンスレニル基、2 - フリル基、2 - ベンゾフリル基、ピラニル基、イソベンゾフラニル基、クロメニル基、キサンテニル基、フェノキサチエニル基、2 H - ピロリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリジニル基、イソインドリル基、3 H - インドリル基、2 - インドリル基、3 - インドリル基、1 H - インダゾリル基、プリニル基、4 H - キノリジニル基、イソキノリル基、キノリル基、フタラジニル基、ナフチリジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、シンノリニル基、プテリジニル基、4 a H - カルバゾリル基、2 - カルバゾリル基、3 - カルバゾリル基、- カルボリニル基、フェナントリジニル基、2 - アクリジニル基、ペリミジニル基、フェナントロリニル基、フェナジニル基、フェナルサジニル基、イソチアゾリル基、フェノチアジニル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、3 - フェニキサジニル基、イソクロマニル基、クロマニル基、ピロリジニル基、ピロリニル基、イミダゾリジニル基、イミダゾリニル基、ピラゾリジニル基、ピラゾリニル基、ピペリジニル基、ピペラジニル基、インドリニル基、イソインドリニル基、キヌクリジニル基、モルホリニル基、チオキサントリル基、4 - キノリニル基、4 - イソキノリル基、3 - フェノチアジニル基、2 - フェノキサチエニル基、3 - クマリニル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0126】

Y¹における置換基を有しても良い複素環オキシ基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子を含む、炭素数4～18の単環状又は縮合多環状複素環オキシ基が挙げられ、具体例としては、2 - フラニルオキシ基、2 - チエニルオキシ基、2 - インドリルオキシ基、3 - インドリルオキシ基、2 - ベンゾフリルオキシ基、2 - ベンゾチエニルオキシ基、2 - カルバゾリルオキシ基、3 - カルバゾリルオキシ基、4 - カルバゾリルオキシ基、9 - アクリジニルオキシ基等が挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0127】

Y¹における置換基を有しても良いアルキルスルファニル基としては、炭素数1から20の直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキルチオ基が挙げられ、具体例としては、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、ペンチルスルフィニル基、ヘキシルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、オクチルスルフィニル基、2 - エチルヘキシルスルフィニル基、デシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、オクタデシルスル

10

20

30

40

50

フィニル基、シアノメチルスルフィニル基、メチルオキシメチルスルフィニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0128】

Y¹における置換基を有しても良いアリールスルファニル基としては、炭素数6～18の単環状又は縮合多環状アリールチオ基が挙げられ、具体例としては、フェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、9-アンスリルチオ基、9-フェナントリルチオ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0129】

Y¹における置換基を有しても良いアリールスルフィニル基としては、炭素数6～30のアリールスルフィニル基が好ましく、具体例としては、フェニルスルフィニル基、1-ナフチルスルフィニル基、2-ナフチルスルフィニル基、2-クロロフェニルスルフィニル基、2-メチルフェニルスルフィニル基、2-メチルオキシフェニルスルフィニル基、2-ブチルオキシフェニルスルフィニル基、3-クロロフェニルスルフィニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルフィニル基、3-シアノフェニルスルフィニル基、3-ニトロフェニルスルフィニル基、4-フルオロフェニルスルフィニル基、4-シアノフェニルスルフィニル基、4-メチルオキシフェニルスルフィニル基、4-メチルスルファニルフェニルスルフィニル基、4-フェニルスルファニルフェニルスルフィニル基、4-ジメチルアミノフェニルスルフィニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0130】

Y¹における置換基を有しても良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、具体例としては、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、イソプロピルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ヘキシルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、オクチルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、デカノイルスルホニル基、ドデカノイルスルホニル基、オクタデカノイルスルホニル基、シアノメチルスルホニル基、メチルオキシメチルスルホニル基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

20

【0131】

Y¹における置換基を有しても良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、具体例としては、フェニルスルホニル基、1-ナフチルスルホニル基、2-ナフチルスルホニル基、2-クロロフェニルスルホニル基、2-メチルフェニルスルホニル基、2-メチルオキシフェニルスルホニル基、2-ブチルオキシフェニルスルホニル基、3-クロロフェニルスルホニル基、3-トリフルオロメチルフェニルスルホニル基、3-シアノフェニルスルホニル基、3-ニトロフェニルスルホニル基、4-フルオロフェニルスルホニル基、4-シアノフェニルスルホニル基、4-メチルオキシフェニルスルホニル基、4-メチルスルファニルフェニルスルホニル基、4-フェニルスルファニルフェニルスルホニル基、4-ジメチルアミノフェニルスルホニル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0132】

Y¹における置換基を有しても良いアシル基としては、水素原子又は炭素数1から18の直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状の脂肪族が結合したカルボニル基、炭素数2から20のアルキルオキシ基が置換したカルボニル基、炭素数6から18の単環状あるいは縮合多環状アリール基が結合したカルボニル基、炭素数6から18の単環状あるいは縮合多環状のアリールオキシ基が置換したカルボニル基、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、リン原子を含む、炭素数4～18の単環又は縮合多環状の複素環基が結合したカルボニル基が挙げられ、具体例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、パレリル基、イソパレリル基、ピバロイル基、ラウロイル基、ミリストイル基、パルミトイル基、ステアロイル基、シクロペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、イソクロトノイル基、オレオイル基、シンナモイル基ベンゾイル基、メチルオキシカルボニル基、エチ

40

50

ルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメチルオキシカルボニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、1 - ナフトイル基、2 - ナフトイル基、9 - アンスリルカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基、4 - メチルフェニルオキシカルボニル基、3 - ニトロフェニルオキシカルボニル基、4 - ジメチルアミノフェニルオキシカルボニル基、2 - メチルスルファニルフェニルオキシカルボニル基、1 - ナフトイルオキシカルボニル基、2 - ナフトイルオキシカルボニル基、9 - アンスリルオキシカルボニル基、3 - フロイル基、2 - テノイル基、ニコチノイル基、イソニコチノイル基等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

10

【0133】

Y¹における置換基を有しても良いアシルオキシ基としては、炭素数2～20のアシルオキシ基が挙げられ、具体例としては、アセチルオキシ基、プロパノイルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、トリフルオロメチルカルボニルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、1 - ナフチルカルボニルオキシ基、2 - ナフチルカルボニルオキシ基等が挙げられる。

【0134】

Y¹における置換基を有しても良いアミノ基としては、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アルキルアリールアミノ基、ベンジルアミノ基、ジベンジルアミノ基等が挙げられる。

20

【0135】

ここで、アルキルアミノ基としては、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、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、ドデシルアミノ基、オクタデシルアミノ基、イソプロピルアミノ基、イソブチルアミノ基、イソペンチルアミノ基、sec - ブチルアミノ基、tert - ブチルアミノ基、sec - ペンチルアミノ基、tert - ペンチルアミノ基、tert - オクチルアミノ基、ネオペンチルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、シクロブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、シクロヘプチルアミノ基、シクロオクチルアミノ基、シクロドデシルアミノ基、1 - アダマンタミノ基、2 - アダマンタミノ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0136】

ジアルキルアミノ基としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジヘプチルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジノニルアミノ基、ジデシルアミノ基、ジドデシルアミノ基、ジオクタデシルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジイソペンチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、メチルブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、ピロリジノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0137】

アリールアミノ基としては、アニリノ基、1 - ナフチルアミノ基、2 - ナフチルアミノ基、o - トルイジノ基、m - トルイジノ基、p - トルイジノ基、2 - ビフェニルアミノ基、3 - ビフェニルアミノ基、4 - ビフェニルアミノ基、1 - フルオレンアミノ基、2 - フルオレンアミノ基、2 - チアゾールアミノ基、p - ターフェニルアミノ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0138】

ジアリールアミノ基としては、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、N - フェニル - 1 - ナフチルアミノ基、N - フェニル - 2 - ナフチルアミノ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0139】

50

アルキルアリールアミノ基としては、N - メチルアニリノ基、N - メチル - 2 - ピリジノ基、N - エチルアニリノ基、N - プロピルアニリノ基、N - ブチルアニリノ基、N - イソプロピル、N - ペンチルアニリノ基、N - エチルアニリノ基、N - メチル - 1 - ナフチルアミノ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0140】

Y¹における置換基を有しても良いホスフィノイル基としては、炭素数2から50のホスフィノイル基が挙げられ、具体例としては、ジメチルホスフィノイル基、ジエチルホスフィノイル基、ジプロピルホスフィノイル基、ジフェニルホスフィノイル基、ジメトキシホスフィノイル基、ジエトキシホスフィノイル基、ジベンゾイルホスフィノイル基、ビス(2,4,6 - トリメチルフェニル)ホスフィノイル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0141】

Y¹における置換基を有しても良いカルバモイル基としては、炭素数1から30のカルバモイル基が挙げられ、具体例としては、N - メチルカルバモイル基、N - エチルカルバモイル基、N - プロピルカルバモイル基、N - ブチルカルバモイル基、N - ヘキシルカルバモイル基、N - シクロヘキシルカルバモイル基、N - オクチルカルバモイル基、N - デシルカルバモイル基、N - オクタデシルカルバモイル基、N - フェニルカルバモイル基、N - 2 - メチルフェニルカルバモイル基、N - 2 - クロロフェニルカルバモイル基、N - 2 - イソプロポキシフェニルカルバモイル基、N - 2 - (2 - エチルヘキシル)フェニルカルバモイル基、N - 3 - クロロフェニルカルバモイル基、N - 3 - ニトロフェニルカルバモイル基、N - 3 - シアノフェニルカルバモイル基、N - 4 - メトキシフェニルカルバモイル基、N - 4 - シアノフェニルカルバモイル基、N - 4 - メチルスルファニルフェニルカルバモイル基、N - 4 - フェニルスルファニル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 - ジメチルカルバモイル基、N、N - ジブチルカルバモイル基、N、N - ジフェニルカルバモイル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0142】

Y¹における置換基を有しても良いスルファモイル基としては、炭素数0から30のスルファモイル基が挙げられ、具体例としては、スルファモイル基、N - アルキルスルファモイル基、N - アリールスルファモイル基、N、N - ジアルキルスルファモイル基、N、N - ジアリールスルファモイル基、N - アルキル - N - アリールスルファモイル基等が挙げられる。より具体的には、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 - ヘキシ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、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 - デシルスルファモイル基、N - オクタデシルスルファモイル基、N - フェニルスルファモイル基、N - 2 - メチルフェニルスルファモイル基、N - 2 - クロロフェニルスルファモイル基、N - 2 - メトキシフェニルスルファモイル基、N - 2 - イソプロポキシフェニルスルファモイル基、N - 3 - クロロフェニルスルファモイル基、N - 3 - ニトロフェニルスルファモイル基、N - 3 - シアノフェニルスルファモイル基、N - 4 - メトキシフェニルスルファモイル基、N - 4 - シアノフェニルスルファモイル基、N - 4 - ジメチルアミノフェニルスルファモイル基、N - 4 - メチルスルファニルフェニルスルファモイル基、N - 4 - フェニルスルファニルフェニルスルファモイル基、N - メチル - N - フェニルスルファモイル基、N、N - ジメチルスルファモイル基、N、N - ジブチルスルファモイル基、N、N - ジフェニルスルファモイル基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

40

【0143】

Y²における置換基を有しても良い、アルケニル基、アルキル基、アルキルオキシ基、アリール基、アリールオキシ基、複素環基、複素環オキシ基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルオキシ基、及びアミノ基としては、前述の

50

R¹における置換基を有しても良いアルケニル基、置換基を有しても良いアルキル基、置換基を有しても良いアルキルオキシ基、置換基を有しても良いアリール基、置換基を有しても良いアリールオキシ基、置換基を有しても良い複素環基、置換基を有しても良い複素環オキシ基、置換基を有しても良いアルキルスルファニル基、置換基を有しても良いアリールスルファニル基、置換基を有しても良いアルキルスルフィニル基、置換基を有しても良いアリールスルフィニル基、置換基を有しても良いアルキルスルホニル基、置換基を有しても良いアリールスルホニル基、置換基を有しても良いアシルオキシ基、及び、置換基を有しても良いアミノ基と同義である。

【0144】

Y¹及びY²におけるこれら置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基、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ルオキシ基、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、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、メトキシリル基等のアシル基、メチルスルファニル基、tert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基、フェニルスルファニル基、p-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基、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、p-トリルアミノ基等のアリールアミノ基、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基等のアルキル基、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、アンシリル基、フェナントリル基等のアリール基、フリル基、チエニル基等の複素環基等の他、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ホルミル基、メルカプト基、スルホ基、メシル基、p-トルエンスルホニル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリメチルシリル基、ホスフィニコ基、ホスホノ基、トリメチルアンモニウム基、ジメチルスルホニウム基、トリフェニルフェナシルホスホニウム基等が挙げられる。

また、これらの置換基は1個以上あるいは1種以上存在することができ、さらにこれらの置換基の水素原子がさらに他の置換基で置換されていても良い。

【0145】

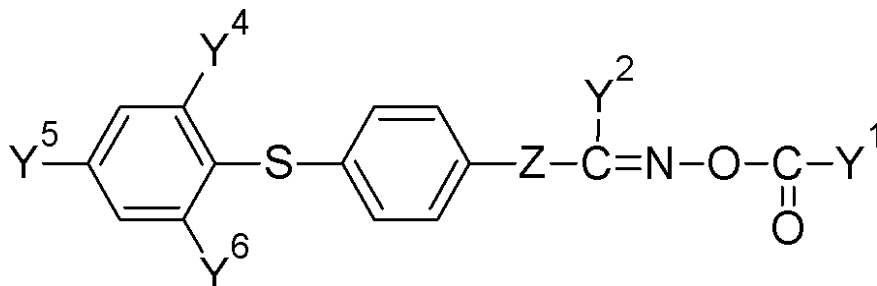
一般式(11)に表されるオキシムエステル系光重合開始剤の中でも、下記一般式(12)、又は(13)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤は、感度に優れ、さらに好ましいものである。

【0146】

[一般式(12)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤]

一般式(12)

【化17】



【0147】

一般式(12)は、一般式(11)におけるY³がPh-S-Ph-基の場合に相当し、Y⁴~Y⁶は、水素原子、又は置換基を有しても良い、アルキル基又はアリール基、ア

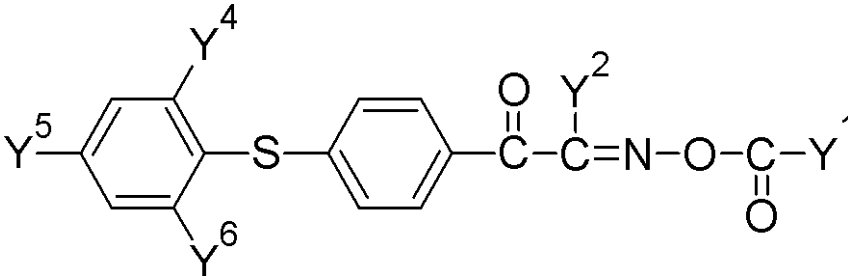
シル基が好ましい。Y⁴ ~ Y⁶における、置換基を有しても良いアルキル基、又は置換基を有しても良いアリール基としては、Y¹及びY²におけるアルキル基、又はアリール基と同義である。Zは、直接結合又は-CO-基である。

【0148】

[一般式(12a)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤]

一般式(12a)

【化18】



10

【0149】

一般式(12a)は、一般式(12)におけるZが-CO-基に相当する。さらにY¹としては置換基を有しても良いアリール基が、Y²としては置換基を有しても良い炭素数1~20のアルキル基が、Y⁴及びY⁶としては水素原子がさらに好ましく、Y⁵としては水素原子、もしくはY⁷-CO-基であることがさらに好ましい。

20

【0150】

Y⁷としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン基、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ルオキシ基、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、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、メチルスルファニル基、tert-ブチルスルファニル基等のアルキルスルファニル基、フェニルスルファニル基、p-トリルスルファニル基等のアリールスルファニル基、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、p-トリルアミノ基等のアリールアミノ基、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、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、ベンゾフラニル基等のアリール基、フリル基、チエニル基等の複素環基等の他、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ホルミル基、メルカプト基、スルホ基、メシル基、p-トルエンスルホニル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、トリメチルシリル基、ホスフィニコ基、ホスホノ基、トリメチルアンモニウムミル基、ジメチルスルホニウムミル基、トリフェニルフェナシルホスホニウムミル基等が挙げられる。

30

【0151】

Y²の置換基としてさらに好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基等のシクロアルキル基である。

40

【0152】

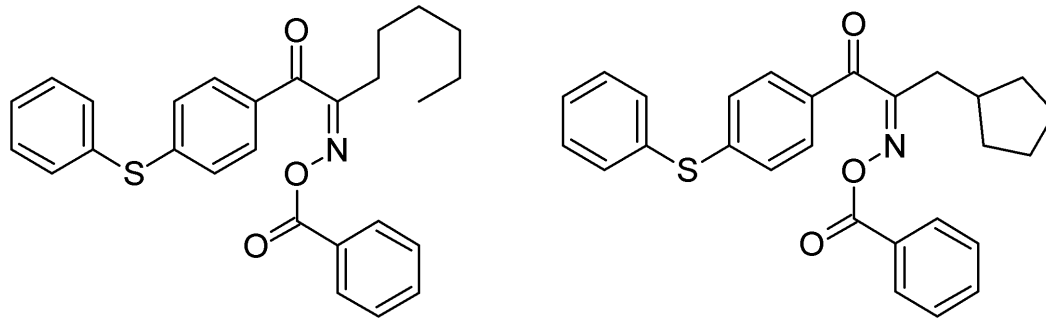
一般式(12)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤としては、具体的には、下記化学式(12a-1)又は(12a-2)で表わされる光重合開始剤等である。

【0153】

化学式(12a-1)

化学式(12a-2)

【化 19】



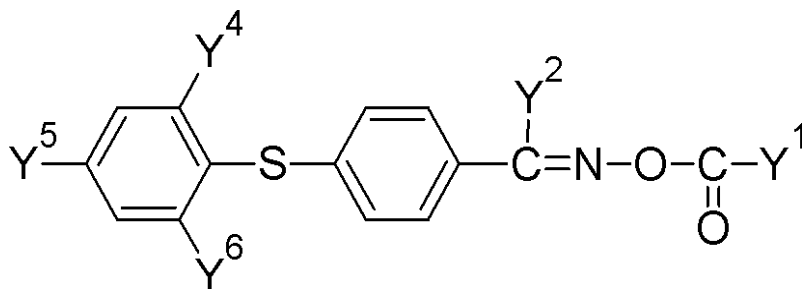
10

【0154】

[一般式 (12b) で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤]

一般式 (12b)

【化 20】



20

【0155】

一般式 (12b) は、一般式 (12) における Z が直接結合の場合に相当する。一般式 (12b) で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤としては、Y¹ および Y² としては置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、Y⁴ ~ Y⁶ の少なくとも 1 つは置換基を有していてもよいアシル基が好ましい。具体的には、下記化学式 (12b - 1) 又は (12b - 2) で表わされる光重合開始剤等である。

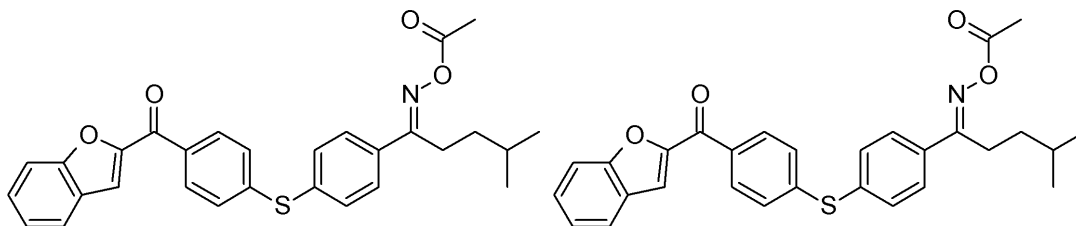
【0156】

化学式 (12a - 1)

化学式 (12a - 2)

30

【化 21】



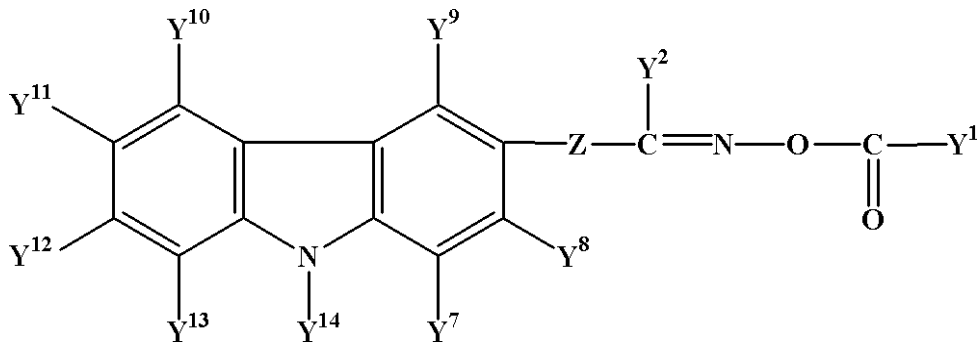
40

【0157】

[一般式 (13) で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤]

一般式 (13)

【化 2 2】



10

【0 1 5 8】

一般式(13)は、一般式(11)における Y^3 が置換基を有しても良いカルボゾール基を含む1価の有機基の場合に相当し、 $Y^7 \sim Y^{14}$ は、 Y^1 及び Y^2 における置換基と同義である。 Z は、直接結合又は $-CO-$ 基である。

【0 1 5 9】

さらに Y^1 として置換基を有しても良い炭素数1～20のアルキル基が、 Y^2 として置換基を有しても良い炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有しても良いアリール基が、 $Y^7 \sim Y^{14}$ として水素原子、又は置換基を有しても良い炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有しても良いアリール基が好ましい。

【0 1 6 0】

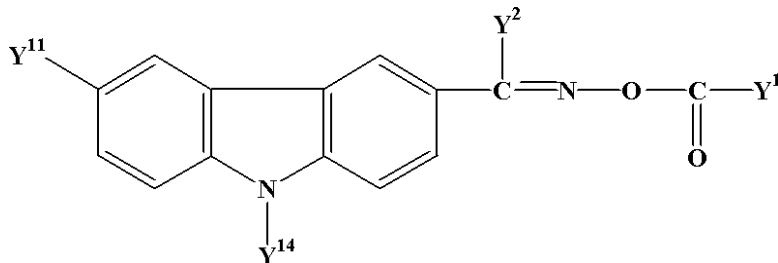
一般式(13)における Z が直接結合の場合には、下記一般式(13a)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤が好ましい。

【0 1 6 1】

[一般式(13a)で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤]

一般式(13a)

【化 2 3】



30

【0 1 6 2】

一般式(13a)は、一般式(13)における Z が直接結合、 Y^3 が置換基を有しても良いカルボゾール基を含む1価の有機基の場合に相当し、一般式(13)における $Y^7 \sim Y^{10}$ 、及び $Y^{12} \sim Y^{13}$ が水素原子である。

また、 Y^{11} は $Y^{15}-CO-$ 基、又はニトロ基であることが好ましい。 Y^{15} は Y^1 及び Y^2 における置換基と同義であり、置換基を有しても良いアリール基であることが好ましい。 $Y^{15}-CO-$ 基としては、さらに置換基を有しても良いアセチル基、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、メトキシシリル基等のアシル基であることが好ましい。より好ましくは置換基を有しても良いベンゾイル基、又はニトロ基である。 Y^{14} としては、置換基を有しても良い炭素数1～20のアルキル基、又は置換基を有しても良いアリール基が好ましい。

40

【0 1 6 3】

また、置換基を有しても良いベンゾイル基における置換基として好ましくは、炭素数1～20のアルキル基、又はアルキルオキシ基が好ましい。さらにアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、アルキルオキシ基のなかでも、炭素数2から18であり場合により1個以上の $-O-$ で中断されている直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキルオキシ基が好ましく、 Y^1 における炭素数2から18であり場合により1個以上の

50

- O - で中断されている直鎖状、分岐鎖状、単環状又は縮合多環状アルキルオキシ基と同義である。

【 0 1 6 4 】

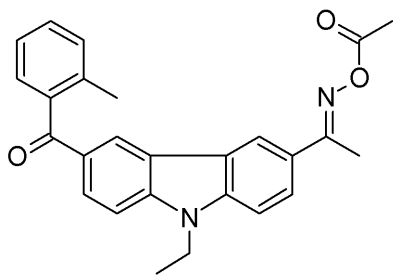
Y² は、置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、置換基として好ましくは、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロオクタデシル基等のシクロアルキル基である。また、置換基を有しても良いアリール基が好ましく、置換基として好ましくは、さらに置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又はメトキシ基、エトキシ基、tert - ブトキシ基等のアルコキシ基が好ましい。

【 0 1 6 5 】

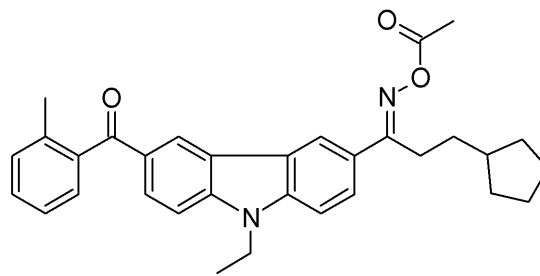
一般式 (1 3 a) で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤としては、具体的には、下記化学式 (1 3 a - 1) ~ (1 3 a - 6) で表わされる光重合開始剤等である。

【 化 2 4 】

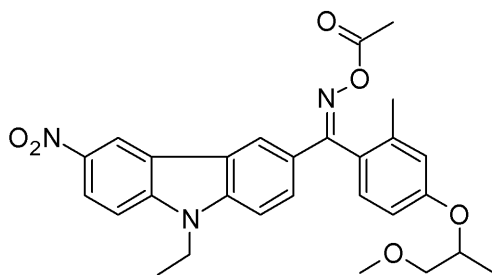
化学式 (13a-1)



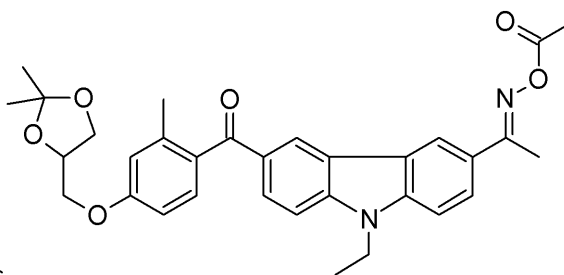
化学式 (13a-2)



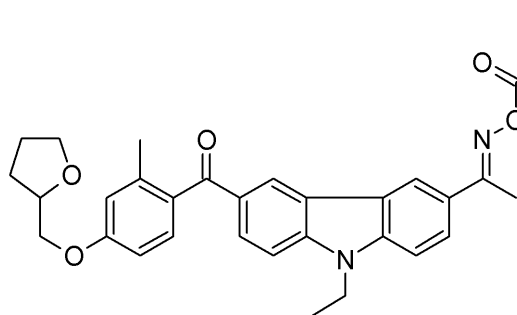
化学式 (13a-3)



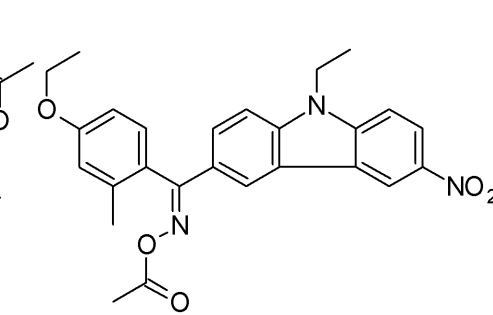
化学式 (13a-4)



化学式 (13a-5)



化学式 (13a-6)



【 0 1 6 6 】

[一般式 (1 3 b) で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤]

一般式 (1 1) における Z が - C O - 基の場合には、下記一般式 (1 3 b) で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤が好ましい。

【 0 1 6 7 】

一般式 (1 3 b)

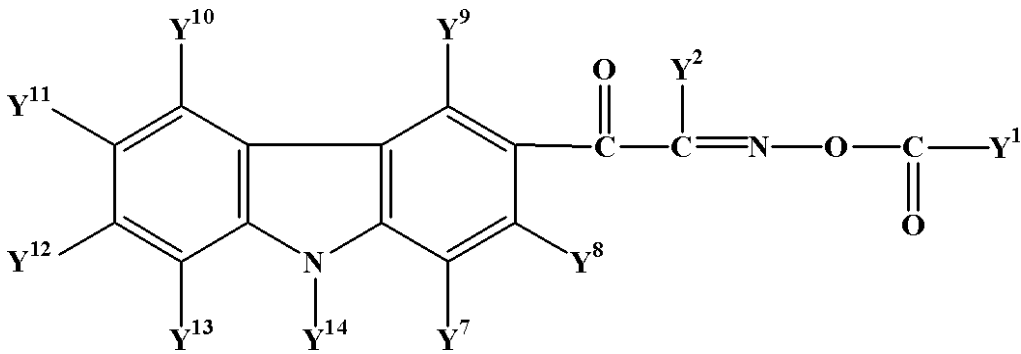
10

20

30

40

【化 2 5】



10

【 0 1 6 8】

一般式 (1 3 b) は、一般式 (1 3) における Z が - C O - 基、Y³ が置換基を有しても良いカルバゾール基を含む 1 価の有機基の場合に相当し、ケト型カルバゾール基を有するオキシムエステル系光重合開始剤である。Y⁷ ~ Y¹³ は水素原子、置換基を有しても良い炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、又は置換基を有しても良いアリール基が好ましく、Y¹⁴ は置換基を有しても良いアリール基であることが好ましい。置換基を有しても良いアリール基の置換基としては、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、メトキシシリル基等のアシル基が好ましく、より好ましくはベンゾイル基である。

20

【 0 1 6 9】

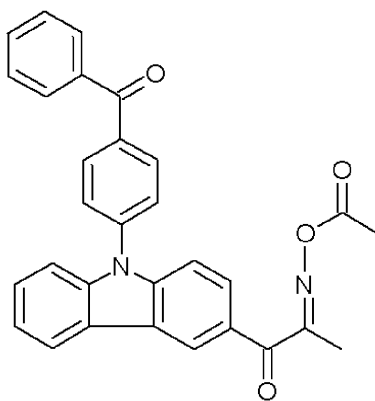
一般式 (1 3 b) で表わされるオキシムエステル系光重合開始剤としては、具体的には、下記化学式 (1 3 b - 1) ~ (1 3 b - 4) で表わされる光重合開始剤等である。

【 0 1 7 0】

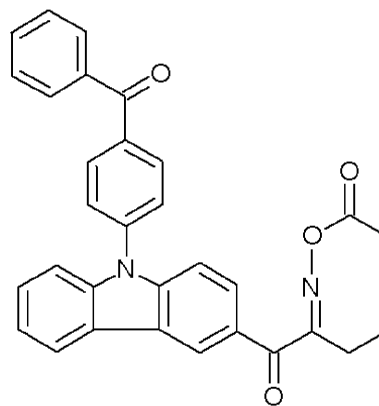
化学式 (1 2 a - 1)

化学式 (1 2 a - 2)

【化 2 6】



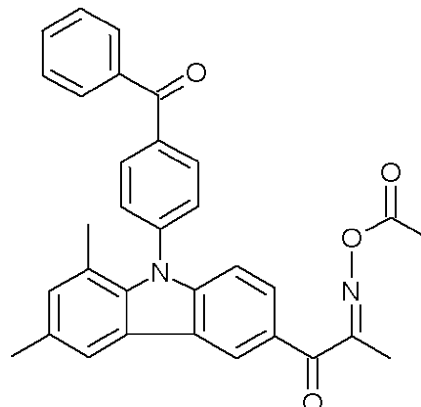
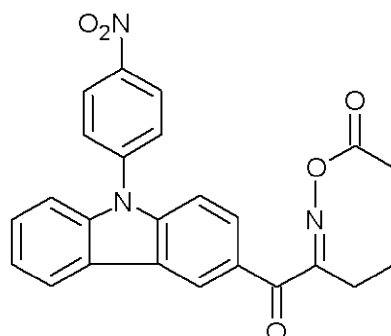
30



40

化学式(13b-1)

化学式(13b-2)



50

【0171】

これらオキシムエステル系化合物の市販品としては、1, 2 - オクタンジオン, 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - , 2 - (O - ベンゾイルオキシム) (IRGACURE OXE01)、エタノン, 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - , 1 - (O - アセチルオキシム) (IRGACURE OXE02) (いずれもBASF社製)、N - 1919 (ADEKA社製)、TRONLY TR - PBG - 304、TRONLY TR - PBG - 305、TRONLY TR - PBG - 309 (いずれも常州強力新材料社製) 等が市販されている。また、この他に、特開2007 - 210991号公報、特開2009 - 179619号公報、特開2010 - 037223号公報、特開2010 - 215575号公報、特開2011 - 020998号公報等に記載のオキシムエステル系光重合開始剤を用いることも可能である。

10

【0172】

光重合開始剤の含有量は、感光性着色組成物の全不揮発分を基準(100質量部)として、0.1 ~ 20質量部であることが好ましく、光硬化性及び現像性の観点から0.5 ~ 10質量部であることがより好ましい。0.1質量部よりも少ない場合、形成パターンの基材との密着性が悪くなり、20質量部を超えると現像性に問題が生じることや、230熱処理後の明度低下が生じる場合がある。

【0173】

<樹脂型分散剤>

本発明の感光性着色組成物には公知の樹脂型分散剤を用いることができる。樹脂型分散剤としては、添加着色剤に吸着する性質を有する着色剤親和性部位と、着色剤担体と相溶性のある部位とを有し、添加着色剤に吸着して着色剤担体への分散を安定化する働きをするものであれば良く、具体的には、ポリウレタン等のウレタン系分散剤、ポリアクリレート等のポリカルボン酸エステル、不飽和ポリアミド、ポリカルボン酸、ポリカルボン酸(部分)アミン塩、ポリカルボン酸アンモニウム塩、ポリカルボン酸アルキルアミン塩、ポリシロキサン、長鎖ポリアミノアミドリン酸塩、水酸基含有ポリカルボン酸エステルや、これらの変性物、ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離のカルボキシル基を有するポリエステルとの反応により形成されたアミドやその塩等の油性分散剤、(メタ)アクリル酸 - スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸 - (メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の水溶性樹脂や水溶性高分子化合物、ポリエステル系、変性ポリアクリレート系、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド付加化合物、リン酸エステル系等が用いられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。

20

30

塩基性官能基を有する高分子分散剤としては、窒素原子含有グラフト共重合体や、側鎖に3級アミノ基、4級アンモニウム塩基、含窒素複素環などを含む官能基を有する、窒素原子含有アクリル系ブロック共重合体及びウレタン系高分子分散剤などが挙げられる。

【0174】

市販の樹脂型分散剤としては、ビッケミ・ジャパン社製のDisperbyk - 101、103、107、108、110、111、116、130、140、154、161、162、163、164、165、166、167、168、170、171、174、180、181、182、183、184、185、190、2000、2001、2009、2010、2020、2025、2050、2070、2095、2150、2155、2163、2164またはAnti - Terra - U、203、204、またはBYK - P104、P104S、220S、LPN6919、LPN21116、LPN21324またはLactimon、Lactimon - WSまたはBykumen等、日本ル・ブリゾール社製のSOLSPERSE - 3000、9000、13000、13240、13650、13940、16000、17000、18000、20000、21000、24000、26000、27000、28000、31845、32000、32500、32550、33500、32600、34750、35100、36600、38500、41000、41090、53095、55000、5600

40

50

0、76500等、BASF社製のEFKA-46、47、48、452、4008、4009、4010、4015、4020、4047、4050、4055、4060、4080、4400、4401、4402、4403、4406、4408、4300、4310、4320、4330、4340、450、451、453、4540、4550、4560、4800、5010、5065、5066、5070、7500、7554、1101、120、150、1501、1502、1503等、味の素ファインテクノ社製のアジスパ-PA111、PB711、PB821、PB822、PB824等を用いることができる。

【0175】

また、本発明では、WO2008/007776号公報、特開2008-029901号公報、特開2009-155406号公報、特開2010-185934号公報、特開2011-157416号公報等の公知の方法で製造することができる樹脂型分散剤を用いることができる。

【0176】

中でも、着色剤分散性および保存安定性の観点からアミノ基の構造を有する塩基性分散剤が好ましく、アクリル系ブロック共重合体を含有する塩基性分散剤がより好ましい。

【0177】

樹脂型分散剤は、着色剤全量に対して3～200重量%程度使用することが好ましく、成膜性の観点から5～100重量%程度使用することがより好ましい。

【0178】

<色素誘導体>

本発明のカラーフィルタ用感光性着色組成物は、分散助剤として、色素骨格を有する色素誘導体を含むことが好ましい。色素誘導体としては、有機顔料、アントラキノン、アクリドンまたはトリアジンに、塩基性置換基、酸性置換基、または置換基を有していても良いフタルイミドメチル基を導入した化合物があげられ、例えば、特開昭63-305173号公報、特公昭57-15620号公報、特公昭59-40172号公報、特公昭63-17102号公報、特公平5-9469号公報、特開2001-335717号公報、特開2003-128669号公報、特開2004-091497号公報、特開2007-156395号公報、特開2008-094873号公報、特開2008-094986号公報、特開2008-095007号公報、特開2008-195916号公報、特許第4585781号公報等に記載されているものを使用でき、これらは単独または2種類以上を混合して用いることができる。

【0179】

中でも、本発明の塩基性分散剤との相互作用の観点から、酸性官能基を有する色素誘導体が好ましい。とりわけ、スルホン化色素誘導体もしくはスルホン化色素誘導体の金属塩もしくはアミン塩であることが好ましい。

【0180】

金属塩を構成する金属としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、バリウム、鉄、マグネシウム、アルミニウム、ニッケル、コバルト、ストロンチウム等の各種金属が挙げられる。これらの中でも、アルミニウム塩を用いると、製造における単離性、及び顔料分散剤としての分散性に優れるだけでなく、低粘度、流動特性、経時粘度安定性に最も優れた感光性着色組成物が得られる。

【0181】

アミン塩を構成するアミンとしては、アンモニア、ジメチルアミン、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ヒドロキシエチルアミン、ジヒドロキシエチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、N,N-ジエチルアミノプロピルアミン、N,N-ジブチルアミノプロピルアミン等の低級アミン、ラウリルアミン、オレイルアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、ジメチルラウリルアミン等の炭素数2以上のアルキル基を有する長鎖アルキルアミン、ラウリルアンモニウム、ステアリルアンモニウム、ラウリルトリメチルアンモニウム、ジラウリルジメチ

ルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム、ジステアリルジメチルアンモニウム等の炭素数 12 以上のアルキル基を有する長鎖アルキル 4 級アンモニウムイオンが挙げられる。これらの中でも、ラウリルアンモニウム、ステアリルアンモニウム等の炭素数 12 以上のアルキル基を有する長鎖アルキル 4 級アンモニウムイオンとの塩を用いると、最も分散安定性に優れ、特に保存安定性が高い感光性着色組成物が得られる。

【0182】

スルホ基の導入数は、色素骨格に対し、1 個ないし 2 個が望ましい。3 個以上になると、カラーフィルタに好適に使用できる有機溶剤に対し親和性がなくなり、分散能が低下する。

【0183】

色素誘導体としては、スルホ基または、スルホ基の金属塩もしくはアルキルアンモニウム塩を有するものが好ましい。中でも、キノフタロン化合物との相互作用の観点から、該色素誘導体がスルホ基または、スルホ基の金属塩もしくはアルキルアンモニウム塩を有するキノフタロン化合物であることが好ましい。

【0184】

スルホ基を有するキノフタロン化合物 (B) について説明する。

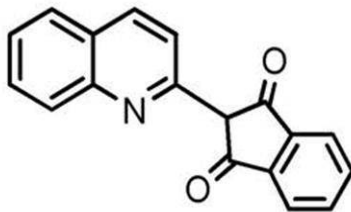
【0185】

キノフタロン化合物 (B) とは、化学式 (14) で示されるような骨格を分子構造中に有する化合物骨格のことである。スルホ基を有するキノフタロン化合物の具体例としては、C. I. アシッドイエロー 3、5 等の市販されている染料、および C. I. ピグメントイエロー 138、C. I. ソルベントイエロー 33、114、157、C. I. ディスパーサイエロー 54、64、67 等の市販されている顔料および染料を公知の方法を用いてスルホン化した化合物の他、下記に示すものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0186】

化学式 (14)

【化 27】



【0187】

本発明のカラーフィルタ用感光性着色組成物に用いられるキノフタロン化合物 (B) の具体例として、下記に示すものが挙げられるが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、下記の例示化合物は -SO₃H を、公知の方法で簡単に金属塩やアルキルアンモニウム塩にカウンター交換できる。

【0188】

10

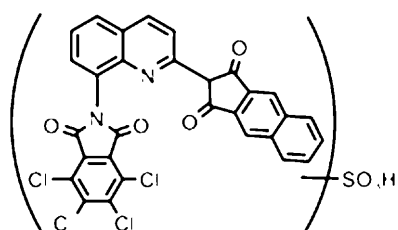
20

30

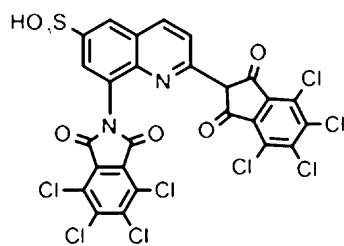
40

【化 2 8】

キマ200化合物(B-1)

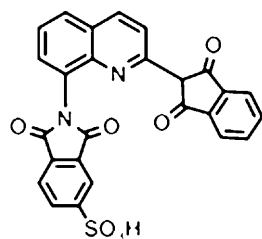


キマ200化合物(B-2)

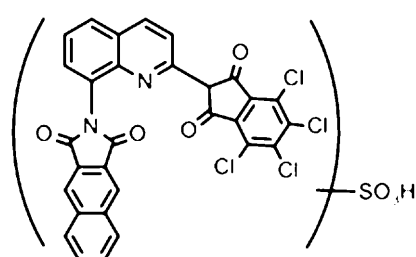


10

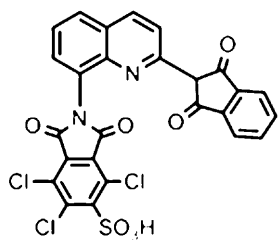
キマ200化合物(B-3)



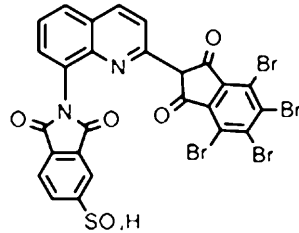
キマ200化合物(B-4)



キマ200化合物(B-5)

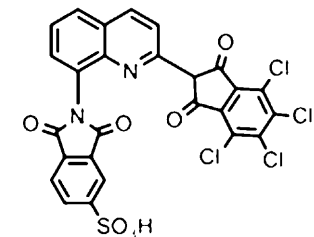


キマ200化合物(B-6)

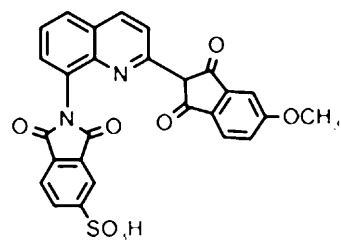


20

キマ200化合物(B-7)

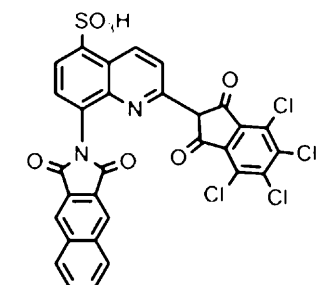


キマ200化合物(B-8)

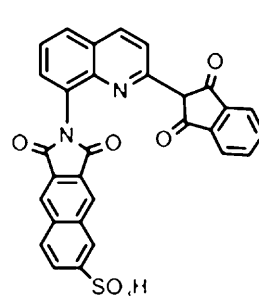


30

キマ200化合物(B-9)



キマ200化合物(B-10)

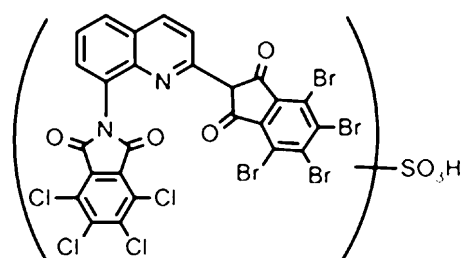


40

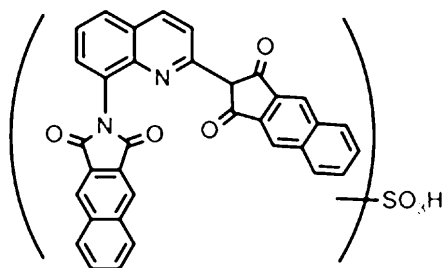
【 0 1 8 9 】

【化 2 9】

キノフタロン化合物(B-11)

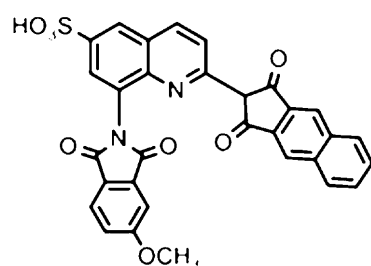


キノフタロン化合物(B-12)

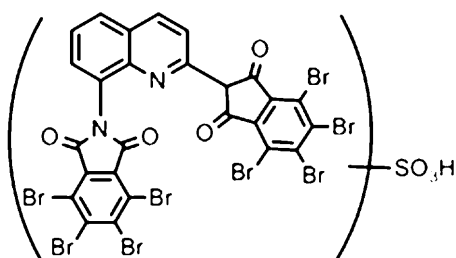


10

キノフタロン化合物(B-13)



キノフタロン化合物(B-14)



20

【0190】

色素誘導体との質量比は、着色剤の全量を基準(100質量%)として、1~40質量%であることが好ましく、3~30質量%での範囲にあることがより好ましい。

即ち、色素誘導体の比率が少なすぎる場合は、低コントラスト比、かつ高粘度になる傾向があり、色素誘導体の比率が多すぎる場合においては、低明度で、耐熱性も悪化する傾向がある。

【0191】

<増感剤>

さらに、本発明の感光性着色組成物には、増感剤を含有させることができる。

30

増感剤としては、カルコン誘導体、ジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキソノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、テトラフェニルボルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾボルフィリン誘導体、テトラピラジノボルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザボルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロボルフィラジン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体、有機ルテニウム錯体、又はミヒラーケトン誘導体、 α -アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、4,4'-ジエチルイソフタロフェノン、3,3'又は4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

40

【0192】

上記増感剤の中で、特に好適に増感しうる増感剤としては、チオキサントン誘導体、ミ

50

ヒラケトン誘導体、カルバゾール誘導体が挙げられる。さらに具体的には、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジクロロチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - イソプロピルチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4' - ビス(エチルメチルアミノ)ベンゾフェノン、N - エチルカルバゾール、3 - ベンゾイル - N - エチルカルバゾール、3, 6 - ジベンゾイル - N - エチルカルバゾール等が用いられる。

【0193】

これらの増感剤は、1種を単独で、又は必要に応じて任意の比率で2種以上混合して用いることができる。

市販品としては、「KAYACURE DETX-S」(2, 4 - ジエチルチオキサントン 日本化薬社製)、「CHEMARK DEABP」(4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン Chemark Chemical社製)などが挙げられる。

【0194】

さらに具体的には、大河原信ら編、「色素ハンドブック」(1986年、講談社)、大河原信ら編、「機能性色素の化学」(1981年、シーエムシー)、池森忠三朗ら編、及び「特殊機能材料」(1986年、シーエムシー)に記載の増感剤が挙げられるがこれらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す増感剤を含有させることもできる。

【0195】

増感剤を使用する際の含有量は、感光性着色組成物中に含まれる光重合開始剤100質量部に対し、2~60質量部であることが好ましく、光硬化性、現像性の観点から4~50質量部であることがより好ましい。

【0196】

<チオール系連鎖移動剤>

本発明の感光性着色組成物は連鎖移動剤として、チオール系連鎖移動剤を含むことが好ましい。チオールを光重合開始剤とともに使用することにより、光照射後のラジカル重合過程において、連鎖移動剤として働き、酸素による重合阻害を受けにくいチールラジカルが発生するので、得られる感光性着色組成物は高感度となる。

【0197】

また、SH基が2個以上あるメチレン、エチレン基等の脂肪族基に結合した多官能脂肪族チオールが好ましい。より好ましくは、SH基が4個以上ある多官能脂肪族チオールである。官能基数が増えることで、重合開始機能が向上し、パターンにおける表面から基材付近まで硬化させることができる。

【0198】

多官能チオールとしては、例えば、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1, 4 - ブタンジオールビスチオプロピオネート、1, 4 - ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(3 - メルカプトブチレート)、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チオプロピオネート、トリメルカプトプロピオン酸トリス(2 - ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、1, 4 - ジメチルメルカプトベンゼン、2, 4, 6 - トリメルカプト - s - トリアジン、2 - (N, N - ジブチルアミノ) - 4, 6 - ジメルカプト - s - トリアジンなどが挙げられ、好ましくは、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートが挙げられる。

【0199】

これらのチオール系連鎖移動剤は、1種を単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

【0200】

また、チオール系連鎖移動剤の含有量は、感光性着色組成物の全不揮発分中0.1~10%であることが好ましく、より好ましくは0.3~8.0%である。この範囲において、連鎖移動剤の効果が大きくなり、感度、テーパー形状やシワ、膜縮率等が良好になる。

【0201】

<重合禁止剤>

本発明の感光性着色組成物には、露光時にマスクの回折光による感光を防ぐために、重合禁止剤を含有させることができる。重合禁止剤を添加することで感光による連鎖重合で所望のパターン外まで硬化が進行しないようにする効果が得られる。

【0202】

重合禁止剤としては、カテコール、レゾルシノール、1,4-ヒドロキノン、2-メチルカテコール、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-エチルカテコール、3-エチルカテコール、4-エチルカテコール、2-プロピルカテコール、3-プロピルカテコール、4-プロピルカテコール、2-n-ブチルカテコール、3-n-ブチルカテコール、4-n-ブチルカテコール、2-tert-ブチルカテコール、3-tert-ブチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、3,5-ジ-tert-ブチルカテコール等のアルキルカテコール系化合物、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、2-エチルレゾルシノール、4-エチルレゾルシノール、2-プロピルレゾルシノール、4-プロピルレゾルシノール、2-n-ブチルレゾルシノール、4-n-ブチルレゾルシノール、2-tert-ブチルレゾルシノール、4-tert-ブチルレゾルシノール等のアルキルレゾルシノール系化合物、メチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、プロピルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン等のアルキルヒドロキノン系化合物、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリベンジルホスフィン等のホスフィン化合物、トリオクチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどのホスフィンオキサイド化合物、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト等のホスファイト化合物、ピロガロール、フロログルシンなどが挙げられる。重合禁止剤の含有量は、感光性着色組成物の溶剤を除いた重量100質量部に対して、0.01~0.4質量部が好ましい。この範囲において、重合禁止剤の効果が大きくなり、テーパーの直線性や塗膜のシワ、パターン解像性等が良好になる。

【0203】

<紫外線吸収剤>

本発明の感光性着色組成物は、紫外線吸収剤を含んでも良い。本発明における紫外線吸収剤とは、紫外線吸収機能を有する有機化合物であり、ベンゾトリアゾール系有機化合物、トリアジン系有機化合物、ベンゾフェノン系有機化合物、サリチル酸エステル系有機化合物、シアノアクリレート系有機化合物、及びサリシレート系有機化合物などが挙げられる。

【0204】

紫外線吸収剤の含有量は、光重合開始剤と紫外線吸収剤との合計100質量%中、5~70質量%が好ましい。紫外線吸収剤の含有量が上記より少ない場合、紫外線吸収剤の効果が小さく、解像性が確保できず、上記より多い場合には、感度が低くなり画素はがれやホール径が設計値より大きくなってしまった不具合が発生することがある。

【0205】

また、光重合開始剤と紫外線吸収剤の合計含有量は、感光性着色組成物の不揮発分100質量%中、1~20質量%が好ましい。光重合開始剤と紫外線吸収剤の合計含有量が上記より少ない場合、密着性が弱まり画素はがれが発生し、上記より多い場合には、感度が高すぎ解像性が悪くなることがある。

【0206】

このとき感光性着色組成物が増感剤を含む場合には、光重合開始剤の含有量に増感剤の

10

20

30

40

50

含有量を含むこととする。

【0207】

ベンゾトリアゾール系有機化合物としては、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (2 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 3, 5 - ビス(, - ジメチルベンジル)フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、5 % の 2 - メトキシ - 1 - メチルエチルアセテートと 95 % のベンゼンプロパン酸、3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - (1, 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ, C7 - 9 側鎖及び直鎖アルキルエステルの混合物、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4, 6 - ビス(1 - メチル - 1 - フェニルエチル)フェノール、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール、メチル 3 - (3 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 5 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート / ポリエチレングリコール 300 の反応生成物、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール、2, 2' - メチレンビス[6 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル)フェノール]、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - p - クレゾール、2 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - [2 - ヒドロキシ - 5 - [2 - (メタクリロイルオキシ)エチル]フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、オクチル - 3 - [3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェニル] プロピオネート、2 - エチルヘキシル - 3 - [3 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル)フェニル] プロピオネートが挙げられる。その他ベンゾトリアゾール構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

10

20

30

40

50

【0208】

さらに具体的には、株式会社 BASF 社製 TINUVIN P、PS、234、326、329、384 - 2、900、928、99 - 2、1130、株式会社 ADEKA 製アデカスタブ LA - 29、LA - 31RG、LA - 32、LA - 36、ケミプロ化成社製 KEMISORB 71、73、74、79、279、大塚化学社製 RUVA - 93 等が挙げられる。

【0209】

トリアジン系有機化合物としては、2, 4 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - (2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクチルオキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 [4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル] 5 [3 - (ドデシルオキシ) - 2 - ヒドロキシプロポキシ]フェノール、2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - 4, 6 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジンと(2 - エチルヘキシル) - グリシド酸エステルの反応生成物、2, 4 - ビス「2 - ヒドロキシ - 4 - ブトキシフェニル」 - 6 - (2, 4 - ジブトキシフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - (ヘキシルオキシ)フェノール、2 - (4, 6 - ジフェニル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 5 - [2 - (2 - エチルヘキサノイルオキシ)エトキシ]フェノール、2, 4, 6 - トリス(2 - ヒドロキシ - 4 - ヘキシルオキシ - 3 - メチルフェニル) - 1, 3, 5 - トリアジン等が挙げられる。その他トリアジン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【0210】

さらに具体的には、ケミプロ化成社製 KEMISORB 102、BASF 社製 TINUVIN 400、405、460、477、479、1577ED、ADEKA 社アデ

カスタブ L A - 4 6、L A - F 7 0、サンケミカル社製 C Y A S O R B U V - 1 1 6 4 等が挙げられる。

【 0 2 1 1 】

ベンゾフェノン系有機化合物としては、2, 4 - ジ - ヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン - 5 - スルホン酸 - 3 水温、2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジ - ヒドロキシ - 4 - メトキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、4 - ドデシロキシ - 2 - ヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - オクタデシロキシベンゾフェノン、2, 2' - ジヒドロキシ - 4, 4' - ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 4 - メトキシ - 2' - カルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。その他ベンゾフェノン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

10

【 0 2 1 2 】

さらに具体的には、ケミプロ化成社製 K E M I S O R B 1 0、1 1、1 1 S、1 2、1 1 1、シプロ化成社製 S E E S O R B 1 0 1、1 0 7、株式会社 A D E K A 社製アデカスタブ 1 4 1 3、サンケミカル社製 U V - 1 2 等が挙げられる。

【 0 2 1 3 】

サリチル酸エステル系有機化合物としては、サリチル酸フェニル、サリチル酸 p - オクチルフェニル、サリチル酸 p - t e r t ブチルフェニル等が挙げられる。その他サリチル酸エステル構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

20

【 0 2 1 4 】

< 酸化防止剤 >

本発明の感光性着色組成物は、酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤は、感光性着色組成物に含まれる光重合開始剤や熱硬化性化合物が、熱硬化や I T O アニール時の熱工程によって酸化し黄変することを防ぐため、塗膜の透過率を高くすることができる。特に感光性着色組成物の着色剤濃度が高い場合、塗膜架橋成分量が少なくなるため高感度の架橋成分の使用や、光重合開始剤の増量といった対応を取るため熱工程の黄変が強くなる現象が見られる。そのため、酸化防止剤を含むことで、加熱工程時の酸化による黄変を防止し、高い塗膜の透過率を得る事ができる。

30

【 0 2 1 5 】

本発明における酸化防止剤とは、ラジカル補足機能、又は過酸化物分解機能を有する化合物であればよく、具体的には、酸化防止剤としてヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、リン系、イオウ系、及びヒドロキシルアミン系の化合物があげられ、公知の酸化防止剤が使用できる。また、本発明で用いられる酸化防止剤は、ハロゲン原子を含有していないものが好ましい。

【 0 2 1 6 】

これらの酸化防止剤の中でも、塗膜の透過率と感度の両立の観点から、好ましいものとしては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤又はイオウ系酸化防止剤が挙げられる。

40

【 0 2 1 7 】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、1, 1, 3 - トリス - (2' - メチル - 4' - ヒドロキシ - 5' - t - ブチルフェニル) - ブタン、4, 4' - ブチリデン - ビス - (2 - t - ブチル - 5 - メチルフェノール)、3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸ステアリル、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、3, 9 - ビス [2 - [3 - (3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ] - 1, 1 - ジメ

50

チルエチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5 . 5] ウンデカン、 1, 3, 5 - トリス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルメチル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゼン、 1, 3, 5 - トリス (3 - ヒドロキシ - 4 - t - ブチル - 2, 6 - ジメチルベンジル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、 2, 2' - メチレンビス (6 - t - ブチル - 4 - エチルフェノール)、 2, 2' - チオジエチルビス - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート、 N, N - ヘキサメチレンビス (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロシナナムアミド)、 i - オクチル 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、 4, 6 - ビス (ドデシルチオメチル) - o - クレゾール、 3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホン酸モノエチルエステルのカルシウム塩、 4, 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾール、 ビス [3 - (3 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) プロピオン酸] エチレンビスオキシビスエチレン、 1, 6 - ヘキサンジオールビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、 2, 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1, 3, 5 - トリアジン、 2, 2' - チオ - ビス - (6 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール)、 2, 5 - ジ - t - アミル - ヒドロキノ、 2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - ノニルフェノール、 2, 2' - イソブチリデン - ビス - (4, 6 - ジメチル - フェノール)、 2, 2' - メチレン - ビス - (6 - (1 - メチル - シクロヘキシル) - p - クレゾール)、 2, 4 - ジメチル - 6 - (1 - メチル - シクロヘキシル) - フェノール等が挙げられる。その他ヒンダードフェノール構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【 0 2 1 8 】

さらに具体的には、株式会社 A D E K A 社製アデカスタブ A O - 2 0、 A O - 3 0、 A O - 4 0、 A O - 5 0、 A O - 6 0、 A O - 8 0、 A O - 3 3 0、 ケミプロ社製 K E M I N O X 1 0 1、 1 7 9、 7 6、 9 4 2 5、 株式会社 B A S F 社製 I R G A N O X 1 0 1 0、 1 0 3 5、 1 0 7 6、 1 0 9 8、 1 1 3 5、 1 3 3 0、 1 7 2 6、 1 4 2 5 W L、 1 5 2 0 L、 2 4 5、 2 5 9、 3 1 1 4、 5 0 5 7、 5 6 5、 サンケミカル社製サイアノックス C Y - 1 7 9 0、 C Y - 2 7 7 7 等が挙げられる。

【 0 2 1 9 】

ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、テトラキス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート、ビス (1 - ウンデカノキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) カルボネート、 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルメタクリレート、コハク酸ジメチルと 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジンとの重縮合物、ポリ [[6 - [(1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ] - s - トリアジン - 2, 4 - ジイル] - [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] - ヘキサメチレン - [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ]]、 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールと 3, 5, 5 - トリメチルヘキサノ酸のエステル、 N, N' - 4, 7 - テトラキス [4, 6 - ビス { N - ブチル - N - (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) アミノ } - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル] - 4, 7 - ジアザデカン - 1, 10 - ジアミン、デカン二酸ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - (オクチルオキシ) - 4 - ピペリジニル) エステル、 1, 1 - ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの反応生成物、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピリペリジル) [[3, 5 - ビス (1, 1 ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ブチルマロネートメチル 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピリペリジルセバケート、ポリ [[6 - モルホリノ - s - トリアジン

- 2, 4 - ジイル] - [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ] - ヘキサメチレン - [(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ]]、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル - C 1 2 - 2 1 および C 1 8 不飽和脂肪酸エステル、N, N' - ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミン、2 - メチル - 2 - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) アミノ - N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) プロピオンアミド等が挙げられる。その他ヒンダードアミン構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【0220】

さらに具体的には、株式会社 A D E K A 製 アデカスタブ L A - 5 2、L A - 5 7、L A - 6 3 P、L A - 6 8、L A - 7 2、L A - 7 7 Y、L A - 7 7 G、L A - 8 1、L A - 8 2、L A - 8 7、L A - 4 0 2 F、L A - 5 0 2 X P、ケミプロ化成社製 K A M I S T A B 2 9、6 2、7 7、9 4、株式会社 B A S F 製 T i n u v i n 2 4 9、T I N U V I N 1 1 1 F D L、1 2 3、1 4 4、2 9 2、5 1 0 0、サンケミカル社製サイアソーブ U V - 3 3 4 6、U V - 3 5 2 9、U V - 3 8 5 3 等が挙げられる。

【0221】

リン系酸化防止剤としては、ジ (2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジフォスファイト、2, 2' - メチレンビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) 2 - エチルヘキシルフォスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト、トリス (ノニルフェニル) フォスファイト、テトラ (C 1 2 ~ C 1 5 アルキル) - 4, 4' - イソプロピリデンジフェニルジフォスファイト、ジフェニルモノ (2 - エチルヘキシル) フォスファイト、ジフェニルイソデシルフォスファイト、トリス (イソデシル) フォスファイト、トリフェニルフォスファイト、テトラキス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) - 4, 4 - ビフェニルジフォスホニト、トリス (トリデシル) フォスファイト、フェニルイソオクチルフォスファイト、フェニルイソデシルフォスファイト、フェニルジ (トリデシル) フォスファイト、ジフェニルイソオクチルフォスファイト、ジフェニルトリデシルフォスファイト、4, 4' - イソプロピリデンジフェノールアルキルフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、トリスジノニルフェニルフォスファイト、トリス (ビフェニル) フォスファイト、ジ (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト、ジ (ノニルフェニル) ペンタエリスリトールジフォスファイト、フェニルビスフェノール A ペンタエリスリトールジフォスファイト、テトラトリデシル 4, 4' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール) ジフォスファイト、ヘキサトリデシル 1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - t - ブチルフェニル) ブタントリフォスファイト、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフォスファイトジエチルエステル、ソジウムビス (4 - t - ブチルフェニル) フォスファイト、ソジウム - 2, 2 - メチレン - ビス (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) - フォスファイト、1, 3 - ビス (ジフェノキシフォスフォニロキシ) - ベンゼン、亜リン酸エチルビス (2, 4 - ジ t e r t - ブチル - 6 - メチルフェニル) 等が挙げられる。その他フォスファイト構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【0222】

さらに具体的には、株式会社 A D E K A 製 アデカスタブ P E P - 3 6、P E P - 8、H P - 1 0、2 1 1 2、1 1 7 8、1 5 0 0、C、1 3 5 A、3 0 1 0、T P P、株式会社 B A S F 製 I R G A F O S 1 6 8、クラリアントケミカルズ社製 H o s t a n o x P - E P Q 等が挙げられる。

【0223】

イオウ系酸化防止剤としては、2, 2 - ビス { [3 - (ドデシルチオ) - 1 - オキソプロポキシ] メチル } プロパン - 1, 3 - ジイルビス [3 - (ドデシルチオ) プロピオネート]、3, 3' - チオビスプロピオン酸ジトリデシル、2, 2 - チオ - ジエチレンビス [

10

20

30

40

50

3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート }、2 , 4 - ビス [(オクチルチオ) メチル] - o - クレゾール、2 , 4 - ビス [(ラウリルチオ) メチル] - o - クレゾール等が挙げられる。その他チオエーテル構造を有するオリゴマータイプ及びポリマータイプの化合物等も使用することが出来る。

【 0 2 2 4 】

さらに具体的には、株式会社 A D E K A 製アデカスタブ A O - 4 1 2 S、A O - 5 0 3、ケミプロ化成社製 K E M I N O X P L S 等が挙げられる。

【 0 2 2 5 】

これらの酸化防止剤は、1 種を単独で、又は必要に応じて任意の比率で 2 種以上混合して用いることができる。

【 0 2 2 6 】

また酸化防止剤の含有量は、感光性着色組成物の不揮発分 1 0 0 質量 % 中、0 . 5 ~ 5 . 0 質量 % の場合、透過率、分光特性、及び感度が良好であるためより好ましい。

【 0 2 2 7 】

< レベリング剤 >

本発明の感光性着色組成物には、透明基板上での組成物の塗布性、着色被膜の乾燥性を良好することを目的として、レベリング剤を添加することが好ましい。レベリング剤としては、シリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【 0 2 2 8 】

シリコーン系界面活性剤としては、シロキサン結合からなる直鎖状ポリマーや、側鎖や末端に有機基を導入した変性シロキサンポリマーが挙げられる。

【 0 2 2 9 】

さらに具体的には、ビックケミー社製 B Y K - 3 0 0、3 0 6、3 1 0、3 1 3、3 1 5 N、3 2 0、3 2 2、3 2 3、3 3 0、3 3 1、3 3 3、3 4 2、3 4 5 / 3 4 6、3 4 7、3 4 8、3 4 9、3 7 0、3 7 7、3 7 8、3 4 5 5、U V 3 5 1 0、3 5 7 0、東レ・ダウコーニング社製 F Z - 7 0 0 2、2 1 1 0、2 1 2 2、2 1 2 3、2 1 9 1、5 6 0 9、信越化学工業社製 X - 2 2 - 4 9 5 2、X - 2 2 - 4 2 7 2、X - 2 2 - 6 2 6 6、K F - 3 5 1 A、K F - 3 5 4 L、K F - 3 5 5 A、K F - 9 4 5、K F - 6 4 0、K F - 6 4 2、K F - 6 4 3、X - 2 2 - 4 5 1 5、K F - 6 0 0 4、K P - 3 4 1 等が挙げられる。

【 0 2 3 0 】

フッ素系界面活性剤としては、フルオロカーボン鎖を有する界面活性剤又はレベリング剤が挙げられる。

【 0 2 3 1 】

さらに具体的には、A G C セイミケミカル社製サーフロン S - 2 4 2、S - 2 4 3、S - 4 2 0、S - 6 1 1、S - 6 5 1、S - 3 8 6、D I C 社製メガファック F - 2 5 3、F - 4 7 7、F - 5 5 1、F - 5 5 2、F - 5 5 5、F - 5 5 8、F - 5 6 0、F - 5 7 0、F - 5 7 5、F - 5 7 6、R - 4 0 - L M、R - 4 1、R S - 7 2 - K、D S - 2 1、住友スリーエム社製 F C - 4 4 3 0、F C - 4 4 3 2、三菱マテリアル電子化成社製 E F - P P 3 1 N 0 9、E F - P P 3 3 G 1、E F - P P 3 2 C 1、株式会社ネオス製フタージェント 6 0 2 A 等が挙げられる。

【 0 2 3 2 】

ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルドデシルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシフェニレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレントリベンジルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシアルキレンアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

10

20

30

40

50

、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジステアレート、ソルビタントリスステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリスステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキイエチレンソルビタントリイソステアレート、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット、グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルキルアルカノールアミド、アルキルイミダゾリン等が挙げられる。

10

【0233】

さらに具体的には、花王社製エマルゲン103、104P、106、108、109P、120、123P、130K、147、150、210P、220、306P、320P、350、404、408、409PV、420、430、705、707、709、1108、1118S-70、1135S-70、1150S-60、2020G-HA、2025G、LS-106、LS-110、LS-114、MS-110、A-60、A-90、B-66、PP-290、ラテムルPD-420、PD-430、PD-430S、PD450、レオドルSP-L10、SP-P10、SP-S10V、SP-S20、SP-S30V、SP-O10V、SP-O30V、スーパーSP-L10、AS-10V、AO-10V、AO-15V、TW-L120、TW-L106、TW-P120、TW-S120V、TW-S320V、TW-O120V、TW-O106V、TW-IS399C、スーパーTW-L120、430V、440V、460V、MS-50、MS-60、MO-60、MS-165V、エマノーン1112、3199V、3299V、3299RV、4110、CH-25、CH-40、CH-60(K)、アミート102、105、105A、302、320、アミノンPK-02S、L-02、ホモゲノールL-95、株式会社ADEKA社製アデカブルロニックL-23、31、44、61、62、64、71、72、101、121、TR-701、702、704、913R、共栄社化学社製(メタ)アクリル酸系(共)重合体ポリフロ-No.75、No.90、No.95等が挙げられる。

20

30

【0234】

カチオン性界面活性剤としてはアルキルアミン塩やラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライドなどのアルキル4級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物が挙げられる。

【0235】

さらに具体的には、花王社製アセタミン24、コータミン24P、60W、86Pコンク等が挙げられる。

【0236】

アニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のアルカリ塩、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、ステアリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、スチレン-アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等が挙げられる。

40

【0237】

さらに具体的には、株式会社ネオス製フタージェント100、150、株式会社ADEKA社製アデカホープYES-25、アデカコールTS-230E、PS-440E、E

50

C - 8 6 0 0 等が挙げられる。

【 0 2 3 8 】

両性界面活性剤としてはラウリン酸アミドプロピルベタイン、ラウリルベタイン、コカミドプロピルベタイン、ステアリルベタイン、アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、ラウリルジメチルアミノオキサイド等のアルキルアミノオキサイド等が挙げられる。

【 0 2 3 9 】

さらに具体的には、花王社製アンヒトール 2 0 A B、2 0 B S、2 4 B、5 5 A B、8 6 B、2 0 Y - B、2 0 N 等が挙げられる。

【 0 2 4 0 】

本発明の感光性着色組成物に界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の添加量は、本発明の組成物の全不揮発分に対して、0 . 0 0 1 ~ 2 . 0 質量%が好ましく、より好ましくは0 . 0 0 5 ~ 1 . 0 質量%である。この範囲内であることで、感光性着色組成物の塗布性とパターン密着性、透過率のバランスが良好となる。

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

【 0 2 4 1 】

< 貯蔵安定剤 >

本発明の感光性着色組成物には、組成物の経時粘度を安定化させるために貯蔵安定剤を含有させることができる。貯蔵安定剤としては、例えば、ベンジルトリメチルクロライド、ジエチルヒドロキシアミンなどの4 級アンモニウムクロライド、乳酸、シュウ酸などの有機酸およびそのメチルエーテル、t - ブチルピロカテコール、テトラエチルホスフィン、テトラフェニルフォスフィンなどの有機ホスフィン、亜リン酸塩等が挙げられる。貯蔵安定剤は、着色剤の全量を基準 (1 0 0 重量%) として、0 . 1 ~ 1 0 重量%の量で用いることができる。

【 0 2 4 2 】

< 密着向上剤 >

本発明の感光性着色組成物には、基材との密着性を高めるためにシランカップリング剤等の密着向上剤を含有させることができる。密着向上剤による密着性が向上することにより、細線の再現性が良好となり解像度が向上する。

【 0 2 4 3 】

密着向上剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン類、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の (メタ) アクリルシラン類、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 - (アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - トリエトキシシリル - N - (1 , 3 - ジメチル - ブチリデン) プロピルアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (ビニルベンジル) - 2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩等のアミノシラン類、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト類、p - スチリルトリメトキシシラン等のスチリル類、3 - ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド類、ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド等のスルフィド類、3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート類などのシランカップリング剤が挙げられる

10

20

30

40

50

。密着向上剤は、感光性着色組成物中の着色剤 100 質量部に対し、0.01 ~ 10 質量部、好ましくは 0.05 ~ 5 質量部の量で用いることができる。この範囲内で効果が大きくなり、密着性、解像性、感度のバランスが良好であるためより好ましい。

【0244】

< 溶剤 >

本発明の感光性着色組成物には、ガラス等の基板上に乾燥膜厚が 0.2 ~ 5 μm となるように塗布して着色膜を形成することを容易にするために溶剤を含有させる。溶剤は、感光性着色組成物の塗布性が良好であることに加え、各成分の溶解性、さらには安全性を考慮して選定される。

【0245】

溶剤としては、当該分野で通常使用される溶剤を用いることが出来、沸点、SP 値、蒸発速度、粘度などの性能を勘案し、塗布条件（速度、乾燥条件など）に合わせて適宜、単独または混合して使用される。

【0246】

使用される溶剤としては、例えば、エステル溶剤（分子内に -COO- を含み、-O- を含まない溶剤）、エーテル溶剤（分子内に -O- を含み、-COO- を含まない溶剤）、エーテルエステル溶剤（分子内に -COO- と -O- とを含む溶剤）、ケトン溶剤（分子内に -CO- を含み、-COO- を含まない溶剤）、アルコール溶剤（分子内に OH を含み、-O-、-CO- 及び -COO- を含まない溶剤）、芳香族炭化水素溶剤、アミド溶剤、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

【0247】

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

【0248】

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

【0249】

エーテルエステル溶剤としては、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ

10

20

30

40

50

ノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジアセテートなどが挙げられる。

【0250】

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

【0251】

アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - ブチレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。

【0252】

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

【0253】

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

これらの溶剤は、単独でも2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0254】

上記の溶剤のうち、塗布性、乾燥性の点から、1 atmにおける沸点が120 以上180 以下である有機溶剤を含むことが好ましい。中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル等がより好ましい。

【0255】

< 感光性着色組成物の製造方法 >

本発明のカラーフィルタ用感光性着色組成物は、着色剤を、分散剤を用いて、樹脂などの着色剤担体および/または溶剤中に、必要に応じて分散助剤と一緒に、ニーダー、2本ロールミル、3本ロールミル、ボールミル、横型サンドミル、縦型サンドミル、アニュラー型ビーズミル、またはアトライター等の各種分散手段を用いて微細に分散して製造することができる（着色剤分散体）。このとき、2種以上の着色剤等を同時に着色剤担体に分散しても良いし、別々に着色剤担体に分散したものを混合しても良い。

【0256】

また、カラーフィルタ用感光性着色組成物（レジスト材）として用いる場合には、溶剤現像型あるいはアルカリ現像型感光性着色組成物として調製することができる。溶剤現像型あるいはアルカリ現像型感光性着色組成物は、前記着色剤分散体と、光重合性化合物及び/または光重合開始剤と、必要に応じて、溶剤、その他の顔料分散剤、及び添加剤等を混合して調整することができる。光重合開始剤は、着色組成物を調製する段階で加えてもよく、調製した着色組成物に後から加えてもよい。

（分散助剤）

着色剤を着色剤担体中に分散する際に、分散剤だけでなく、適宜、色素誘導体、界面活性剤等の分散助剤を含有してもよい。分散助剤は、分散後の着色剤の再凝集を防止する効果が大きいので、分散助剤を用いて着色剤を着色剤担体中に分散してなる感光性着色組成物は、明度および粘度安定性が良好になる。

【0257】

界面活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル

10

20

30

40

50

硫酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スチレン - アクリル酸共重合体のアルカリ塩、ステアリン酸ナトリウム、アルキルナフタリンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸モノエタノールアミン、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム、ステアリン酸モノエタノールアミン、スチレン - アクリル酸共重合体のモノエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のアニオン性界面活性剤；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエチレングリコールモノラウレート等のノニオン性界面活性剤；アルキル４級アンモニウム塩やそれらのエチレンオキサイド付加物等のカオチン性界面活性剤；アルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルベタイン、アルキルイミダゾリン等の両性界面活性剤が挙げられ、これらは単独でまたは２種以上を混合して用いることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

10

【０２５８】

界面活性剤を添加する場合には、着色剤１００質量部に対し、好ましくは０．１～５５質量部、さらに好ましくは０．１～４５質量部である。界面活性剤の含有量が、０．１質量部未満の場合には、添加した効果が得られ難く、含有量が５５質量部より多いと、過剰な分散剤により分散に影響を及ぼすことがある。

【０２５９】

<粗大粒子の除去>

本発明の感光性着色組成物は、遠心分離、焼結フィルタやメンブレンフィルタによる濾過等の手段にて、５μm以上の粗大粒子、好ましくは１μm以上の粗大粒子、さらに好ましくは０．５μm以上の粗大粒子および混入した塵の除去を行うことが好ましい。このように感光性着色組成物は、実質的に０．５μm以上の粒子を含まないことが好ましい。より好ましくは０．３μm以下であることが好ましい。

20

【０２６０】

<カラーフィルタ>

次に、本発明のカラーフィルタについて説明する。本発明のカラーフィルタは、基材上に、赤色フィルタセグメント、緑色フィルタセグメント、及び青色フィルタセグメントを具備するものである。また、これらのフィルタセグメントに変えて、マゼンタ色フィルタセグメント、シアン色フィルタセグメント、又は黄色フィルタセグメントを具備するものであってもよい。なお、前記緑色フィルタセグメントは、本明細書の感光性着色組成物から形成されるものが好ましい。

30

【０２６１】

<カラーフィルタの製造方法>

本発明のカラーフィルタは、印刷法又はフォトリソグラフィー法により、製造することができる。印刷法によるフィルタセグメントの形成は、印刷インキとして調製した感光性着色組成物の印刷と乾燥を繰り返すだけでパターン化ができるため、カラーフィルタの製造法としては、低コストで量産性に優れている。さらに、印刷技術の発展により高い寸法精度及び平滑度を有する微細パターンの印刷を行うことができる。印刷を行うためには、印刷の版上にて、あるいはブランケット上にてインキが乾燥、固化しないような組成とすることが好ましい。また、印刷機上でのインキの流動性の制御も重要であり、分散剤や体質顔料によるインキ粘度の調整を行うこともできる。

40

【０２６２】

フォトリソグラフィー法によりフィルタセグメントを形成する場合は、上記溶剤現像型あるいはアルカリ現像型着色レジスト材として調製した感光性着色組成物を、透明基板上に、スプレーコートやスピンコート、スリットコート、ロールコート等の塗布方法により、乾燥膜厚が０．２～５μmとなるように塗布する。必要により乾燥された膜には、この膜と接触あるいは非接触状態で設けられた所定のパターンを有するマスクを通して紫外線露光を行う。その後、溶剤又はアルカリ現像液に浸漬するかもしくはスプレーなどにより

50

現像液を噴霧して未硬化部を除去して所望のパターンを形成したのち、同様の操作を他色について繰り返してカラーフィルタを製造することができる。さらに、着色レジスト材の重合を促進するため、必要に応じて加熱を施すこともできる。フォトリソグラフィー法によれば、上記印刷法より精度の高いカラーフィルタが製造できる。

【0263】

現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。

なお、紫外線露光感度を上げるために、上記着色レジスト材を塗布乾燥後、水溶性あるいはアルカリ水溶性樹脂、例えばポリビニルアルコールや水溶性アクリル樹脂等を塗布乾燥し酸素による重合阻害を防止する膜を形成した後、紫外線露光を行うこともできる。

【0264】

本発明のカラーフィルタは、上記方法の他に電着法、転写法、インクジェット法などにより製造することができるが、本発明の感光性着色組成物はいずれの方法にも用いることができる。なお、電着法は、基板上に形成した透明導電膜を利用して、コロイド粒子の電気泳動により各色フィルタセグメントを透明導電膜の上に電着形成することでカラーフィルタを製造する方法である。また、転写法は剥離性の転写ベースシートの表面に、あらかじめフィルタセグメントを形成しておき、このフィルタセグメントを所望の基板に転写させる方法である。

【0265】

本発明のカラーフィルタは透明基板上に作製する。この透明基板はカラーフィルタを支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上、好ましくは90%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

【0266】

これらの基板は、機械的、熱的強度を有していれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリアミド樹脂などの板が挙げられる。

【0267】

透明基板あるいは反射基板等の基材上に各色フィルタセグメントを形成する前に、あらかじめブラックマトリックスを形成することができる。ブラックマトリックスとしては、クロムやクロム/酸化クロムの多層膜、窒化チタニウムなどの無機膜や、遮光剤を分散した樹脂膜が用いられるが、これらに限定されない。また、上記の透明基板あるいは反射基板上に薄膜トランジスター(TFT)をあらかじめ形成しておき、その後に各色フィルタセグメントを形成することもできる。また本発明のカラーフィルタ上には、必要に応じてオーバーコート膜や透明導電膜などが形成される。

【0268】

フィルタセグメント及びブラックマトリックスの乾燥膜厚は、0.2～10μmであることが好ましく、より好ましくは0.2～5μmである。塗布膜を乾燥させる際には、減圧乾燥機、コンベクションオーブン、IRオーブン、ホットプレート等を使用してもよい。

【0269】

<有機EL表示装置>

本発明における有機EL表示装置は、一般式(1)で表されるキノフタロン化合物(A)、バインダ樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤を含有する感光性着色組成物により形成されてなるカラーフィルタと、有機EL素子を光源として有する表示装置である。以下、

10

20

30

40

50

有機ＥＬ表示装置における各構成について説明する。

【０２７０】

有機ＥＬ素子は、陽極と陰極間に一層または多層の有機層を形成した素子から構成される。ここで、一層型有機ＥＬ素子とは、陽極と陰極との間に発光層のみからなる素子を指し、一方、多層型有機ＥＬ素子とは、発光層のほかに、発光層への正孔や電子の注入を容易にしたり、発光層内での正孔と電子との再結合を円滑に行わせたりすることを目的として、正孔注入層、正孔輸送層、正孔阻止層、電子注入層などを積層させたものを指す。したがって、多層型有機ＥＬ素子の代表的な素子構成としては、（１）陽極／正孔注入層／発光層／陰極、（２）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／陰極、（３）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極、（４）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極、（５）陽極／正孔注入層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（６）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（７）陽極／発光層／正孔阻止層／電子注入層／陰極、（８）陽極／発光層／電子注入層／陰極等の多層構成で積層した素子構成が挙げられる。しかし、本発明で用いられる有機ＥＬ素子がこれらに限定されるものではない。

10

【０２７１】

また、上述した各有機層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されてもよく、いくつかの層が繰り返し積層されていてもよい。そのような例として、近年、光取り出し効率の向上を目的に、上述多層型有機ＥＬ素子の一部の層を多層化する「マルチ・フォトン・エミッション」と呼ばれる素子構成が提案されている。これは例えば、ガラス基板／陽極／正孔輸送層／電子輸送性発光層／電子注入層／電荷発生層／発光ユニット／陰極から構成される有機ＥＬ素子に於いて、電荷発生層と発光ユニットの部分を複数層積層するといった方法が挙げられる。

20

【０２７２】

まず、これら各層に用いることのできる材料を具体的に例示する。但し、本発明に使用出来る材料はこれ等に限定されるものではない。

【０２７３】

（発光層）

本発明に用いられる発光層は、単色の発光層であってもよく、複数色の発光層であってもよく、有機ＥＬ表示装置の用途に応じて適宜選択される。発光層は、例えば、赤色発光層、緑色発光層、および青色発光層のような複数色の発光層が配列されたものであってもよく、白色発光層であってもよい。

30

【０２７４】

白色の発光を得る発光層としては特に制限はないが、例えば、下記のものを用いることができる。すなわち、有機ＥＬ積層構造体の各層のエネルギー準位を規定し、トンネル注入を利用して発光させるもの（欧州特許第０３９０５５１号公報）、同じくトンネル注入を利用する素子で実施例として白色発光素子が記載されているもの（特開平３－２３０５８４号公報）、二層構造の発光層が記載されているもの（特開平２－２２０３９０号公報および特開平２－２１６７９０号公報）、発光層を複数に分割してそれぞれ発光波長の異なる材料で構成されたもの（特開平４－５１４９１号公報）、青色発光体（蛍光ピーク３８０～４８０nm）と緑色発光体（４８０～５８０nm）とを積層させ、さらに赤色蛍光体を含む構成のもの（特開平６－２０７１７０号公報）、青色発光層が青色蛍光色素を含むし、緑色発光層が赤色蛍光色素を含む領域を有し、さらに緑色蛍光体を含む構成のもの（特開平７－１４２１６９号公報）等が挙げられる。

40

【０２７５】

さらに、本発明において用いられる発光材料は、従来発光材料として公知の材料が用いられればよい。下記に青色、緑色、橙色から赤色発光のために好適に用いられる化合物を例示する。しかし、発光材料が以下の具体的に例示したもの限定されるものではない。

【０２７６】

青色の発光は、例えば、ペリレン、２，５，８，１１－テトラ－ｔ－ブチルペリレン（

50

略：TBP)、9,10-ジフェニルアントラセン誘導体などをゲスト材料として用いることによって得られる。また、4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ビフェニル(略：DPVBi)などのスチリルアリーレン誘導体や、9,10-ジ-2-ナフチルアントラセン(略：DNA)、9,10-ビス(2-ナフチル)-2-tert-ブチルアントラセン(略：t-BuDNA)などのアントラセン誘導体から得ることもできる。また、ポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)等のポリマーを用いてもよい。

【0277】

さらに好ましい具体例を、表1に示す。

【0278】

【表1】

化合物番号	化学構造
(B-1)	
(B-2)	
(B-3)	
(B-4)	
(B-5)	
(B-6)	

【0279】

緑色の発光は、クマリン30、クマリン6などのクマリン系色素や、ビス[2-(2,4-ジフルオロフェニル)ピリジナト]ピコリナトイリジウム(略：FIrpic)、ビス(2-フェニルピリジナト)アセチルアセトナトイリジウム(略：Ir(ppy)(acac))などをゲスト材料として用いることによって得られる。また、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム(略：Alq₃)、BAIq、Zn(BTZ)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)クロロガリウム(略：Ga(mq)₂Cl)などの金属錯体からも得ることができる。また、ポリ(p-フェニレンビニレン)等のポリマーを用いてもよい。

【0280】

さらに好ましい具体例を、表2に示す。

【0281】

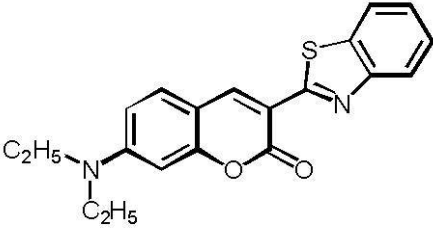
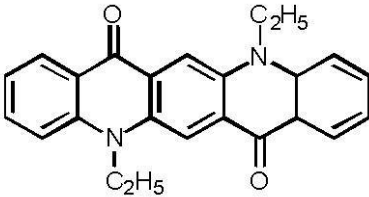
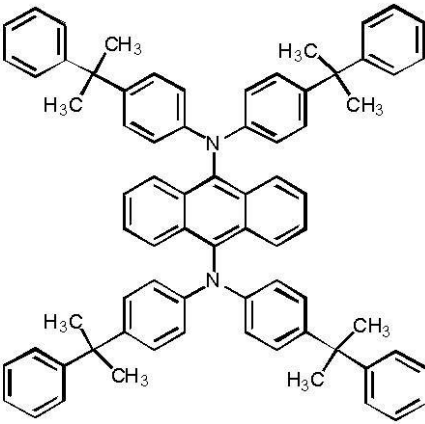
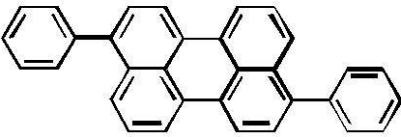
10

20

30

40

【表 2】

化合物番号	化学構造
(G-1)	
(G-2)	
(G-3)	
(G-4)	

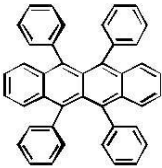
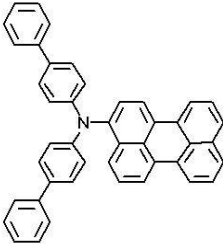
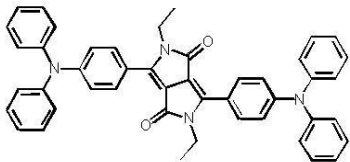
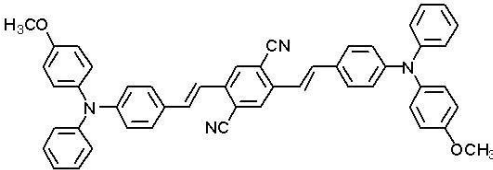
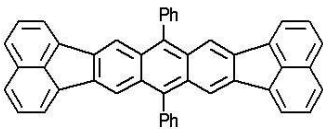
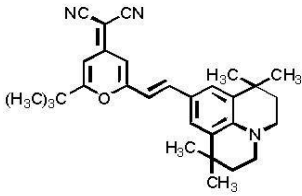
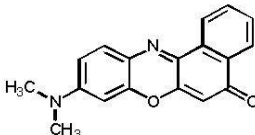
【0282】

橙色から赤色の発光は、ルブレン、4-(ジシアノメチレン)-2-[p-(ジメチルアミノ)スチリル]-6-メチル-4H-ピラン(略:DCM1)、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(9-ジュロリジル)エチニル-4H-ピラン(略:DCM2)、4-(ジシアノメチレン)-2,6-ビス[p-(ジメチルアミノ)スチリル]-4H-ピラン(略:BisDCM)、ビス[2-(2-チエニル)ピリジナト]アセチルアセトナトイリジウム(略:Ir(thp)₂(acac))、ビス(2-フェニルキノリナト)アセチルアセトナトイリジウム(略:Ir(pq)(acac))などをゲスト材料として用いることによって得られる。ビス(8-キノリノラト)亜鉛(略:Znq₂)やビス[2-シンナモイル-8-キノリノラト]亜鉛(略:Znsq₂)などの金属錯

体からも得ることができる。また、ポリ（２，５ - ジアルコキシ - １，４ - フェニレンビニレン）等のポリマーを用いてもよい。好ましい具体例を、表３に示す。

【 ０ ２ ８ ３ 】

【表 3】

化合物番号	化学構造
(R-1)	
(R-2)	
(R-3)	
(R-4)	
(R-5)	
(R-6)	
(R-7)	

10

20

30

40

50

(正孔注入層)

正孔注入層に用いることができる材料としては、フタロシアニン系化合物が有効であり、銅フタロシアニン（略：CuPc）、バナジルフタロシアニン（略：VOPc）等を用いることができる。また、導電性高分子化合物に化学ドーピングを施した材料もあり、ポリエチレンジオキシチオフェン（略：PEDOT）にポリスチレンスルホン酸（略：PSS）をドーピングした材料や、ポリアニリン（略：PANI）などを用いることもできる。また、酸化モリブデン（略：MoO_x）、酸化バナジウム（略：VO_x）、酸化ニッケル（略：NiO_x）などの無機半導体の薄膜や、酸化アルミニウム（略：Al₂O₃）などの無機絶縁体の超薄膜も有効である。また、4, 4', 4'' - トリス（N, N - ジフェニル - アミノ） - トリフェニルアミン（略：TDATA）、4, 4', 4'' - トリス〔N - （3 - メチルフェニル） - N - フェニル - アミノ〕 - トリフェニルアミン（略：MTDATA）、N, N' - ビス（3 - メチルフェニル） - N, N' - ジフェニル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン（略：TPD）、4, 4' - ビス〔N - （1 - ナフチル） - N - フェニル - アミノ〕 - ビフェニル（略： - NTPD）、4, 4' - ビス〔N - （4 - （N, N - ジ - m - トリル）アミノ）フェニル - N - フェニルアミノ〕ビフェニル（略：DNTPD）などの芳香族アミン系化合物も用いることができる。さらに、それら芳香族アミン系化合物に対してアクセプタ性を示す物質を芳香族アミン系化合物に添加してもよく、具体的にはVOPcにアクセプタである2, 3, 5, 6 - テトラフルオロ - 7, 7, 8, 8 - テトラシアノキノジメタン（略：F4 - TCNQ）を添加したものや、 - NPDにアクセプタであるMoO_xを添加したものをを用いてもよい。

10

20

【0285】

(正孔輸送層)

正孔輸送層に用いることができる材料としては、芳香族アミン系化合物が好適であり、正孔注入材料で記述したTDATA、MTDATA、TPD、 - NPD、DNTPDなどを用いることができる。

【0286】

(電子注入層)

電子注入層に用いることができる材料としては、先に記述したAlq₃、Almq₃、BeBq₂、BALq、Zn（BOX）₂、Zn（BTZ）₂、PBD、OXD - 7、TAZ、p - EtTAZ、TPBI、BPhen、BCPなどの電子輸送材料を用いることができる。その他に、LiF、CsFなどのアルカリ金属ハロゲン化物や、CaF₂のようなアルカリ土類ハロゲン化物、Li₂Oなどのアルカリ金属酸化物のような絶縁体の超薄膜がよく用いられる。また、リチウムアセチルアセトネート（略：Li（acc））や8 - キノリノラト - リチウム（略：Li_q）などのアルカリ金属錯体も有効である。また、これら電子注入材料に対してドナー性を示す物質を電子注入材料に添加してもよく、ドナーとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属などを用いることができる。具体的にはBCPにドナーであるリチウムを添加したものや、Alq₃にドナーであるリチウムを添加したものをを用いることができる。

30

【0287】

(正孔阻止層)

さらに、正孔阻止層には、発光層を経由した正孔が電子注入層に達するのを防ぎ、薄膜形成性に優れた層を形成できる正孔阻止材料が用いられる。そのような正孔阻止材料の例としては、ビス（8 - ヒドロキシキノリナ - ト）（4 - フェニルフェノラ - ト）アルミニウム等のアルミニウム錯体化合物や、ビス（2 - メチル - 8 - ヒドロキシキノリナ - ト）（4 - フェニルフェノラ - ト）ガリウム等のガリウム錯体化合物、2, 9 - ジメチル - 4, 7 - ジフェニル - 1, 10 - フェナントロリン（略：BCP）等の含窒素縮合芳香族化合物が挙げられる。

40

【0288】

本発明における透明電極層は、有機EL層上に形成されるものである。

【0289】

50

透明電極層は、陽極および陰極のいずれであってもよい。

【0290】

陽極に使用される材料は、仕事関数の大きい（4 e V以上）金属、合金、電気伝導性化合物またはこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Au等の金属、CuI、ITO、 SnO_2 、ZnO等の導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシ-ト抵抗は、数百 Ω/cm^2 以下としてあるものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10 nm~1 μm 、好ましくは10~200 nmの範囲で選択される。

10

【0291】

陰極に使用される材料は、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物およびこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。この陰極は、これらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシ-ト抵抗は数百 Ω/cm^2 以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm~1 μm 、好ましくは50~200 nmである。

20

【0292】

本発明に用いる有機EL素子の各層の形成方法としては、真空蒸着、電子線ビ-ム照射、スパッタリング、プラズマ、イオンプレ-ティング等の乾式成膜法、もしくはスピニング、ディッピング、フローコーティング、インクジェット法等の湿式成膜法、発光体をドナーフィルム上に蒸着する方法、また、特表2002-534782号公報やS. T. Lee, et al., Proceedings of SID'02, p. 784 (2002)に記載されているLITI (Laser Induced Thermal Imaging、レーザー熱転写) 法や、印刷(オフセット印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スクリーン印刷)、インクジェット等の方法を適用することもできる。

30

【0293】

有機層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜(分子累積膜)とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。また特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピニング法等により薄膜化することによっても、有機層を形成することができる。各層の膜厚は特に限定されるものではないが、膜厚が厚すぎると一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要となり効率が悪くなり、逆に膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生し、電界を印加しても十分な発光輝度が得にくくなる。したがって、各層の膜厚は、1 nm~1 μm の範囲が適しているが、10 nm~0.2 μm の範囲がより好ましい。

40

【0294】

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしてもよい。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

【0295】

本発明に用いる有機EL素子を作製する方法については、上記の材料および方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、および必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製

50

することもできる。

【0296】

本発明における背面電極層は、支持基板上に形成されるものである。

【0297】

背面電極層は、光透過性を有していてもよく有していなくてもよいが、本発明においては透明電極層側から光を取り出すため、通常は光透過性を有さないものとされる。

【0298】

背面電極層は陽極および陰極のいずれであってもよい。なお、陽極および陰極の材料については上記透明電極層の項に記載し、背面電極層の形成方法については上記透明電極層の形成方法と同様であるので、ここでの説明は省略する。

10

【0299】

本発明に用いられる有機EL素子においては、背面電極層上に絶縁層がパターン状に形成されていてもよい。絶縁層は、画素を画定するように形成されるものである。絶縁層のパターンとしては、画素の配列に応じて適宜選択されるものであり、例えば格子状にすることができる。絶縁層の材料としては、有機EL素子における一般的な絶縁層の材料を用いることができ、例えば、感光性ポリイミド樹脂、アクリル系樹脂等の光硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、無機材料等を挙げることができる。絶縁層の厚みとしては、画素を画定し、透明電極層および背面電極層を絶縁することができれば特に限定されるものではない。絶縁層の形成方法としては、有機EL素子における一般的な絶縁層の形成方法を適用することができ、例えば、フォトリソグラフィ法等が挙げられる。

20

【0300】

本発明に用いられる有機EL素子においては、絶縁層上に隔壁がパターン状に形成されていてもよい。隔壁は、透明電極層のパターンを画定するように形成されるものである。隔壁が形成されている場合には、メタルマスク等を用いなくとも透明電極層をパターン状に形成することが可能になる。隔壁のパターンとしては、透明電極層のパターンに応じて適宜選択される。隔壁の材料としては、有機EL素子における一般的な隔壁の材料を用いることができ、例えば、感光性ポリイミド樹脂、アクリル系樹脂等の光硬化型樹脂、または熱硬化型樹脂、および無機材料等を挙げることができる。また、発光層をパターン状に形成するに際して、隔壁には表面エネルギーを変化させる表面処理を予め行ってもよい。隔壁の高さとしては、透明電極層のパターンを画定し、隣接する透明電極同士を絶縁することができれば特に限定されるものではない。隔壁の形成方法としては、有機EL素子における一般的な隔壁の形成方法を適用することができ、例えば、フォトリソグラフィ法等が挙げられる。

30

【0301】

本発明に用いられる支持基板は、上記有機EL素子を支持するものである。支持基板は、光透過性を有していてもよく有さなくてもよい。

【0302】

これら基板は、機械的、熱的強度を有していれば特に限定されるものではないが、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルホン樹脂、ポリイミド樹脂などの板が挙げられる。

40

【0303】

また、有機EL素子の温度、湿度、雰囲気等に対する安定性向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、樹脂等により素子全体を被覆や封止を施したりしてもよい。特に素子全体を被覆や封止する際には、光によって硬化する光硬化性樹脂が好適に使用される。

【0304】

本発明に用いる有機EL素子に印加する電流は、通常、直流であるが、パルス電流や交

50

流を用いてもよい。電流値、電圧値は、素子破壊しない範囲内であれば特に制限はないが、素子の消費電力や寿命を考慮すると、なるべく小さい電気エネルギーで効率よく発光させることが望ましい。

【0305】

本発明に用いる有機EL素子の駆動方法は、パッシブマトリクス法のみならず、アクティブマトリクス法での駆動も可能である。また、本発明の有機EL素子から光を取り出す方法としては、陽極側から光を取り出すボトム・エミッションという方法のみならず、陰極側から光を取り出すトップ・エミッションという方法にも適用可能である。これらの方法や技術は、城戸淳二著、「有機ELのすべて」、日本実業出版社（2003年発行）に記載されている。

10

【0306】

さらに、本発明に用いる有機EL素子は、マイクロキャビティ構造を採用しても構わない。これは、有機EL素子は、発光層が陽極と陰極との間に挟持された構造であり、発光した光は陽極と陰極との間で多重干渉を生じるが、陽極および陰極の反射率、透過率などの光学的な特性と、これらに挟持された有機層の膜厚とを適当に選ぶことにより、多重干渉効果を積極的に利用し、素子より取り出される発光波長を制御するという技術である。これにより、発光色度を改善することも可能となる。この多重干渉効果のメカニズムについては、J. Yamada等によるAM-LCD Digest of Technical Papers, OD-2, p. 77~80 (2002)に記載されている。

20

【実施例】

【0307】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、実施例中、「部」及び「%」は、「質量部」及び「質量%」をそれぞれ表す。また、「PGMAc」とは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意味する。

【0308】

また、バインダ樹脂の酸価、バインダ樹脂の重量平均分子量(Mw)、樹脂型分散剤のアミン価の測定方法は以下の通りである。

【0309】

(バインダ樹脂の酸価)

樹脂溶液0.5~1gに、アセトン80ml及び水10mlを加えて攪拌して均一に溶解させ、0.1mol/LのKOH水溶液を滴定液として、自動滴定装置(「COM-555」平沼産業製)を用いて滴定し、樹脂溶液の酸価(mg KOH/g)を測定した。そして、樹脂溶液の酸価と樹脂溶液の不揮発分濃度から、樹脂の不揮発分あたりの酸価を算出した。

30

【0310】

<バインダ樹脂の重量平均分子量(Mw)>

樹脂の重量平均分子量(Mw)は、TSK gelカラム(東ソー社製)を用い、RI検出器を装備したGPC(東ソー社製、HLC-8120GPC)で、展開溶媒にTHFを用いて測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)である。

40

【0311】

(樹脂型分散剤のアミン価)

塩基性樹脂型分散剤のアミン価は、ASTM D 2074の方法に準拠し、測定した全アミン価(mg KOH/g)を不揮発分換算した値である。

【0312】

<バインダ樹脂溶液の製造方法>

<バインダ樹脂(C1:非感光性樹脂)の製造例>

(バインダ樹脂(C1-1)液の調製)

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管および攪拌装置を取り付けた反応容器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196部を仕

50

込み、80 に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管より、n-ブチルメタクリレート37.2部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート12.9部、メタクリル酸12.0部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成社製「アロニックスM110」）20.7部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.1部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、アクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2部をサンプリングして180、20分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20%に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添加してバインダ樹脂（C1-1）液を調製した。重量平均分子量（Mw）は26000であった。

【0313】

（バインダ樹脂（C1-2）液の調製）

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたフラスコ内を窒素雰囲気とし、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート210部を入れ、攪拌しながら100まで昇温した。次いで、ベンジルメタクリレート106部、アクリル酸22部及びジシクロペンタニルメタクリレート（日立化成社製FA-513M）22部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート215部に溶解させ、さらに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.6部を溶解させて調製した溶液を、フラスコ内に滴下し、100で5時間攪拌し続けることにより、アクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2部をサンプリングして180、20分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20%に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添加してバインダ樹脂を調製し、重量平均分子量（Mw）10000の樹脂（C1-2）溶液を得た。

【0314】

（バインダ樹脂（C1-M）液の調製）

バインダ樹脂（C1-1）液とバインダ樹脂（C1-2）液を同量混合・攪拌してバインダ樹脂（C1-M）液を調整した。

【0315】

<バインダ樹脂（C2：感光性樹脂）の製造例>

（バインダ樹脂（C2-1）液の調製）

セパラブル4口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、滴下管および攪拌装置を取り付けた反応容器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207部を仕込み、80に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管より、メタクリル酸20部、パラクミルフェノールエチレンオキサイド変性アクリレート（東亜合成社製アロニックスM110）20部、メタクリル酸メチル45部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート8.5部、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.33部の混合物を2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に3時間反応を継続し、共重合体樹脂溶液を得た。次に得られた共重合体溶液全量に対して、窒素ガスを停止し乾燥空気を1時間注入しながら攪拌したのちに、室温まで冷却した後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工社製カレンズMOI）6.5部、ラウリン酸ジブチル錫0.08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26部の混合物を70で3時間かけて滴下した。滴下終了後、更に1時間反応を継続し、アクリル樹脂の溶液を得た。室温まで冷却した後、樹脂溶液約2部をサンプリングして180、20分間加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が20%に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添加してバインダ樹脂（C2-1）を調製した。重量平均分子量（Mw）は18000であった。

【0316】

（バインダ樹脂（C2-2）液の調製）

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート333gを導入し、フラスコ内雰囲気を空気から窒素にした後、100に昇温後、ベンジルメタクリレート70.5g（0.40

10

20

30

40

50

モル)、グリシジルメタクリレート 71.1 g (0.50 モル)、トリシクロデカン骨格
 のモノメタクリレート(日立化成社製 FA-513M) 22.0 g (0.10 モル) およ
 び、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 164 g からなる混合物にアゾ
 ビスイソブチロニトリル 3.6 g を添加した溶液を滴下ロートから 2 時間かけてフラスコ
 に滴下し、さらに 100 で 5 時間撹拌し続けた。次に、フラスコ内雰囲気を窒素から空
 気にし、メタクリル酸 43.0 g [0.5 モル、(本反応に用いたグリシジルメタクリレ
 ートのグリシジル基に対して 100 モル%)]、トリスジメチルアミノメチルフェノール
 0.9 g およびハイドロキノン 0.145 g をフラスコ内に投入し、110 で 6 時間反
 応を続け不揮発分酸価が 1 mg KOH / g となったところで反応を終了した。次に、テト
 ラヒドロフタル無水フタル酸 60.9 g (0.40 モル)、トリエチルアミン 0.8 g を
 加え、120 で 3.5 時間反応させ酸価 80 mg KOH / g の感光性透明樹脂溶液を得
 た。室温まで冷却した後、感光性透明樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180、20
 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した感光性透明樹脂溶液に不揮発分が 20 重
 量%に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添加してバイン
 ダ樹脂(C2-2)液を調製した。重量平均分子量(Mw)は 12,000 であった。

【0317】

(バインダ樹脂(C2-3)液の調整)

撹拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えたフラスコに、プロピ
 レングリコールモノメチルエーテルアセテート 182 g を導入し、フラスコ内雰囲気を空
 気から窒素にした後、100 に昇温後、ベンジルメタクリレート 70.5 g (0.40
 モル)、メタクリル酸 43.0 g (0.5 モル)、トリシクロデカン骨格のモノメタクリ
 レート(日立化成社製 FA-513M) 22.0 g (0.10 モル) およびプロピレング
 リコールモノメチルエーテルアセテート 136 g からなる混合物にアゾビスイソブチロニ
 トリル 3.6 g を添加した溶液を滴下ロートから 2 時間かけてフラスコに滴下し、さらに
 100 で 5 時間撹拌し続けた。次に、フラスコ内雰囲気を窒素から空気にし、グリシジ
 ルメタクリレート 35.5 g [0.25 モル、(本反応に用いたメタクリル酸のカルボキ
 シル基に対して 50 モル%)]、トリスジメチルアミノメチルフェノール 0.9 g および
 ハイドロキノン 0.145 g をフラスコ内に投入し、110 で 6 時間反応を続け、酸価
 が 79 mg KOH / g の感光性透明樹脂溶液を得た。室温まで冷却した後、感光性透明樹
 脂溶液約 2 g をサンプリングして 180、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に
 合成した感光性透明樹脂溶液に不揮発分が 20 重量%に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添加してバインダ樹脂(C2-3)液を調製した。重量
 平均分子量(Mw)は 13,000 であった。

【0318】

(バインダ樹脂(C2-4)液の調製)

反応槽として冷却管を付けたセパラブルフラスコを準備し、他方、モノマー滴下槽とし
 て、ジメチル-2,2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート 40 部
 、メタクリル酸 40 部、メタクリル酸メチル 120 部、t-ブチルパーオキシ-2-エチ
 ルヘキサノエート(日本油脂製「パーブチルO」) 4 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 40 部をよく撹拌混合したものを準備し、連鎖移動剤滴下槽として
 、n-ドデカンチオール 8 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 32
 部をよく撹拌混合したものを準備した。

反応槽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 395 部を仕込み、窒素置
 換した後、撹拌しながらオイルバスで加熱して反応槽の温度を 90 まで昇温した。反応
 槽の温度が 90 に安定してから、モノマー滴下槽および連鎖移動剤滴下槽から滴下を開
 始した。滴下は、温度を 90 に保ちながら、それぞれ 135 分間かけて行った。滴下が
 終了してから 60 分後に昇温を開始して反応槽を 110 にした。3 時間 110 を維
 持した後、セパラブルフラスコにガス導入管を付け、酸素/窒素 = 5/95 (体積比) 混
 合ガスのバブリングを開始した。次いで、反応槽に、メタクリル酸グリシジル 70 部、2
 ,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール) 0.4 部、トリエチル

10

20

30

40

50

アミン 0.8 部を仕込み、そのまま 110 で 12 時間反応させた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 150 部を加えて室温まで冷却し、樹脂溶液約 2 g をサンプリングして 180、20 分加熱乾燥して不揮発分を測定し、先に合成した樹脂溶液に不揮発分が 20 % に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添加してバインダ樹脂 (C2 - 4) 液を得た。樹脂の重量平均分子量 (Mw) は 18000、不揮発分当たりの酸価は 2 mg KOH / g であった。

【0319】

(バインダ樹脂 (C2 - M) 液の調製)

バインダ樹脂 (C2 - 1) ~ (C2 - 4) 液の 4 種類を同量混合・攪拌してバインダ樹脂 (C2 - M) 液を調整した。

10

【0320】

< 樹脂型分散剤溶液の製造方法 >

(樹脂型分散剤溶液 (R - 1) の調整)

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、AIBN (2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル) 1.0 質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 186 質量部を仕込み、引き続きメチルメタクリレート 27 質量部、ブチルメタクリレート 27 質量部、2 - エチルヘキシルメタクリレート 21 質量部、ベンジルメタクリレート 18 質量部及びクミルジチオベンゾエート 3.6 質量部を仕込んで、30 分間窒素置換した。その後ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を 60 に上昇させ、この温度を 24 時間保持してリビングラジカル重合を行った。次いで、この反応溶液に、AIBN 1.0 質量部及びジメチルアミノエチルメタクリレート 35 質量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 70 質量部に溶解させ 30 分間窒素置換した溶液を添加し、60 で 24 時間リビングラジカル重合することによりブロック共重合体の溶液を得た。得られたブロック共重合体溶液に、塩化ベンジル 25 質量部とプロピレングリコールモノメチルエーテル 50 質量部を添加し、80 で 2 時間反応を行い、不揮発分濃度を 40 % に調整することによって、樹脂型分散剤溶液 (R - 1) を得た。ブロック共重合体は、メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド及びジメチルアミノエチルメタクリレート由来の繰り返し単位を有する A ブロックと、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート及びベンジルメタクリレート由来の繰り返し単位を有する B ブロックからなる、ブロック共重合体である。プロトン NMR 測定の結果、各繰り返し単位の共重合比は、メタクリロイルオキシエチルベンジルジメチルアンモニウムクロライド / ジメチルアミノエチルメタクリレート / メチルメタクリレート / ブチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルメタクリレート / ベンジルメタクリレート = 34 / 4 / 18 / 18 / 14 / 12 (質量比) であった。

20

30

【0321】

(樹脂型分散剤溶液 (R - 2) の調整)

市販の樹脂型分散剤である、BAS F 社製 E F K A 4300 と、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて不揮発分 40 % に調整し、樹脂型分散剤溶液 (R - 2) とした。

40

【0322】

(樹脂型分散剤溶液 (R - 3) の調整)

ガス導入管、コンデンサー、攪拌翼、及び温度計を備え付けた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 133 部を仕込み、窒素置換しながら 110 に昇温した。滴下槽にジエチルアミノエチルメタクリレート 177 部、メチルアクリレート 3 部、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 20 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 61 部、及び 2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) を 6 部仕込み、均一になるまで攪拌した後、反応槽へ 2 時間かけて滴下し、その後同温度で 3 時間反応を継続した。このようにして、不揮発分当たりのアミン価が 345 mg KOH / g の塩基性基を有する樹脂型分散剤を得た。さらに、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用いて不揮発分を 40 % になるように希釈して、樹脂型分散剤溶

50

液 (R - 3) 溶液を調製した。

【 0 3 2 3 】

< 色素誘導体の製造方法 >

本発明で使用した色素誘導体の製造方法と構造を示す。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 3 2 4 】

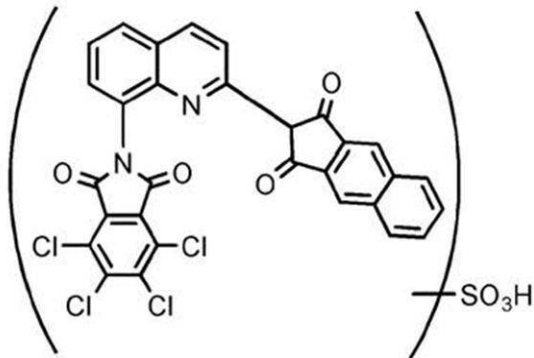
(色素誘導体 1 の製造)

特開 2 0 1 5 - 1 7 2 7 3 2 号公報の実施例に記載のキノフタロン化合物 (Q L - c - 1) と同様の製造方法で、色素誘導体 1 を製造した。

【 0 3 2 5 】

色素誘導体 1

【 化 3 0 】



10

20

【 0 3 2 6 】

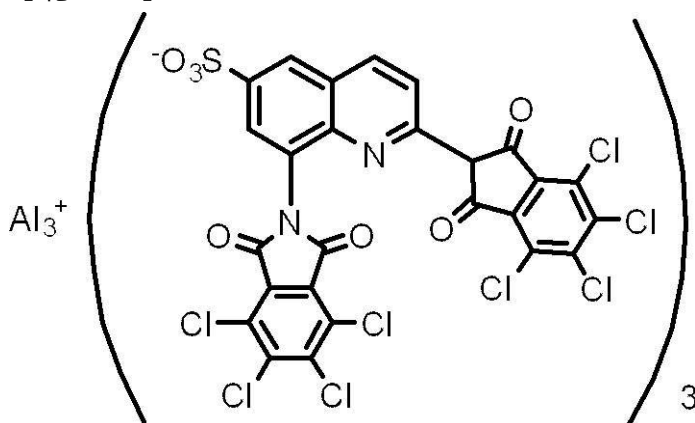
(色素誘導体 2 の製造)

特許第 4 5 8 5 7 8 1 号公報に記載の合成方法を参考にして、色素誘導体 2 を製造した。

【 0 3 2 7 】

色素誘導体 2

【 化 3 1 】



30

40

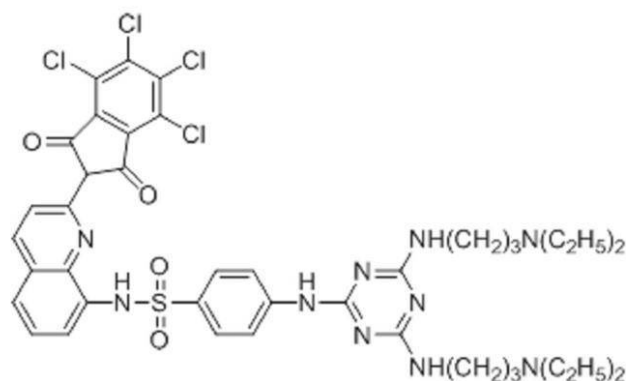
【 0 3 2 8 】

(色素誘導体 3 の製造)

特許第 4 9 8 3 0 6 1 号の製造例 6 を参考にして、色素誘導体 3 を製造した。

色素誘導体 3

【化 3 2】



10

【 0 3 2 9】

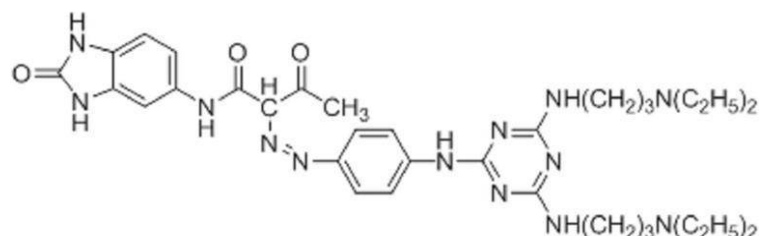
(色素誘導体 4 の製造)

特許第 1 8 6 3 1 8 8 号の製造例 3 を参考にして、色素誘導体 4 を製造した。

【 0 3 3 0】

色素誘導体 4

【化 3 3】



20

【 0 3 3 1】

(キノフタロン化合物 (A) の同定方法)

本発明に用いたキノフタロン化合物の同定には、MALDI TOF-MS スペクトルを用いた。MALDI TOF-MS スペクトルは、ブルカー・ダルトニクス社製 MALDI 質量分析装置 autoflex III を用い、得られたマスペクトラムの分子イオンピークと、計算によって得られる質量数との一致をもって、得られた化合物の同定を行った。

30

ハロゲン原子の置換数の平均値は、顔料を酸素燃焼フラスコ法にて燃焼させ、該燃焼物を水に吸収させた液体を、イオンクロマトグラフ (ICS-2000 イオンクロマトグラフィー、DIONEX 社製) により分析してハロゲン量を定量し、ハロゲン原子の置換数の平均値に換算することで得た。

【 0 3 3 2】

(キノフタロン化合物 (A) のハロゲン分布幅)

ハロゲン分布幅は、MALDI TOF-MS スペクトルを用い、得られたマスペクトラムにおいて、各成分に相当する分子イオンピークの信号強度 (各ピーク値) と、各ピーク値を積算した値 (全ピーク値) とを算出し、全ピーク値に対する各ピーク値の割合が 1 % 以上のピークの数のカウントし、ハロゲン分布幅とした。

40

【 0 3 3 3】

(キノフタロン化合物 (A-1) の合成)

98 % 硫酸 1 2 0 0 部に、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物 1 5 0 部およびトリクロロイソシアヌル酸 2 3 0 部を加え、8 0 4 時間反応させた。反応液を攪拌した氷水 9 0 0 0 部中に注入し、生成した析出物をろ過、水洗、1 % 水酸化ナトリウム水溶液洗浄、水洗の順で処理を行い、乾燥して、中間体 (a-1) を 2 2 0 部得た。中間体 (a-1) についてイオンクロマトグラフにより塩素置換基数を算出したところ、平均 3 . 5 個で

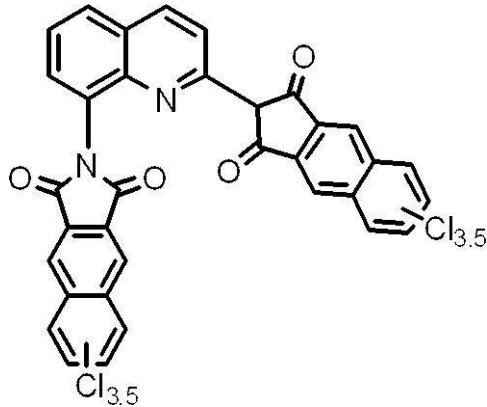
50

あった。得られた中間体 (a - 1) 215 部、8 - アミノキノタルジン 45 部、安息香酸 100 部を安息香酸メチル 300 部に加え、180 6 時間で加熱撹拌した。室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 5000 部に投入し、室温下にて 1 時間撹拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、203 部のキノフタロン化合物 (A - 1) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 1) であることを同定した。また、ハロゲン分布幅は 5 であった。

【0334】

キノフタロン化合物 (A - 1)

【化34】



10

20

【0335】

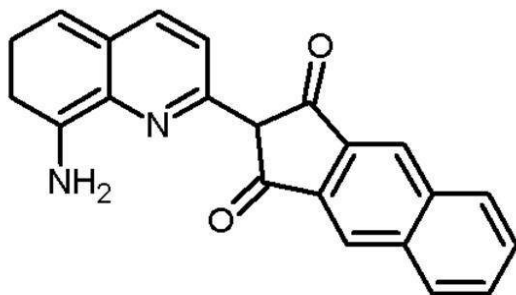
(キノフタロン化合物 (A - 2) の合成)

特開 2012 - 226110 号公報に記載の合成方法に従い、化合物 (a - 2) を得た

【0336】

化合物 (a - 2)

【化35】



30

【0337】

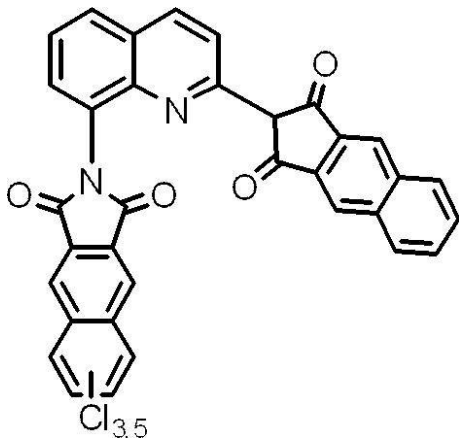
安息香酸メチル 500 部に、化合物 (a - 2) 105 部、中間体 (a - 1) 150 部、安息香酸 100 部を加え、180 に加熱し、4 時間撹拌を行った。さらに、室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 5000 部に投入し、室温下にて 1 時間撹拌した。生成物を濾別し、メタノール洗浄、および乾燥を行い、183 部のキノフタロン化合物 (A - 2) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 2) であることを同定した。また、ハロゲン分布幅は 3 であった。

40

【0338】

キノフタロン化合物 (A - 2)

【化 3 6】



10

【0339】

(キノフタロン化合物 (A - 3) の合成)

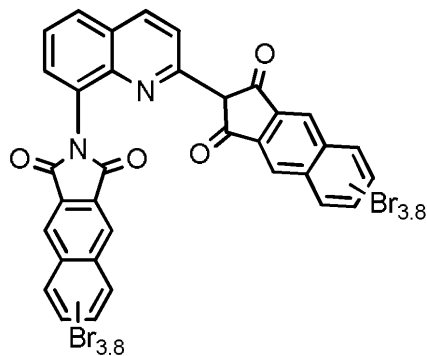
中間体 (a - 1) の合成において、トリクロロイソシアヌル酸 230 部を 1, 3 - ジブ
ロモ - 5, 5 - ジメチルヒダントイン 400 部に変えた以外は同様な方法で合成し、中間
体 (a - 3) を得た。中間体 (a - 3) についてイオンクロマトグラフにより臭素置換基
数を算出したところ、平均 3.8 個であった。得られた中間体 (a - 3) 345 部、8 -
アミノキノルジン 45 部、安息香酸 100 部を安息香酸メチル 500 部に加え、180
6 時間で加熱撹拌した。室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 4000 部に投入し、室
温下にて 1 時間撹拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、274 部
のキノフタロン化合物 (A - 3) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタ
ロン化合物 (A - 3) であることを同定した。また、ハロゲン分布幅は 6 であった。

20

【0340】

(キノフタロン化合物 (A - 3) の合成)

【化 3 7】



30

【0341】

(キノフタロン化合物 (A - 4) の合成)

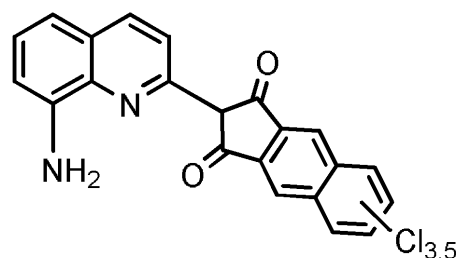
特開 2008 - 81566 号公報に記載の合成方法に従い、キノフタロン化合物 (A -
1) 180 部を原料として用い、化合物 (a - 4) 91 部を得た。得られた、化合物 (a
- 4) 90 部、2, 3 - ナフタレンジカルボン酸 80 部、安息香酸 50 部を安息香酸
メチル 400 部に加え、1605 時間で加熱撹拌した。室温まで冷却後、反応混合物を
アセトン 4000 部に投入し、室温下にて 1 時間撹拌した。生成物を濾別し、メタノール
にて洗浄、乾燥を行い、121 部のキノフタロン化合物 (A - 4) を得た。TOF - MS
による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 4) であることを同定した。また、ハ
ロゲン分布幅は 2 であった。

40

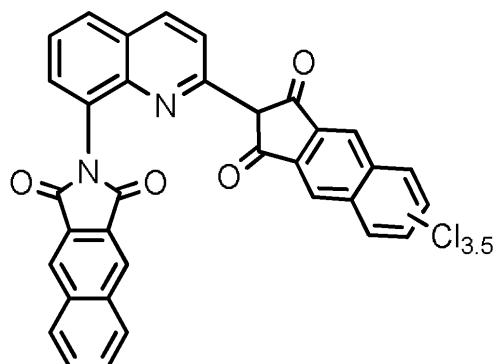
【0342】

【化 3 8】

化合物 (a - 4)



キノフタロン化合物 (A - 4)



10

【0 3 4 3】

(キノフタロン化合物 (A - 5) の合成)

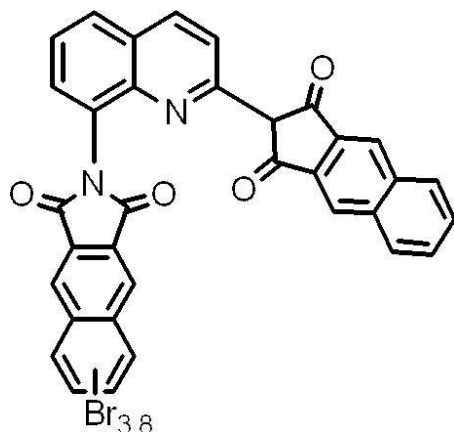
キノフタロン化合物 (A - 2) の合成において、中間体 (a - 1) 150 部を中間体 (a - 3) 250 部に変えた以外は同様な方法で合成し、208 部のキノフタロン化合物 (A - 5) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 5) であることを同定した。また、ハロゲン分布幅は 3 であった。

20

【0 3 4 4】

キノフタロン化合物 (A - 5)

【化 4 0】



30

【0 3 4 5】

(キノフタロン化合物 (A - 6) の合成)

N, N - ジメチルホルムアミド 700 部に、化合物 (a - 2) 100 部および N - プロモスクシンイミド 54 部を加え、85 ℃ 3 時間反応させた。反応液を攪拌したメタノール 6000 部中に注入し、室温下にて 1 時間攪拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、化合物 (a - 5) を 105 部得た。化合物 (a - 5) についてイオンクロマトグラフにより塩素置換基数を算出したところ、平均 1.0 個であった。安息香酸メチル 400 部に、化合物 (a - 5) 100 部、中間体 (a - 1) 115 部、安息香酸 30 部を加え、180 ℃ に加熱し、水を留去しながら 4 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 4000 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、159 部のキノフタロン化合物 (A - 6) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 6) であることを同定した。また、ハロゲン分布幅は 3 であった。

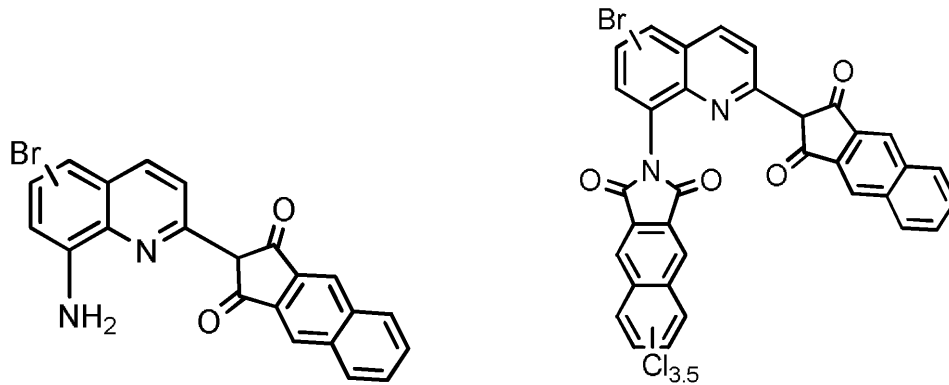
40

【0 3 4 6】

化合物 (a - 5)

キノフタロン化合物 (A - 6)

【化 4 1】



10

【0347】

(キノフタロン化合物 (A - 7) の合成)

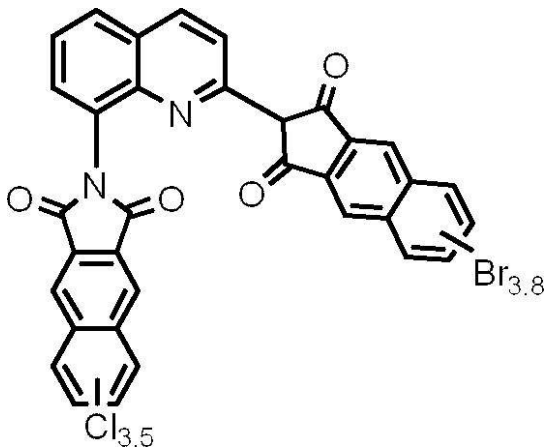
安息香酸メチル 300 部に、8 - アミノキノリン 50 部、中間体 (a - 1) 115 部、安息香酸 140 部を加え、120 4 時間攪拌した。次いで、反応混合物にさらに中間体 (a - 3) 200 部を加え、180 に加熱し、水を留去しながら 4 時間攪拌を行った。室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 2000 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、167 部のキノフタロン化合物 (A - 7) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 7) であることを同定した。また、ハロゲン分布幅は 4 であった。

20

【0348】

キノフタロン化合物 (A - 7)

【化 4 3】



30

【0349】

(キノフタロン化合物 (A - 12) の合成)

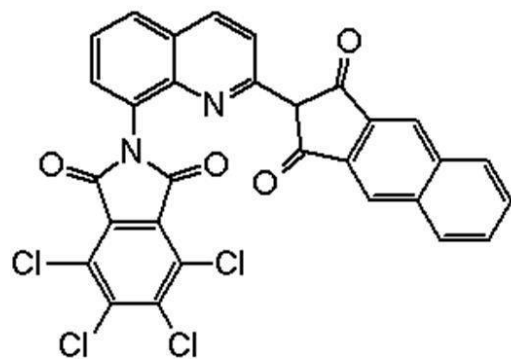
安息香酸メチル 300 部に、化合物 (a - 2) 100 部、テトラクロロ無水フタル酸 108 部、および安息香酸 143 部を加え、180 に加熱し、4 時間反応させた。TOF - MS により、キノフタロン化合物 (A - 12) の生成、および原料の化合物 (a - 2) の消失を確認した。さらに、室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 3510 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、120 部のキノフタロン化合物 (A - 12) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 12) であることを同定した。

40

【0350】

キノフタロン化合物 (A - 12)

【化 4 4】



10

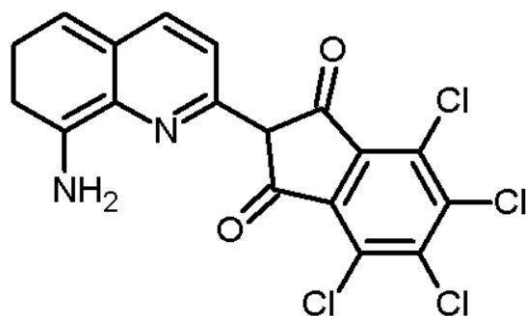
(キノフタロン化合物 (A - 13) の合成)

特開 2008 - 81566 号公報に記載の合成方法に従い、化合物 (a - 6) を得た。

【0351】

化合物 (a - 6)

【化 4 5】



20

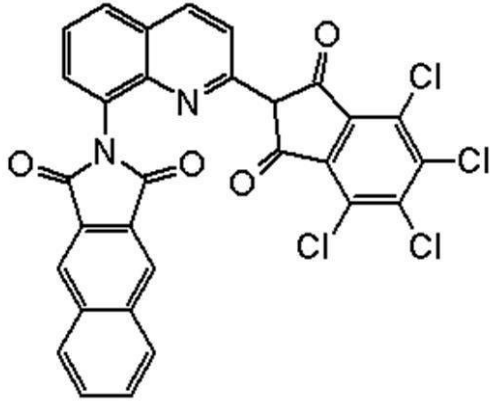
安息香酸メチル 300 部に、化合物 (a - 6) 100 部、2、3 - ナフタレンジカルボン酸無水物 70 部、および安息香酸 143 部を加え、180 に加熱し、4 時間反応させた。TOF - MS により、キノフタロン化合物 (A - 13) の生成、および原料の化合物 (a - 6) の消失を確認した。さらに、室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 3130 部に投入し、室温下にて 1 時間攪拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、120 部のキノフタロン化合物 (A - 13) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 13) であることを同定した。

30

【0352】

キノフタロン化合物 (A - 13)

【化 4 6】



10

【 0 3 5 3】

(キノフタロン化合物 (A - 14) の合成)

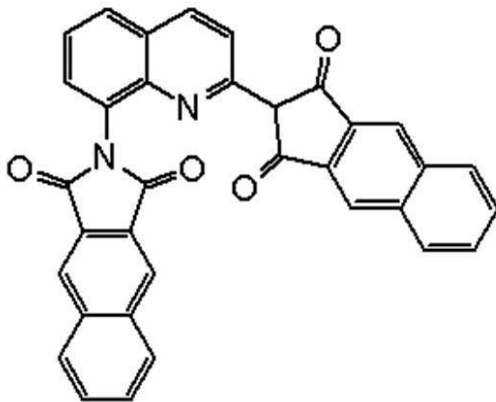
安息香酸メチル 200 部に、8 - アミノキノリン 40 部、2,3 - ナフタレンジカルボン酸無水物 150 部、安息香酸 154 部を加え、180 に加熱し、4 時間撹拌を行った。さらに、室温まで冷却後、反応混合物をアセトン 5440 部に投入し、室温下にて 1 時間撹拌した。生成物を濾別し、メタノールにて洗浄、乾燥を行い、116 部のキノフタロン化合物 (A - 14) を得た。TOF - MS による質量分析の結果、キノフタロン化合物 (A - 14) であることを同定した。

20

【 0 3 5 4】

(キノフタロン化合物 (A - 14) の合成)

【化 4 7】



30

【 0 3 5 5】

< 黄色着色剤の製造方法 >

(黄色着色剤 (Y - 1) の製造)

キノフタロン化合物 (A - 1) 100 部、塩化ナトリウム 1200 部、およびジエチレングリコール 120 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所社製) に仕込み、60 で 8 時間混練した。次に、この混練物を温水 8000 部に投入し、約 70 に加熱しながら 1 時間撹拌してスラリー状として、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80 で一昼夜乾燥し、微細化顔料である黄色着色剤 (Y - 1) 97 部を得た。

40

【 0 3 5 6】

(黄色着色剤 (Y - 2 ~ 16) の製造)

以下、表 4 - 1 に示すように、組成、配合量を変えた以外は黄色着色剤 (Y - 1) と同様にして微細化顔料である黄色着色剤 (Y - 2 ~ 16) を得た。

【 0 3 5 7】

50

(黄色着色剤(Y-17)の製造)

C.I.ピグメントイエロー185(BASF社製「パリオゲンイエローD1155」)95部、色素誘導体3、5部、ロジンマレイン酸樹脂(荒川化学工業社製「マルキード32」)10部、塩化ナトリウム1200部、およびジエチレングリコール120部をステンレス製1ガロンニーダー(井上製作所社製)に仕込み、60℃で8時間混練した。次に、この混練物を温水8000部に投入し、約70℃に加熱しながら1時間攪拌してスラリー状として、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、80℃で一昼夜乾燥し、微細化顔料である黄色着色剤(Y-17)105部を得た。

【0358】

10

(黄色着色剤(Y-101, 102)の製造)

以下、表4-1に示すように、組成、配合量を変えた以外は黄色着色剤(Y-17)と同様にして微細化顔料である黄色着色剤(Y-101, 102)を得た。

【0359】

【表4-1】

表4-1	黄色着色剤	組成比
製造例1	Y-1	A-1 =100
製造例2	Y-2	A-2 =100
製造例3	Y-3	A-3 =100
製造例4	Y-4	A-4 =100
製造例5	Y-5	A-5 =100
製造例6	Y-6	A-6 =100
製造例7	Y-7	A-7 =100
製造例8	Y-8	A-1/色素誘導体(1) =90/10
製造例9	Y-9	A-1/色素誘導体(3) =90/10
製造例10	Y-10	A-2/色素誘導体(1) =90/10
製造例11	Y-11	A-2/色素誘導体(2) =90/10
製造例12	Y-12	A-2/色素誘導体(3) =90/10
製造例13	Y-13	A-2/色素誘導体(4) =90/10
製造例14	Y-14	A-12 =100
製造例15	Y-15	A-13 =100
製造例16	Y-16	A-14 =100
製造例17	Y-17	P. Y. 185/色素誘導体(3)/ロジンマレイン酸樹脂 =88/3/9
製造例101	Y-101	A-1/色素誘導体(3)/ロジンマレイン酸樹脂 =88/3/9
製造例102	Y-102	A-2/色素誘導体(3)/ロジンマレイン酸樹脂 =88/3/9

20

30

40

【0360】

50

< その他着色剤の製造方法 >

下記の方法でそれぞれの顔料から着色剤を作成した。表 4 - 2 にそれぞれの着色剤に用いた顔料を示す。

【表 4 - 2】

着色剤	着色剤種
B-1	C. I. ピグメントブルー15:3
G-1	C. I. ピグメントグリーン58
G-2	ハロゲン化亜鉛フタロシアニン1
G-3	C. I. ピグメントグリーン36
G-4	C. I. ピグメントグリーン7
G-5	ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン1
G-6	ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン2
G-7	ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン3
G-8	ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン4
G-9	ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン5
G-10	ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン6
G-11	ハロゲン化亜鉛フタロシアニン2
G-12	ハロゲン化亜鉛フタロシアニン3
G-13	ハロゲン化亜鉛フタロシアニン4
G-14	ハロゲン化亜鉛フタロシアニン5

10

【0361】

20

(青色着色剤 (B - 1) の製造)

C. I. ピグメントブルー 15 : 3 (トーヨーカラー社製「L I O N O L B L U E F G - 7 3 5 1」) を 2 0 0 部、塩化ナトリウム 6 0 0 部、及びジエチレングリコール 6 0 0 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、8 0 で 6 時間混練した。この混練物を 8 0 0 0 部の温水に投入し、1 2 0 に加熱しながら 8 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、8 5 で一昼夜乾燥し、微細化顔料である青色着色剤 (B - 1) を得た。

【0362】

(緑色着色剤 (G - 1) の製造)

C. I. ピグメントグリーン 5 8 (D I C 社製「F A S T G E N G R E E N A 1 1 0」) を 1 0 0 部、塩化ナトリウム 1 2 0 0 部、及びジエチレングリコール 1 2 0 部をステンレス製 1 ガロンニーダー (井上製作所製) に仕込み、7 0 で 6 時間混練した。この混練物を 8 0 0 0 部の温水に投入し、7 0 に加熱しながら 1 時間攪拌してスラリー状とし、濾過、水洗を繰り返して塩化ナトリウム及びジエチレングリコールを除いた後、8 0 で一昼夜乾燥し、微細化顔料である緑色着色剤 (G - 1) を得た。

30

【0363】

(緑色着色剤 (G - 2) の製造)

3 0 0 m L フラスコに、塩化スルフルル 1 0 9 部、塩化アルミニウム 1 3 1 部、塩化ナトリウム 1 8 部、亜鉛フタロシアニン 3 0 部、臭素 5 2 部を仕込んだ。1 3 0 まで 4 0 時間かけて昇温し、水に取り出した後、濾過することにより緑色粗顔料 (ハロゲン化亜鉛フタロシアニン 1) を得た。得られた緑色粗顔料 2 0 部、粉碎した塩化ナトリウム 1 4 0 部、ジエチレングリコール 3 2 部、キシレン 1 . 8 部を 1 L 双腕型ニーダーに仕込み、1 0 0 で 6 時間混練した。混練後 8 0 の水 2 0 0 0 部に取り出し、1 時間攪拌後、濾過、湯洗、乾燥、粉碎することにより、着色剤 (G - 2) を得た。得られた着色剤 (G - 2) は、蛍光 X 線分析から、1 分子中のハロゲン原子数が平均 1 2 . 7 0 個であり、そのうち臭素原子数が平均 8 . 5 4 個、塩素原子数が平均 4 . 1 6 個の微細化顔料であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料であった。

40

【0364】

(緑色着色剤 (G - 3) の製造)

C. I. ピグメントグリーン 3 6 (トーヨーカラー社製「リオノールグリーン - 6 Y K」

50

） 5 0 0 部、塩化ナトリウム 1 5 0 0 部、およびジエチレングリコール 2 5 0 部を、ステンレス製 1 ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、1 2 0 で 8 時間混練した。次に、この混練物を 5 0 0 0 部の温水に投入し、7 0 に加熱しながら 1 時間攪拌してスラリーを形成した。このスラリーを濾過し、水洗を繰り返すことによって塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、8 0 で一昼夜乾燥し、微細化顔料である緑色着色剤（G - 3）を得た。

（緑色着色剤（G - 4）の製造）

C . I . ピグメントグリーン 7（CLARIANT 社製「Green GNX」）2 0 0 部、塩化ナトリウム 1 4 0 0 部、およびジエチレングリコール 3 6 0 部を、ステンレス製 1 ガロンニーダー（井上製作所社製）に仕込み、8 0 で 6 時間混練した。次に、この混練物を 8 0 0 0 部の温水に投入し、8 0 に加熱しながら 2 時間攪拌してスラリーを形成した。このスラリーを濾過し、水洗を繰り返すことによって塩化ナトリウムおよびジエチレングリコールを除いた後、85 で一昼夜乾燥し、微細化顔料である緑色着色剤（G - 4）を得た。

10

【0 3 6 5】

（緑色着色剤（G - 5）の製造）

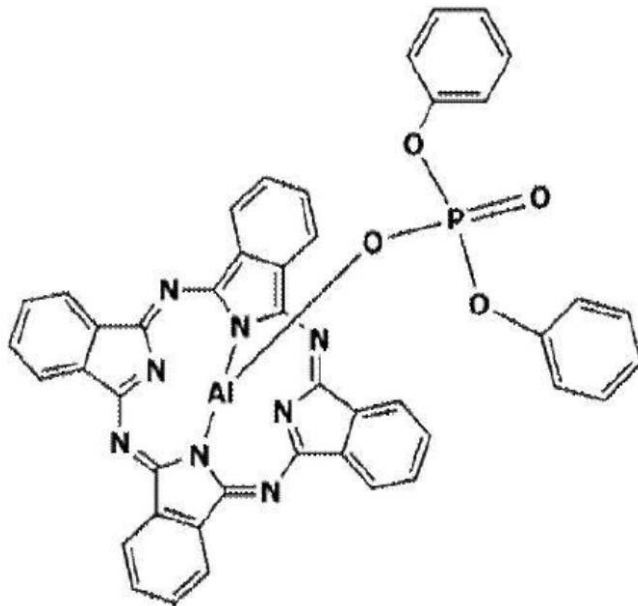
特許第 4 8 9 3 8 5 9 号公報の実施例に記載の青色着色剤（PB - 1）と同様の製造方法で、下記式（1 5）で表されるハロゲン化アルミニウムフタロシアニン 1 の微細化顔料である緑色着色剤（G - 5）を得た。

20

【0 3 6 6】

式（1 5）

【化 4 8】



30

【0 3 6 7】

（緑色着色剤（G - 6）の製造）

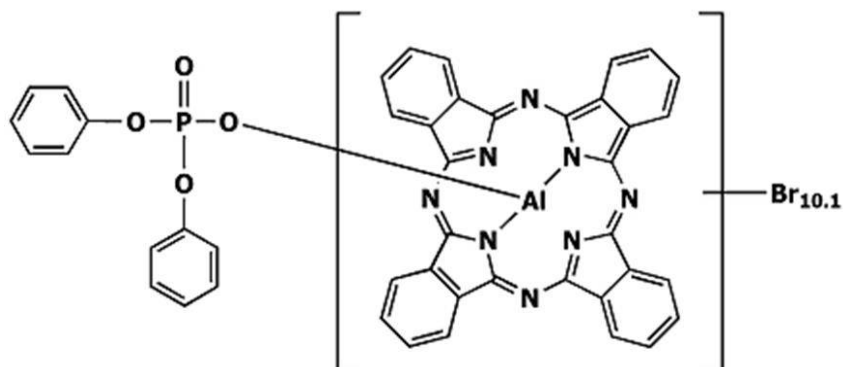
40

特開 2 0 1 6 - 1 5 3 4 8 1 号公報の実施例に記載のフタロシアニン顔料（PCY - 9）と同様の製造方法で、下記式（1 6）で表されるハロゲン化アルミニウムフタロシアニン 2 の微細化顔料である緑色着色剤（G - 6）を得た。

【0 3 6 8】

式（1 6）

【化 4 9】



10

【 0 3 6 9】

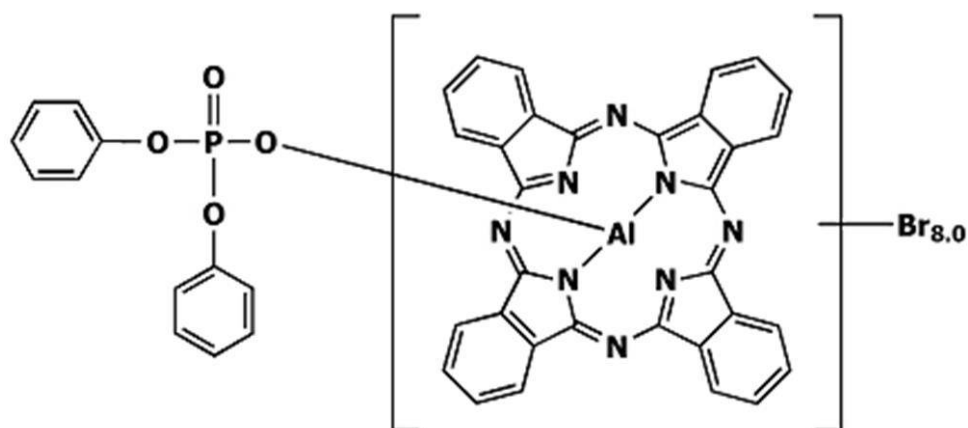
特開 2 0 1 7 - 1 1 1 3 9 8 号公報の実施例に準じて下記化学式 (1 7) ~ 化学式 (2 0) のハロゲン化アルミニウムフタロシアニン 3 ~ 6 のそれぞれの微細化顔料である緑色着色剤 (G - 7 ~ G - 1 0) を得た。

【 0 3 7 0】

化学式 (1 7)

ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン 3

【化 5 0】



20

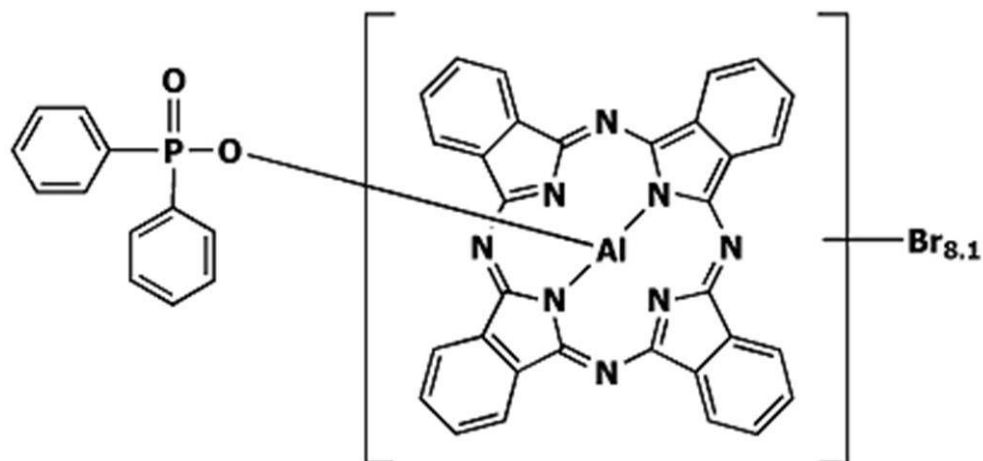
30

【 0 3 7 1】

化学式 (1 8)

ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン 4

【化 5 1】



40

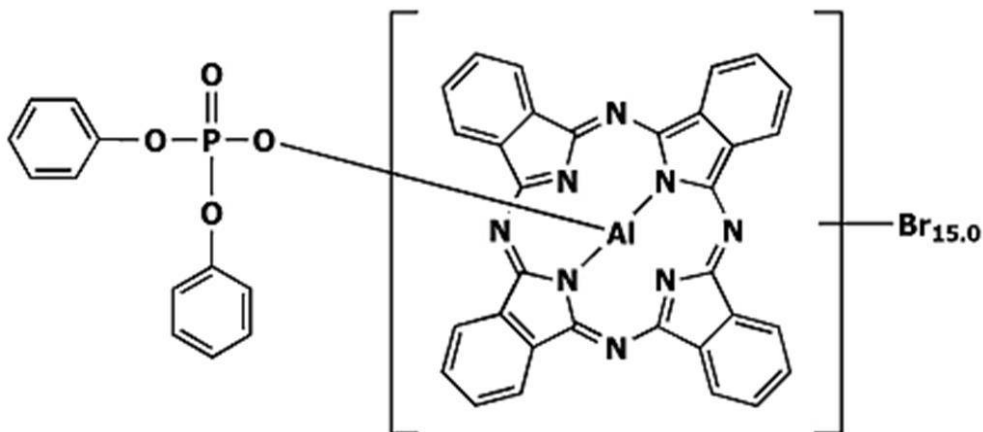
【 0 3 7 2】

化学式 (1 9)

50

ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン 5

【化 5 2】



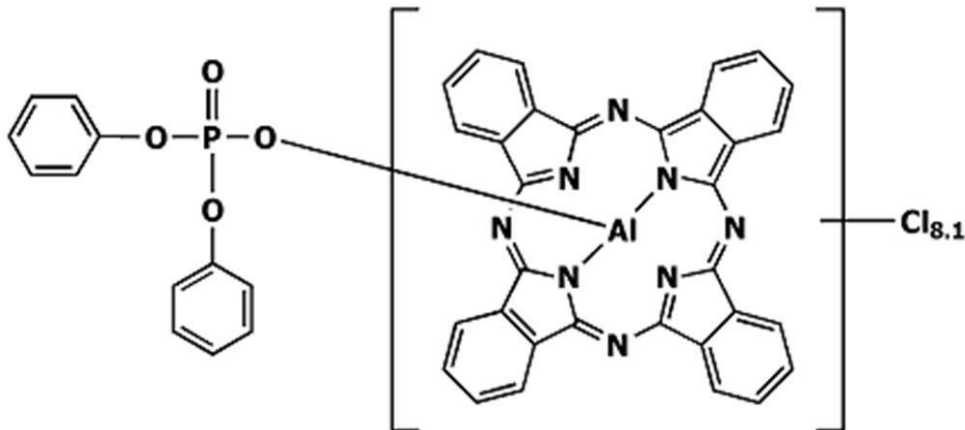
10

【 0 3 7 3 】

化学式 (2 0)

ハロゲン化アルミニウムフタロシアニン 6

【化 5 3】



20

30

【 0 3 7 4 】

(緑色着色剤 (G - 1 1) の製造)

300 mL フラスコに、塩化スルフィル 9.1 部、塩化アルミニウム 10.9 部、塩化ナトリウム 1.5 部、亜鉛フタロシアニン 3.0 部、臭素 7.4 部を仕込んだ。130℃ まで 40 時間かけて昇温し、水に取り出した後、ろ過することにより緑色粗顔料 (ハロゲン化亜鉛フタロシアニン 2) を得た。得られた緑色粗顔料 2.0 部、粉碎した塩化ナトリウム 14.0 部、ジエチレングリコール 3.2 部、キシレン 1.8 部を 1 L 双腕型ニーダーに仕込み、100℃ で 6 時間混練した。混練後 80℃ の水 2 kg に取り出し、1 時間攪拌後、ろ過、湯洗、乾燥、粉碎することにより、微細化フタロシアニン顔料 (A 2 - 2) を得た。得られた微細化フタロシアニン顔料 (A 2 - 2) は、リガク社製 ZSX 100E による蛍光 X 線分析から、1 分子中のハロゲン原子数が平均 13.97 個であり、そのうち臭素原子数が平均 11.46 個、塩素原子数が平均 2.51 個の微細化顔料であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料であった。

40

【 0 3 7 5 】

(緑色着色剤 (G - 1 2) の製造)

300 mL フラスコに、塩化スルフィル 9.1 部、塩化アルミニウム 10.9 部、塩化ナトリウム 1.5 部、亜鉛フタロシアニン 3.0 部、臭素 5.9 部を仕込んだ。130℃ まで 40 時間かけて昇温し、水に取り出した後、ろ過することにより緑色粗顔料 (ハロゲン化亜鉛フタロシアニン 3) を得た。得られた緑色粗顔料 2.0 部、粉碎した塩化ナトリウム 14.0 部、ジエチレングリコール 3.2 部、キシレン 1.8 部を 1 L 双腕型ニーダーに仕込み、100℃

50

で6時間混練した。混練後80の水2kgに取り出し、1時間攪拌後、ろ過、湯洗、乾燥、粉碎することにより、微細化フタロシアニン顔料(A2-3)を得た。得られた微細化フタロシアニン顔料(A2-3)は、蛍光X線分析から、1分子中のハロゲン原子数が平均12.71個であり、そのうち臭素原子数が平均10.22個、塩素原子数が平均2.49個の微細化顔料であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料であった。

【0376】

(緑色着色剤(G-13)の製造)

300mLフラスコに、塩化スルフリル91部、塩化アルミニウム109部、塩化ナトリウム15部、亜鉛フタロシアニン30部、臭素44部を仕込んだ。130まで40時間かけて昇温し、水に取り出した後、ろ過することにより緑色粗顔料(ハロゲン化亜鉛フタロシアニン4)を得た。得られた緑色粗顔料20部、粉碎した塩化ナトリウム140部、ジエチレングリコール32部、キシレン1.8部を1L双腕型ニーダーに仕込み、100

で6時間混練した。混練後80の水2kgに取り出し、1時間攪拌後、ろ過、湯洗、乾燥、粉碎することにより、微細化フタロシアニン顔料(A2-4)を得た。得られた微細化フタロシアニン顔料(A2-4)は、蛍光X線分析から、1分子中のハロゲン原子数が平均11.98個であり、そのうち臭素原子数が平均9.00個、塩素原子数が平均2.98個の微細化顔料であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料であった。

【0377】

(緑色着色剤(G-14)の製造)

300mLフラスコに、塩化スルフリル91部、塩化アルミニウム72部、塩化ナトリウム15部、亜鉛フタロシアニン30部、臭素29部を仕込んだ。130まで40時間かけて昇温し、水に取り出した後、ろ過することにより緑色粗顔料(ハロゲン化亜鉛フタロシアニン5)を得た。得られた緑色粗顔料20部、粉碎した塩化ナトリウム140部、ジエチレングリコール32部、キシレン1.8部を1L双腕型ニーダーに仕込み、100

で6時間混練した。混練後80の水2kgに取り出し、1時間攪拌後、ろ過、湯洗、乾燥、粉碎することにより、微細化フタロシアニン顔料(A2-6)を得た。得られた微細化フタロシアニン顔料(A2-6)は、蛍光X線分析から、1分子中のハロゲン原子数が平均8.88個であり、そのうち臭素原子数が平均6.90個、塩素原子数が平均1.98個の微細化顔料であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン顔料であった。

【0378】

<着色剤分散体の製造方法>

(黄色着色剤分散体(YP-1)の製造)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」)で3時間分散した後、孔径5.0μmのフィルタで濾過し、不揮発成分が20%の黄色着色剤分散体(YP-1)を得た。

黄色着色剤(Y-1)	: 11.4部
色素誘導体1	: 0.6部
樹脂型分散剤溶液(R-1)	: 7.2部
バインダ樹脂(C1-M)液	: 25.6部
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	: 55.2部

【0379】

(黄色着色剤分散体(YP-2~15、18~21)の製造)

以下、表5に示す組成に変更した以外は黄色着色剤分散体(YP-1)と同様にして、黄色着色剤分散体(YP-2~15、18~21)を得た。

【0380】

(黄色着色剤分散体(YP-16)の製造)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmのジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」)で3時間分散した後、孔径5.0μmのフィルタで濾過し、不揮発成分が20質量%の着

10

20

30

40

50

色剤分散体 (Y P - 1 6) を得た。

黄色着色剤 (Y - 2) : 1 1 . 4 部

色素誘導体 1 : 0 . 6 部

樹脂型分散剤溶液 (R - 3) : 1 0 . 4 部

バインダ樹脂 (C 1 - M) 液 : 1 9 . 2 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 : 5 8 . 4 部

【 0 3 8 1 】

(黄色着色剤分散体 (Y P - 1 7) の製造)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを用いて、アイガーミル (アイガー・ジャパン社製「ミニモデル M - 2 5 0 M K I I」) で 3 時間分散した後、孔径 5 . 0 μ m のフィルタで濾過し、不揮発成分が 2 0 質量 % の黄色着色剤分散体 (Y P - 1 7) を得た。

黄色着色剤 (Y - 2) : 1 1 . 4 部

色素誘導体 3 : 0 . 6 部

酸性樹脂型分散剤溶液 (ビックケミー社製

「 D i s p e r b y k - 1 1 0 (不揮発分 5 2 %) 」) : 8 . 0 部

バインダ樹脂 (C 1 - M) 液 : 1 9 . 2 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 : 6 0 . 8 部

【 0 3 8 2 】

(黄色着色剤分散体 (Y P - 2 2) の製造)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを用いて、アイガーミル (アイガー・ジャパン社製「ミニモデル M - 2 5 0 M K I I」) で 3 時間分散した後、孔径 5 . 0 μ m のフィルタで濾過し、不揮発成分が 2 0 質量 % の黄色着色剤分散体 (Y P - 2 2) を得た。

C . I . ピグメントイエロー 1 8 5

(B A S F 社製「パリオゲンイエロー D 1 1 5 5」) : 1 1 . 4 部

色素誘導体 3 : 0 . 6 部

樹脂型分散剤溶液 (R - 1) : 7 . 2 部

バインダ樹脂 (C 1 - M) 液 : 2 5 . 6 部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 5 5 . 2 部

【 0 3 8 3 】

(黄色着色剤分散体 (Y P - 2 3) の製造)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを用いて、アイガーミル (アイガー・ジャパン社製「ミニモデル M - 2 5 0 M K I I」) で 3 時間分散した後、孔径 5 . 0 μ m のフィルタで濾過し、不揮発成分が 2 0 質量 % の黄色着色剤分散体 (Y P - 2 3) を得た。

黄色着色剤 (Y - 1 7) : 1 2 . 0 部

酸性樹脂型分散剤溶液 (ビックケミー社製

「 D i s p e r b y k - 1 1 0 (不揮発分 5 2 %) 」) : 8 . 0 部

バインダ樹脂 (C 1 - M) 液 : 1 9 . 2 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 : 6 0 . 8 部

【 0 3 8 4 】

(黄色着色剤分散体 (Y P - 1 0 1 , 1 0 2) の製造)

表 5 に示す組成に変更した以外は黄色着色剤分散体 (Y P - 2 3) と同様にして、黄色着色剤分散体 (Y P - 1 0 1 , 1 0 2) を得た。

【 0 3 8 5 】

(青色着色剤分散体 (B P - 1) の製造)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径 0 . 5 mm のジルコニアビーズを用いて、アイガーミル (アイガー・ジャパン社製「ミニモデル M - 2 5 0 M K I I」) で 3 時間分散した後、孔径 5 . 0 μ m のフィルタで濾過し、不揮発成分が 2 0 質量 % の青色

10

20

30

40

50

着色剤分散体（ＢＰ－１）を得た。

青色着色剤（Ｂ－１）：１３．０部

樹脂型分散剤溶液（Ｒ－２）：５．０部

バインダ樹脂（Ｃ１－Ｍ）液：２５．０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：５７．０部

【０３８６】

（緑色着色剤分散体（ＧＰ－１～１４）の製造）

以下、表５に示す組成に変更した以外は青色着色剤分散体（ＢＰ－１）と同様にして、緑色着色剤分散体（ＧＰ－１～１４）を得た。

【０３８７】

10

【表５】

表5

着色剤分散体	着色剤		色素誘導体		分散剤		バインダ樹脂		PGMAc
	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	種類	量(部)	
YP-1	Y-1	11.4	色素誘導体1	0.6	R-1	7.2	C1-M	25.6	55.2
YP-2		11.4	色素誘導体2	0.6		7.2		25.6	55.2
YP-3		12.0	-	0		7.2		25.6	55.2
YP-4	Y-2	11.4	色素誘導体1	0.6		7.2		25.6	55.2
YP-5	Y-3	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-6	Y-4	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-7	Y-5	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-8	Y-6	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-9	Y-7	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-10	Y-8	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-11	Y-9	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-12	Y-10	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-13	Y-11	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-14	Y-12	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-15	Y-13	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-16	Y-2	11.4	色素誘導体3	0.6	R-3	10.4		19.2	58.4
YP-17		11.4		0.6	BYK110	8.0		19.2	60.8
YP-18		11.4		0.6	-	0		40.0	48.0
YP-19	Y-14	11.4	色素誘導体1	0.6	R-1	7.2		25.6	55.2
YP-20	Y-15	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-21	Y-16	11.4		0.6		7.2		25.6	55.2
YP-22	P. Y. 185	11.4	色素誘導体3	0.6		7.2		25.6	55.2
YP-23	Y-17	12.0	-	0	BYK110	8.0		19.2	60.8
BP-1	B-1	13.0	-	0	R-2	5.0		25.0	57.0
GP-1	G-1	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-2	G-2	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-3	G-3	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-4	G-4	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-5	G-5	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-6	G-6	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
YP-101	Y-101	12.0	-	0	BYK110	8.0		19.2	60.8
YP-102	Y-102	12.0	-	0	BYK110	8.0		19.2	60.8
GP-7	G-7	13.0	-	0	R-2	5.0		25.0	57.0
GP-8	G-8	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-9	G-9	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-10	G-10	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-11	G-11	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-12	G-12	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-13	G-13	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0
GP-14	G-14	13.0	-	0		5.0		25.0	57.0

20

30

40

【０３８８】

< 光重合開始剤（Ｉ－１）の製造方法 >

特開２０１１－０２０９９８号公報の実施例に記載の化合物（２）と同様の製造方法で、化学式（１３ｂ－２）で表される光重合開始剤（Ｉ－１）を得た。

50

【 0 3 8 9 】

< レベリング剤 A の調整 >

東レ・ダウコーニング社製「FZ - 2 1 2 2」1 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 9 9 部を均一に混合し、レベリング剤 A を得た。

【 0 3 9 0 】

< 有機 E L 表示装置用感光性緑色着色組成物の製造方法 >

[実施例 1]

(感光性緑色着色組成物 (G R - 1) の製造)

下記の混合物を均一になるように攪拌混合した後、孔径 1 . 0 μ m のフィルタで濾過し感光性緑色着色組成物 (G R - 1) を得た。

黄色着色剤分散体 (Y P - 1)	:	5 2 . 2 部
青色着色剤分散体 (B P - 1)	:	1 8 . 7 部
バインダ樹脂 (C 2 - M) 液	:	1 4 . 4 部
光重合性化合物 (東亜合成社製「アロニックス M - 4 0 2」)	:	5 . 9 部
光重合開始剤 (I - 1)	:	0 . 6 部
レベリング剤 A	:	1 . 0 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	:	7 . 2 部

10

【 0 3 9 1 】

[実施例 2 ~ 3 7、1 0 1 ~ 1 1 1、比較例 1 ~ 1 3]

(感光性緑色着色組成物 (G R - 2 ~ 6 1) の製造)

以下、表 6 に示す種類、および配合量 (質量部) を均一になるように攪拌混合した後、孔径 1 . 0 μ m のフィルタで濾過し感光性緑色着色組成物 (G R - 2 ~ 6 1) を得た。

20

【 0 3 9 2 】

【 表 6 - 1 】

表6-1	感光性着色組成物		着色剤分散体1		着色剤分散体2		着色剤分散体3		バインダ樹脂 (C2-M)	光重合性 化合物	光重合開始 剤/増感剤	チオール	エポキシ	シランカップ リング剤	酸化 防止剤	溶剤
	種類	不揮発分 中着色剤 比(%)	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	質量部	質量部	種類	質量部	質量部	質量部	質量部	質量部
実施例1	GR-1	37	YP-1	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例2	GR-2	37	YP-2	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例3	GR-3	37	YP-3	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例4	GR-4	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例5	GR-5	37	YP-5	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例6	GR-6	37	YP-6	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例7	GR-7	37	YP-7	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例8	GR-8	37	YP-8	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例9	GR-9	37	YP-9	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例10	GR-10	37	YP-10	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例11	GR-11	37	YP-11	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例12	GR-12	37	YP-12	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例13	GR-13	37	YP-13	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例14	GR-14	37	YP-14	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例15	GR-15	37	YP-15	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例16	GR-16	37	YP-16	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例17	GR-17	37	YP-17	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例18	GR-18	37	YP-18	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例19	GR-19	37	YP-4	39.9	GP-1	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例20	GR-20	37	YP-4	39.9	GP-2	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例21	GR-21	37	YP-4	32.6	GP-3	36.8	-	0	15.9	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例22	GR-22	37	YP-4	32.6	GP-4	36.8	-	0	15.9	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例23	GR-23	37	YP-4	39.9	GP-5	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例24	GR-24	37	YP-4	39.9	GP-6	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例25	GR-25	37	YP-4	48.6	BP-1	18.7	YP-22	3.6	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例26	GR-26	37	YP-4	52.2	BP-1	16.0	GP-2	2.7	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例27	GR-27	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例28	GR-28	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	NCl-831	-	-	-	-	7.2
実施例29	GR-29	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.0	5.9	I-1/DETX =80/20	-	-	-	-	7.6
実施例30	GR-30	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.0	5.9	I-1	0.1	-	-	-	7.5
実施例31	GR-31	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	9.4	5.9	I-1	-	1.0	-	-	11.2
実施例32	GR-32	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	12.9	5.9	I-1	-	-	0.3	-	8.4
実施例33	GR-33	37	YP-4	52.2	BP-1	18.7	-	0	12.9	5.9	I-1	-	-	-	0.3	8.4
実施例34	GR-34	37	YP-4	43.5	BP-1	26.8	-	0	15.0	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例35	GR-35	37	YP-4	66.7	BP-1	5.4	-	0	13.2	5.9	I-1	-	-	-	-	7.2
実施例36	GR-36	20	YP-4	28.2	BP-1	10.1	-	0	46.9	5.9	I-1	-	-	-	-	7.3
実施例37	GR-37	50	YP-4	66.0	BP-1	23.7	-	0	0.0	3.5	I-1	-	-	-	-	5.3

【 0 3 9 3 】

10

20

30

40

【表 6 - 2】

表6-2	感光性着色組成物		着色剤分散体1		着色剤分散体2		着色剤分散体3		バインダ樹脂 (C2-M)	光重合性 化合物	光重合開始 剤/増感剤	溶剤
	種類	不揮発分 中着色剤 比(%)	種類	質量(部)	種類	質量(部)	種類	質量 (部)	質量(部)	質量(部)	種類	質量(部)
比較例1	GR-38	37	YP-19	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	7.2
比較例2	GR-39	37	YP-20	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	7.2
比較例3	GR-40	37	YP-21	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	7.2
比較例4	GR-41	37	YP-19	39.9	GP-1	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
比較例5	GR-42	37	YP-19	39.9	GP-2	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
比較例6	GR-43	37	YP-19	32.6	GP-3	36.8	-	0	15.9	5.9	I-1	7.2
比較例7	GR-44	37	YP-19	32.6	GP-4	36.8	-	0	15.9	5.9	I-1	7.2
比較例8	GR-45	37	YP-19	39.9	GP-5	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
比較例9	GR-46	37	YP-19	39.9	GP-6	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
比較例10	GR-47	37	YP-19	48.6	BP-1	18.7	YP-22	3.6	14.4	5.9	I-1	7.2
比較例11	GR-48	37	YP-19	52.2	BP-1	16.0	GP-2	2.7	14.4	5.9	I-1	7.2
比較例12	GR-49	37	YP-22	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	7.2
比較例13	GR-50	37	YP-23	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	7.2
実施例101	GR-51	37	YP-4	52.2	GP-1	18.1	BP-1	0.6	14.4	5.9	I-1	7.2
実施例102	GR-52	37	YP-101	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	7.2
実施例103	GR-53	37	YP-102	52.2	BP-1	18.7	-	0	14.4	5.9	I-1	7.2
実施例104	GR-54	37	YP-4	39.9	GP-7	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
実施例105	GR-55	37	YP-4	39.9	GP-8	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
実施例106	GR-56	37	YP-4	39.9	GP-9	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
実施例107	GR-57	37	YP-4	39.9	GP-10	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
実施例108	GR-58	37	YP-4	39.9	GP-11	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
実施例109	GR-59	37	YP-4	39.9	GP-12	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
実施例110	GR-60	37	YP-4	39.9	GP-13	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2
実施例111	GR-61	37	YP-4	39.9	GP-14	30.1	-	0	15.3	5.9	I-1	7.2

【0394】

<その他光重合開始剤>

NCI-831: ADEKA社製「アデカクルーズNCI-831」

<増感剤>

DETX: 日本化薬社製「KAYACURE DETX-S」

<チオール>

ペンタエリスリトールテラキス(3-メルカプトプロピオネート)

<エポキシ>

ダイセル社製「EHPE-3150」

<シランカップリング剤>

信越シリコン社製「KBM-403」

<酸化防止剤>

BASF社製「IRGANOX1010」

< 溶剤 >

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【 0 3 9 5 】

[感光性着色組成物の評価]

表 6 に示す実施例および比較例で得られた感光性着色組成物の保存安定性、該感光性緑色着色組成物からなるカラーフィルタの外光反射特性、および透過率の評価を下記の方法で行った。評価結果を表 7 に示す。

【 0 3 9 6 】

< 感光性着色組成物の保存安定性評価 >

実施例及び比較例で得られた感光性着色組成物について、下記の方法で保存安定性を評価した。

感光性着色組成物を調製した翌日の初期粘度と、10、23、40 で 1 週間、経時促進させた経時粘度を、E 型粘度計（東機産業社製「ELD 型粘度計」）を用いて、25 において回転数 20 rpm という条件でそれぞれ測定した。この初期粘度及び経時粘度の値から、下記式で経時粘度変化率を算出し、10、23、40 での保存安定性を 4 段階で評価した。

$$[\text{経時粘度変化率}] = | ([\text{初期粘度}] - [\text{経時粘度}]) / [\text{初期粘度}] | \times 100$$

：変化率 5 % 未満

○：変化率 5 % 以上 10 % 未満

：変化率 10 % 以上 20 % 未満

×：変化率 20 % 以上

なお、と○が実用上好ましいレベル、が実用可能なレベル、×は実用には適さないレベルである。

【 0 3 9 7 】

< 緑色フィルタセグメントの形成 >

表 6 に示す感光性着色組成物をガラス基板上にスピンコーターでそれぞれ塗布し、超高圧水銀ランプを用いて $150 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の紫外線を照射した。次いで炭酸ナトリウム 0.15 質量%、炭酸水素ナトリウム 0.05 質量%、陰イオン系界面活性剤（花王社製「ペリレックス NBL」）0.1 質量%及び水 99.7 質量%からなるアルカリ現像液によりスプレー現像して未露光部分を取り除いた後、イオン交換水で洗浄し、この基板を 230 で 20 分間加熱して、2.0 μm の感光性着色組成物の被膜を形成した。膜厚は表面形状測定器 DEKTA K150（アルバックイーエス社製）を用いて測定した。表 7 に示す緑色カラーフィルタセグメントを形成した。

【 0 3 9 8 】

< 外光反射特性評価 >

上記方法で緑色フィルタセグメントを形成した後、被膜面の反射率を分光測色計（コニカミノルタ社製「CM-3700A」）を用いて測定した。評価のランクは次の通りである。

（外光反射特性 1）

：400 - 510 nm の平均反射率が 10 % 未満

○：400 - 510 nm の平均反射率が 10 % 以上 11 % 未満

×：400 - 510 nm の平均反射率が 11 % 以上

なお、と○が実用上好ましいレベル、×は実用には適さないレベルである。

（外光反射特性 2）

：510 - 550 nm の平均反射率が 50 % 未満

○：510 - 550 nm の平均反射率が 50 % 以上 90 % 未満

×：510 - 550 nm の平均反射率が 90 % 以上

なお、と○が実用上好ましいレベル、×は実用には適さないレベルである。

10

20

30

40

50

(外光反射特性 3)

： 5 5 0 - 7 0 0 n m の平均反射率が 5 % 未 満

○： 5 5 0 - 7 0 0 n m の平均反射率が 5 % 以上 1 0 % 未 満

○： 5 5 0 - 7 0 0 n m の平均反射率が 1 0 % 以上 1 5 % 未 満

： 5 5 0 - 7 0 0 n m の平均反射率が 1 5 % 以上 2 0 % 未 満

×： 5 5 0 - 7 0 0 n m の平均反射率が 2 0 % 以上

なお、 と○が実用上好ましいレベル、○ と が実用可能なレベル、×は実用には適さないレベルである。

【 0 3 9 9 】

< 分光特性評価 >

10

上記方法で形成された緑色フィルタセグメントについて、顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP100」）を用いて 3 8 0 n m ~ 7 8 0 n m の範囲の可視光領域における分光透過率を測定した。評価のランクは次の通りである。

(5 3 0 n m 透過率)

： 5 3 0 n m の透過率が 9 0 % 以上

○： 5 3 0 n m の透過率が 7 0 % 以上 9 0 % 未 満

： 5 3 0 n m の透過率が 6 0 % 以上 7 0 % 未 満

×： 5 3 0 n m の透過率が 6 0 % 未 満

なお、 と○が実用上好ましいレベル、 が実用可能なレベル、×は実用には適さないレベルである。

20

【 0 4 0 0 】

【表 7】

表7	外光反射特性			530nm 透過率	保存安定性評価		
	1	2	3		10℃	23℃	40℃
実施例1	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例2	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例3	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例4	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例5	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例6	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例7	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例8	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例9	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例10	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例11	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例12	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例14	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例15	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例16	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例17	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例18	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例19	◎	○	△	◎	◎	○	○
実施例20	◎	○	○	◎	◎	◎	○
実施例21	◎	○	△	◎	◎	○	○
実施例22	◎	○	○	○	◎	○	○
実施例23	◎	○	○△	◎	◎	○	○
実施例24	◎	○	△	◎	◎	○	○
実施例25	◎	◎	◎	△	◎	○	○
実施例26	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例27	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例28	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例29	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例30	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例31	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例32	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例33	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
実施例34	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
実施例35	◎	○	△	○	◎	◎	◎
実施例36	○	○	○	○	◎	◎	◎
実施例37	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎
比較例1	x	◎	◎	△	◎	○	○
比較例2	x	◎	◎	△	◎	○	○
比較例3	x	◎	◎	△	◎	○	○
比較例4	x	○	△	◎	○	○	○
比較例5	x	○	○	◎	◎	○	○
比較例6	x	○	△	◎	○	○	○
比較例7	x	○	○	○	○	○	○
比較例8	x	○	○△	◎	○	○	○
比較例9	x	○	△	◎	○	○	○
比較例10	x	◎	◎	△	○	○	○
比較例11	x	◎	◎	○	○	○	○
比較例12	◎	◎	◎	x	○	○	○
比較例13	◎	◎	◎	x	○	○	x
実施例101	◎	◎	◎	○	◎	○	○
実施例102	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例103	◎	◎	◎	○	◎	◎	○
実施例104	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例105	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例106	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例107	◎	◎	◎	○	○	○	○
実施例108	◎	○	△	○	○	○	○
実施例109	◎	○	△	○	○	○	○
実施例110	◎	○	△	○	○	○	○
実施例111	◎	○	△	○	○	○	○

【0401】

本発明の一般式(1)で表されるキノフタロン化合物(A)を用いた感光性着色組成物は

、フィルタセグメントが良好な外光反射特性と高い透過率を示した。また、10、23、40での保存安定性も良好であった。

【0402】

<カラーフィルタの作製>

以下の各色感光性着色組成物を用いて、ガラス基板上に赤、緑、青のカラーフィルタを作製した。

【0403】

(赤色感光性着色組成物(RR-1)の作製)

下記の組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」)で5時間分散した後、1.0μmのフィルタで濾過し、不揮発分が20%の赤色着色剤分散体(RP-1)を得た。

赤色顔料(C.I.ピグメントレッド177)	:	6.1部
赤色顔料(C.I.ピグメントレッド254)	:	6.1部
黄色顔料(C.I.ピグメントイエロー150)	:	0.8部
バインダ樹脂(C1-M)液	:	25.0部
樹脂型分散剤溶液(R-2)	:	5.0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	:	57.0部

【0404】

続いて、下記組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1.0μmのフィルタで濾過し、赤色感光性着色組成物(RR-1)を得た。

赤色着色剤分散体(RP-1)	:	66.9部
バインダ樹脂(C2-M)液	:	18.4部
光重合性化合物(東亜合成社製「アロニックスM-402」)	:	5.9部
光重合開始剤(I-1)	:	0.6部
レベリング剤A	:	1.0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	:	7.2部

【0405】

(青色感光性着色組成物(BR-1)の作製)

下記の組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、直径0.5mmジルコニアビーズを用いて、アイガーミル(アイガー・ジャパン社製「ミニモデルM-250 MKII」)にて5時間分散した後、1.0μmのフィルタで濾過し、不揮発成分が20%の青色着色剤分散体(BP-2)を得た。

青色顔料(C.I.ピグメントブルー15:6)	:	10.4部
紫色顔料(C.I.ピグメントバイオレット23)	:	2.6部
バインダ樹脂(C1-M)液	:	25.0部
樹脂型分散剤溶液(R-2)	:	5.0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	:	57.0部

【0406】

続いて、下記組成の混合物を均一になるように攪拌混合した後、1.0μmのフィルタで濾過し、青色感光性着色組成物(BR-1)を得た。

青色着色剤分散体(BP-1)	:	66.9部
バインダ樹脂(C2-M)液	:	18.4部
光重合性化合物(東亜合成社製「アロニックスM-402」)	:	5.9部
光重合開始剤(I-1)	:	0.6部
レベリング剤A	:	1.0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	:	7.2部

【0407】

[実施例38]

(カラーフィルタの作製)

10

20

30

40

50

ガラス基板上にブラックマトリクスをパターン加工し、感光性赤色着色組成物（RR-1）を該基板上にスピンコーターで塗布し、該被膜にフォトマスクを介して、超高圧水銀ランプを用いて $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した。次いで炭酸ナトリウム0.15質量%、炭酸水素ナトリウム0.05質量%、陰イオン系界面活性剤（花王社製「ペリレックスNBL」）0.1質量%及び水99.7質量%からなるアルカリ現像液によりスプレー現像して未露光部分を取り除いた後、イオン交換水で洗浄し、この基板を230で20分間加熱して、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ の感光性着色組成物の被膜からなる赤色フィルタセグメントを形成した。膜厚は表面形状測定器DEKTA K150（アルバックイーエス社製）を用いて測定した。同様に、感光性緑色着色組成物（GR-4）を用いて緑色フィルタセグメントを形成し、次いで感光性青色着色組成物（BR-1）を用いて青色フィルタセグメントを形成し、幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ の画素を有するカラーフィルタ（CF-1）を得た。

【0408】

[比較例14]

感光性緑色着色組成物（GR-4）の代わりに、表6に記載した感光性緑色着色組成物（GR-38）を用いた以外は、実施例38（カラーフィルタ（CF-1））と同様にし、カラーフィルタ（CF-2）を得た。

【0409】

<有機EL表示装置の作製>

赤色、緑色、および青色の各々の発光層を有し、幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ の画素を有する有機EL素子が形成された有機EL素子（EL-1）を準備した。次いで、特開2018-090806号公報の実施例1記載の樹脂組成物を封止材としてカラーフィルタ（CF-1）の着色層側へ塗布し、有機EL素子（EL-1）の発光層側と貼り合わせた。この時、有機EL素子（EL-1）の赤色発光層とカラーフィルタ（CF-1）の赤色着色層、有機EL素子（EL-1）の緑色発光層とカラーフィルタ（CF-1）の緑色着色層、および有機EL素子（EL-1）の青色発光層とカラーフィルタ（CF-1）の青色着色層がそれぞれ向かい合うように配置した。次いで、超高圧水銀ランプを用いて $4000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射し上記封止材を硬化させ、有機EL表示装置を得た。

【0410】

<カラーフィルタの評価>

実施例および比較例で作製したカラーフィルタに有機EL素子1（EL-1）を用いて光を照射したときのカラーフィルタの色特性を顕微分光光度計（オリンパス光学社製「OSP-SP100」）を用いて測定した。各色フィルタセグメントのCIE表色系における色度点（x、y）、NTSCカバー率（アメリカNational Television System Committee（NTSC）により定められた標準方式の3原色、赤（0.67、0.33）、緑（0.21、0.71）、青（0.14、0.08）により囲まれる面積に対する比率）、白色表示の明度（Y値）を表8に示す。

【0411】

【表8】

表8		感光性赤色着色組成物	感光性緑色着色組成物	感光性青色着色組成物	赤色フィルタセグメント			緑色フィルタセグメント			青色フィルタセグメント			白色	
					x	y	Y	x	y	Y	x	y	Y	Y	NTSCカバー率(%)
実施例38	CF-1	RR-1	GR-4	BR-1	0.662	0.338	15.2	0.174	0.762	38.4	0.137	0.046	2.9	18.8	99
比較例14	CF-2	RR-1	GR-38	BR-1	0.662	0.338	15.2	0.172	0.755	37.9	0.137	0.046	2.9	18.6	99

【0412】

実施例38と比較例14とを比較すると、キノフタロン化合物（A）を含有した緑色着色組成物によって形成された緑色フィルタセグメントを含むカラーフィルタ（CF-1）は、18.8という高い白色表示の明度を維持しながら、NTSCカバー率99%という広い色再現性を示している。また、実施例38と比較例14とでは、実施例38は目視で反射が少ないことを確認した。

上記のとおり、本発明の感光性緑色着色組成物を用いたカラーフィルタにより、赤、緑

、青色発光有機ＥＬ素子を光源として用いる有機ＥＬ表示装置において、優れた外光反射特性と透過率という特性が満足でき、有機ＥＬ表示装置用カラーフィルタとして要求される品質を達成可能な、有機ＥＬ表示装置を提供できることが確認できた。

【符号の説明】

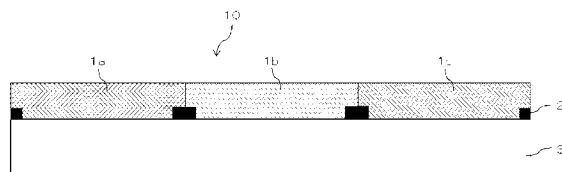
【 0 4 1 3 】

- 1 a ... 青色着色層
- 1 b ... 緑色着色層
- 1 c ... 赤色着色層
- 2 ... ブラックマトリクス
- 3 ... 透明基板
- 1 0 ... カラーフィルタ
- 1 1 ... 封止材
- 1 2 ... 透明電極層
- 1 3 ... 隔壁
- 1 4 ... 背面電極層
- 1 5 ... 支持基板
- 1 6 a ... 青色発光層
- 1 6 b ... 緑色発光層
- 1 6 c ... 赤色発光層
- 2 0 ... 有機ＥＬ素子
- 3 0 ... 有機ＥＬ表示装置

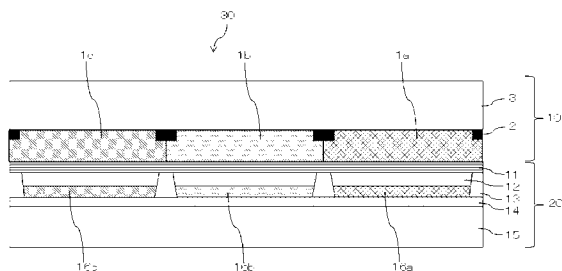
10

20

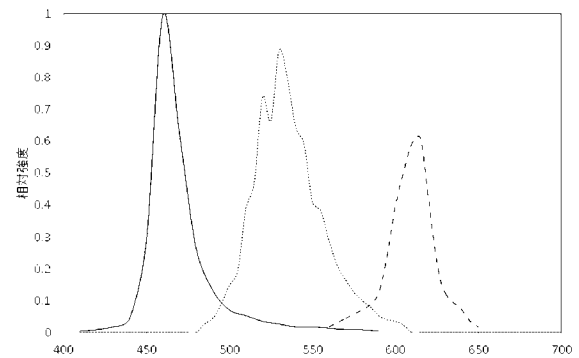
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード (参考)		
G 0 9 F 9/30 (2006.01)	G 0 9 F	9/30	3 6 5			
C 0 9 B 67/20 (2006.01)	G 0 9 F	9/30	3 4 9 A			
C 0 9 B 25/00 (2006.01)	C 0 9 B	67/20	F			
C 0 9 B 47/067 (2006.01)	C 0 9 B	25/00	D			
C 0 9 B 47/08 (2006.01)	C 0 9 B	47/067				
	C 0 9 B	47/08				
	C 0 9 B	67/20	G			

F ターム(参考) 2H148 BE03 BE13 BE33 BG06 BH03
 2H225 AC36 AC42 AC43 AC44 AC46 AC47 AC63 AC72 AD06 AD15
 AE12P AM22P AM23P AM25P AM32P AM67P AM95P AM96P AN23P AN39P
 AN65P AN72P AN75P AN82P AN94P AN95P AN96P AN97P AN98P BA05P
 BA09P BA13P BA16P BA17P BA35P CA17 CA24 CB05 CC01 CC13
 3K107 AA01 BB01 CC06 CC32 EE23
 5C094 AA06 BA27 ED03 FB01

专利名称(译)	用于有机EL显示装置的光敏着色组合物，滤色器和有机EL显示装置		
公开(公告)号	JP2020087920A	公开(公告)日	2020-06-04
申请号	JP2019198364	申请日	2019-10-31
[标]申请(专利权)人(译)	东洋油墨制造株式会社		
申请(专利权)人(译)	东洋油墨SC控股有限公司 东洋彩有限公司		
[标]发明人	平佐美幸 飯田裕介		
发明人	平佐 美幸 飯田 裕介		
IPC分类号	H05B33/12 G03F7/004 G02B5/20 H01L51/50 H01L27/32 G09F9/30 C09B67/20 C09B25/00 C09B47/067 C09B47/08		
FI分类号	H05B33/12.E G03F7/004.505 G02B5/20.101 H05B33/14.A H01L27/32 G09F9/30.365 G09F9/30.349.A C09B67/20.F C09B25/00.D C09B47/067 C09B47/08 C09B67/20.G		
F-TERM分类号	2H148/BE03 2H148/BE13 2H148/BE33 2H148/BG06 2H148/BH03 2H225/AC36 2H225/AC42 2H225/AC43 2H225/AC44 2H225/AC46 2H225/AC47 2H225/AC63 2H225/AC72 2H225/AD06 2H225/AD15 2H225/AE12P 2H225/AM22P 2H225/AM23P 2H225/AM25P 2H225/AM32P 2H225/AM67P 2H225/AM95P 2H225/AM96P 2H225/AN23P 2H225/AN39P 2H225/AN65P 2H225/AN72P 2H225/AN75P 2H225/AN82P 2H225/AN94P 2H225/AN95P 2H225/AN96P 2H225/AN97P 2H225/AN98P 2H225/BA05P 2H225/BA09P 2H225/BA13P 2H225/BA16P 2H225/BA17P 2H225/BA35P 2H225/CA17 2H225/CA24 2H225/CB05 2H225/CC01 2H225/CC13 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC06 3K107/CC32 3K107/EE23 5C094/AA06 5C094/BA27 5C094/ED03 5C094/FB01		
优先权	2018216168 2018-11-19 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

解决的问题：提供一种使用有机EL元件作为光源的有机EL显示装置，其能够满足两个特性，即，从有机EL元件发射的光的高透射率和外部光抗反射特性。本发明的目的是提供一种组合物，滤色器和有机EL显示装置。通过用于有机EL显示装置的光敏着色组合物解决了上述问题，该光敏着色组合物包含含有喹啉酮化合物（A），粘合剂树脂，光聚合性化合物和光聚合引发剂的着色剂。[选择图]图1

