

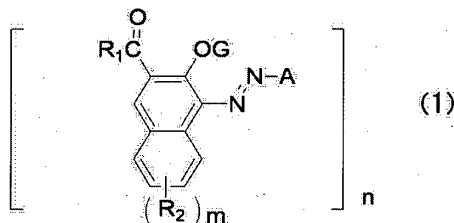
	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0126062 (43) 공개일자 2012년11월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C09B 67/46</i> (2006.01) <i>G02B 5/20</i> (2006.01) <i>G03F 7/004</i> (2006.01) <i>G03F 7/029</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7013275 (22) 출원일자(국제) 2011년01월07일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년05월23일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/050596 (87) 국제공개번호 WO 2011/087114 국제공개일자 2011년07월21일 (30) 우선권주장 JP-P-2010-007490 2010년01월15일 일본(JP) JP-P-2010-102596 2010년04월27일 일본(JP)		(71) 출원인 후지필름 가부시키키가이샤 일본 도쿄도 미나토쿠 니시 아자부 2초메 26방 30고 (72) 발명자 쿠게 토시히토 일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다초 카와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이 세토 노부오 일본국 시즈오카현 하이바라군 요시다초 카와시리 4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이 (뒷면에 계속) (74) 대리인 하영옥

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 안료 분산 조성물, 착색 경화성 조성물, 고체 활상 소자용 컬러필터와 그 제조방법, 및 고체 활상 소자

(57) 요약

본 발명은 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 포함하는 안료 분산 조성물을 제공하는 것이고, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 이온성 친수성기, 안료 안료 유도체 및 분산제를 갖지 않는다.



[일반식(1) 중 G는 수소 원자, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R₁은 아미노기, 지방족 옥시기, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R₂은 치환기를 나타내고; A는 헤테로환기를 나타내고; m은 0?5의 정수를 나타내고; n은 1?4의 정수를 나타내고, 여기서,

n=2인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 2량체이고; n=3인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 3량체이고; n=4인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 4량체이다]

(72) 발명자

히가시 마사히로

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 카와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

타테이시 케이이치

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 카와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

타카쿠와 히데키

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 카와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

아오야기 카오루

일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 카와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

타구치 히로시

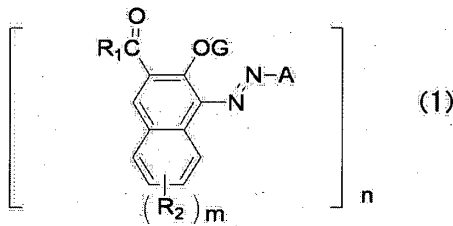
일본국 시즈오카켄 하이바라군 요시다초 카와시리
4000 후지필름 가부시키키가이샤 나이

특허청구의 범위

청구항 1

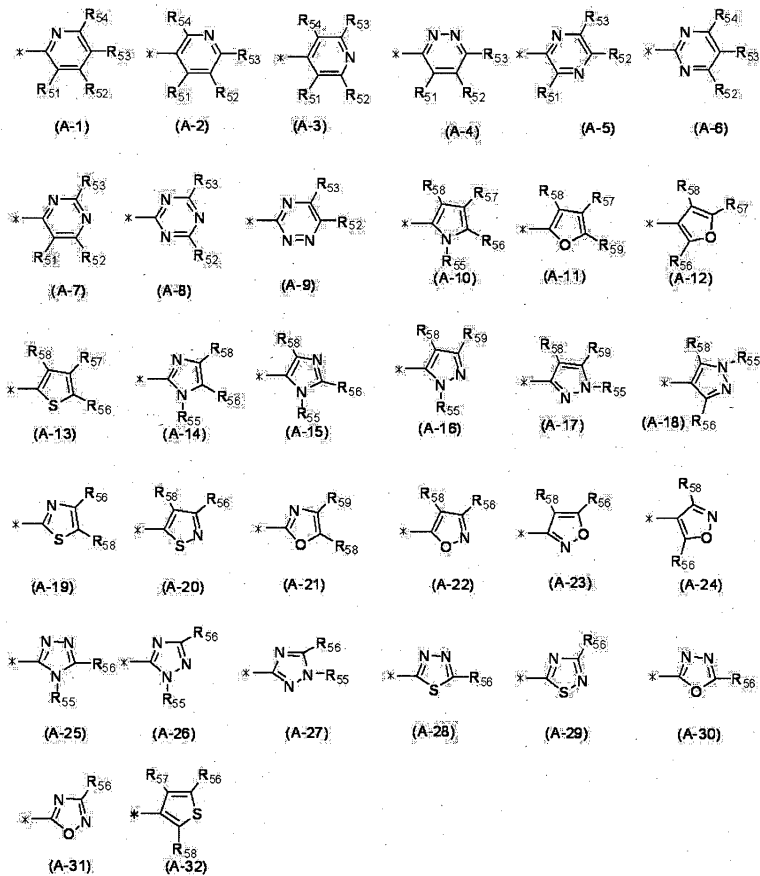
일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 포함하는 안료 분산 조성물로서:

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 이온성 친수성기, 아조 안료 유도체 및 분산제를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.



[일반식(1) 중 G는 수소 원자, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R₁은 아미노기, 지방족 옥시기, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R₂은 치환기를 나타내고; A는 하기 일반식(A-1)~(A-32) 중 어느 하나를 나타내고; m은 0?5의 정수를 나타내고; n은 1?4의 정수를 나타내고, 여기서,

n=2인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 2량체이고; n=3인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 3량체이고; n=4인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 4량체이다:

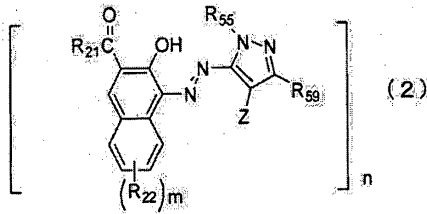


일반식(A-1)~(A-32) 중 R₅₁?R₅₉는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 인접하는 치환기와 결합하여 5 또는 6원환을 형성해도 좋은 치환기를 나타내고, *은 일반식(1)의 아조기와 결합하는 위치를 나타낸다]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 이온성 친수성기를 갖지 않는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.



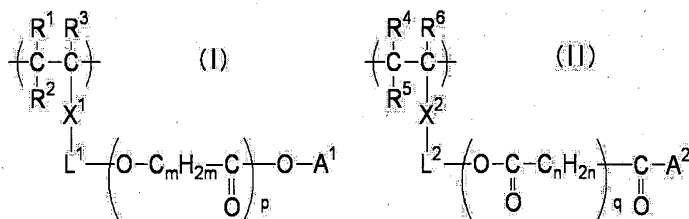
[일반식(2) 중 R_{21} 은 아미노기, 지방족 옥시기, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R_{22} 는 치환기를 나타내고; R_{55} 및 R_{59} 는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고; m 은 0?5의 정수를 나타내고; n 은 1?4의 정수를 나타내고; Z 는 하벳의 σp 값이 0.2이상인 전자 구인성기를 나타내고, 여기서,

$n=2$ 인 경우, 상기 아조 안료는 R_{21} , R_{22} , R_{55} , R_{59} 또는 Z 를 통해 형성된 2량체이고; $n=3$ 인 경우, 상기 아조 안료는 R_{21} , R_{22} , R_{55} , R_{59} 또는 Z 를 통해 형성된 3량체이고; $n=4$ 인 경우, 상기 아조 안료는 R_{21} , R_{22} , R_{55} , R_{59} 또는 Z 를 통해 형성된 4량체이다]

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 분산제는 하기 일반식(I) 또는 일반식(II)으로 나타내어지는 반복단위에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 폴리머 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.



[일반식(I) 및 (II) 중 R^1 ? R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고; X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 $-CO-$, $-C(=O)O-$, $-CONH-$, $-OC(=O)-$, 또는 페닐렌기를 나타내고; L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 2가의 유기연결기를 나타내고; A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고; m 및 n 은 각각 독립적으로 2?8의 정수를 나타내고; p 및 q 는 각각 독립적으로 1?100의 정수를 나타낸다]

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 폴리머 화합물의 산가는 50mgKOH/g?200mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 솔벤트 솔트 밀링으로 미세화되는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

레드, 옐로우, 오렌지 또는 바이올렛으로부터 선택된 색상을 갖는 안료를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

청구항 7

제 1 항에 기재된 안료 분산 조성물, 광중합 개시제 및 중합성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 광중합 개시제는 옥심 광중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

청구항 9

지시체에 제 7 항에 기재된 착색 경화성 조성물을 도포해서 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정;

상기 착색 경화성 조성물층을 마스크를 통해서 노광하는 공정; 및

상기 노광된 착색 경화성 조성물층을 현상해서 컬러 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 컬러 필터의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 기재된 고체 활상 소자용 컬러 필터의 제조 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 컬러 필터.

청구항 11

제 10 항에 기재된 고체 활상 소자용 컬러 필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 안료 분산 조성물, 착색 경화성 조성물, 고체 활상 소자용 컬러 필터와 그 제조 방법, 및 고체 활상 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 고체 활상 소자 또는 컬러 화상을 표시하는 액정 표시 소자를 제조하는데 사용하는 컬러 필터로서, 층들이 서로 인접하도록 기관의 동일 평면상에 형성된 적색 필터층, 녹색 필터층 및 청색 필터층을 갖는 컬러 필터 또는 옐로 필터층, 마젠타 필터층 및 시안 필터층을 갖는 컬러 필터가 알려져 있다. 본 명세서 중에서는 상기 각색의 이들 착색 필터층이 컬러 패턴이라고도 언급된다.

[0003] 최근, 컬러 필터의 더욱 고선명화가 요구되고 있다.

[0004] 그러나, 조대 안료 입자로 인한 색불균일의 발생 또는 해상성의 개선에 있어서의 어려움 등의 문제가 있기 때문에, 종래의 안료 분산계는 미세 패턴의 형성이 요구되는 고체 활상 소자 등의 용도에는 적합하지 않다. 이들 문제점을 해결하기 위해서 염료의 사용이 제안되어 있다(예를 들면, 일본특허출원 공개(JP-A) No. 6-75375 참조).

[0005] 예를 들면, 컬러 필터의 적색 필터 어레이에는 적색 염료가 사용되는 것이 알려져 있다(예를 들면, JP-A No. 5-5067 참조).

[0006] 그러나, 염료로 형성된 컬러 패턴은 불충분한 내열성 또는 내광성을 나타내기 때문에 우수한 내열성 또는 내광성을 나타내는 유기 안료를 사용한 컬러 필터에 대해서 검토되고 있다.

[0007] 유기 안료를 사용한 컬러 필터의 제조 방법으로서의 유기 안료를 감광성 수지 중에 분산시킨 조성물을 노광하여 현상하는 패터닝 공정을 소망의 횟수로 반복 행하는 포토리소그래피법(예를 들면, JP-A No. 1-152449 참조) 및 유기 안료를 함유하는 잉크를 사용하는 오프셋 인쇄 또는 잉크젯 인쇄 등의 인쇄가 포함된다.

[0008] 컬러 필터를 제조하는 유기 안료로서, 안트라퀴논 안료, 디케토피롤로피롤 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소인돌린 안료, 페리는 안료, 페릴렌 안료 및 축합 아조 안료 등의 내열성 또는 내광성이 우수한 유기 안료의 사용이 검토되고 있다.

[0009] 이 점에 관하여, 국제공개 제W005/052074에는 나프탈렌 환을 갖는 모노아조화합물을 포함하는 컬러 필터를 제조하는 적색 잉크 조성물이 제안되어 있다.

[0010] 그러나, 아조 안료를 포함하는 안료 분산 조성물 및 착색 경화성 조성물에서는 종래보다 높은 분산 안정성에 대한 요구가 커지고 있다. 또한, 아조 안료의 분산 안정성이 저하됨에 따라서, 컬러 패턴의 내열성이 저하하는 것이 명확하게 되었다.

[0011] 특히, 고체 촬상 소자용 컬러 필터의 제작에 사용되는 안료 분산 조성물 및 착색 경화성 조성물에서, 안정한 도포 성능이 유지될 필요가 있고, 따라서 분산 안정성 및 내열성의 개선이 강하게 요구되고 있다.

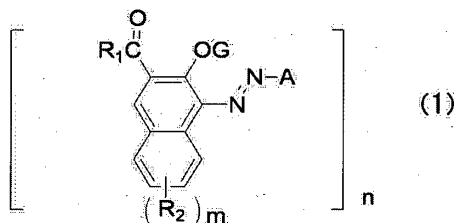
발명의 내용

[0012] 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어진 것이고, 분산 안정성이 우수한 안료 분산 조성물; 분산 안정성이 우수하고, 내열성이 우수한 컬러 패턴을 형성할 수 있는 착색 경화성 조성물; 내열성이 우수한 고체 촬상 소자용 컬러 필터와 그 제조방법; 및 내열성이 우수한 컬러 필터를 포함하는 고체 촬상 소자를 제공하는 것이다.

[0013] 이하는 본 발명에 따른 구체적 실시형태이다. 그러나, 본 발명은 이들 구체적 실시형태로 한정되지 않는다.

[0014] 1. 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 포함하는 안료 분산 조성물로서:

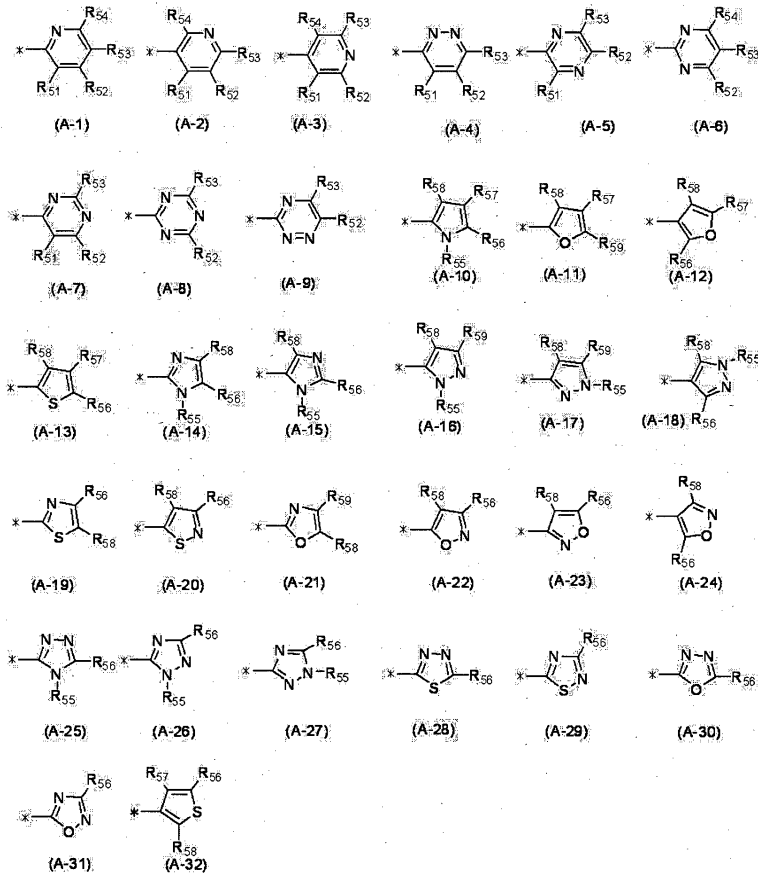
[0015] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 이온성 친수성기, 아조 안료 유도체 및 분산제를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.



[0016]

[0017] [일반식(1) 중 G는 수소 원자, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R₁은 아미노기, 지방족 옥시기, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R₂은 치환기를 나타내고; A는 하기 일반식(A-1)~(A-32) 중 어느 하나를 나타내고; m은 0~5의 정수를 나타내고; n은 1~4의 정수를 나타내고, 여기서,

[0018] n=2인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 2량체이고; n=3인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 3량체이고; n=4인 경우, 상기 아조 안료는 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 4량체이다:



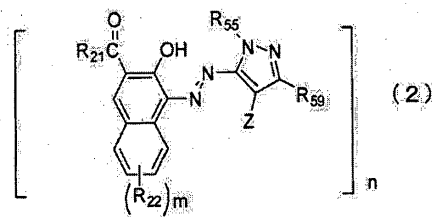
[0019]

[0020]

일반식(A-1)~(A-32) 중 R₅₁~R₅₉는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 인접하는 치환기와 결합하여 5 또는 6원환을 형성해도 좋은 치환기를 나타내고, *은 일반식(1)의 아조기와 결합하는 위치를 나타낸다]

[0021]

2. 상기 <1>에 있어서, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 이온성 친수성기를 갖지 않는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료를 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.



[0022]

[0023]

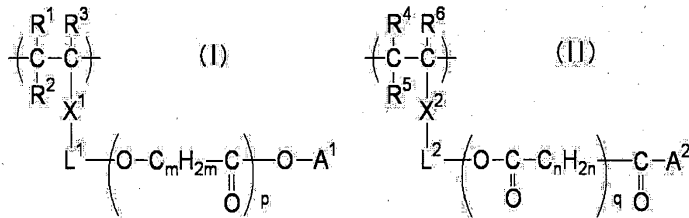
[일반식(2) 중 R₂₁은 아미노기, 지방족 옥시기, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고; R₂₂는 치환기를 나타내고; R₅₅ 및 R₅₉는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타내고; m은 0~5의 정수를 나타내고; n은 1~4의 정수를 나타내고; Z는 하mettere의 σp값이 0.2이상인 전자 구인성기를 나타내고, 여기서,

[0024]

n=2인 경우, 상기 아조 안료는 R₂₁, R₂₂, R₅₅, R₅₉ 또는 Z를 통해 형성된 2량체이고; n=3인 경우, 상기 아조 안료는 R₂₁, R₂₂, R₅₅, R₅₉ 또는 Z를 통해 형성된 3량체이고; n=4인 경우, 상기 아조 안료는 R₂₁, R₂₂, R₅₅, R₅₉ 또는 Z를 통해 형성된 4량체이다]

[0025]

3. 상기 <1>에 있어서, 상기 분산제는 하기 일반식(I) 또는 일반식(II)로 나타내어지는 반복단위에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 폴리머 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.



[일반식(I) 및 (II) 중 R^1R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고; X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 $-\text{CO}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-$, 또는 페닐렌기를 나타내고; L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 2가의 유기연결기를 나타내고; A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고; m 및 n 은 각각 독립적으로 2?8의 정수를 나타내고; p 및 q 는 각각 독립적으로 1?100의 정수를 나타낸다]

4. 상기 <3>에 있어서, 상기 폴리머 화합물의 산가는 50mgKOH/g?200mgKOH/g인 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

5. 상기 <1>에 있어서, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 솔벤트 솔트 밀링으로 미세화된 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

6. 상기 <1>에 있어서, 레드, 옐로우, 오렌지 또는 바이올렛으로부터 선택된 색상을 갖는 안료를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 안료 분산 조성물.

7. 상기 <1>에 기재된 안료 분산 조성물, 광중합 개시제 및 중합성 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

8. 상기 <7>에 있어서, 상기 광중합 개시제는 옥심 광중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 착색 경화성 조성물.

9. 지지체에 상기 <7>에 기재된 착색 경화성 조성물을 도포해서 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정;

상기 착색 경화성 조성물층을 마스크를 통해서 노광하는 공정; 및

상기 노광된 착색 경화성 조성물층을 현상해서 컬러 패턴을 형성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 컬러 필터의 제조 방법.

10. 상기 <9>에 기재된 고체 활상 소자용 컬러 필터의 제조 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자용 컬러 필터.

11. 상기 <10>에 기재된 고체 활상 소자용 컬러 필터를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 활상 소자.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

<안료 분산 조성물>

본 발명의 안료 분산 조성물은 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료, 아조 안료 유도체 및 분산제를 함유한다.

본 발명의 안료 분산 조성물에 있어서, 아조 안료 유도체 및 분산제를 병용 함으로써 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료의 분산 안정성을 개선시킬 수 있다.

우선, 본 발명에 있어서의 지방족기, 아릴기, 헤테로환기 및 치환기에 관하여 설명한다.

본 발명에 있어서의 지방족기에 있어서, 그 지방족 부위는 직쇄, 분기쇄 또는 환상 중 어느 하나이어도 좋다. 상기 지방족기는 포화 또는 불포화이어도 좋다. 상기 지방족기의 구체예로는 알킬기, 알케닐기, 시클로알킬기 및 시클로알케닐기가 포함된다. 상기 지방족기는 무치환이어도 좋고, 또는 치환기를 가져도 좋다.

상기 아릴기는 단환 또는 축합환이어도 좋다. 상기 아릴기는 무치환이어도 좋고, 또는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 상기 헤테로환기에 있어서, 그 헤테로환 부위는 환내에 헤테로 원자(예를 들면, 질소 원자, 황 원자, 또는

산소 원자)를 갖는 임의의 것이면 좋고, 포화환 또는 불포화환이어도 좋다. 상기 헤테로환기는 단환이어도 또는 축합환이어도 좋고, 무치환이어도 좋고 또는 치환기를 갖고 있어도 좋다.

[0044] 상기 아실기는 지방족 카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 헤테로환 카르보닐기이어도 좋고, 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환되어도 좋은 기는 치환될 수 있는 기이면, 하기 치환기에 관한 부분에 기재된 어떠한 기라도 좋다. 상기 아실기의 예로는 아세틸, 프로파노일, 벤조일 및 3-피리딘카르보닐이 포함된다.

[0045] 본 발명에 있어서의 치환기는 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋고, 그 예로는 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 아실기, 아실옥시기, 아실아미노기, 지방족 옥시기, 아릴옥시기, 헤테로환 옥시기, 지방족 옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 헤테로환 옥시카르보닐기, 카르바모일기, 지방족 술폰닐기, 아릴술폰닐기, 헤테로환 술폰닐기, 지방족 술폰닐옥시기, 아릴술폰닐옥시기, 헤테로환 술폰닐옥시기, 술폰모일기, 지방족 술폰아미드기, 아릴술폰아미드기, 헤테로환 술폰아미드 기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아릴아미노기, 헤테로환 아미노기, 지방족 옥시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, 헤테로환 옥시카르보닐아미노기, 지방족 술폰닐기, 아릴술폰닐기, 지방족 티오기, 아릴티오기, 히드록시기, 시아노기, 술폰기, 카르복시기, 지방족 옥시아미노기, 아릴옥시아미노기, 카르바모일아미노기, 술폰모일아미노기, 할로젠 원자, 술폰모일카르바모일기, 카르바모일술폰모일기, 디지방족 옥시포스포닐기 및 디아릴옥시포스포닐기가 포함된다. 이들 기는 더 치환되어도 좋고, 상기 더 치환되는 기는 상술한 바와 같은 치환기에서 선택될 수 있다.

[0046] 본 발명의 아조 안료는 용해성의 관점으로부터 이온성 친수성기(예를 들면, 카르복시기, 술폰기, 포스포노기 또는 4급 암모늄기)를 치환기로서 함유하지 않는다. 본 발명의 아조 안료가 이온성 친수성기를 치환기로서 함유하는 경우, 다가 금속 양이온으로 형성되는 염(예를 들면, 마그네슘, 칼슘 또는 바륨)이 바람직하고, 레이크(lake) 안료인 것이 보다 바람직하다.

[0047] 본 명세서 중에서 사용되는 "하멧의 치환기 정수(σ_p)"에 대해서 간략하게 설명한다.

[0048] 하멧칙은 벤젠 유도체의 반응 또는 평형에 관한 치환기의 영향을 정량적으로 강의하기 위해서 1935년 L.P.Hammett에 의해 제창된 경험칙이고, 이것은 오늘 널리 타당성을 인정 받고 있다. 하멧칙에 따라서 산출된 치환기 정수는 σ_p 값과 σ_m 값이 포함되고, 이들 값은 많은 문헌에서 발견되고 있다. 예를 들면, 이들 값은 J.A.Dean 편찬, Lange's Handbook of Chemistry, 제12판, 1979년, McGraw-Hill 발행; 또는 The Realm of Chemistry, 중간, 122호, 96?103쪽, 1979년, Nankodo 발행에 상세하게 기재되어 있다. 본 명세서에 있어서, 각각의 치환기를 특정한 하멧의 치환기 정수 σ_p 를 참조로 한정하거나 설명하지만, 이것은 상기의 문헌에서 찾아낼 수 있는 문헌 기지의 값이 있는 치환기로 한정한다고 하는 의미가 아니고, 그 값이 문헌 미지이여도 하멧칙에 의거하여 측정했을 경우에 그 범위내에 포함되는 임의의 치환기도 본 발명의 범위내에 포함된다고 간주된다. 본 발명의 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 벤젠 유도체가 아니지만, 치환기의 전자 효과를 나타내는 척도로서, 치환 위치에 관계없이 σ_p 값을 사용한다. 이하, 본 발명에 있어서, 상기 σ_p 값을 이러한 의미에서 사용한다.

[0049] <아조 안료>

[0050] 안료는 색소분자간의 강력한 상호 작용에 의한 응집 에너지에 의해, 분자가 견고하게 서로 결합하고 있는 것을 말한다. 이 상태를 형성하기 위해서는 분자간의 반데르 발스력 또는 분자간 수소 결합이 요구되고, 예를 들면 Journal of the Imaging Society of Japan, Vol. 43, p.10(2004) 등에 기재되어 있다.

[0051] 상기 분자간의 반데르 발스력은 예를 들면, 분자로의 방향족기, 극성기 및/또는 헤테로 원자의 도입으로 증가될 수 있다. 분자간 수소 결합은 분자로의 헤테로 원자와 결합한 수소 원자를 갖는 치환기의 도입 및/또는 전자 공여성의 치환기의 도입 등에 의해 형성될 수 있다. 또한, 전체 분자의 극성이 높을수록 바람직하다고 생각된다. 이것을 위해서, 예를 들면 알킬기 등 쉐상기가 짧을수록 바람직하고, 분자량/아조기의 값이 작을수록 바람직하다고 생각된다.

[0052] 이들의 관점으로부터, 안료 분자는 아미드 결합, 술폰아미드 결합, 에테르 결합, 술폰기, 옥시카르보닐기, 이미드기, 카르바모일아미노기, 헤테로환, 벤젠환 등을 포함하는 것이 바람직하다.

[0053] <일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료>

[0054] 본 발명에 따른 아조 안료는 하기 일반식(1)으로 나타내어진다.

[0055] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 그 특이적인 구조에 의해 색소 분자간 상호 작용을 형성하기 쉽고, 물 또

는 유기 용제 등에 대한 용해성이 낮아서 아조 안료를 형성할 수 있다.

[0056] 분자가 분산되도록 물, 유기 용제 등에 용해시킴으로써 사용하는 염료와는 달리, 용제 중에 분자 응집체 등의 미세 고체 입자의 형태로 안료가 용제에 분산됨으로써 사용된다.

[0057] 하기 일반식(1)으로 나타내어지는 특정 구조를 가짐으로써, 착색력 또는 색상에 대해서 우수한 특성을 나타내고, 또한 내광성 또는 내오존성 등의 내구성에 있어서도 우수한 특성을 나타낸다.

[0058] 구체적으로는 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 함유하는 본 발명의 안료 분산 조성물로 형성된 컬러 필터의 적색 패턴은 적색으로서 양호한 분광 특성을 나타낸다.

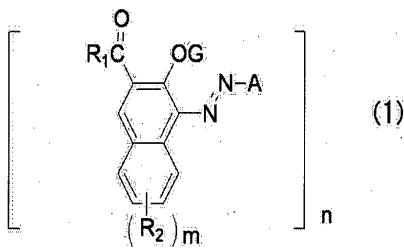
[0059] 본 명세서에 있어서, "적색으로서 양호한 분광 특성"이라는 것은 예를 들면 이하의 성질 중 적어도 1개를 의미한다. 하기 3개의 성질을 모두 만족시키는 분광 특성이 가장 이상적이다.

[0060] - 650nm~750nm의 파장 영역에 있어서의 고투과율

[0061] - 540nm 이상의 파장 영역에 있어서, 투과율 곡선의 샤프한 상승

[0062] - 540nm 미만의 파장 영역(특히, 350nm~400nm)에 있어서의 저투과율

[0063] 이하, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료에 관하여 설명한다.



[0064] 일반식(1) 중, G는 수소 원자, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고, R₁은 아미노기, 지방족 옥시기, 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내고, R₂는 치환기를 나타낸다.

[0066] A는 하기 일반식(A-1)~(A-32) 중 어느 하나를 나타낸다.

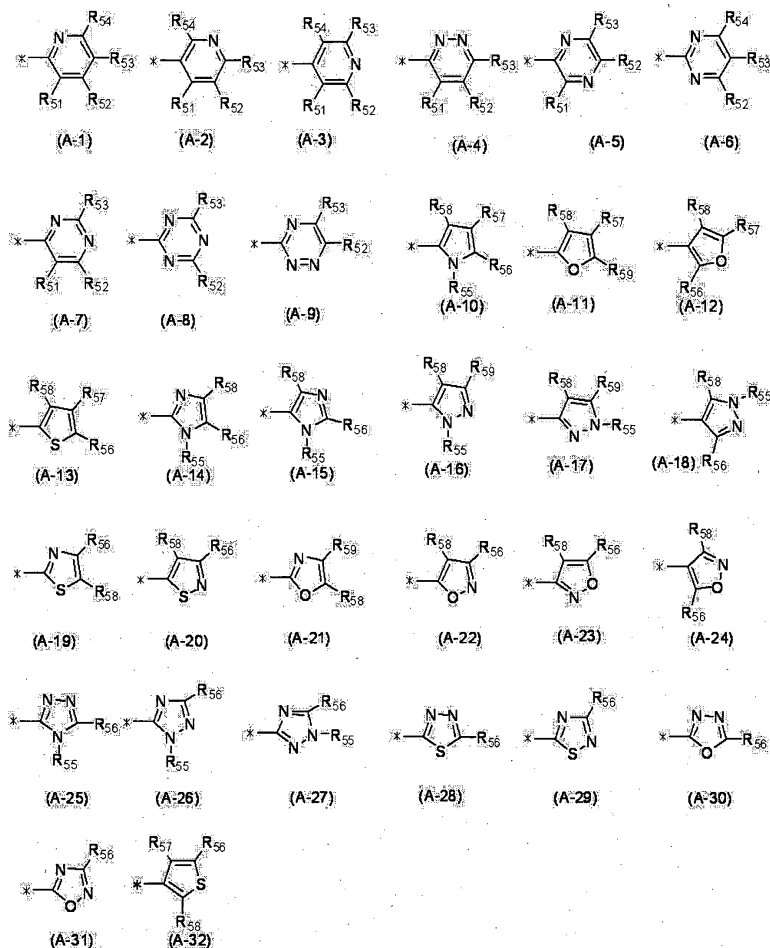
[0067] m은 0~5의 정수를 나타내고, n은 1~4의 정수를 나타낸다.

[0068] n=2인 경우, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 2량체를 나타낸다.

[0069] n=3인 경우, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 3량체를 나타낸다.

[0070] n=4인 경우, 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 R₁, R₂, A 또는 G를 통해 형성된 4량체를 나타낸다.

[0071] 일반식(1)으로 나타내어지는 화합물은 이온성 친수성기를 갖지 않는다.



[0072]

[0073] 일반식(A-1)~(A-32) 중 R₅₁?R₅₉는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 인접하는 치환기와 결합하여 5 또는 6원환을 형성해도 좋은 치환기를 나타낸다. *은 일반식(1)의 아조기와 결합하는 위치를 나타낸다.

[0074]

G로 나타내어지는 지방족기는 포화 또는 불포화이어도 좋고, 치환기를 갖고 있어도 좋은 임의의 기일 수 있다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기이어도 좋다. 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 또는 카르바모일아미노기가 포함된다. G로 나타내어지는 지방족기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 지방족기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?4개의 알킬기이고, 그 예로는 메틸, 에틸, 비닐, 시클로헥실 및 카르바모일메틸이 포함된다.

[0075]

일반식(1)에 있어서, G로 나타내어지는 아릴기로서는 축합되어 환을 형성해도 좋고, 치환기를 갖고 있어도 좋은 임의의 것이어도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기이어도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 니트로기, 할로겐 원자, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 또는 카르바모일아미노기가 포함된다. G로 나타내어지는 아릴기는 바람직하게는 탄소 원자수 6?12개의 아릴기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 6?10개의 아릴기이고, 그 예로는 페닐, 4-니트로페닐, 4-아세틸아미노페닐 및 4-메탄술포닐페닐이 포함된다.

[0076]

일반식(1) 중 G로 나타내어지는 헤테로환기로서는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 포화 또는 불포화이어도 좋고, 축합되어 환을 형성해도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기이어도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 할로겐 원자, 히드록시기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 또는 카르바모일아미노기가 포함된다. G로 나타내어지는 헤테로환기는 바람직하게는 총탄소 원자수 2?12개의 탄소 원자를 통해서 결합한 헤테로환기이고, 더 바람직하게는 탄소 원자를 통해서 결합한 총탄소 원자수 2?10개의 5 또는 6원의 헤테로환이고, 그 예로는 2-테트라히드로푸릴 및 2-피리미딜이 포함된다.

- [0077] G는 분자내 수소 결합 또는 분자내 가교 수소 결합을 형성하기 용이함의 점에서 수소 원자를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0078] R₁로 나타내어지는 아미노기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 임의의 기이어도 좋고, 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기이어도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 지방족기, 아릴기 및 헤테로환기가 포함된다.
- [0079] 이들 치환기는 지방족기, 히드록시기, 아미드 결합, 에테르 결합, 옥시카르보닐 결합, 티오에테르 결합 등을 갖는 치환기가 바람직한 치환기를 더 가져도 좋다. 헤테로 원자와 수소 원자가 결합한 치환기는 분자간 상호 작용(분자간 수소 결합 등)을 형성하기 용이함의 점에서 더욱 바람직하다.
- [0080] R₁로 나타내어지는 치환기를 가져도 좋은 아미노기의 예로는 바람직하게는 무치환의 아미노기, 총탄소 원자수 1?10개 알킬아미노기, 총탄소 원자수 2?10개의 디알킬아미노기(디알킬기가 서로 결합하여 5 또는 6원환을 형성해도 좋음), 총탄소 원자수 6?12개의 아릴아미노기, 총탄소 원자수 2?12개의 포화 또는 불포화 헤테로환 아미노기이고, 보다 바람직하게는 무치환의 아미노기, 총탄소 원자수 1?8개의 알킬아미노기, 총탄소 원자수 2?8개의 디알킬아미노기, 총탄소 원자수 6?10개의 아릴아미노기, 총탄소 원자수 2?12개의 포화 또는 불포화의 헤테로환 아미노기이고, 예를 들면 메틸아미노, N,N-디메틸아미노, N-페닐아미노 및 N-(2-피리미딜)아미노이다.
- [0081] 더욱 바람직한 예로는 치환기를 갖고 있어도 좋은 총탄소 원자수 6?13개의 아릴아미노기 및 치환기를 갖고 있어도 좋은 총탄소 원자수 2?12개의 포화 또는 불포화 헤테로환 아미노기이다.
- [0082] R₁이 아릴아미노기인 경우, 아릴기상의 치환기가 아미노기와 결합되는 위치로부터 파라 위치에 있는 것이 바람직하고, 파라 위치에만 있는 것이 가장 바람직하다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기이어도 좋다. 그것의 예로는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?7개, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?4개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 지방족기(예를 들면, 메틸, 에틸, 알릴, (i)-프로필 또는 (t)-부틸), 총탄소 원자수 1?7개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 지방족 옥시기(예를 들면, 메톡시, 에톡시, (i)-프로필옥시 또는 알릴옥시), 할로젠 원자(예를 들면, 불소, 염소 또는 브롬 등), 총탄소 원자수 1?7개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기(예를 들면, 카르바모일, N-페닐카르바모일 또는 N-메틸카르바모일), 총탄소 원자수 1?7개, 보다 바람직하게는 총탄소 원자수 1?4개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 우레이도기(예를 들면, 우레이도, N-메틸우레이도, N,N-디메틸우레이도, N-4-피리딜우레이도 또는 N-페닐우레이도), 니트로기, 총탄소 원자수 1?7개의 상기 아릴기와 축합된 헤테로환(예를 들면, 이미다졸론), 히드록시기, 총탄소 원자수 1?7개, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?4개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 지방족 티오기(예를 들면, 메틸티오, 에틸티오, (i)-프로필티오, 알릴티오 또는 (t)-부틸티오), 총탄소 원자수 2?7개, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?4개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 아실아미노기(예를 들면, 아세트아미노, 프로피오닐아미노, 피발로일아미노 또는 벤조일아미노), 총탄소 원자수 2?7개, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?4개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 지방족 옥시카르보닐아미노기(예를 들면, 메톡시카르보닐아미노 또는 프로필옥시카르보닐아미노), 총탄소 원자수 2?7개, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?4개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 지방족 옥시카르보닐기(예를 들면, 메톡시카르보닐 또는 에톡시카르보닐), 총탄소 원자수 2?7개, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?4개의 치환기를 갖고 있어도 좋은 아실기(상기 기는 지방족 카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 헤테로환 카르보닐기이어도 좋고, 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋은 치환기를 갖고 있어도 된다. 바람직한 예로는 총탄소 원자수 2?7개의 아실기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?4개의 아실기이고, 그 예로는 아세틸, 프로파노일, 벤조일 또는 3-피리딘카르보닐이 포함됨) 등이 포함된다.
- [0083] 상기 아릴아미노기의 아릴기상의 치환기가 아미노기와 결합되는 위치에 대해서 파라 위치에 치환되는 경우, 상기 치환기는 분자의 말단에 존재한다. 따라서, 분자간 수소 결합 등의 분자간 상호 작용이 용이하게 형성되고, 따라서, 샤프한 색상이 달성된다.
- [0084] 상기 아릴기상의 치환기가 치환기를 더 갖는 경우, 상기 치환기는 지방족기, 히드록시기, 아미드 결합, 에테르 결합, 옥시카르보닐 결합, 티오에테르 결합 등을 갖는 것이 바람직하다. 헤테로 원자와 수소 원자의 결합되는 구조를 갖는 치환기가 분자간 상호 작용(분자간 수소 결합 등)의 용이성의 관점에서 보다 바람직하다.
- [0085] R₁이 헤테로환 아미노기인 경우, 그 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기이어도 좋다. 상기 아릴아미노기와 관련하여 기재된 것과 동일한 치환기가 바람직하지만, 상기 헤테로환기 상의 치환기가 치환기를 더 갖는 경우, 그 치환기는 지방족기, 히드록시기, 아미드 결합, 에테르 결합, 옥시카르보닐

결합, 티오에테르 결합 등을 갖는 것이 바람직하다. 헤테로 원자와 수소 원자가 결합되는 구조를 갖는 치환기가 분자간 상호 작용(분자간 수소 결합)을 용이하게 형성하는 관점에서 보다 바람직하다.

- [0086] R_1 이 아릴아미노기 또는 헤테로환 아미노기를 나타내는 경우, 그 치환기는 지방족기, 지방족 옥시기, 할로젠 원자, 카르바모일기, 상기 아릴기와 축합된 헤테로환 또는 지방족 옥시카르보닐기가 더욱 바람직하다. 상기 치환기는 총탄소 원자수 1?4개의 지방족기, 총탄소 원자수 1?4개의 지방족 옥시기, 할로젠 원자, 니트로기, 총탄소 원자수 1?4개의 카르바모일기 또는 총탄소 원자수 2?4개의 지방족 옥시카르보닐기가 더욱 바람직하다.
- [0087] R_1 로 나타내어지는 지방족 옥시기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 또는 카르바모일아미노기가 포함된다. R_1 으로 나타내어지는 지방족 옥시기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?4개의 알콕시기이고, 그 예로는 메톡시, 에톡시, (t)-부톡시, 메톡시에톡시 및 카르바모일메톡시가 포함된다.
- [0088] R_1 로 나타내어지는 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 또는 카르바모일아미노기가 포함된다. R_1 으로 나타내어지는 지방족기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?4개의 알킬기이고, 그 예로는 메틸, 에틸, (s)-부틸, 메톡시에틸 및 카르바모일메틸이 포함된다.
- [0089] R_1 로 나타내어지는 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 지방족기, 지방족 옥시기, 할로젠 원자, 카르바모일기, 상기 아릴기와 축합된 헤테로환 또는 지방족 옥시카르보닐기가 포함된다. R_1 로 나타내어지는 아릴기는 바람직하게는 총탄소 원자수 6?12개의 아릴기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 6?10개의 아릴기이고, 그 예로는 페닐, 4-메틸페닐 및 3-클로로페닐이 포함된다.
- [0090] R_1 로 나타내어지는 헤테로환기는 포화 헤테로환 또는 불포화 헤테로환기이어도 되고, 치환기를 갖고 있어도 갖고 있지 않아도 된다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 것이어도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 지방족기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 상기의 헤테로환기와 축합된 헤테로환 또는 지방족 옥시카르보닐기가 포함된다. R_1 로 나타내어지는 헤테로환기는 바람직하게는 총탄소 원자수 2?10개의 헤테로환기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?8개의 질소 원자를 통하여 결합한 5 또는 6원환의 비방향족 헤테로환기이고, 그 예로는 1-피페리딘, 4-모르폴리닐, 1-퀴노일, 2-피리미딘 및 4-피리딘이 포함된다.
- [0091] R_1 은 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기, 지방족 옥시기, 질소 원자를 통하여 결합한 5 또는 6원환의 비방향족 헤테로환기를 나타내고, 더욱 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기, 지방족 옥시기이고, 가장 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기이다.
- [0092] R_1 은 바람직하게는 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기를 나타낸다.
- [0093] R_2 로 나타내어지는 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R_2 로 나타내어지는 치환기는 바람직하게는 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 지방족 옥시카르보닐기, 카르복실기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 술폰아미드기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일아미노기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 술폰아미드기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 또는 할로젠 원자이고; 더욱 바람직하게는 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일아미노기, 지방족 옥시기 또는 할로젠 원자이고; 가장 바람직하게는 지방족 옥시기이다.
- [0094] 이들의 치환기가 치환기를 더 갖는 경우, 지방족기, 히드록시기, 아미드 결합, 에테르 결합, 옥시카르보닐 결합, 티오에테르 결합 등을 갖는 치환기가 바람직하다. 헤테로 원자와 수소 원자가 결합하는 구조를 갖는 치환기는 분자간 상호 작용(분자간 수소 결합 등)을 형성하기 용이한 관점에서 보다 바람직하다.

- [0095] m은 0?3을 나타내는 것이 바람직하고, 0?1이 더욱 바람직하고, 0이 가장 바람직하다.
- [0096] n은 1 또는 2를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0097] R₂로 나타내어지는 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 포화 또는 불포화이어도 좋은 임의의 기이어도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R₂로 나타내어지는 지방족기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?6개의 알킬기이고, 그 예로는 메틸, 에틸, i-프로필, 시클로헥실 및 t-부틸이 포함된다.
- [0098] R₂로 나타내어지는 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 임의의 기일 수 있고, 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R₂로 나타내어지는 아릴기는 바람직하게는 총탄소 원자수 6?12개의 아릴기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 6?10개의 아릴기이고, 그 예로는 페닐, 3-메톡시페닐 및 4-카르바모일페닐이 포함된다.
- [0099] R₂로 나타내어지는 헤테로환기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 포화 또는 불포화이어도 좋고, 축환되어 환을 형성해도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R₂로 나타내어지는 헤테로환기는 바람직하게는 총탄소 원자수 2?16개의 헤테로환기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?12개의 5 또는 6원환의 헤테로환기이고, 그 예로는 1-피롤리딘, 4-모르폴리, 2-피리딘, 1-피롤, 1-이미다졸 및 1-벤조이미다졸이 포함된다.
- [0100] R₂로 나타내어지는 지방족 옥시카르보닐기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 포화 또는 불포화이어도 좋은 임의의 기일 수 있다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R₂로 나타내어지는 지방족 옥시카르보닐기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알콕시카르보닐기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?6개의 알콕시카르보닐기이고, 그 예로는 메톡시카르보닐, i-프로필옥시카르보닐 및 카르바모일메톡시카르보닐이 포함된다.
- [0101] R₂로 나타내어지는 카르바모일기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R₂로 나타내어지는 카르바모일기는 지방족기, 아릴기, 헤테로환기 등이 바람직하다. 치환기를 가져도 좋은 R₂로 나타내어지는 카르바모일기는 바람직하게는 카르바모일기, 총탄소 원자수 2?9개의 알킬카르바모일기, 총탄소 원자수 3?10개의 디알킬카르바모일기, 총탄소 원자수 7?13개의 아릴카르바모일기, 총탄소 원자수 3?12개의 헤테로환 카르바모일기이고; 보다 바람직하게는 카르바모일기, 총탄소 원자수 2?7개의 알킬카르바모일기, 총탄소 원자수 3?6개의 디알킬카르바모일기, 총탄소 원자수 7?11개의 아릴카르바모일기, 총탄소 원자수 3?10개의 헤테로환 카르바모일기이고; 그 예로는 카르바모일, 메틸카르바모일, 디메틸카르바모일, 페닐카르바모일 및 4-피리딘카르바모일이 포함된다.
- [0102] R₂로 나타내어지는 아실아미노기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 지방족, 방향족 또는 헤테로환이어도 좋은 임의의 기라도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R₂로 나타내어지는 아실아미노기는 바람직하게는 총탄소 원자수 2?12개의 아실아미노기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 아실아미노기이고, 가장 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알킬카르보닐아미노기이고, 그 예로는 아세틸아미노, 벤조일아미노, 2-피리딘카르보닐아미노 및 프로파노일아미노가 포함된다.
- [0103] R₂로 나타내어지는 술폰아미드기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 지방족, 방향족 또는 헤테로환이어도 좋은 임의의 기이어도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R₂로 나타내어지는 술폰아미드기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?12개의 술폰아미드기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 술폰아미드기이고, 더욱 더 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알킬술폰아미드기이고, 그 예로는 메탄술폰아미드, 벤젠술폰아미드 및 2-피리딘술폰아미드가 포함된다.
- [0104] R₂로 나타내어지는 카르바모일아미노기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 임의의 기이어도 좋고, 그 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋고, 바람직하게는 지방족기, 아릴기 및 헤테로환기이다. 치환기를 갖고 있어도 좋은 R₂로 나타내어지는 카르바모일아미노기는 바람직하게는 카르바모일아미노기, 총탄소 원자수 2?9개의 알킬카르바모일아미노기, 총탄소 원자수 3?10개의 디알킬카르바모일아미노기, 총탄

소 원자수 7?13개의 아릴카르바모일아미노기, 총탄소 원자수 3?12개의 헤테로환 카르바모일아미노기이고; 더욱 바람직하게는 카르바모일아미노기, 총탄소 원자수 2?7개의 알킬카르바모일아미노기, 총탄소 원자수 3?6개의 디알킬카르바모일아미노기, 총탄소 원자수 7?11개의 아릴카르바모일아미노기 또는 총탄소 원자수 3?10개의 헤테로환 카르바모일아미노기이고; 그 예로는 카르바모일아미노, 메틸카르바모일아미노, N,N-디메틸카르바모일아미노, 페닐카르바모일아미노 및 4-피리딘카르바모일아미노가 포함된다.

[0105] R_2 로 나타내어지는 술파모일기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 또는 치환되어도 좋은 임의의 기라도 좋고, 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋고 바람직하게는 지방족기, 아릴기 및 헤테로환기이다. 치환기를 갖고 있어도 좋은 R_2 로 나타내어지는 술파모일기는 바람직하게는 술파모일기, 총탄소 원자수 1?9개의 알킬술파모일기, 총탄소 원자수 2?10개의 디알킬술파모일기, 총탄소 원자수 7?13개의 아릴술파모일기, 총탄소 원자수 2?12개의 헤테로환 술파모일기이고; 더욱 바람직하게는 술파모일기, 총탄소 원자수 1?7개의 알킬술파모일기, 총탄소 원자수 3?6개의 디알킬술파모일기, 총탄소 원자수 6?11개의 아릴술파모일기 또는 총탄소 원자수 2?10개의 헤테로환 술파모일기이고; 그 예로는 술파모일, 메틸술파모일, N,N-디메틸술파모일, 페닐술파모일 및 4-피리딘술파모일이 포함된다.

[0106] R_2 로 나타내어지는 지방족 옥시기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 포화 또는 불포화이어도 좋다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R_2 의 지방족 옥시기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알콕시기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?6개의 알콕시기이고, 그 예로는 메톡시, 에톡시, i-프로필옥시, 시클로헥실옥시 및 메톡시에톡시가 포함된다.

[0107] R_2 로 나타내어지는 지방족 티오기는 치환기를 갖고 있어도 좋고, 포화 또는 불포화이어도 좋은 임의의 기이어도 된다. 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R_2 로 나타내어지는 지방족 티오기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?8개의 알킬티오기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?6개의 알킬티오기이고, 그 예로는 메틸티오, 에틸티오, 카르바모일메틸티오 및 t-부틸티오가 포함된다.

[0108] R_2 로 나타내어지는 할로젠 원자는 바람직하게는 불소 원자, 염소 원자 또는 브롬 원자이고, 더욱 바람직하게는 염소 원자이다.

[0109] 본 발명의 효과의 점에서, R_2 는 지방족 옥시카르보닐기 또는 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기가 바람직하다. 본 발명의 효과의 점에서, m은 0 또는 1이 바람직하고; 0이 더욱 바람직하다.

[0110] A로 나타내어지는 일반식(A-1)?(A-32)에 관하여 설명한다. 일반식(A-1)?(A-32)으로 나타내어지는 부위는 바람직하게는 총탄소 원자수 2?15개이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 2?12개이다.

[0111] R_{51} ? R_{54} 로 나타내어지는 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R_{51} ? R_{54} 로 나타내어지는 치환기는 바람직하게는 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 술폰아미드기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등이고; 더욱 바람직하게는 지방족기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 지방족 옥시기 또는 시아노기 등이다.

[0112] 본 발명의 효과의 점에서 R_{51} ? R_{54} 는 각각 수소 원자, 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 술폰아미드기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등이 바람직하고; 수소 원자, 지방족기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 지방족 옥시기 또는 시아노기가 더욱 바람직하다.

[0113] R_{55} 로 나타내어지는 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R_{55} 로 나타내어지는 치환기는 바람직하게는 지방족기, 아릴기, 헤테로환기 등이고; 더욱 바람직하게는 지방족기, 아릴기 또는 질소 원자와 결합되는 부위에 인접한 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또는 6원 헤테로환기이다.

[0114] 본 발명의 효과의 점에서, R_{55} 는 지방족기, 아릴기 또는 헤테로환기를 나타내는 것이 바람직하고; 지방족기, 아릴기 또는 질소 원자의 결합되는 부위에 인접한 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또는 6원 헤테로환기가 보다 바람직하고; 질소 원자와 결합되는 부위에 인접한 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또는 6원 헤테로환기가 더욱 바람직하다. R_{55} 가 질소 원자와 결합되는 부위에 인접한 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또

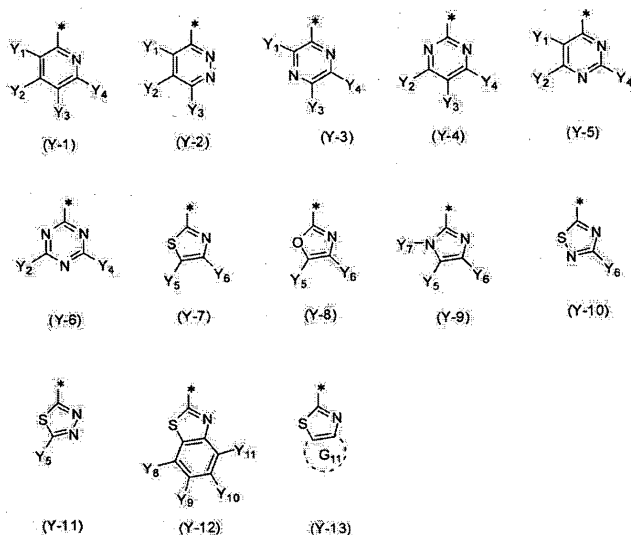
는 6원 헤테로환기를 나타내는 경우, 색소 분자간의 상호 작용뿐만 아니라, 색소 분자 중의 분자내 상호 작용을 견고하게 형성할 수 있다. 그 결과, 안정한 분자 배열을 갖는 안료가 얻어지기 쉽고, 양호한 색상 및 높은 내구성(광, 가스, 열, 물에 대한 내구성)이 달성될 수 있다.

[0115] 본 발명의 효과의 점에서, R_{55} 로 나타내어지는 바람직한 구조인 질소 원자와 결합되는 부위에 인접한 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또는 6원 헤테로환기가 치환기를 가져도 좋은 임의의 기이어도 되고, 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 또는 카르바모일아미노기가 포함된다. 상기 방향족 5 또는 6원 헤테로환기는 포화 헤테로환, 불포화 헤테로환 또는 축합 헤테로환이어도 좋지만, 바람직하게는 총탄소 원자수 2?12개의 질소 원자와 결합되는 부위에 인접하는 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또는 6원 헤테로환기이다. 상기 질소 원자와의 결합 부위의 인접 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또는 6원 헤테로환기의 예로는 2-티아졸릴, 2-벤조티아졸릴, 2-옥사졸릴, 2-벤조옥사졸릴, 2-피리딜, 2-피라지닐, 3-피리다지닐, 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 2-이미다졸릴, 2-벤즈이미다졸릴, 2-트리아지닐 등이 포함된다. 이들 헤테로환기는 치환기와 함께 호변 이성체 구조를 형성해도 좋다.

[0116] 본 발명의 효과의 점에서, R_{55} 로서 바람직한 아릴기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 임의의 기이어도 좋고, 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기, 니트로기, 지방족기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 및 카르바모일아미노기가 포함된다. R_{55} 로 나타내어지는 아릴기는 바람직하게는 총탄소 원자수 6?12개의 아릴기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 6?10개의 아릴기이고, 그 예로는 페닐, 3-메톡시페닐 및 4-카르바모일페닐이 포함된다. 이들 중 페닐기가 바람직하다.

[0117] 본 발명의 효과의 점에서, R_{55} 로서 바람직한 지방족기는 치환기를 갖고 있어도 좋은 임의의 기이어도 좋고, 상기 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기이어도 좋다. 상기 치환기의 바람직한 예로는 히드록시기, 니트로기, 지방족 옥시기, 카르바모일기, 지방족 옥시카르보닐기, 지방족 티오기, 아미노기, 지방족 아미노기, 아실아미노기 및 카르바모일아미노기가 포함된다. R_{55} 로 나타내어지는 지방족기는 바람직하게는 총탄소 원자수 1?6개의 알킬기이고, 더욱 바람직하게는 총탄소 원자수 1?4개의 지방족기이고, 그 예로는 메틸, 에틸, 메톡시에틸 및 카르바모일메틸이 포함된다. 이들 중 메틸기가 바람직하다.

[0118] 일반식(1) 중 R_{55} 는 하기 (Y-1)?(Y-13) 중 어느 하나를 나타내는 것이 바람직하다. 분자내 수소 결합 구조를 용이하게 형성하는 구조를 얻기 위해서, 6원환인 하기 (Y-1)?(Y-6) 중 어느 하나가 더욱 바람직하고; 하기 (Y-1), (Y-3), (Y-4) 및 (Y-6) 중 어느 하나가 더욱 더 바람직하고; 하기 (Y-1) 또는 (Y-4)가 특히 바람직하다. 일반식 (Y-1)?(Y-13) 중의 *은 R_{55} 가 피라졸 환의 N원자와 결합된 부위를 나타낸다. $Y_1?Y_{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 치환기를 나타낸다. (Y-13)에 있어서의 G_{11} 은 5 또는 6원 헤테로환을 형성할 수 있는 비금속 원자기를 나타내고, G_{11} 로 나타내어지는 헤테로환은 무치환이어도 좋고 또는 치환기를 가져도 좋다. 상기 헤테로환은 단환 또는 축합환이어도 좋다. 식(Y-1)?(Y-13)은 치환기와 함께 호변 이성체 구조를 가져도 좋다.



[0119]

[0120]

$Y_1?Y_{11}$ 로 나타내어지는 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. $Y_1?Y_{11}$ 로 나타내어지는 치환기는 바람직하게는 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 술폰아미드기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등이고; 더욱 바람직하게는 지방족기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등이다. $Y_1?Y_{11}$ 중 인접하는 2개의 치환기는 5 또는 6원환을 형성해도 좋다.

[0121]

본 발명의 효과의 점에서 $Y_1?Y_{11}$ 은 각각 수소 원자, 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 술폰아미드기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등을 나타내는 것이 바람직하고; 수소 원자, 지방족기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 지방족 옥시기 또는 시아노기를 나타내는 것이 보다 바람직하다.

[0122]

본 발명의 효과의 점에서 A는 색상의 점으로부터 5원 헤테로환이 바람직하고, 질소 함유 또는 황 함유 5원 헤테로 환이 보다 바람직하고, 헤테로 원자를 2개 이상 함유하는 5원 헤테로 환이 더욱 바람직하다.

[0123]

R_{56} , R_{57} 및 R_{59} 로 나타내어지는 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. R_{56} , R_{57} 및 R_{59} 로 나타내어지는 치환기는 바람직하게는 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 술폰아미드기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등이고; 더욱 바람직하게는 지방족기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등이다.

[0124]

본 발명의 효과의 점에서, R_{56} , R_{57} 및 R_{59} 는 각각 지방족기, 아릴기, 헤테로환기, 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기, 아실아미노기, 술폰아미드기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기, 시아노기 등을 나타내는 것이 바람직하고; 지방족기, 지방족 옥시기, 지방족 티오기 또는 시아노기가 더욱 바람직하다.

[0125]

R_{58} 로 나타내어지는 치환기는 상술의 치환기의 부분에서 설명한 치환 가능한 기이면 어떠한 기라도 좋다. 본 발명의 효과의 점에서, R_{58} 은 바람직하게는 헤테로환기 또는 하멧의 치환기 정수(σ_p 값)가 0.2이상인 전자 구인성 기이고, σ_p 값이 0.3이상인 전자 구인성기가 바람직하다. 상기 전자 구인성기의 σ_p 값의 상한은 1.0이하이다.

[0126]

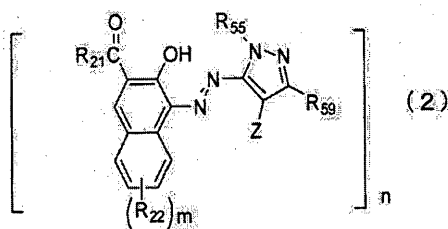
σ_p 값이 0.2이상인 전자 구인성기인 R_{58} 의 구체예로서는 아실기, 아실옥시기, 카르바모일기, 알킬옥시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 디알킬포스포노기, 디아릴포스포노기, 디아릴포스피닐기, 알킬술피닐기, 아릴술피닐기, 알킬술폰닐기, 아릴술폰닐기, 술폰닐옥시기, 아실티오기, 술폰모일기, 티오시아네이트기, 티오카르보닐기, 할로젠화 알킬기, 할로젠화 알콕시기, 할로젠화 아릴옥시기, 할로젠화 알킬아미노기, 할로젠화 알킬티오기, σ_p 값이 0.20이상인 전자 구인성기로 치환된 아릴기, 헤테로환기, 할로젠 원자, 아조기 및 셀레노시아네이트기가 포함된다.

[0127]

또한, 본 발명의 효과의 점에서, R_{58} 은 상기 (Y-1)?(Y-13)도 바람직하다. 분자내 수소 결합 구조를 형성하기 쉬운 구조를 달성하기 위해서, 6원환을 갖는 (Y-1)?(Y-6) 중 어느 하나가 더욱 바람직하고, (Y-1), (Y-3), (Y-4)

및 (Y-6)중 어느 하나가 더욱 더 바람직하고, (Y-1) 또는 (Y-4)가 특히 바람직하다.

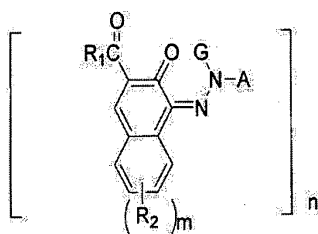
- [0128] A로 나타내어지는 (A-1)?(A-32)의 복소환 중에서도 아조기와 결합하는 탄소 원자에 인접하는 원자가 헤테로 원자이면, 내광성 및 내열성이 높은 경향이 있다. 높은 콘트라스트를 나타내는 컬러 필터를 얻을 수 있으므로 이러한 구조적 특징을 갖는 안료의 사용이 바람직하다.
- [0129] 본 발명의 효과의 점에서, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 G가 수소 원자를 나타내고, R₁이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기 또는 질소 원자를 통하여 결합한 포화 헤테로환기를 나타내고, m이 0 또는 1을 나타내고, m이 1을 나타내는 경우, R₂는 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기 또는 지방족 옥시기를 나타내고, A는 (A-1), (A-10)?(A-17), (A-20)?(A-23), (A-27), (A-28) 및 (A-30)?(A-32) 중 어느 하나를 나타내고, n은 1 또는 2를 나타낸다.
- [0130] G이 수소 원자를 나타내고, R₁이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기 또는 질소 원자를 통하여 결합한 포화 헤테로환기를 나타내고, m이 0 또는 1을 나타내고, m이 1인 경우, R₂가 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기 또는 지방족 옥시기를 나타내고, A가 (A-1), (A-10), (A-11), (A-13)?(A-17), (A-20), (A-22)?(A-23), (A-27), (A-28) 및 (A-30)?(A-32) 중 어느 하나를 나타내고, n이 1 또는 2를 나타내는 구조가 보다 바람직하고;
- [0131] G가 수소 원자를 나타내고, R₁이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기 또는 질소 원자를 통하여 결합한 포화 헤테로환기를 나타내고, m이 0을 나타내고, A가 (A-10), (A-11), (A-13)?(A-17), (A-20), (A-22)?(A-23), (A-27), (A-28) 및 (A-30)?(A-32) 중 어느 하나를 나타내고, n이 1 또는 2를 나타내는 구조가 더욱 바람직하고;
- [0132] G가 수소 원자를 나타내고, R₁이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기를 나타내고, m이 0을 나타내고, A가 (A-16)?(A-17), (A-20), (A-28) 및 (A-32) 중 어느 하나를 나타내고, n이 1 또는 2를 나타내는 구조가 특히 바람직하고;
- [0133] G가 수소 원자를 나타내고, R₁이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기를 나타내고, m이 0을 나타내고, A가 (A-16)을 나타내고, n이 1 또는 2를 나타내는 구조가 가장 바람직하다.
- [0134] 본 발명의 효과의 점에서, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 하기 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료인 것이 보다 바람직하다.
- [0135] 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료가 바람직한 이유는 가교 수소 결합이 Z 또는 R₅₅ 중 어느 하나 및 나프탈렌환의 히드록시기와 아조기로 형성되는 것이 바람직한 이유는 안료 구조의 평면성을 향상시키고, 분자내/분자간 상호 작용이 개선되어 내광성, 내열성, 내용제성 등이 현저하게 향상되기 때문이다.
- [0136] 이하, 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료, 상기 아조 안료의 호변이성체 및 그것들의 염 또는 수화물에 대해서 상세하게 설명한다.



- [0137]
- [0138] 일반식(2) 중 R₂₁, R₂₂, R₅₅, R₅₉, m 및 n은 각각 일반식(1)의 R₁, R₂, R₅₅, R₅₉, m 및 n과 동일한 의미를 갖는다. Z는 하mettere의 σ_p값이 0.2이상인 전자 구인성기를 나타낸다. n=2인 경우, 일반식(2)의 화합물은 R₂₁, R₂₂, R₅₅, R₅₉ 또는 Z를 통해 형성된 2량체를 나타낸다. n=3인 경우, 일반식(2)의 화합물은 R₂₁, R₂₂, R₅₅, R₅₉ 또는 Z를 통해 형성된 3량체를 나타낸다. n=4인 경우, 일반식(2)의 화합물은 R₂₁, R₂₂, R₅₅, R₅₉ 또는 Z를 통해 형성된 4량체를 나타낸다. 일반식(2)으로 나타내어지는 구조는 이온성 친수성기를 포함하지 않는다.
- [0139] Z으로 나타내어지는 하mettere의 σ_p값이 0.2이상인 치환기로서는 상술의 일반식(1)의 R₅₈의 설명에서 나타낸 기가 포

함된다.

- [0140] 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료의 R_{21} , R_{22} , R_{55} , R_{59} , m 및 n 의 치환기의 바람직한 예 또는 범위는 일반식(1)의 R_1 , R_2 , R_{55} , R_{59} , m 및 n 과 동일하다.
- [0141] 본 발명의 효과의 점에서, Z 는 아실기, 카르바모일기, 알킬옥시카르보닐기, 시아노기, 알킬술포닐기 또는 술포모일기를 나타내는 것이 바람직하고, 카르바모일기, 알킬옥시카르보닐기 또는 시아노기가 보다 바람직하고, 시아노기가 가장 바람직하다.
- [0142] 본 발명의 효과의 점에서, 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료는 R_{21} 이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기를 나타내고, m 은 0 또는 1을 나타내고, m 이 1인 경우, R_{22} 가 지방족 옥시카르보닐기, 치환기를 갖고 있어도 좋은 카르바모일기 또는 지방족 옥시기를 나타내고, R_{55} 가 그 결합 부위와 인접하는 위치에 질소 원자를 함유하는 방향족 5 또는 6원 헤테로환기를 나타내고, R_{59} 가 수소 원자 또는 지방족기를 나타내고, Z 가 아실기, 카르바모일기, 알킬옥시카르보닐기, 시아노기, 알킬술포닐기 또는 술포모일기를 나타내고, n 이 1 또는 2를 나타내는 구조를 갖는 것이 바람직하고;
- [0143] R_{21} 이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기를 나타내고, m 이 0을 나타내고, R_{55} 가 $(Y-1)?(Y-13)$ 중 어느 하나를 나타내고, R_{59} 가 수소 원자 또는 지방족기를 나타내고, Z 가 카르바모일기, 알킬옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타내고, n 이 1 또는 2를 나타내는 구조가 보다 바람직하고;
- [0144] R_{21} 이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기를 나타내고, m 이 0을 나타내고, R_{55} 가 $(Y-1)?(Y-6)$ 중 어느 하나를 나타내고, R_{59} 가 수소 원자 또는 지방족기를 나타내고, Z 가 카르바모일기, 알킬옥시카르보닐기 또는 시아노기를 나타내고, n 이 1 또는 2를 나타내는 구조가 더욱 바람직하고;
- [0145] R_{21} 이 치환기를 갖고 있어도 좋은 아미노기를 나타내고, m 이 0을 나타내고, R_{55} 가 $(Y-1)$, $(Y-4)$ 또는 $(Y-6)$ 중 어느 하나를 나타내고, R_{59} 가 수소 원자를 나타내고, Z 가 시아노기를 나타내고, n 이 1 또는 2를 나타내는 구조가 가장 바람직하다.
- [0146] 본 발명의 효과의 점에서, 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료에 있어서, "총탄소 원자/아조기의 수"로 나타내어지는 값이 40이하인 것이 바람직하고, 30이하인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 효과의 점에서, 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료에 있어서, "분자량/아조기의 수"로 나타내어지는 값이 700이하인 것이 바람직하다. 본 발명의 효과의 점에서, 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료는 술포기 또는 카르복실기 등의 이온성 치환기로 치환되지 않는 것이 바람직하다.
- [0147] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 화합물의 다른 실시형태에 있어서, A 는 $(A-1)?(A-9)$, $(A-11)?(A-13)$, $(A-17)$, $(A-20)?(A-23)$, $(A-27)$, $(A-28)$ 및 $(A-30)?(A-32)$ 를 나타내는 것이 바람직하고; $(A-11)?(A-13)$, $(A-17)$, $(A-20)?(A-23)$, $(A-27)$, $(A-28)$ 및 $(A-30)?(A-32)$ 를 나타내는 것이 보다 바람직하고; $(A-17)$, $(A-20)$, $(A-22)?(A-23)$, $(A-27)$, $(A-28)$, $(A-31)$ 및 $(A-32)$ 를 나타내는 것이 더욱 바람직하고; $(A-20)$, $(A-28)$ 또는 $(A-32)$ 를 나타내는 것이 더욱 더 바람직하고, $(A-20)$ 를 나타내는 것이 가장 바람직하다. 특히, A 는 R_{56} 이 R_{59} 인 $(A-20)$ 이 바람직하다.
- [0148] 본 발명은 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료의 호변이성체도 그 범위에 포함하는 것이다. 일반식(1) 또는 일반식(2)은 화학 구조의 점에서 복수의 가능한 호변이성체 중에서 한정 구조로 나타내어지고 있지만, 상기 아조 안료는 기재된 것 이외의 다른 구조의 호변이성체라도 좋고, 상기 아조 안료는 복수의 호변이성체의 혼합물로서 사용되어도 좋다.
- [0149] 예를 들면, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료에 대해서 가능한 호변 이성체의 것은 하기 일반식(1')으로 나타내어지는 아조-히드라존의 호변이성체이다.
- [0150] 본 발명은 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료의 호변이성체인 이하의 일반식(1')로 나타내어지는 안료도 그 범위에 포함하는 것이다.



[0151]

[0152]

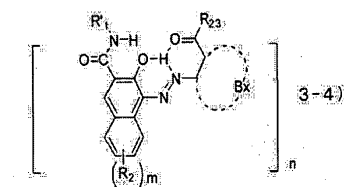
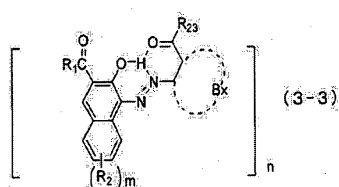
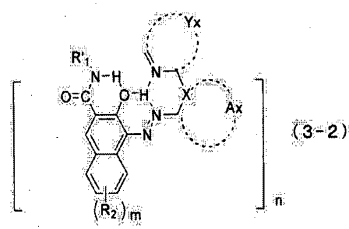
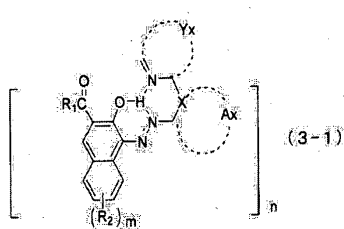
일반식(1') 중 G, R₁, R₂, m, n 및 A는 각각 일반식(1)에서 정의된 것과 동일하다.

[0153]

일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료 중, 상술한 바와 같이 특히 바람직한 아조 안료의 일반식의 구체예로는 하기 일반식(3-1)?일반식(3-4)으로 나타내어지는 아조 안료가 포함된다. 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 하기 일반식(3-1)?일반식(3-4)로 나타내어지는 아조 안료가 바람직하다.

[0154]

이하, 일반식(3-1)?일반식(3-4)으로 나타내어지는 아조 안료, 그 호변이성체 및 그들의 염 또는 수화물에 대해서 상세하게 설명한다.



[0155]

[0156]

일반식(3-1)?일반식(3-4)에 있어서, R₁, R₂, m 및 n은 각각 일반식(1) 및 일반식(2)으로 정의한 것과 동일하다.

X는 탄소 원자 또는 질소 원자를 나타내고, Ax 및 Bx는 각각 X 및 상기 탄소 원자와 함께 형성된 방향족 5 또는 6원 헤테로환기를 나타내고, 상세하게는 일반식(1)의 A로 정의된 (A-1)?(A-32) 중 어느 하나에 상응하는 것을 나타낸다. Yx는 상기 질소 원자 및 탄소 원자와 함께 형성된 일반식(1)의 R₅₅로 정의된 헤테로환기 중 상응하는 것을 나타낸다. R₂₃은 일반식(1)에서 규정한 것과 같이 치환기는 R₅₁, R₅₄, R₅₇, R₅₈ 등으로 나타내어지는 치환기에서 선택되는 상응하는 치환기로부터 카르보닐기를 제거하여 형성된 기에 해당하는 치환기를 나타낸다. R'₁은 일반식(1)에서 규정한 바와 같이 R₁의 아미노기로부터 -NH-를 제거하여 형성된 기에 상응하는 치환기를 나타낸다.

[0157]

상기 일반식(1), (2) 및 (3-1)?(3-4)로 나타내어지는 아조 안료에 있어서 다수의 가능한 호변이성체가 있다.

[0158]

또한, 본 발명에 있어서, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 분자내 수소 결합 또는 분자내 가교 수소 결합을 형성하는 치환기를 갖는 것이 바람직하고; 적어도 1개 이상의 분자내 수소 결합을 형성하는 치환기를 갖는 것이 보다 바람직하고; 적어도 1개 이상의 분자내 가교 수소 결합을 형성하는 치환기를 갖는 것이 특히 바람직하다.

[0159]

이 구조가 바람직한 이유는 일반식(3-1)?(3-4)에 나타내는 바와 같이, 아조 안료 구조에 함유된 헤테로환기를 구성하는 질소 원자, 나프탈렌 치환기의 히드록실기의 수소 원자 및 산소 원자 및 아조기 또는 아조기의 호변이성체인 히드라존기의 질소 원자 또는 아조 안료 구조에 함유되는 아조 성분을 치환하는 카르보닐기, 나프탈렌 치환기의 히드록실기의 수소 원자 및 산소 원자 및 아조기 또는 아조기의 호변이성체인 히드라존기의 질소 원자에 의해 분자내의 가교 수소 결합을 용이하게 형성하기 때문이다.

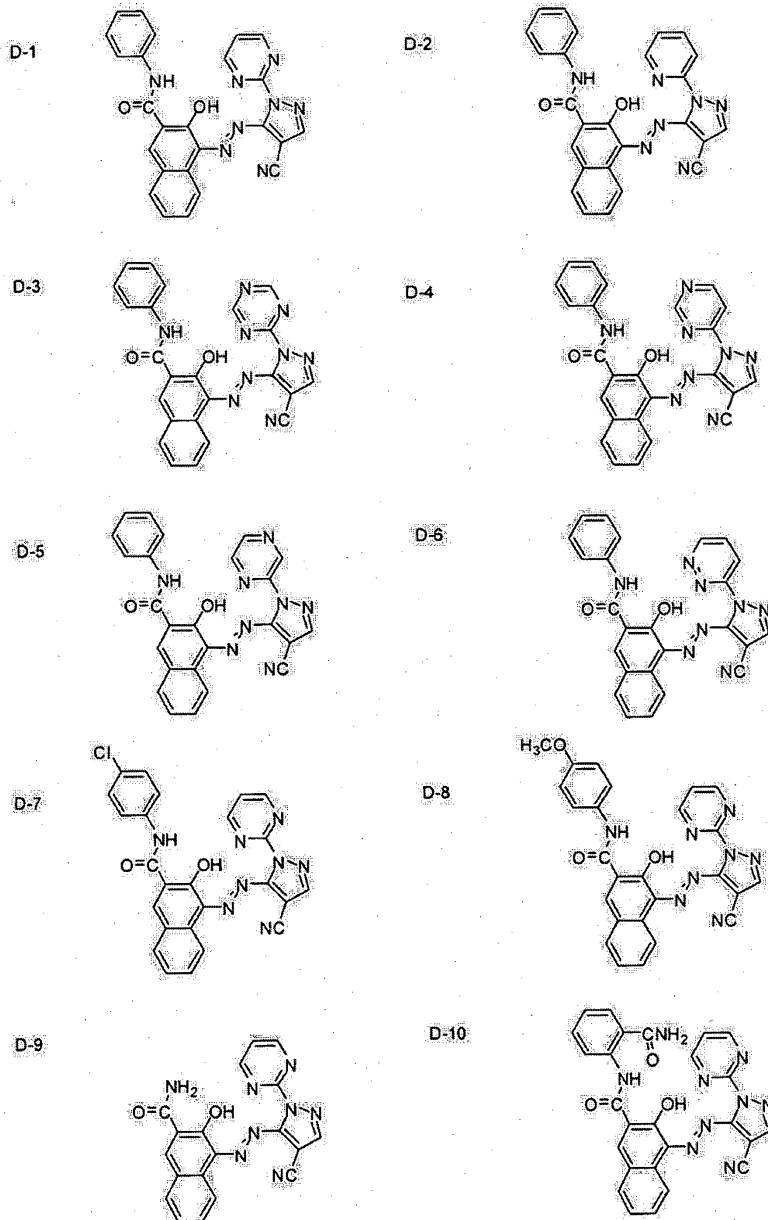
[0160]

그 결과, 분자의 평면성이 향상되고, 따라서 분자내 및 분자간 상호작용이 더욱 향상되고, 일반식(3-1) 또는 일반식(3-4)으로 나타내어지는 아조 안료의 결정성이 향상되고(안료의 더욱 높은 고차 구조를 용이하게 형성함),

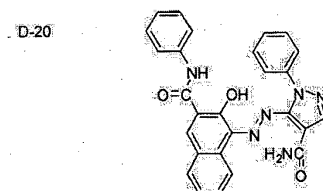
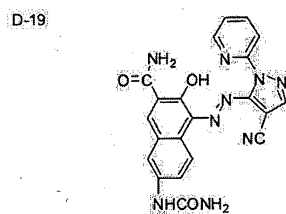
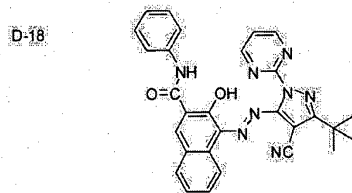
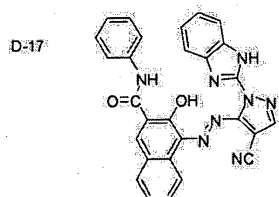
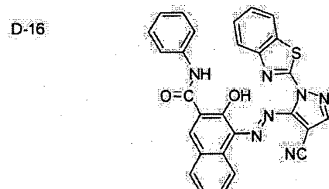
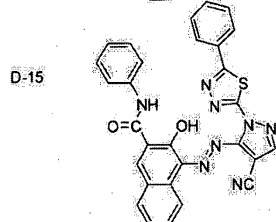
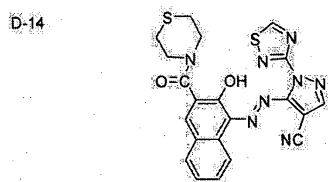
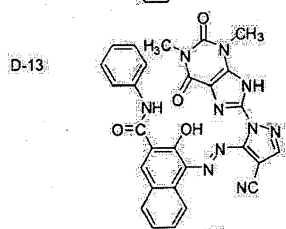
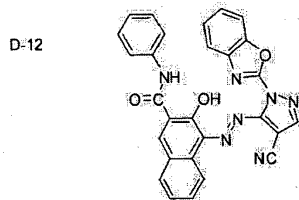
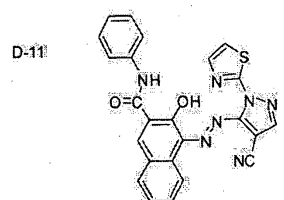
따라서 내광성, 광안정성, 습열 안정성, 내수성, 내가스성 및/또는 내용제성 등의 안료로서의 요구되는 성능이 현저하게 향상될 수 있다.

[0161] 이 관점으로부터, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 일반식(2) 및 (3-1)~(3-4)으로 나타내어지는 안료인 것이 바람직하고, 일반식(2), (3-1) 또는 (3-2)로 나타내어지는 안료가 보다 바람직하고, 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료가 특히 바람직하다.

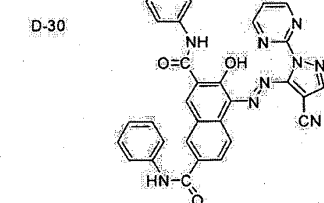
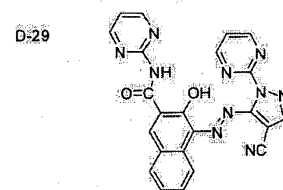
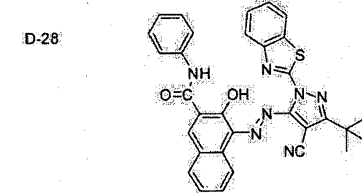
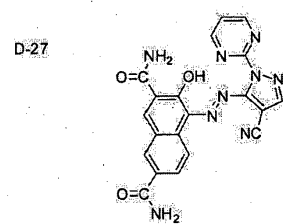
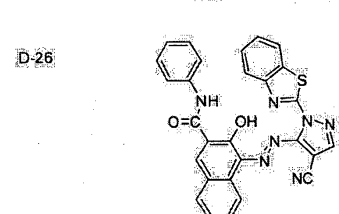
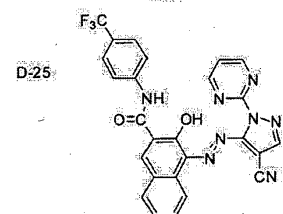
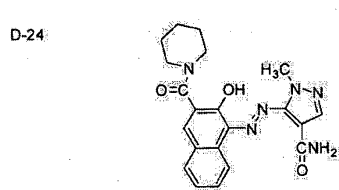
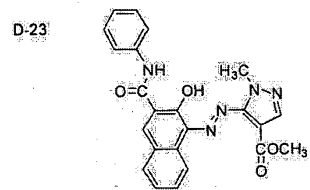
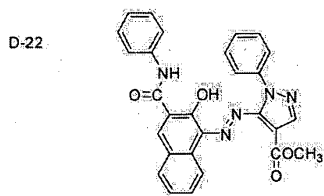
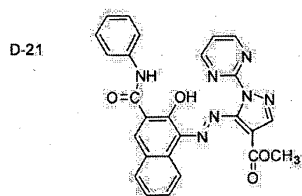
[0162] 이하, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료 및 아조 화합물의 구체예가 나타난다. 그러나, 본 발명은 이들 예로 한정되지 않는다. 또한, 이들 구체예의 구조가 화학 구조에 대해서 복수의 가능한 호변 이성체 중에서 한정 구조의 형태로 나타내어지지만, 기재된 구조 이외의 호변이성체의 다른 구조가 본 발명의 범위에 포함되는 것이 이해되어야 한다.



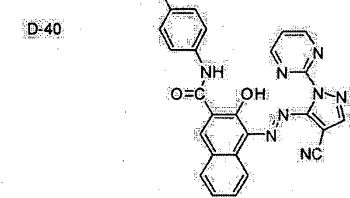
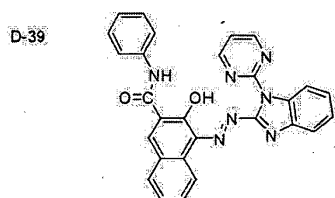
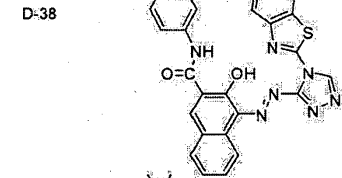
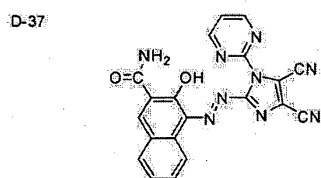
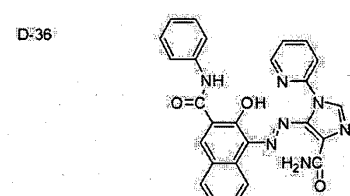
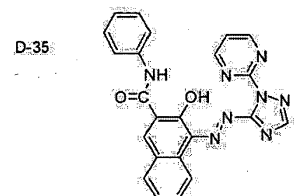
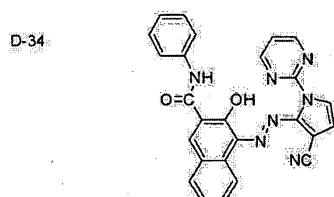
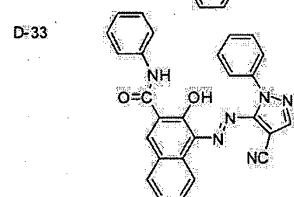
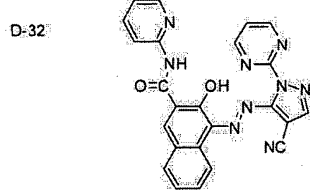
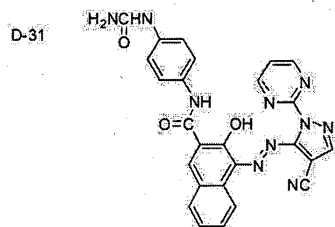
[0163]



[0164]

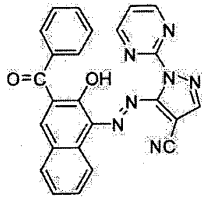


[0165]

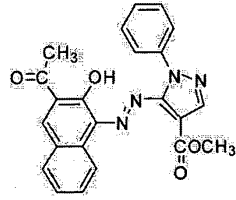


[0166]

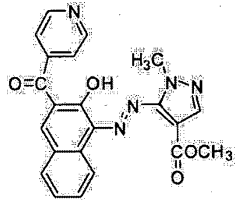
D-41



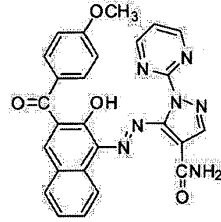
D-42



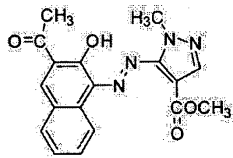
D-43



D-44

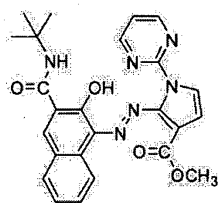


D-45

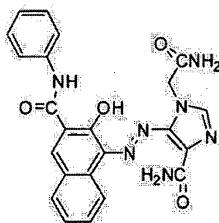


[0167]

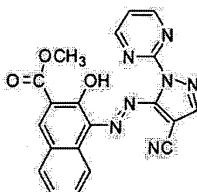
D-71



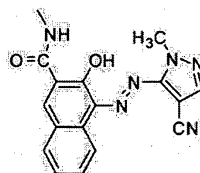
D-72



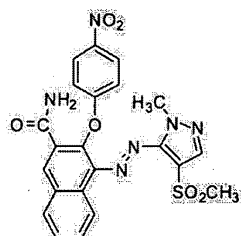
D-73



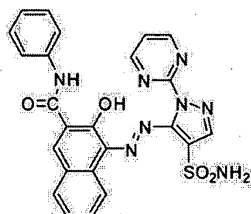
D-74



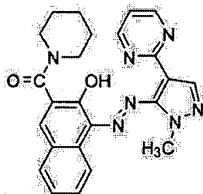
D-75



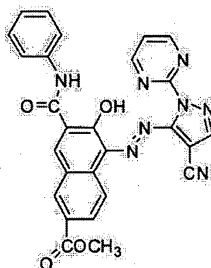
D-76



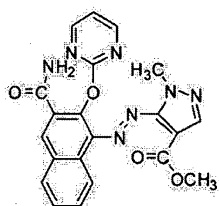
D-77



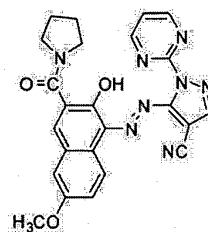
D-78



D-79

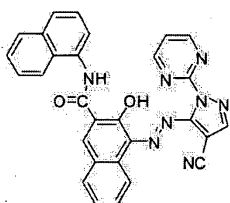


D-80

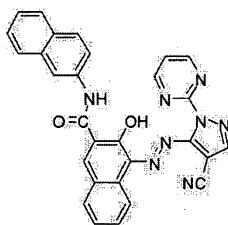


[0168]

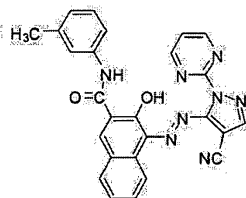
D-81



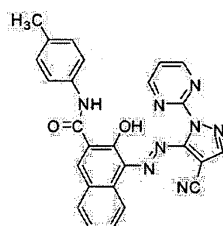
D-82



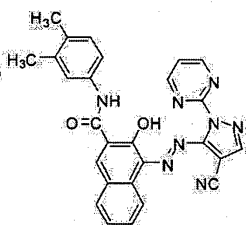
D-83



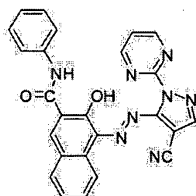
D-84



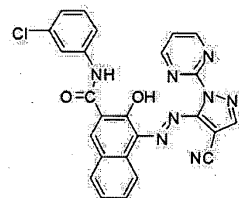
D-85



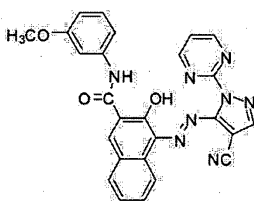
D-86



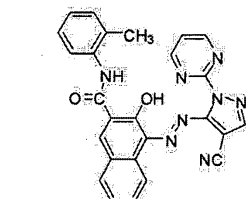
D-87



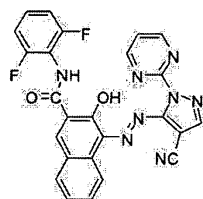
D-88



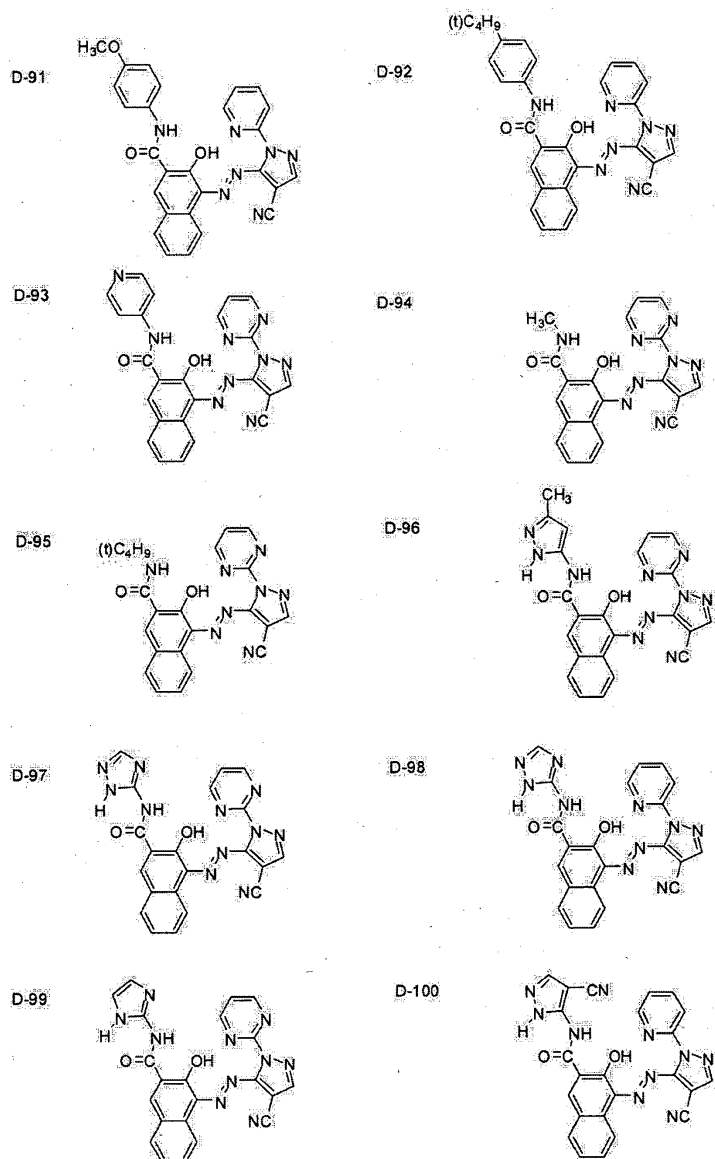
D-89



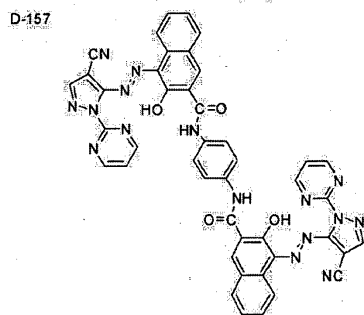
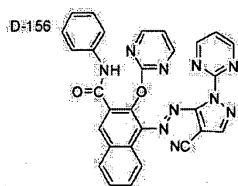
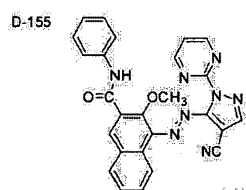
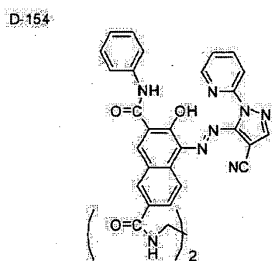
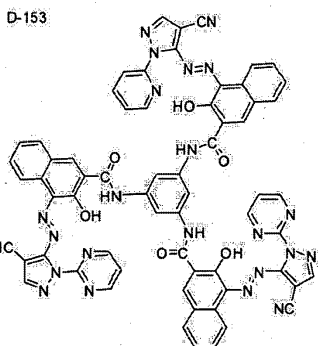
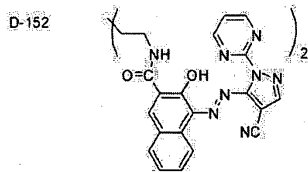
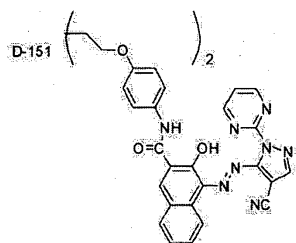
D-90



[0169]

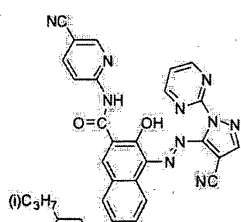


[0170]

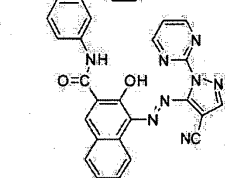


[0171]

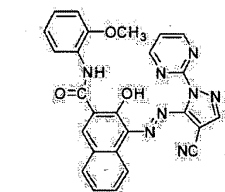
D-101



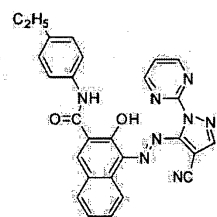
D-103



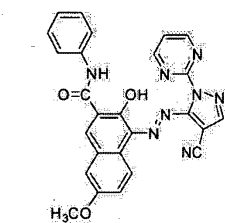
D-105



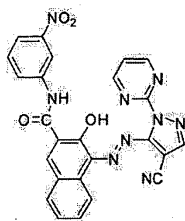
D-107



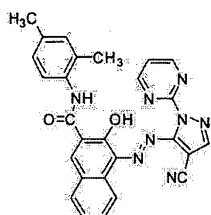
D-109



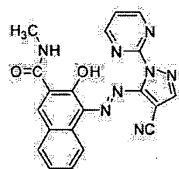
D-102



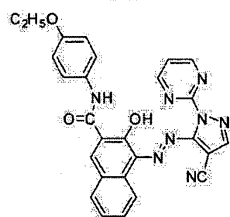
D-104



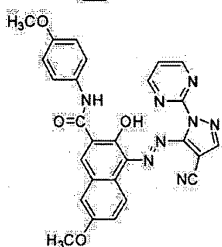
D-106



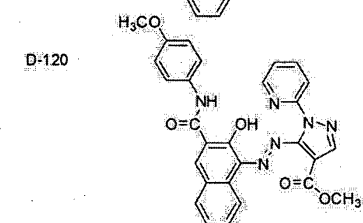
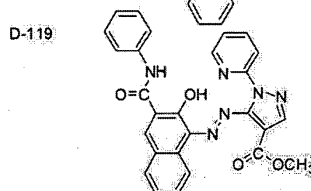
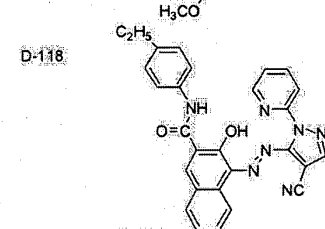
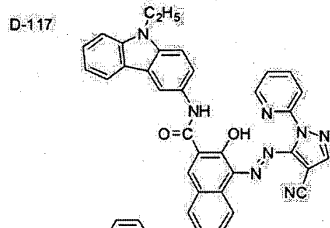
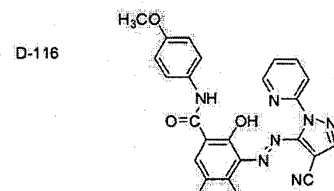
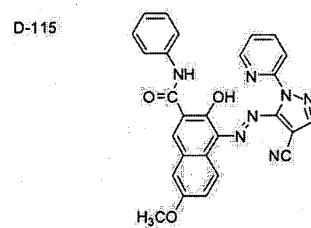
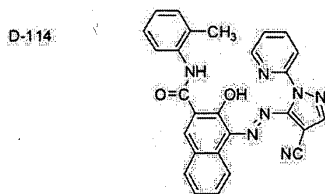
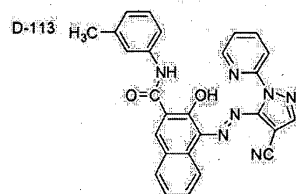
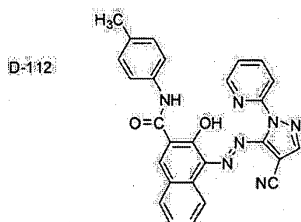
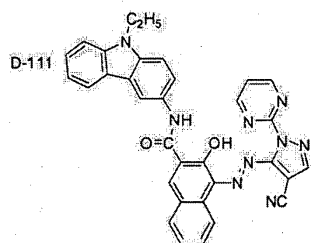
D-108



D-110

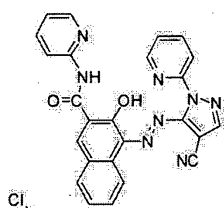


[0172]

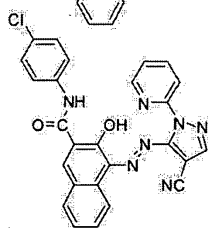


[0173]

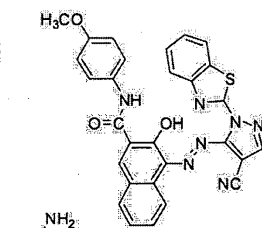
D-121



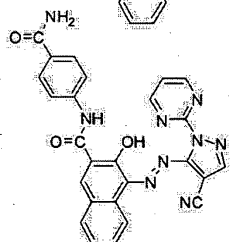
D-123



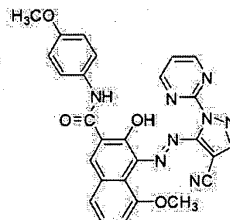
D-125



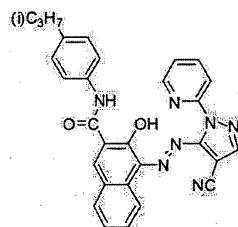
D-127



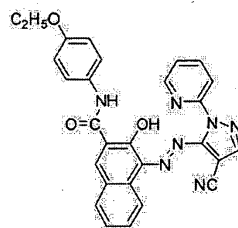
D-129



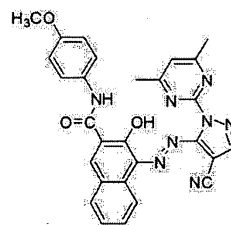
D-122



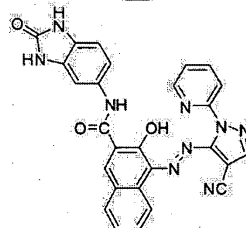
D-124



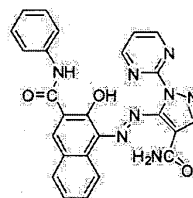
D-126



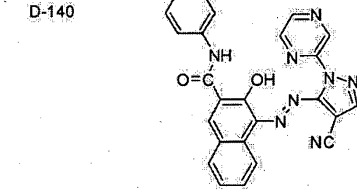
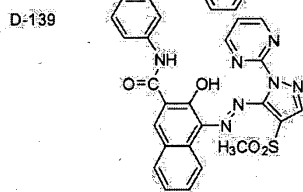
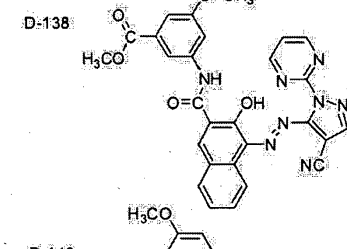
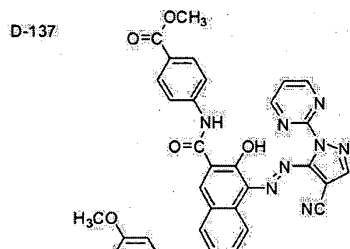
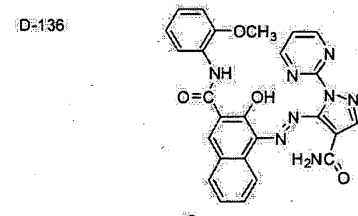
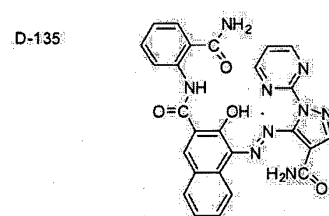
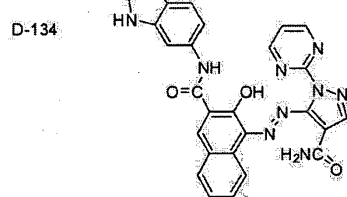
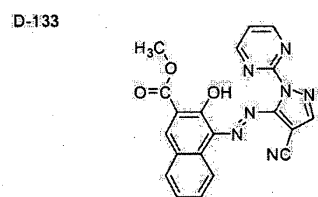
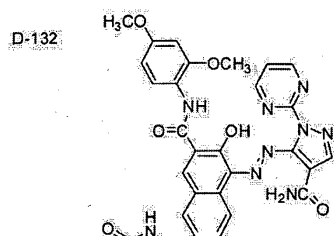
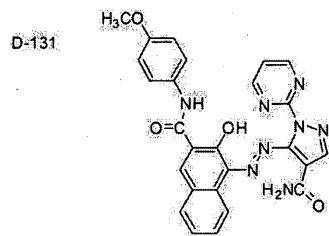
D-128

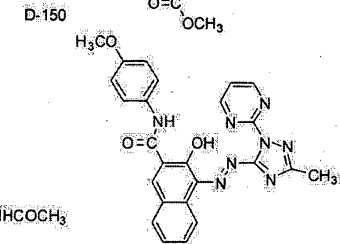
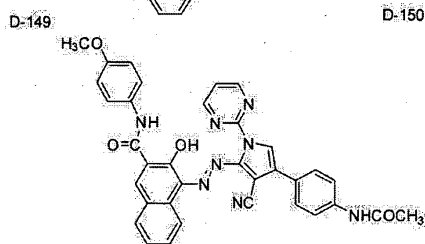
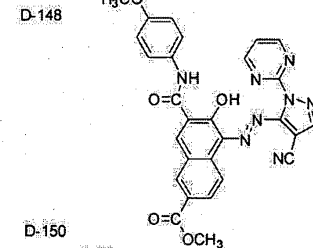
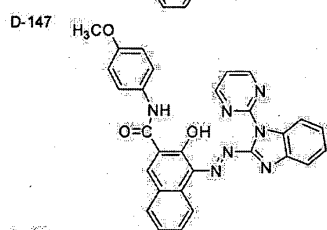
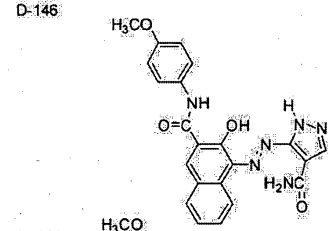
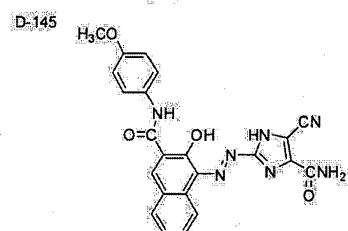
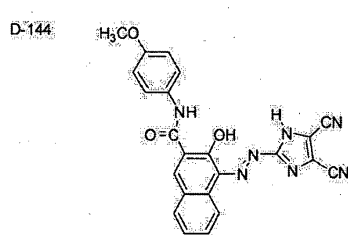
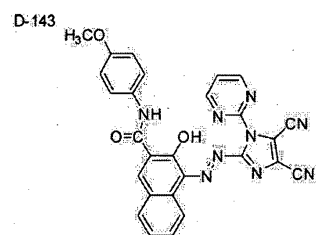
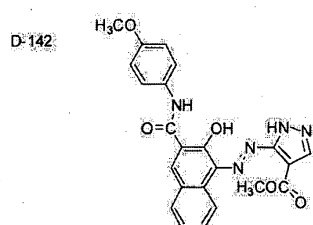
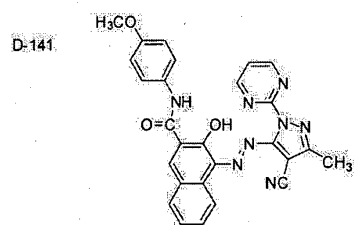


D-130

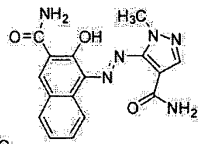


[0174]

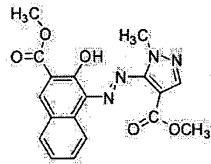




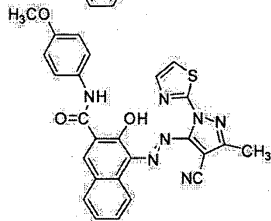
D-171



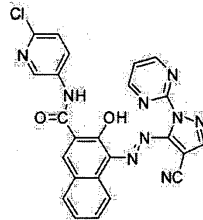
D-172



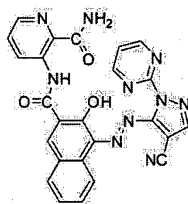
D-173



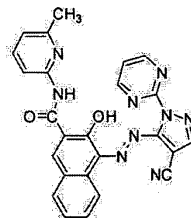
D-174



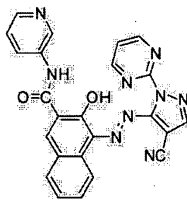
D-175



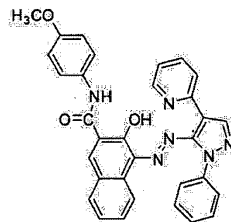
D-176



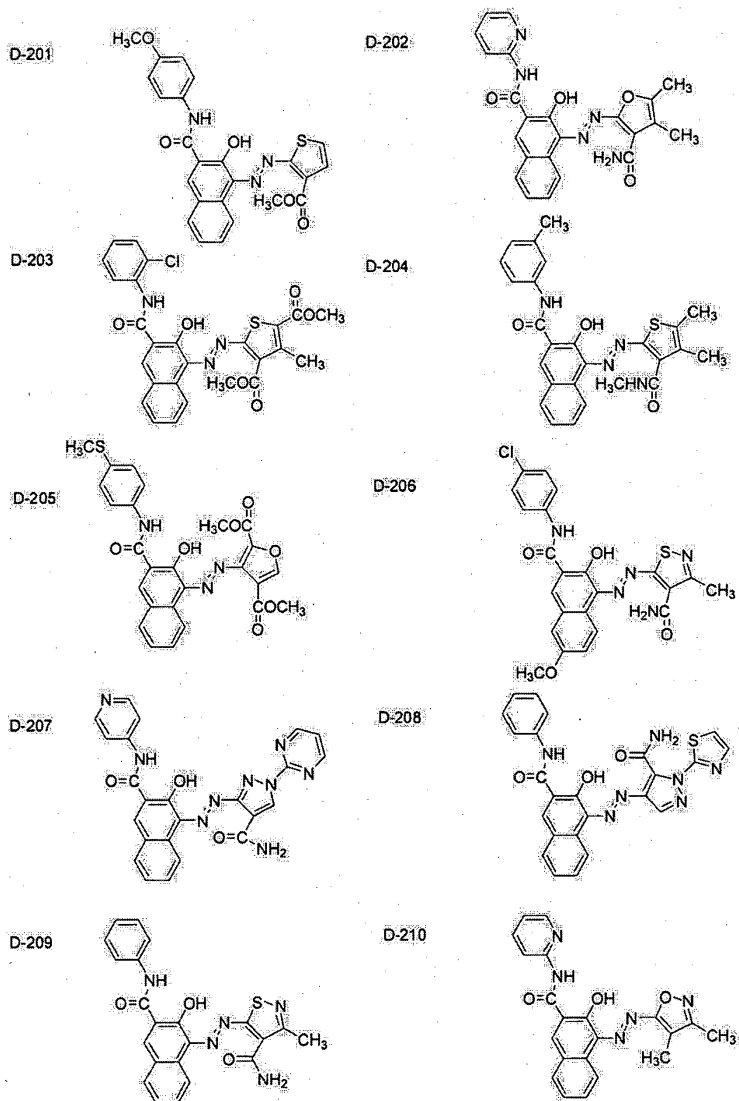
D-177



D-178

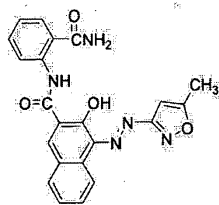


[0177]

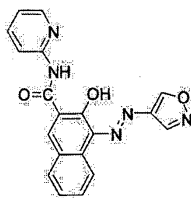


[0178]

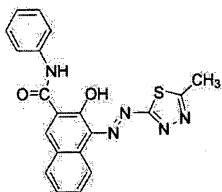
D-211



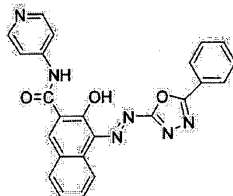
D-212



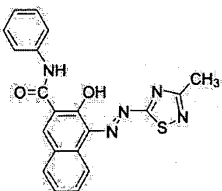
D-213



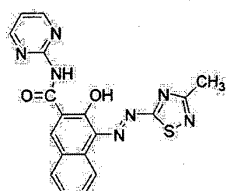
D-214



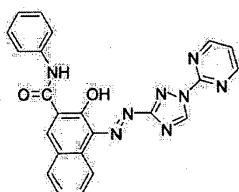
D-215



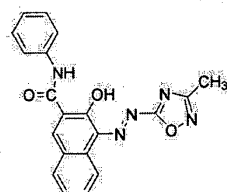
D-216



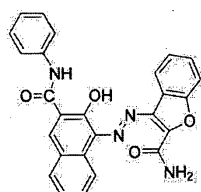
D-217



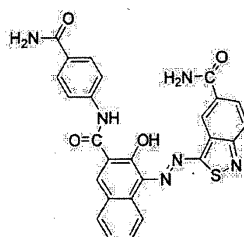
D-218



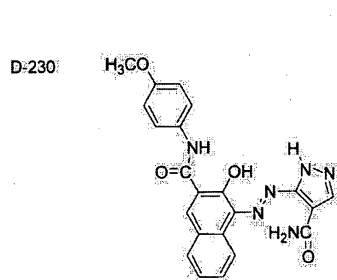
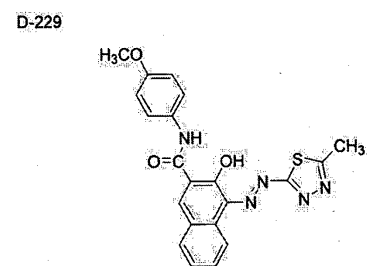
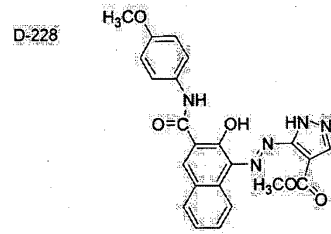
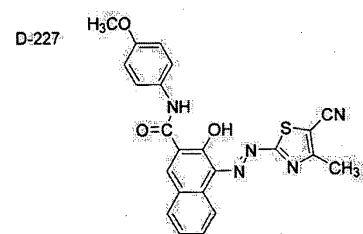
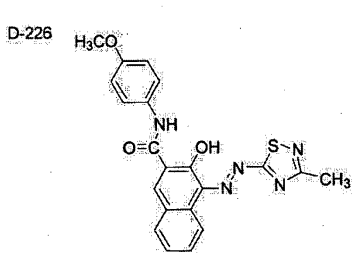
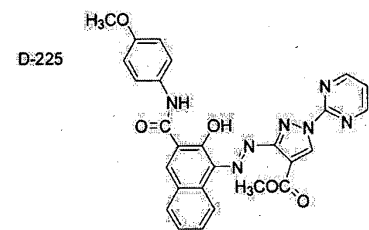
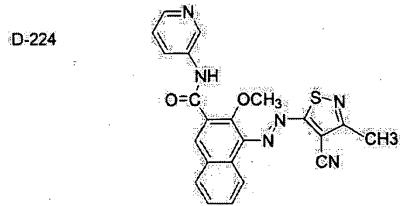
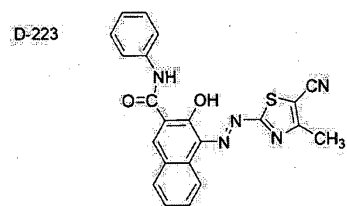
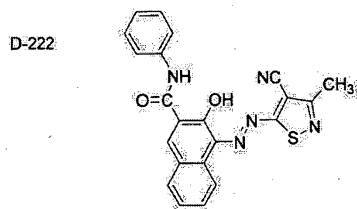
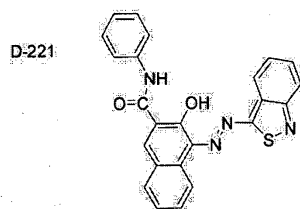
D-219



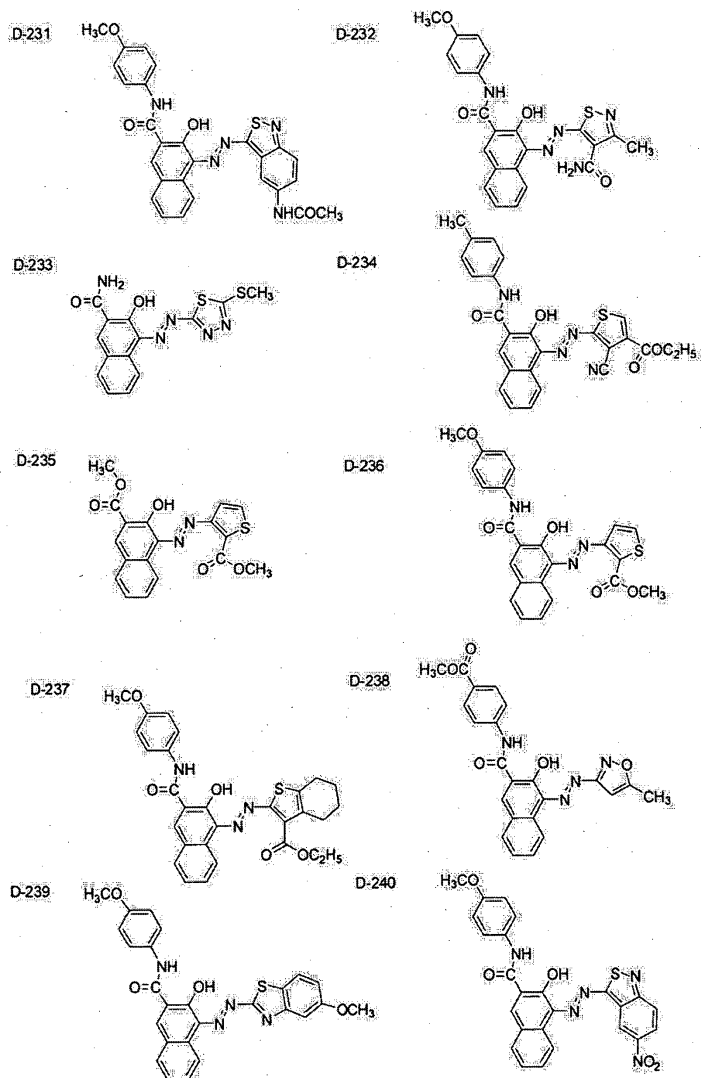
D-220



[0179]

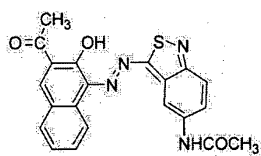


[0180]

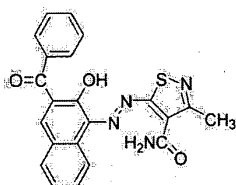


[0181]

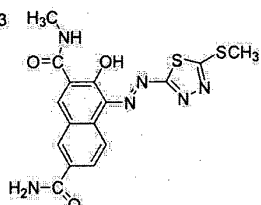
D-241



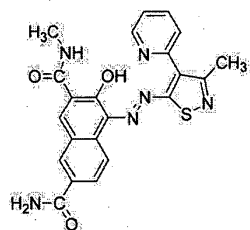
D-242



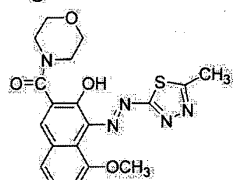
D-243



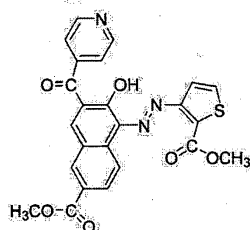
D-244



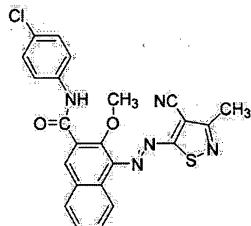
D-245



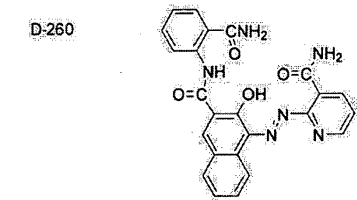
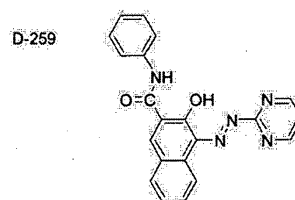
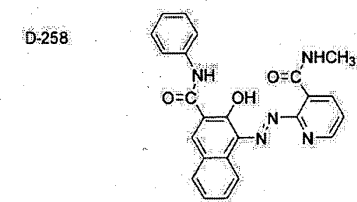
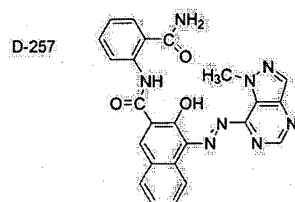
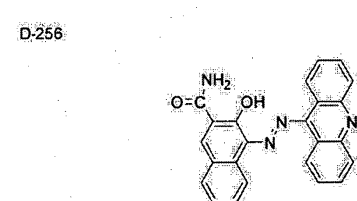
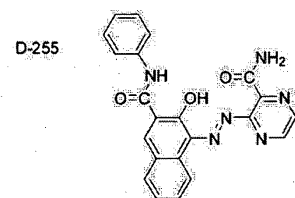
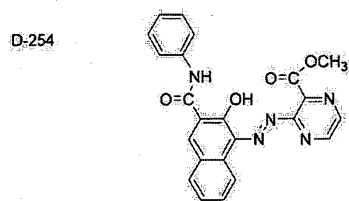
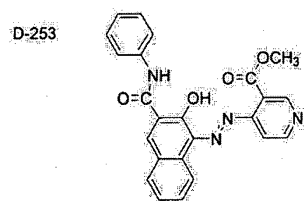
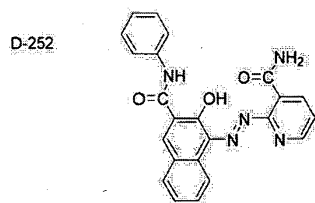
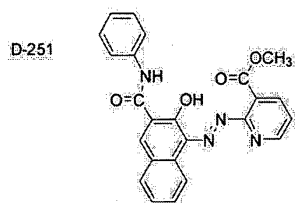
D-246



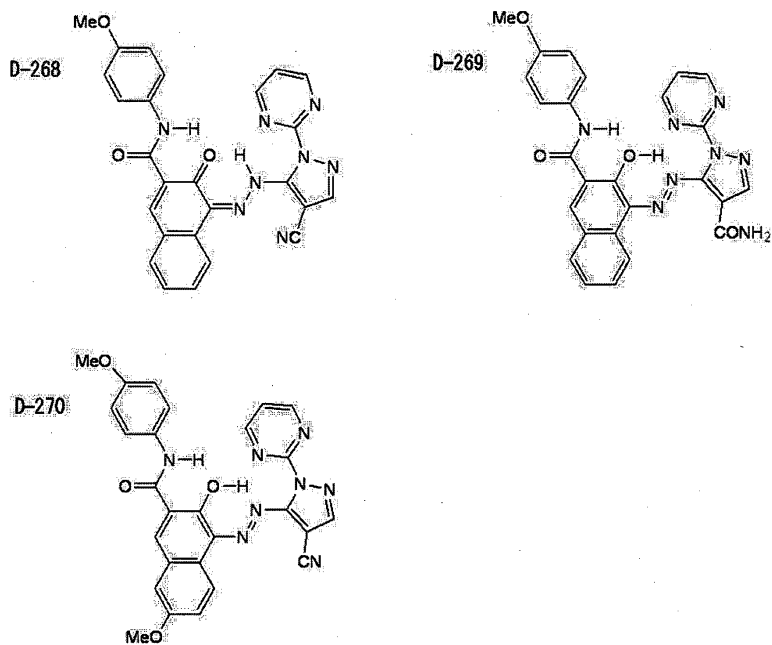
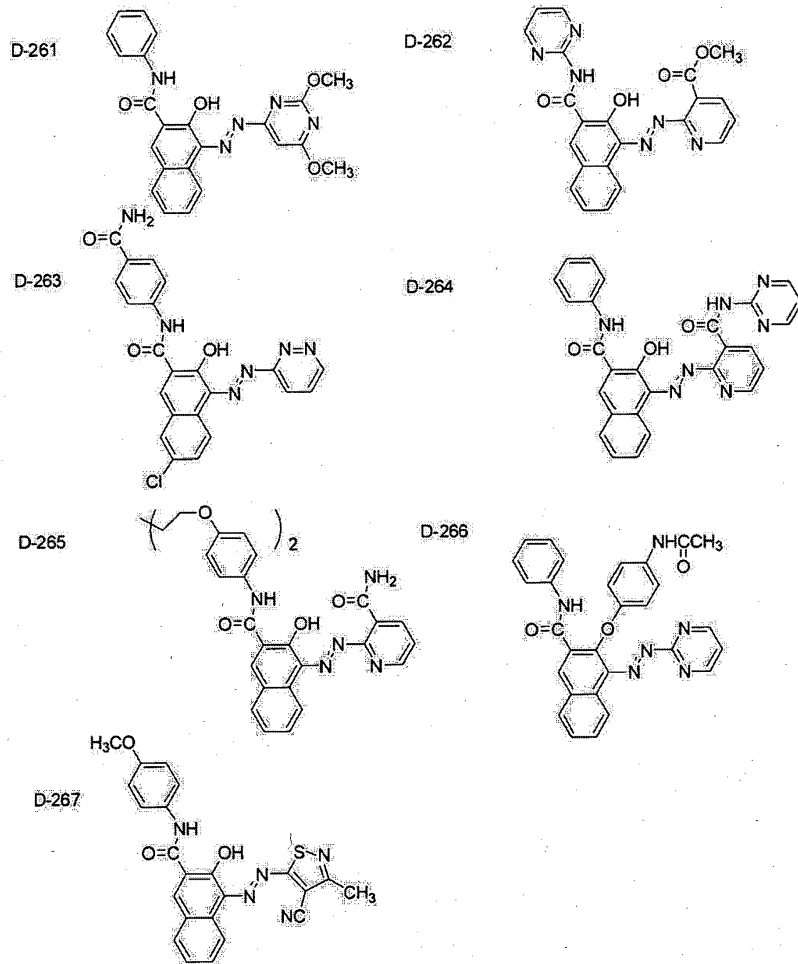
D-247



[0182]



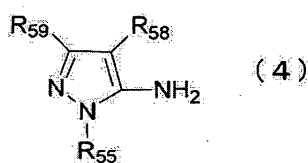
[0183]



본 발명의 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 화학 구조식이 일반식(1) 또는 일반식(2)인 안료이어도 좋고, 또는 일반식(1) 또는 일반식(2)의 호변 이성체 중 어느 하나이어도 좋다. 또한, 상기 아조 안료는 임의의

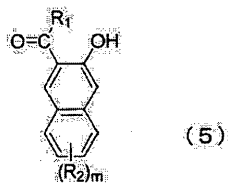
결정질 형태(또는 다형이라고 함)를 갖는 안료이어도 좋다.

- [0187] 결정 다형은 동일한 화학 조성을 갖지만, 결정 중에 있어서의 빌딩 블록(분자 또는 이온)의 구성이 다른 것을 의미한다. 결정의 화학적 및 물리적 성질이 그 결정 구조에 따라서 결정되고, 각 다형은 레올로지, 색 및 다른 색특성에 의해 각각 구별할 수 있다. 또한, 다른 다형은 X-Ray Diffraction(분말 X선 회절 측정) 및 X-Ray Analysis(X선 결정 구조 분석)에 의해 확인할 수도 있다.
- [0188] 상기 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료는 결정 다형을 나타내는 경우, 임의의 구조가 사용되어도 좋고, 2개 이상의 구조의 혼합물이 사용되어도 좋다. 그러나, 상기 안료는 주성분으로서 다형의 결정 구조를 갖는 아조 안료를 함유하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 안료는 결정질 다형을 나타내는 아조 안료를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 단일 결정 구조를 갖는 아조 안료의 함유량은 아조 안료 전체에 대하여 바람직하게는 70%~100%, 보다 바람직하게는 80%~100%, 더욱 바람직하게는 90%~100%, 더욱 더 바람직하게는 95%~100, 특히 바람직하게는 100%이다. 단일의 결정 구조를 갖는 아조 안료를 포함함으로써, 색소 분자의 배열에 있어서의 규칙성이 개선될 수 있고, 안료의 분자내/분자간 상호 작용이 향상되어 고차원인 3차원 네트워크 구조가 용이하게 형성될 수 있다. 그 결과, 양호한 색상, 내광성, 내열성, 내습성, 산화성 가스 견뢰성 또는 내용제성 등의 아조 안료에 요구되는 성능의 점에서 바람직한 효과가 달성될 수 있다.
- [0189] 아조 안료에 있어서의 결정 다형을 나타내는 아조 안료의 혼합비는 단결정 X선 결정 구조 분석, 분말 X선 회절(XRD), 결정의 현미경 사진(TEM) 또는 IR(KBr법)에 의해 고체를 측정함으로써 얻어진 물리화학적 데이터로부터 확인할 수 있다.
- [0190] 상기 호변이성체 및/또는 결정 다형은 커플링 반응 동안의 제조 조건을 제어함으로써 제어할 수 있다.
- [0191] 또한, 일반식(1)의 안조 안료에 있어서, 산기가 존재하는 경우, 상기 산기의 일부 또는 전부가 염형태이어도 좋고, 또는 염형태의 안료와 유리산 형태의 안료가 조합되어 사용되어도 좋다. 상기 염의 예로는 Na, Li, K 등의 알칼리 금속의 염, 알킬기 또는 히드록시알킬기로 치환되어 있어도 좋은 암모늄염 및 유기 아민의 염이 포함된다. 상기 유기 아민의 예로는 저급 알킬 아민, 히드록시 치환 저급 알킬 아민, 카르복시 치환 저급 알킬 아민 및 탄소 원자 2~4개의 알킬렌이민 단위를 2~10개 갖는 폴리아민이 포함된다. 이들의 염형태는 1종류에 한정되지 않고 2종 이상이 조합으로 존재해도 좋다.
- [0192] 또한, 본 발명에 사용하는 안료의 분자 중에 복수의 산기가 포함되는 경우, 상기 복수의 산기는 염 또는 산 중 어느 하나의 형태로 존재해도 좋고, 서로 달라도 좋다.
- [0193] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료는 그 결정 중에 물분자를 포함하는 수화물의 형태이어도 좋다.
- [0194] 본 발명의 안료 분산 조성물은 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 2종 이상 포함해도 좋다.
- [0195] 또한, 본 명세서에 있어서, "일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료"는 1종의 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료 뿐만아니라, 2종 이상의 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료의 조합 및 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료와 후술하는 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료 이외의 안료의 조합을 의미한다.
- [0196] 이하, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료의 제조 방법의 예가 기재된다. 예를 들면, 하기 일반식(4)으로 나타내어지는 헤테로환 아민을 디아조늄으로 변환시키고, 하기 일반식(5)으로 나타내어지는 화합물과 산성 상태에서 커플링 반응을 행하고, 통상의 방법에 의해 후처리를 행함으로써 하기 일반식(6)으로 나타내어지는 아조 안료를 제조할 수 있다. 일반식(4) 대신에 일반식(1)의 A에 상응하는 헤테로환 아민을 사용하여 동일한 조작을 행함으로써 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 제조할 수 있다.



[0197]

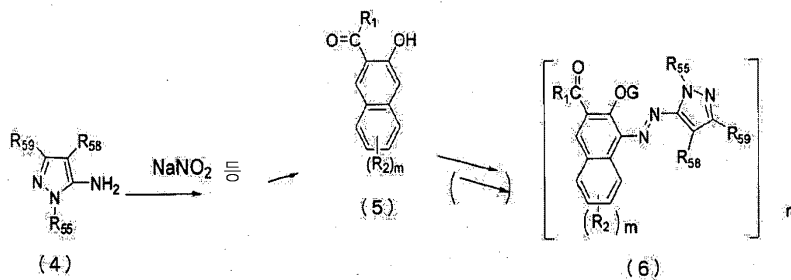
[0198] 식 중, R_{55} , R_{58} 및 R_{59} 는 각각 상기 일반식(2)에서 정의한 것과 동일하다.



[0199]

[0200] 식 중, R_1 , R_2 및 m 은 각각 상기 일반식(1)에서 정의한 것과 동일하다.

[0201] 이하에 반응 스킴을 나타낸다.



[0202]

[0203] 식 중 G , R_1 , R_2 , R_{55} , R_{58} , R_{59} , m 및 n 은 각각 일반식(1) 또는 일반식(2)에서 정의한 것과 동일하다.

[0204] 상기 일반식(4) 및 (A-1)~(A-32)의 아미노체로 나타내어지는 헤테로환 아민 중 몇몇은 시판품이지만, 대부분은 공지의 관용 방법, 예를 들면 일본특허 제4022271호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다. 상기 일반식(5)로 나타내어지는 헤테로환 커플러는 시판품이거나 또는 JP-A No. 2008-13472호에 기재된 방법 또는 그것에 준하는 방법으로 제조할 수 있다. 상기 반응 스킴에서 나타내어지는 헤테로환 아민의 디아조화 반응은 예를 들면 상기 화합물을 황산, 인산 또는 아세트산 등의 산성 용제 중에서 아질산 나트륨, 니트로실 황산 또는 아질산 이소아밀 등의 시약과 15℃ 이하의 온도에서 약 10분~약 6시간 반응시킴으로써 행할 수 있다. 상기 커플링 반응은 상기 방법에 의해 얻어진 디아조늄염과 상기 일반식(5)으로 나타내어지는 화합물을 40℃ 이하, 바람직하게는 25℃ 이하의 온도에서 약 10분~약 12시간 반응시킴으로써 행할 수 있다.

[0205] 일반식(1) 또는 일반식(2)에 있어서 n 이 2이상인 아조 안료의 합성은 일반식(4) 또는 일반식(5)에서의 R_1 , R_2 , R_{55} , R_{59} , R_{58} 등에 치환 가능한 2가, 3가 또는 4가의 치환기를 도입한 원료를 합성함으로써 상기 스킴과 동일한 방법으로 행해질 수 있다.

[0206] 상기 반응 생성물은 석출 결정을 형성할 수 있다. 그러나, 일반적으로 이들 석출 결정은 상기 반응 용액에 물 또는 알콜 용제를 첨가하여 결정을 석출시킴으로써 여과에 의해 수집될 수 있다. 이렇게 여과에 의해 수집된 결정은 필요에 따라서 수세 및 건조되어 일반식(1)에 의해 나타내어지는 아조 안료가 얻어진다.

[0207] 상기 제조 방법에 의해 조아조 안료로서 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 나타내어지는 아조 안료가 얻어진다. 본 발명에 있어서, 상기 조아조 안료는 후처리를 행한 후에 사용되는 것이 바람직하다. 후처리의 방법은 예를 들면, 밀링 처리(솔벤트 솔트 밀링, 솔트 밀링, 드라이 밀링, 솔벤트 밀링 또는 에시드 페이스팅 등) 또는 용제 가열 처리에 의한 안료 입자를 제어하는 공정; 및 수지, 계면활성제 또는 분산제 등에 의한 표면 처리 공정이 포함된다.

[0208] 일반식(1) 또는 일반식(2)으로 나타내어지는 본 발명의 아조 안료는 후처리로서 용제 가열 처리 및/또는 솔벤트 솔트 밀링을 행하는 것이 바람직하다.

[0209] 솔벤트 솔트 밀링을 행함으로써, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료의 평균 1차 입자 지름을 상기 바람직한 범위내에서 용이하게 조절할 수 있다.

[0210] 용제 가열 처리에 사용되는 용제의 예로는 물; 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용제; 클로로벤젠 및 *o*-디클로로벤젠 등의 할로젠화 탄화수소계 용제; 이소프로판올 및 이소부탄올 등의 알콜계 용제; N,N-디메틸포

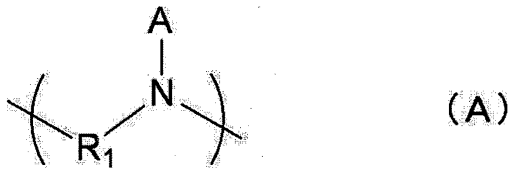
름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈 등의 극성 비프로톤성 유기 용제; 빙초산; 피리딘; 및 이들의 혼합물이 포함된다. 이들 용제에 무기 또는 유기 산 또는 염기를 더 첨가해도 된다. 용제 가열 처리의 온도는 얻어지는 안료의 1차 입자 지름의 크기에 따라서 달라지지만 40℃?150℃의 범위가 바람직하게, 60℃?100℃가 더욱 바람직하다. 처리 시간은 30분?24시간의 범위가 바람직하다.

- [0211] 솔벤트 솔트 밀링의 일 실시 공정은 조아조 안료, 무기염 및 상기 조아조 안료와 무기염을 용해하지 않는 유기 용제를 니더에 위치시키고, 이어서, 상기 혼합물의 혼련 및 밀링을 행하는 것을 포함한다.
- [0212] 사용되는 무기염은 염화 나트륨, 염화 칼륨 및 황산 나트륨 등의 수용성 무기염이 바람직하다.
- [0213] 상기 무기염은 평균 입자 지름이 0.5?50 μ m인 것이 바람직하다. 상기 무기염의 사용량은 상기 조아조 안료의 3?20질량배로 하는 것이 바람직하고, 5?15질량배로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0214] 유기 용제로서 수용성 유기 용제가 적합하게 사용되고, 혼련시의 온도 상승에 의해 용제가 증발하기 쉬워지므로 안전성의 점으로부터 고비점 용제가 바람직하다. 상기 유기 용제의 예로는 디에틸렌글리콜, 글리세린, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 액체 폴리에틸렌글리콜, 액체 폴리프로필렌글리콜, 2-(메톡시메톡시)에탄올, 2-부톡시에탄올, 2-(이소펜틸옥시)에탄올, 2-(헥실옥시)에탄올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 1-메톡시-2-프로판올, 1-에톡시-2-프로판올, 디프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜 및 이들 혼합물이 포함된다. 상기 수용성 유기 용제의 사용량은 조아조 안료의 0.1?5질량배가 바람직하다. 혼련 온도는 20?130℃의 범위내가 바람직하고, 40?110℃가 특히 바람직하다. 혼련기의 예로는 니더 및 믹스 플러(mix muller)가 포함된다.
- [0215] 또한, 솔벤트 솔트 밀링에 대해서는 JP-A No. 2009-263501호의 단락[0007]?단락[0071]에 기재된 방법을 사용하는 것도 바람직하다.
- [0216] 이 바람직한 솔벤트 솔트 밀링은 밀링제로서, 무수 황산 나트륨이 사용되고, 상기 무수 황산 나트륨은 평균 입자 지름이 5.5 μ m이하이고, 입자 지름 10.0 μ m이상인 입자의 함유량이 5체적%이하인 방법이다.
- [0217] 본 발명에 있어서, 상기 안료를 밀링하는데 사용되는 무수 황산 나트륨은 평균 입자 지름이 2.0 μ m?4.0 μ m이고, 또한 입자 지름이 10.0 μ m이상인 입자의 함유량이 1체적%이하인 것이 바람직하다.
- [0218] 또한, 상기 안료를 밀링하는데 사용되는 무수 황산 나트륨은 수분의 함유량이 1.0중량%이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 안료를 밀링하는데 사용되는 무수황산 나트륨은 고화 방지제를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0219] <그 밖의 안료>
- [0220] 본 발명의 안료 분산 조성물은 본 발명의 목적을 방해하지 않는 한, 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료 이외의 안료를 더 포함해도 좋다.
- [0221] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 안조 안료 이외의 다른 안료는 특별히 한정은 없고, 그 예로는 아조 안료, 디스아조 안료, 벤즈이미다졸론 안료, 축합 아조 안료, 아조 레이크 안료, 안트라퀴논 안료, 디케토피롤로피롤 안료, 퀴나크리돈 안료, 이소인돌린 안료, 이소인돌리논 안료, 페리논 안료, 페릴렌 안료 등에서 선택되는 1종 이상의 안료 및/또는 그 유도체를 포함한다.
- [0222] 상기 다른 안료의 예로는 이하의 컬러 인덱스(C.I.) 번호를 갖는 화합물 등의 컬러 인덱스(C.I.; The Society of Dyers and Colourists사 발행)에 따라서 피그먼트 군으로 분류되어 있는 화합물을 포함한다.
- [0223] C.I. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1, 57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 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, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279;
- [0224] 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, 148, 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, 199, 213 및

214;

- [0225] C.I. Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17:1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71 및 73;
- [0226] C.I. Pigment Green 7, 10, 36 및 37;
- [0227] C.I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 79의 CI 치환기를 OH로 변경한 것 및 80;
- [0228] C.I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37 및 42;
- [0229] C.I. Pigment Brown 25 및 28; 및
- [0230] C.I. Pigment Black 1 및 7
- [0231] 그러나, 본 발명은 이들 안료로 한정되는 것은 아니다.
- [0232] 이들 중에서, 본 발명에서 바람직하게 사용할 수 있는 안료의 예로는 이하의 것이 포함된다.
- [0233] C.I. Pigment Yellow 11, 24, 108, 109, 110, 138, 139, 150, 151, 154, 167, 180 및 185;
- [0234] C.I. Pigment Orange 36 및 71;
- [0235] C.I. Pigment Red 122, 150, 171, 175, 177, 209, 224, 242, 254, 255 및 264;
- [0236] C.I. Pigment Violet 19, 23, 29 및 32;
- [0237] C.I. Pigment Blue 15:1, 15:3, 15:6, 16, 22, 60 및 66;
- [0238] C.I. Pigment Green 7, 36 및 37; 및
- [0239] C.I. Pigment Black 1 및 7
- [0240] 또한, 상기 무기 안료의 구체예로는 산화 티탄, 황산 바륨, 탄산 칼슘, 아연화, 황산납, 황색납, 아연 황, 산화철 레드(적색 산화철(III)), 카드뮴 레드, 울트라마린 블루, 프루시안 블루, 산화 크롬 그린, 코발트 그린, 앰버(amber), 티탄 블랙, 합성철 블랙 및 카본 블랙이 포함된다. 본 발명에 있어서 안료는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용되어도 좋다.
- [0241] 특히, 적색 패턴(적색 컬러 필터)로서의 분광 특성(색상)을 보다 향상시키는 관점으로부터, 본 발명의 안료 분산 조성물은 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조계 안료와 함께 레드, 옐로우, 오렌지 및 바이올렛으로부터 선택되는 색상을 갖는 안료를 적어도 1종 함유하는 것이 바람직하다. 상기 일반식(I)으로 나타내어지는 안료와 조합으로 사용되는 안료는 상기한 바와 같은 컬러 인덱스 번호가 있는 안료로부터 적어도 1종을 선택할 수 있다. 이것에 의해, 단파장측(예를 들면, 파장 500nm이하(보다 바람직하게는 파장 400nm이하))의 투과도를 더욱 억제해서 보다 양호한 적색의 색상을 얻을 수 있다.
- [0242] 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료 이외의 안료(특히, 레드, 옐로우, 오렌지 및 바이올렛의 색상을 갖는 안료)를 병용하는 경우, 그 함유량은 본 발명의 안료 분산 조성물(또는 본 발명의 착색 경화성 조성물) 중의 안료의 총질량에 대하여 50질량% 이하인 것이 바람직하고, 40질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0243] 상기 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료 이외의 안료(특히, 레드, 옐로우, 오렌지 또는 바이올렛을 갖는 안료)의 함유량의 하한에는 특별하게 한정은 없지만, 분광 특성의 제어의 관점으로부터, 5질량%가 바람직하고, 10질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0244] <분산제>
- [0245] 본 발명의 안료 분산 조성물은 분산제를 적어도 1종 함유한다.
- [0246] 상기 분산제로서는 특별하게 한정은 없고, 공지의 안료 분산제를 사용할 수 있다.
- [0247] 본 발명에서 사용되는 분산제는 예를 들면, 질소 원자를 함유하는 그래프트코폴리머일 수 있다.
- [0248] 질소 원자를 함유하는 그래프트 코폴리머는 주쇄에 질소 원자를 함유하는 반복 단위를 갖는 것이 바람직하다. 특히, 질소 원자를 함유하는 그래프트 코폴리머는 일반식(A)으로 나타내어지는 반복단위 및/또는 일반식(B)으로

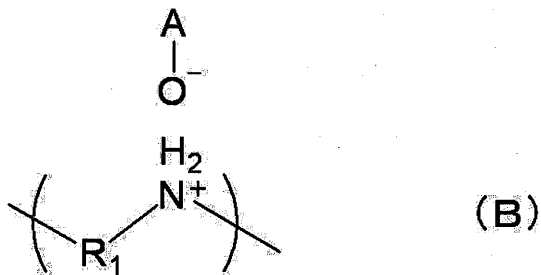
나타내어지는 반복단위를 갖는 것이 바람직하다.



[0249]

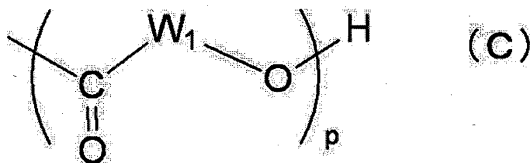
[0250] 일반식(A) 중 R_1 은 탄소 원자 1?5개의 알킬렌기를 나타내고, A는 수소 원자 또는 하기 식(C)?(E) 중 어느 하나를 나타낸다.

[0251] 상기 일반식(A) 중 R_1 은 메틸렌, 에틸렌 또는 프로필렌 등의 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자 1?5개의 알킬렌기를 나타내고, 바람직하게는 탄소 원자 2?3개의 직쇄상 또는 분기상 알킬렌기이고, 더욱 바람직하게는 에틸렌기이다. 상기 일반식(A)에 있어서, A는 수소 원자 또는 하기 식(C)?(E) 중 어느 하나를 나타내지만, 일반식(C)으로 나타내어지는 기가 바람직하다.



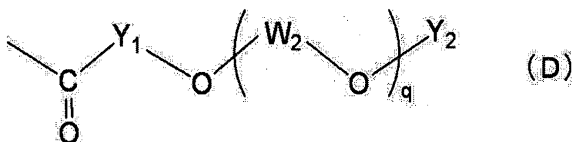
[0252]

[0253] 일반식(B)에 있어서, R_1 및 A는 각각 일반식(A) 중의 R_1 및 A와 동일하다.



[0254]

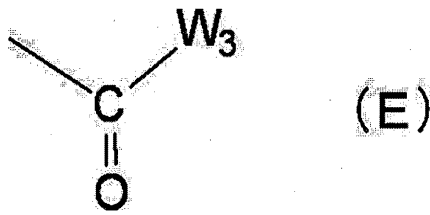
[0255] 일반식(C) 중 W_1 은 탄소 원자 2?10개의 직쇄상 또는 분기상의 알킬렌기를 나타내고; 부틸렌, 펜틸렌 또는 헥실렌 등의 탄소 원자 4?7개의 알킬렌기가 바람직하다. 일반식(C)에 있어서, p는 1?20의 정수를 나타내지만, 바람직하게는 5?10의 정수이다.



[0256]

[0257] 상기 일반식(D) 중 Y_1 은 2가의 연결기를 나타내고, 에틸렌 또는 프로필렌 등의 탄소 원자 1?4개의 알킬렌기, 또는 에틸렌옥시 또는 프로필렌옥시 등의 탄소 원자 1?4개의 알킬렌옥시기가 바람직하다. W_2 는 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 등의 직쇄상 또는 분기상의 탄소 원자 2?10개의 알킬렌기를 나타내고; 에틸렌 또는 프로필렌 등의 탄소 원자 2 또는 3개의 알킬렌기가 바람직하다. Y_2 는 수소 원자 또는 $-\text{CO}-\text{R}_2$ (R_2 는 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸 또는 헥실 등의 탄소 원자 1?10개의 알킬기를 나타내고, 에틸, 프로필, 부틸 또는 펜틸 등의 탄소 원자 2?5개의

알킬기가 바람직하다)를 나타낸다. 상기 일반식(D)에 있어서, q는 1?20의 정수를 나타내고; 바람직하게는 5?10의 정수이다.



[0258]

[0259] 상기 일반식(E) 중 W₃은 탄소 원자 1?50개의 알킬기 또는 히드록시기 1?5개와 탄소 원자 1?50개의 히드록시알킬기를 나타내고; 스테아릴 등의 탄소 원자 10?20개의 알킬기, 모노히드록시스테아릴 등의 히드록시기 1?2개 및 탄소 원자 10?20개의 히드록시알킬기가 바람직하다.

[0260] "질소 원자를 함유하는 그래프트 코폴리머"에 있어서의 일반식(A) 또는 일반식(B)으로 나타내어지는 반복단위의 함유율은 높을수록 바람직하고, 통상 50몰% 이상이고, 바람직하게는 70몰% 이상이다. 상기 질소 원자를 함유하는 그래프트 코폴리머는 일반식(A)으로 나타내어지는 반복단위 및 일반식(B)으로 나타내어지는 반복단위의 양쪽을 모두 가져도 좋고, 이들 반복 단위의 비율은 특별히 제한은 없다. 이 경우, 상기 그래프트 코폴리머는 바람직하게는 일반식(B)으로 나타내어지는 반복단위 보다 일반식(A)으로 나타내어지는 반복단위의 비율을 더 함유하는 것이 바람직하다. 일반식(A) 또는 일반식(B)으로 나타내어지는 반복단위의 합계수는 통상 1?100, 바람직하게는 10?70, 더욱 바람직하게는 20?50이다. 또한, 상기 그래프트 코폴리머는 일반식(A) 또는 일반식(B)으로 나타내어지는 것 이외의 반복 단위를 더 함유하고 있어도 좋다. 다른 반복단위의 예로는 알킬렌기 및 알킬렌옥시기가 포함된다. 상기 "질소 원자를 함유하는 그래프트 코폴리머"는 그 말단에 -NH₂ 및 -R₁-NH₂(R₁은 상기 R₁과 동일하다)를 갖는 것이 바람직하다.

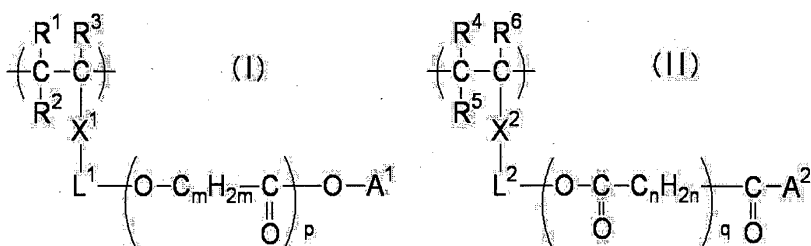
[0261] 또한, 상기 "질소 원자를 함유하는 그래프트 코폴리머"의 주쇄는 직쇄상 또는 분기상 중 어느 하나이어도 된다. 상기 그래프트 코폴리머의 아민가는 통상 5?100mgKOH/g이고, 바람직하게는 10?70mgKOH/g이고, 더욱 바람직하게는 15?40mgKOH/g이다.

[0262] 상기 아민가가 5mgKOH/g 이상이면 분산 안정성을 더욱 개선시킬 수 있고, 점도를 보다 안정하게 할 수 있다. 상기 아민가가 100mgKOH/g이하이면 잔사의 형성을 더욱 억제할 수 있고, 액정 패널을 형성한 후의 전기 특성의 열화를 더욱 억제할 수 있다.

[0263] 상기 "질소 원자를 함유하는 그래프트 코폴리머"의 GPC에 의해 측정된 중량 평균 분자량으로서는 3,000?100,000의 범위가 바람직하고, 5,000?50,000이 특히 바람직하다. 중량 평균 분자량이 3000이상이면 색재의 응집을 더욱 억제할 수 있고, 고점도화나 겔화를 더욱 억제할 수 있다. 중량 평균 분자량이 100,000이하이면, 코폴리머 자체의 점도의 증가를 더욱 억제할 수 있고, 또한 유기 용제에 대한 용해성의 부족을 더욱 완화할 수 있다.

[0264] 상기 분산제의 합성은 예를 들면 일본국 심사 특허 출원 제63-30057호에 기재된 공지의 방법으로 행할 수 있다.

[0265] 또한, 본 발명에서 사용되는 분산제는 분산 안정성을 더욱 향상시키는 관점으로부터, 하기 일반식(I) 또는 (I')으로 나타내어지는 반복단위로부터 선택되는 적어도 1종의 반복단위를 포함하는 고분자량 화합물(이하, 「특정 폴리머」라고 함)이 바람직하다.



[0266]

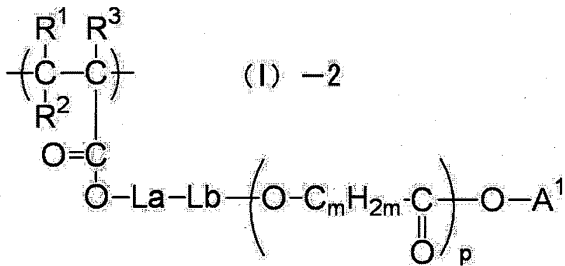
[0267] 상기 일반식(I) 및 (II) 중 R¹?R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, X¹ 및 X²는 각각

독립적으로 $-CO-$, $-C(=O)O-$, $-CONH-$, $-OC(=O)-$ 또는 페닐렌기를 나타내고, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 2가의 유기연결기를 나타내고, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, m 및 n 은 각각 독립적으로 2?8의 정수를 나타내고, p 및 q 는 각각 독립적으로 1?100의 정수를 나타낸다.

- [0268] 일반식(I) 및 (II) 중 R^1 ? R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. 1가의 유기기는 치환 또는 무치환의 알킬기가 바람직하다. 상기 알킬기는 탄소 원자 1?12개의 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자 1?8개의 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소 원자 1?4개의 알킬기가 특히 바람직하다.
- [0269] 상기 알킬기가 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기의 예로는 히드록시기 및 메톡시기, 에톡시기 및 시클로헥실옥시기 등의 알콕시기(바람직하게는 탄소 원자 1?5개, 더욱 바람직하게는 탄소 원자 1?3개)가 포함된다.
- [0270] 바람직한 알킬기의 구체예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-부틸기, i-부틸기, t-부틸기, n-헥실기, 시클로헥실기, 2-히드록시에틸기, 3-히드록시프로필기, 2-히드록시프로필기 및 2-메톡시에틸기가 포함된다.
- [0271] 일반식(I) 및 (II) 중 R^1 , R^2 , R^4 및 R^5 는 수소 원자가 바람직하고, R^3 및 R^6 은 수소 원자 또는 메틸기가 안료 표면으로의 흡착 효율의 점으로부터 가장 바람직하다.
- [0272] 일반식(I) 및 (II) 중 X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 $-CO-$, $-C(=O)O-$, $-CONH-$, $-OC(=O)-$ 또는 페닐렌기를 나타낸다. 안료에 대한 흡착성의 관점에서 $-C(=O)O-$, $-CONH-$ 또는 페닐렌기가 바람직하고, $-C(=O)O-$ 이 가장 바람직하다.
- [0273] 일반식(I) 및 (II) 중 L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 2가의 유기 연결기를 나타낸다. 2가의 유기 연결기는 치환 또는 무치환의 알킬렌기 또는 알킬렌기와 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 포함하는 부분 구조를 포함하는 2가의 유기 연결기가 바람직하다. 상기 알킬렌기는 탄소 원자 1?12개의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소 원자 1?8개의 알킬렌기가 더욱 바람직하고, 탄소 원자 1?4개의 알킬렌기가 특히 바람직하다. 또한, 헤테로 원자를 포함하는 부분 구조에 있어서의 헤테로 원자의 예로는 산소 원자, 질소 원자 및 황 원자가 포함된다. 그 중에서도 산소 원자 또는 질소 원자가 바람직하다.
- [0274] 바람직한 알킬렌기의 구체예로는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 트리메틸렌기 및 테트라메틸렌기가 포함된다.
- [0275] 상기 알킬렌기가 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기의 예로는 히드록시기가 포함된다.
- [0276] 2가의 유기 연결기는 상기의 알킬렌기의 말단에, $-C(=O)-$, $-OC(=O)-$ 및 $-NHC(=O)-$ 에서 선택되는 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 포함하는 부분 구조를 갖고, 상기 헤테로 원자 또는 헤테로 원자를 포함하는 부분 구조를 통하여 인접한 산소 원자와 연결된 것이 안료에 대한 흡착성의 점으로부터 바람직하다. 여기서, "인접한 산소 원자"는 일반식(I)에 있어서의 L^1 또는 일반식(II)에 있어서의 L^2 와 측쇄 말단측에서 결합하는 산소 원자를 나타낸다.
- [0277] 일반식(I) 및 (II) 중 A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타낸다. 1가의 유기기는 치환 또는 무치환의 알킬기, 또는 치환 또는 무치환의 아릴기가 바람직하다.
- [0278] 바람직한 알킬기의 예로는 탄소 원자수가 1?20개인 직쇄상, 분기상 및 환상의 알킬기가 포함된다. 그 구체예로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 트리데실기, 헥사데실기, 옥타데실기, 에이코실기, 이소프로필기, 이소부틸기, s-부틸기, t-부틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, 1-메틸부틸기, 이소헥실기, 2-에틸헥실기, 2-메틸헥실기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기 및 2-노르보르닐기가 포함된다.
- [0279] 치환 알킬기의 치환기는 수소를 제외한 1가의 비금속 원자단으로 형성된 기가 포함된다. 그 바람직한 예로는 할로겐 원자($-F$, $-Br$, $-Cl$, $-I$), 히드록실기, 알콕시기, 아릴옥시기, 메르캅토기, 알킬티오기, 아릴티오기, 알킬디티오기, 아릴디티오기, 아미노기, N-알킬아미노기, N,N-디알킬아미노기, N-아릴아미노기, N,N-디아릴아미노기, N-알킬-N-아릴아미노기, 아실옥시기, 카르바모일옥시기, N-알킬카르바모일옥시기, N-아릴카르바모일옥시기, N,N-디알킬카르바모일옥시기, N,N-디아릴카르바모일옥시기, N-알킬-N-아릴카르바모일옥시기, 알킬술폰시기, 아릴술폰시기, 아실옥시기, 아실티오기, 아실아미노기, N-알킬아실아미노기, N-아릴아실아미노기, 우레이도기, N'-알킬우레이도기, N',N'-디알킬우레이도기, N'-아릴우레이도기, N',N'-디아

릴우레이도기, N'-알킬-N'-아릴우레이도기, N-알킬우레이도기, N-아릴우레이도기, N'-알킬-N-알킬우레이도기, N'-알킬-N-아릴우레이도기, N', N'-디알킬-N-알킬우레이도기, N', N'-디알킬-N-아릴우레이도기, N'-아릴-N-알킬우레이도기, N'-아릴-N-아릴우레이도기, N', N'-디아릴-N-알킬우레이도기, N', N'-디아릴-N-아릴우레이도기, N'-알킬-N'-아릴-N-알킬우레이도기, N'-알킬-N'-아릴-N-아릴우레이도기, 알콕시카르보닐아미노기, 아릴옥시카르보닐아미노기, N-알킬-N-알콕시카르보닐아미노기, N-알킬-N-아릴옥시카르보닐아미노기, N-아릴-N-알콕시카르보닐아미노기, N-아릴-N-아릴옥시카르보닐아미노기, 포르틸기, 아실기, 카르복시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 카르바모일기, N-알킬카르바모일기, N,N-디알킬카르바모일기, N-아릴카르바모일기, N,N-디아릴카르바모일기, N-알킬-N-아릴카르바모일기, 알킬술피닐기, 아릴술피닐기, 알킬술포닐기, 아릴술포닐기, 술포기(-SO₃H) 및 그 공역염기기(이하, 술포나토기라고 함), 알콕시술포닐기, 아릴옥시술포닐기, 술포나모일기, N-알킬술포나모일기, N,N-디알킬술포나모일기, N-아릴술포나모일기, N,N-디아릴술포나모일기, N-알킬-N-아릴술포나모일기, 술포나모일기, N-알킬술포나모일기, N,N-디알킬술포나모일기, N-아릴술포나모일기, N,N-디아릴술포나모일기, N-알킬-N-아릴술포나모일기, 포스포노기(-PO₃H₂) 및 그 공역염기기(이하, 포스포나토기라고 함), 디알킬포스포노기(-PO₃(알킬)₂), 디아릴포스포노기(-PO₃(아릴)₂), 알킬아릴포스포노기(-PO₃(알킬)(아릴)), 모노알킬포스포노기(-PO₃H(알킬)) 및 그 공역염기기(이하, 알킬포스포나토기라고 함), 모노아릴포스포노기(-PO₃H(아릴)) 및 그 공역염기기(이하, 아릴포스포나토기라고 함), 포스포녹시기(-OP₃H₂) 및 그 공역염기기(이하, 포스포나톡시기라고 함), 디알킬포스포녹시기(-OP₃(알킬)₂), 디아릴포스포녹시기(-OP₃(아릴)₂), 알킬아릴포스포녹시기(-OP₃(알킬)(아릴)), 모노알킬포스포녹시기(-OP₃H(알킬)) 및 그 공역염기기(이하, 알킬포스포나톡시기라고 함), 모노아릴포스포녹시기(-OP₃H(아릴)) 및 그 공역염기기(이하, 아릴포스포나톡시기라고 함), 시아노기, 니트로기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알케닐기, 알키닐기 및 실릴기가 포함된다.

- [0280] 상기 치환기에 있어서의 알킬기의 구체예는 치환기를 더 갖고 있어도 좋은 상술의 알킬기가 포함된다.
- [0281] 상기 치환기는 알콕시기, 아릴옥시기, 알킬티오기, 아릴티오기, N,N-디알킬아미노기, N,N-디아릴아미노기, N-알킬-N-아릴아미노기, 아실옥시기, 아릴기, 헤테로아릴기, 알케닐기, 알키닐기 또는 실릴기가 분산 안정성의 점으로부터 바람직하다.
- [0282] 상기 아릴기의 구체예로는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 톨릴기, 크실릴기, 메시틸기, 쿠메닐기, 클로로페닐기, 브로모페닐기, 클로로메틸페닐기, 히드록시페닐기, 메톡시페닐기, 에톡시페닐기, 페녹시페닐기, 아세톡시페닐기, 벤조일옥시페닐기, 메틸티오페닐기, 페닐티오페닐기, 메틸아미노페닐기, 디메틸아미노페닐기, 아세틸아미노페닐기, 카르복시페닐기, 메톡시카르보닐페닐기, 에톡시페닐카르보닐기, 페녹시카르보닐페닐기, N-페닐카르바모일페닐기, 페닐기, 시아노페닐기, 술포페닐기, 술포나토페닐기, 포스포페닐기, 포스포나토페닐기 등이 포함된다.
- [0283] 분산 안정성 및 현상성의 점으로부터 A₁ 및 A₂는 탄소 원자수 1?20개의 직쇄상 알킬기, 탄소 원자수 3?20개의 분기상 알킬기 또는 탄소 원자수 5?20개의 환상 알킬기가 바람직하고, 탄소 원자수 4?15개의 직쇄상 알킬기, 탄소 원자수 4?15개의 분기상 알킬기, 또는 탄소 원자수 6?10개의 환상 알킬기가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 6?10개의 직쇄상 알킬기 또는 탄소 원자수 6?12개의 분기상 알킬기가 더욱 바람직하다.
- [0284] 일반식(I) 및 (II) 중 m 및 n은 각각 독립적으로 2?8의 정수를 나타낸다. 분산 안정성 및 현상성의 점으로부터, 4?6의 정수가 바람직하고, 5가 가장 바람직하다.
- [0285] 일반식(I) 및 (II) 중 p 및 q는 각각 독립적으로 1?100의 정수를 나타낸다.
- [0286] 다른 값의 p를 갖는 2종 이상의 반복 단위 또는 다른 값의 q를 갖는 2종 이상의 반복 단위가 혼합되어도 좋다. 분산 안정성 및 현상성의 점으로부터, p 및 q는 5?60의 범위가 바람직하고, 5?40이 보다 바람직하고, 5?20이 더욱 바람직하다.
- [0287] 분산 안정성의 점으로부터, 상기 특정 폴리머는 상기 일반식(I)으로 나타내어지는 반복단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0288] 또한, 일반식(I)으로 나타내어지는 반복단위는 하기 일반식(I)-2으로 나타내어지는 반복단위가 보다 바람직하다.



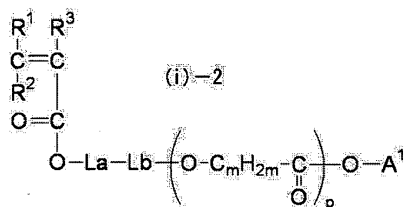
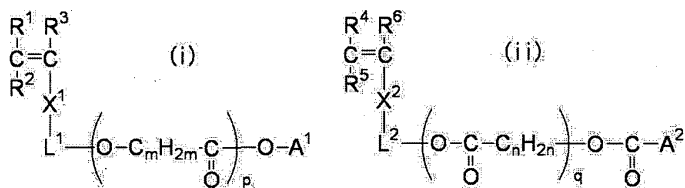
[0289]

[0290]

상기 일반식(I)-2 중 R^1, R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, La는 탄소 원자 2~10개의 알킬렌기를 나타내고, Lb는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 또는 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 을 나타내고, A^1 은 1가의 유기기를 나타내고, m은 2~8의 정수를 나타내고, p는 1~100의 정수를 나타낸다.

[0291]

일반식(I), (II) 또는 (I)-2로 나타내어지는 반복단위는 각각 하기 일반식(i), (ii) 또는 (i)-2로 나타내어지는 모노머의 중합 또는 공중합에 의해 고분자량 화합물의 반복 단위로서 도입된다.



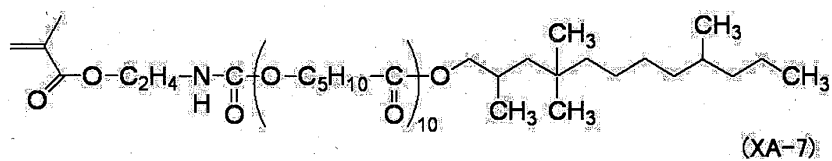
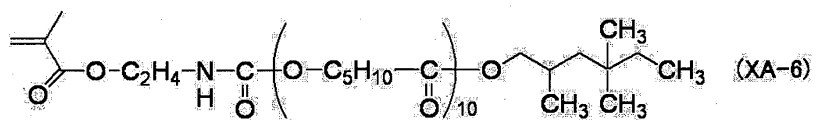
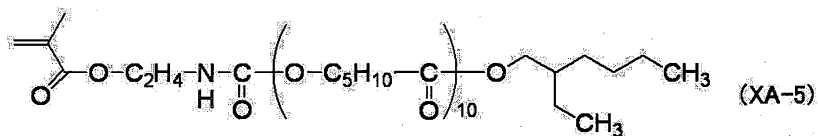
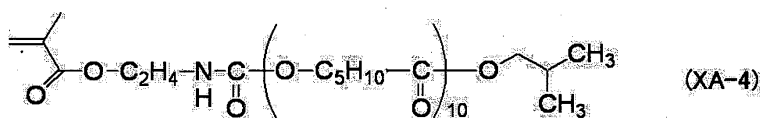
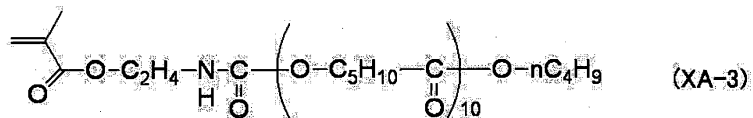
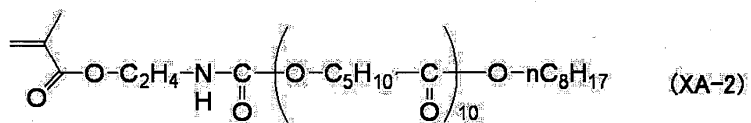
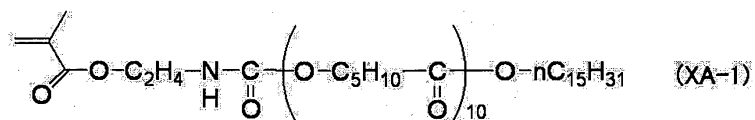
[0292]

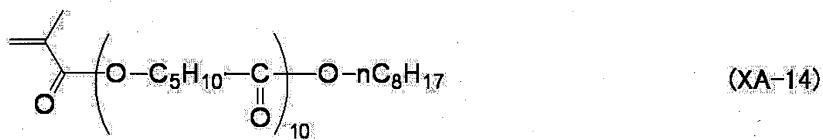
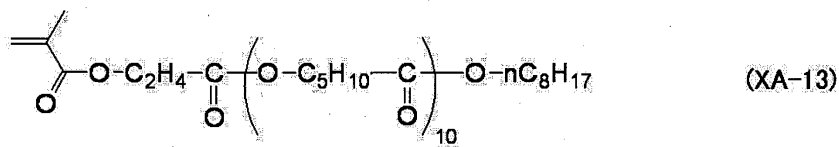
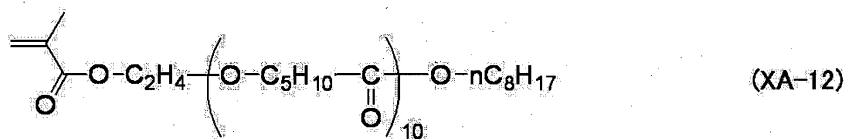
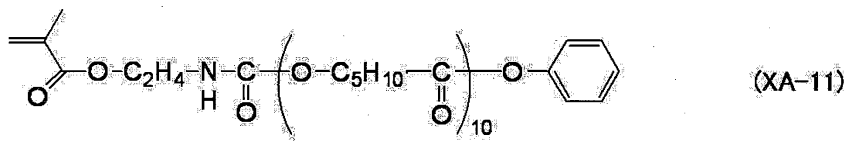
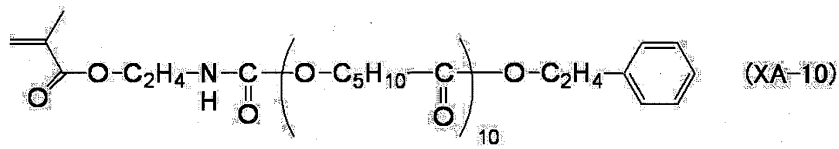
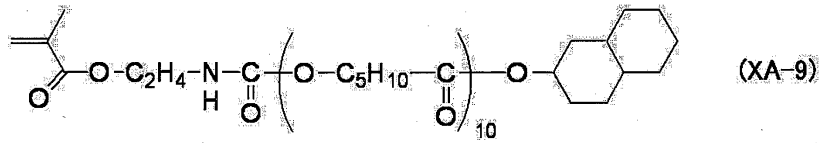
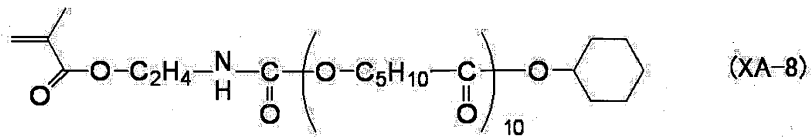
[0293]

상기 일반식(i), (ii) 및 (i)-2에 있어서, R^1, R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타내고, X^1 및 X^2 는 각각 독립적으로 $-\text{CO}-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{CONH}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-$ 또는 페닐렌기를 나타내고, L^1 및 L^2 는 각각 독립적으로 단일 결합 또는 2가의 유기 연결기를 나타내고, La는 탄소 원자 2~10개의 알킬렌기를 나타내고, Lb는 $-\text{C}(=\text{O})-$ 또는 $-\text{NHC}(=\text{O})-$ 을 나타내고, A^1 및 A^2 는 각각 독립적으로 1가의 유기기를 나타내고, m 및 n은 각각 독립적으로 2~8의 정수를 나타내고, p 및 q는 각각 독립적으로 1~100의 정수를 나타낸다.

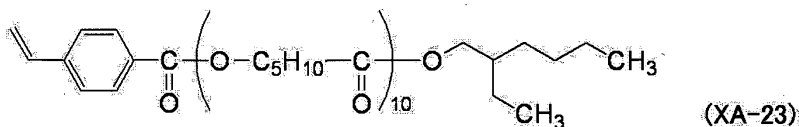
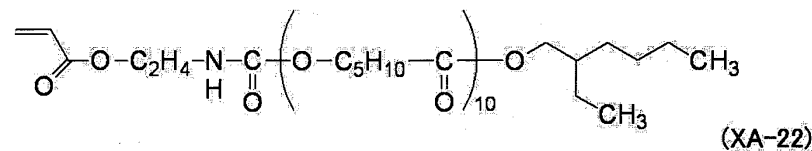
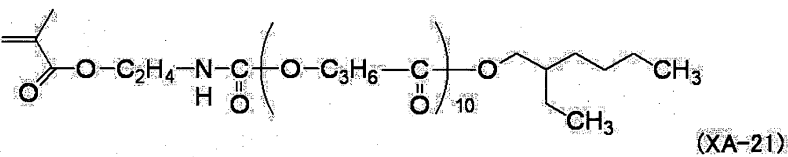
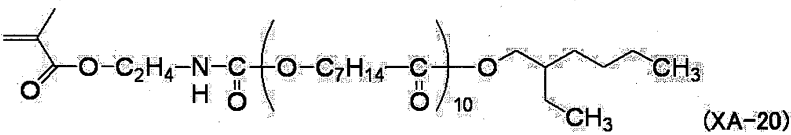
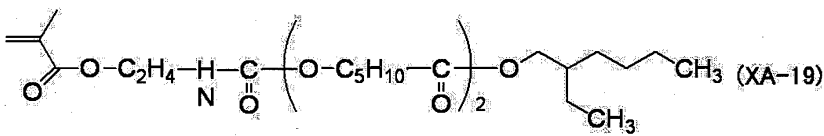
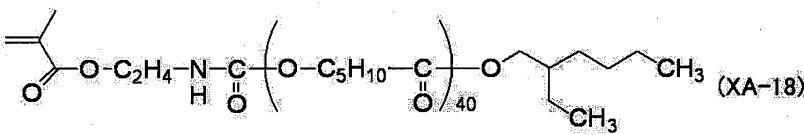
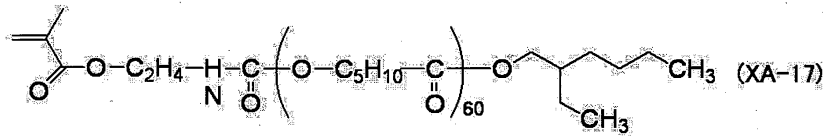
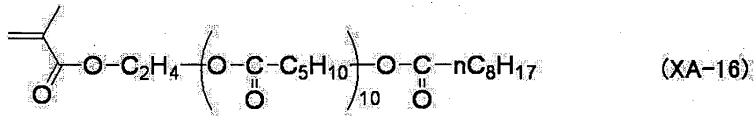
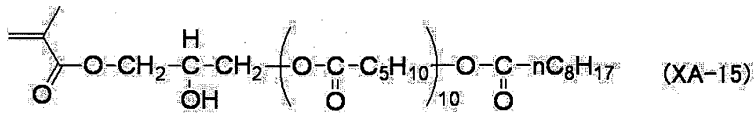
[0294]

이하, 일반식(i), (ii) 또는 (i)-2로 나타내어지는 모노머의 바람직한 구체예[모노머(XA-1)~(XA-23)]가 열거된다. 그러나, 본 발명은 이들에 예로 한정되지 않는다.





[0296]



[0297]

[0298]

[0299]

[0300]

상기 특정 폴리머는 일반식(I) 또는 (II)으로 나타내어지는 반복단위로부터 선택되는 적어도 1종의 반복단위를 포함해도 좋다. 상기 폴리머는 반복단위의 1종만 또는 2종 이상을 포함해도 좋다.

또한, 특정 폴리머에 있어서, 일반식(I) 또는 (II)으로 나타내어지는 반복단위의 함유량은 특별히 제한은 없다. 그러나, 폴리머에 함유되는 전체 반복단위를 100질량%라고 했을 경우, 일반식(I) 또는 (II)으로 나타내어지는 반복단위의 함유량은 5질량% 이상이 바람직하고, 50질량% 이상이 보다 바람직하고, 50질량%~80질량%가 더욱 바

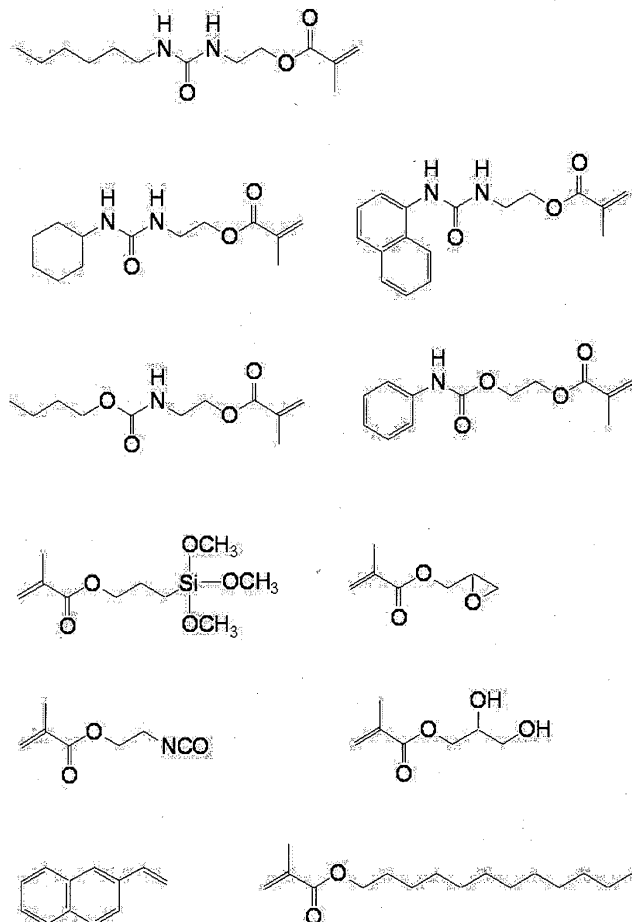
람직하다.

- [0301] 상기 특정 폴리머는 안료에 대한 흡착을 향상시키기 위해서, 안료에 흡착할 수 있는 관능기를 갖는 모노머와 일 반식(i), (ii) 또는 (i)-2로 나타내어지는 모노머를 공중합시킴으로써 얻어진 고분자량 화합물이 바람직하다.
- [0302] 안료에 흡착할 수 있는 관능기를 갖는 모노머의 구체예로는 산성기를 갖는 모노머, 유기 색소 구조 또는 복소환 구조를 갖는 모노머, 염기성 질소 원자를 갖는 모노머 및 이온성기를 갖는 모노머가 포함된다. 안료에 대한 흡 착력의 관점에서, 산성기를 갖는 모노머 및 유기 색소 구조 또는 복소환 구조를 갖는 모노머가 바람직하다.
- [0303] 산성기를 갖는 모노머의 예로는 카르복실기를 갖는 비닐 모노머 및 술폰산기를 갖는 비닐 모노머가 포함된다.
- [0304] 카르복실기를 갖는 비닐 모노머의 예로는 (메타)아크릴산, 비닐 벤조산, 말레산, 말레산 모노알킬에스테르, 푸 마르산, 이타콘산, 크로톤산, 신남산, 아크릴산 다이머 등이 열거된다. 또한, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이 트 등의 히드록시기를 갖는 모노머와 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 숙신산 또는 시클로헥산디카르복실산 무 수물 등의 환상 무수물의 부가 반응 및 ω -카르복시폴리카프로락톤 모노 (메타)아크릴레이트에 의해 얻어진 화 합물을 이용할 수도 있다. 또한, 카르복실기의 전구체로서 무수 말레산, 무수 이타콘산 또는 무수 시트라콘산 등의 무수물 함유 모노머를 사용해도 된다. 현상 동안의 미노광부의 제거의 관점에서, 2-히드록시에틸(메타)아 크릴레이트 등의 히드록실기를 갖는 모노머와 무수 말레산, 무수 프탈산, 무수 숙신산 또는 시클로헥산디카르복 실산 무수물 등의 환상 무수물의 부가 반응에 의해 얻어진 화합물이 바람직하다.
- [0305] 또한, 술폰산기를 갖는 비닐 모노머의 예로는, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판 술폰산 등이 포함되고, 인산기를 갖는 비닐 모노머의 예로는 모노(2-아크릴로일옥시에틸에스테르)포스페이트, 모노(1-메틸-2-아크릴로일옥시에틸 에스테르)포스페이트 등이 포함된다.
- [0306] 상기 특정 폴리머는 상술한 바와 같은 산성기를 갖는 모노머에서 유래하는 반복단위를 포함하는 것이 바람직하 다. 이들 종류의 반복단위를 포함함으로써, 본 발명의 안료 분산 조성물을 착색 경화성 조성물에 사용했을 경우, 현상 동안에 미노광부의 양호한 제거가 달성될 수 있다.
- [0307] 상기 특정 폴리머는 산성기를 갖는 모노머에서 유래하는 반복단위를 1종만 포함해도 좋고, 2종 이상을 포함해도 좋다.
- [0308] 특정 폴리머에 있어서, 산성기 함유 모노머에서 유래하는 반복단위의 함유량은 바람직하게는 50mgKOH/g이상이고, 특히 바람직하게는 50mgKOH/g?200mgKOH/g이다. 구체적으로, 현상액 중에서의 석출물의 형성 을 억제하는 점에서, 산성기 함유 모노머에서 유래하는 반복단위의 함유량은 50mgKOH/g 이상이 바람직하다. 안 료의 1차 입자로 형성된 응집체인 2차 응집체의 생성을 효과적으로 억제하거나 또는 2차 응집체의 응집력을 효 과적으로 약화시키기 위해서, 산성기 함유 모노머에서 유래하는 반복단위의 함유량은 50mgKOH/g?200mgKOH/g의 범위인 것이 바람직하다.
- [0309] 상기 유기 색소 구조 또는 복소환 구조를 갖는 모노머의 예로는 JP-A No. 2009-256572호의 단락번호 [0048]?[0070]에 기재된 특정 모노머, 말레이미드 및 말레이미드 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 것이 포 함된다.
- [0310] 염기성 질소 원자를 갖는 모노머의 예로는 이하의 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴아미드 및 스티렌이 포함된 다.
- [0311] 상기 (메타)아크릴레이트의 예로는 N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메타)아 크릴레이트, 1-(N,N-디메틸아미노)-1,1-디메틸 메틸(메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노헥실(메타)아크릴레이 트, N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디이소프로필아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디-n-부틸 아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디-i-부틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 모르폴리노에틸(메타)아크릴레이 트, 피페리디노에틸(메타)아크릴레이트, 1-피롤리디노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-메틸-2-피롤리딘아미노에틸 (메타)아크릴레이트 및 N,N-메틸페닐아미노에틸(메타)아크릴레이트가 포함된다.
- [0312] 상기 (메타)아크릴아미드류의 예로는 N-(N',N'-디메틸아미노에틸)아크릴아미드, N-(N',N'-디메틸아미노에틸)메 타크릴아미드, N-(N',N'-디에틸아미노에틸)아크릴아미드, N-(N',N'-디에틸아미노에틸)메타크릴아미드, N-(N',N'-디메틸아미노프로필)아크릴아미드, N-(N',N'-디메틸아미노프로필)메타크릴아미드, N-(N',N'-디에틸아미 노프로필)아크릴아미드, N-(N',N'-디에틸아미노프로필)메타크릴아미드, 2-(N,N-디메틸아미노)에틸(메타)아크릴 아미드, 2-(N,N-디에틸아미노)에틸(메타)아크릴아미드, 3-(N,N-디에틸아미노)프로필(메타)아크릴아미드, 3-(N,N-디메틸아미노)프로필(메타)아크릴아미드, 1-(N,N-디메틸아미노)-1,1-디메틸메틸(메타)아크릴아미드 및 6-

(N,N-디에틸아미노)헥실(메타)아크릴아미드, 모르폴리노(메타)아크릴아미드, 피페리디노(메타)아크릴아미드 및 N-메틸-2-피롤리딜(메타)아크릴아미드가 포함된다.

[0313] 스티렌의 예로는 N,N-디메틸아미노스티렌 및 N,N-디메틸아미노메틸스티렌이 포함된다.

[0314] 또한, 우레아기, 우레탄기, 배위성 산소 원자를 갖는 탄소 원자 4개 이상의 탄화수소기, 알콕시실릴기, 에폭시기, 이소시아네이트기 및 히드록시기 중 어느 하나를 갖는 모노머를 사용하는 것도 가능하다. 이들 모노머의 구체예로는 이하의 구조를 갖는 것이 포함된다.



[0315]

[0316] 이온성 기를 갖는 모노머의 예로는 이온성 기를 갖는 비닐 모노머(음이온성 비닐 모노머 및 양이온성 비닐 모노머)가 포함된다. 상기 음이온성 비닐 모노머의 예로는 상술한 바와 같은 산성기를 갖는 비닐 모노머의 알칼리 금속염 및 유기 아민(예를 들면, 트리에틸아민 또는 디메틸아미노에탄올 등의 3급 아민)으로 형성된 염이 포함된다. 상기 양이온성 비닐 모노머의 예로는 상기 질소 함유 비닐 모노머를, 할로젠화 알킬(알킬기: C1?18, 할로젠 원자: 염소 원자, 브롬 원자 또는 요오드 원자); 염화 벤질 또는 브롬화 벤질 등의 할로젠화 벤질; 메탄 술폰산 등의 알킬술폰산 에스테르(알킬기: C1?18); 벤젠 술폰산 또는 톨루엔 술폰산 등의 아릴 술폰산 알킬에스테르(알킬기: C1?18); 디알킬술폰에이트(알킬기: C1?4)로 4급화시킨 생성물; 및 디알킬디알릴암모늄염이 포함된다.

[0317] 안료에 흡착할 수 있는 관능기를 갖는 모노머는 분산되는 안료의 종류에 따라서 적당하게 선택할 수 있다. 이들 모노머는 단독으로 또는 그들의 2종 이상의 조합으로 사용해도 좋다.

[0318] 상기 특정 폴리머는 상기 폴리머의 효과를 손상하지 않는 한, 공중합 가능한 비닐 모노머에서 유래하는 반복단위를 더 포함해도 된다.

[0319] 본 발명에서 사용할 수 있는 비닐 모노머에 대해서는 특별히 제한되지 않지만, 그 바람직한 예로는 (메타)아크릴산 에스테르류, 크로톤산 에스테르류, 비닐 에스테르류, 말레산 디에스테르류, 푸마르산 디에스테르류, 이타콘산 디에스테르류, (메타)아크릴아미드류, 비닐에테르류, 비닐알콜 에스테르류, 스티렌류, (메타)아크릴로니트릴 등이 포함된다. 비닐 모노머의 구체예로는 하기 화합물을 포함한다. 본 명세서에 있어서, "(메타)아크릴"이란, "아크릴" 및 "메타크릴" 중 어느 하나 또는 양쪽을 나타내는 것을 의미한다.

- [0320] (메타)아크릴산 에스테르류의 예로서는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, t-부틸시클로헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, t-옥틸(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 옥타데실(메타)아크릴레이트, 아세톡시에틸(메타)아크릴레이트, 아세토아세톡시에틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-메톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 2-(2-메톡시에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 3-페녹시-2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 (메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 (메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노에틸에테르(메타)아크릴레이트, β-페녹시에톡시에틸(메타)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메타)아크릴레이트, 디시클로펜테닐옥시에틸(메타)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메타)아크릴레이트, 퍼플루오로옥틸에틸(메타)아크릴레이트, 디시클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 트리브로모페닐(메타)아크릴레이트, 트리브로모페닐옥시에틸(메타)아크릴레이트 및 2-(아세토아세틸옥시)에틸에스테르 (메타)아크릴레이트가 포함된다.
- [0321] 상기 크로톤산 에스테르류의 예로는 부틸 크로토네이트, 헥실 크로토네이트 등이 포함된다.
- [0322] 상기 비닐 에스테르류의 예로는 비닐 아세테이트, 비닐 프로피오네이트, 비닐 부티레이트, 비닐 메톡시아세테이트, 비닐 베조에이트 등이 포함된다.
- [0323] 상기 말레산 디에스테르류의 예로는 디메틸 말레에이트, 디에틸 말레에이트, 디부틸 말레에이트 등이 포함된다.
- [0324] 상기 푸마르산 디에스테르류의 예로는 디메틸 푸마레이트, 디에틸 푸마레이트, 디부틸 푸마레이트 등이 포함된다.
- [0325] 상기 이타콘산 디에스테르류의 예로는 디메틸 이타코네이트, 디에틸 이타코네이트, 디부틸 이타코네이트 등이 포함된다.
- [0326] 상기 (메타)아크릴아미드의 예로서는 (메타)아크릴아미드, N-메틸(메타)아크릴아미드, N-에틸(메타)아크릴아미드, N-프로필(메타)아크릴아미드, N-이소프로필(메타)아크릴아미드, N-n-부틸(메타)아크릴아미드, N-t-부틸(메타)아크릴아미드, N-시클로헥실(메타)아크릴아미드, N-(2-메톡시에틸)(메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, N,N-디에틸(메타)아크릴아미드, N-페닐(메타)아크릴아미드, N-벤질(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로일 모르폴린, 디아세톤 아크릴아미드 등이 포함된다.
- [0327] 상기 비닐에테르류의 예로서는 메틸비닐에테르, 부틸비닐에테르, 헥실비닐에테르, 메톡시에틸비닐에테르 등이 포함된다.
- [0328] 상기 스티렌류의 예로서는 스티렌, 메틸스티렌, 디메틸스티렌, 트리메틸스티렌, 에틸스티렌, 이소프로필스티렌, 부틸스티렌, 히드록시스티렌, 메톡시스티렌, 부톡시스티렌, 아세톡시스티렌, 클로로스티렌, 디클로로스티렌, 브로모스티렌, 클로로메틸스티렌, 산성 물질에 의해 탈보호가능한 기(예를 들면, t-Boc 등)로 보호된 히드록시스티렌, 메틸비닐벤조에이트, α-메틸스티렌 등이 포함된다.
- [0329] 상기 특정 폴리머의 바람직한 실시형태는 적어도 하나의 일반식(i), (ii) 또는 (i)-2로 나타내어지는 모노머와 산성기를 갖는 모노머 또는 유기 색소 구조 또는 복소환 구조를 갖는 모노머로 형성된 코폴리머이고, 더욱 바람직하게는 적어도 상술의 일반식(i)-2로 나타내어지는 모노머 및 산기를 갖는 모노머로 형성된 코폴리머이다.
- [0330] 상기 구조를 갖는 코폴리머의 사용은 안료에 대한 더욱 양호한 흡착성 및 현상성을 나타내는 안료 분산 조성물을 제공할 수 있게 한다.
- [0331] 상기 특정 폴리머의 바람직한 분자량은 중량 평균 분자량(Mw)에 대해서 5,000~100,000의 범위, 수평균 분자량(Mn)에 대해서 2,500~50,000의 범위인 것이 바람직하고, 중량 평균 분자량(Mw)에 대해서 10,000~50,000의 범위, 수평균 분자량(Mn)에 대해서 5,000~30,000의 범위인 것이 더욱 바람직하다.
- [0332] 특정 폴리머의 분자량은 중량 평균 분자량(Mw)에 대해서 10,000~30,000의 범위 및 수평균 분자량(Mn)에 대해서 5,000~15,000의 범위인 것이 특히 바람직하다.
- [0333] 구체적으로 안료의 1차 입자의 응집체인 2차 응집체를 효과적으로 감소시키고, 또한 그 재응집을 효과적으로 억

제시하기 위해서, 특정 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000이상인 것이 바람직하다. 또한, 안료 분산 조성물을 함유하는 착색 경화성 조성물을 사용한 컬러 필터를 제조할 때의 현상성의 관점으로부터, 상기 특정 폴리머의 중량 평균 분자량(Mw)은 30,000이하인 것이 바람직하다.

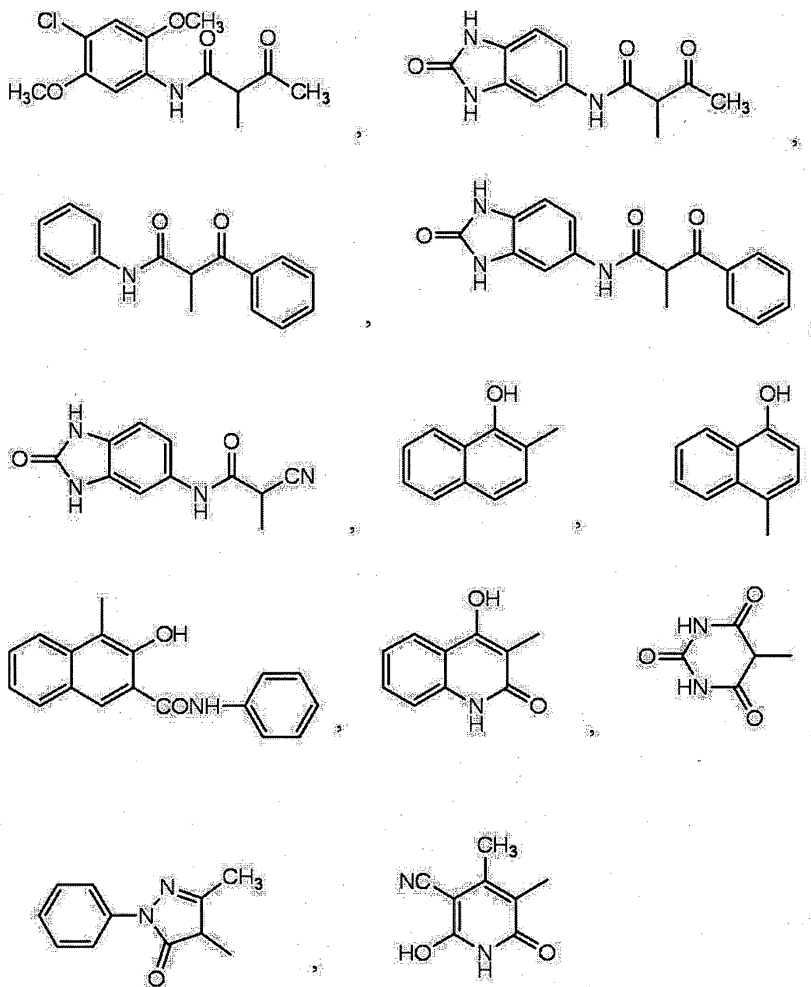
- [0334] 상기 특정 폴리머는 예를 들면, 일반식(i), (ii) 또는 (i)-2로 나타내어지는 모노머와 공중합 성분으로서 상기 일반식 (i), (ii) 또는 (i)-2로 나타내어지는 모노머 이외의 라디칼 중합성 화합물(상기 모노머 등)로부터 통상의 라디칼 중합법에 의해 제조될 수 있다.
- [0335] 상기 특정 폴리머는 일반적으로 현탁 중합법, 용액 중합법 등으로 제조된다. 상기 특정 폴리머의 합성에 사용되는 용제의 예로는 에틸렌 디클로라이드, 시클로헥산, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 2-메톡시에틸아세테이트, 1-메톡시-2-프로판올, 1-메톡시-2-프로필아세테이트, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰, 톨루엔, 에틸아세테이트, 메틸아세테이트 및 에틸락테이트가 포함된다. 이들의 용제는 단독으로 또는 2종이상의 조합으로 사용해도 좋다.
- [0336] 또한, 라디칼 중합을 행할 때, 라디칼 중합 개시제를 사용해도 좋다. 또한 연쇄이동제(예를 들면, 2-메르캅토에탄올 및 도데실메르캅탄)를 사용할 수도 있다.
- [0337] 본 발명의 안료 분산 조성물 중에 있어서의 분산제(예를 들면, 상기 특정 폴리머)의 함유량으로서는 질량비로, 안료(일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 적어도 포함하는 전체 안료):분산제=1:0.1?1:2를 만족시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1:0.2?1:1이고, 더욱 바람직하게는 1:0.4?1:0.7이다.
- [0338] 또한, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 한, 필요에 따라서, 상기의 특정 폴리머 이외에 고분자량 화합물이 더 사용되어도 좋다.
- [0339] 상기 특정 폴리머 이외의 고분자량 화합물의 예로는 천연 수지, 변성 천연 수지, 합성 수지, 천연 수지로 변성된 합성 수지 등이 포함된다.
- [0340] 통상의 천연 수지는 로진이 포함되고, 변성 천연 수지의 예로는 로진 유도체, 셀룰로오스 유도체, 고무 유도체, 단백질 유도체 및 그들의 올리고머가 포함된다. 상기 합성 수지의 예로는 에폭시 수지, 아크릴 수지, 말레산 수지, 부티랄 수지, 폴리에스테르 수지, 멜라민 수지, 페놀 수지 및 폴리우레탄 수지가 포함된다. 천연 수지로 변성된 합성 수지의 예로는 로진 변성 말레산 수지 및 로진 변성 페놀 수지가 포함된다.
- [0341] 상기 합성 수지의 예로는 폴리아미드 아민과 그 염, 폴리카르복실산과 그 염, 고분자량 불포화산 에스테르, 폴리우레탄, 폴리에스테르, 폴리(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴계 코폴리머 및 나프탈렌술폰산-포름산 축합물이 포함된다.
- [0342] <아조 안료 유도체>
- [0343] 본 발명의 안료 분산 조성물은 아조 안료 유도체를 함유한다.
- [0344] 상기 아조 안료 유도체는 단독으로 사용해도 좋고, 그들의 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.
- [0345] 본 발명에 있어서는 분산제와 친화성이 있는 부분 또는 극성기가 도입된 아조 안료 유도체를 처리되는 안료 표면에 흡착시키고, 이것을 분산제에 대한 흡착점으로서 사용한다. 그 결과, 안료를 미세한 입자로서 안료 분산 조성물 중에 분산시킬 수 있고, 그 재응집을 방지할 수 있다. 즉, 아조 안료 유도체는 안료 표면을 개질함으로써 상기 특정 폴리머 등의 폴리머 분산제의 흡착을 촉진시키는 효과를 갖는다.
- [0346] 상기 아조 안료 유도체는 아조 안료를 모체 골격으로 갖고, 그것의 측쇄에 산성기, 염기성기 또는 방향족기 등의 치환기가 도입된 구조를 갖는 화합물을 말한다.
- [0347] 본 발명에 있어서 사용할 수 있는 아조 안료 유도체의 예로는 JP-A No. 11-49974호, JP-A No. 11-189732호, JP-A No. 10-245501호, JP-A No. 2006-265528호, JP-A No. 8-295810호, JP-A No. 11-199796호, JP-A No. 2005-234478호, JP-A No. 2003-240938호, JP-A No. 2001-356210호 및 JP-A No.2000-239554호에 기재된 것이 포함된다.
- [0348] 분산 안정성을 더욱 개선시키는 관점에서, 본 발명에서 사용되는 아조 안료 유도체는 상기 아조 안료 유도체 중, 하기 일반식(P1)으로 나타내어지는 화합물이 특히 바람직하다.

$$A-N=N-X-Y \quad (P1)$$

[0349]

[0350]

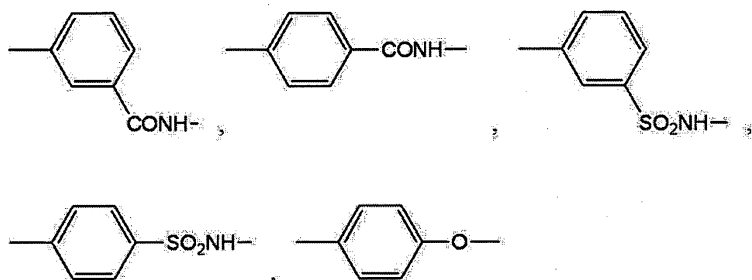
일반식(P1) 중 A는 X-Y와 함께 아조 안료를 형성하는 성분을 나타낸다. 상기 성분 A는 디아조늄 화합물과 커플링을 통하여 아조 안료를 형성할 수 있는 한, 어떠한 화합물이라도 좋다. 이하, 상기 A의 구체적인 예를 나타내지만, 본 발명은 이들 예로 한정되지 않는다.



[0351]

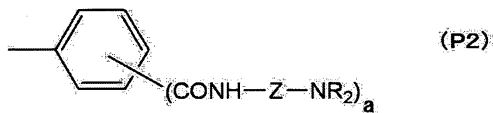
[0352]

상기 일반식(P1) 중 X는 단일 결합(즉, Y가 -N=N-에 직접 결합함) 또는 하기 2가의 연결기로부터 선택되는 것을 나타낸다.



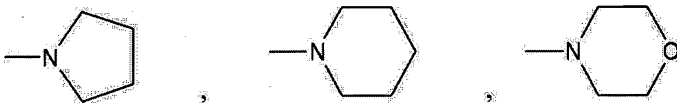
[0353]

[0354] 상기 일반식(P1) 중 Y는 하기 일반식(P2)으로 나타내어지는 기를 나타낸다.



[0355]

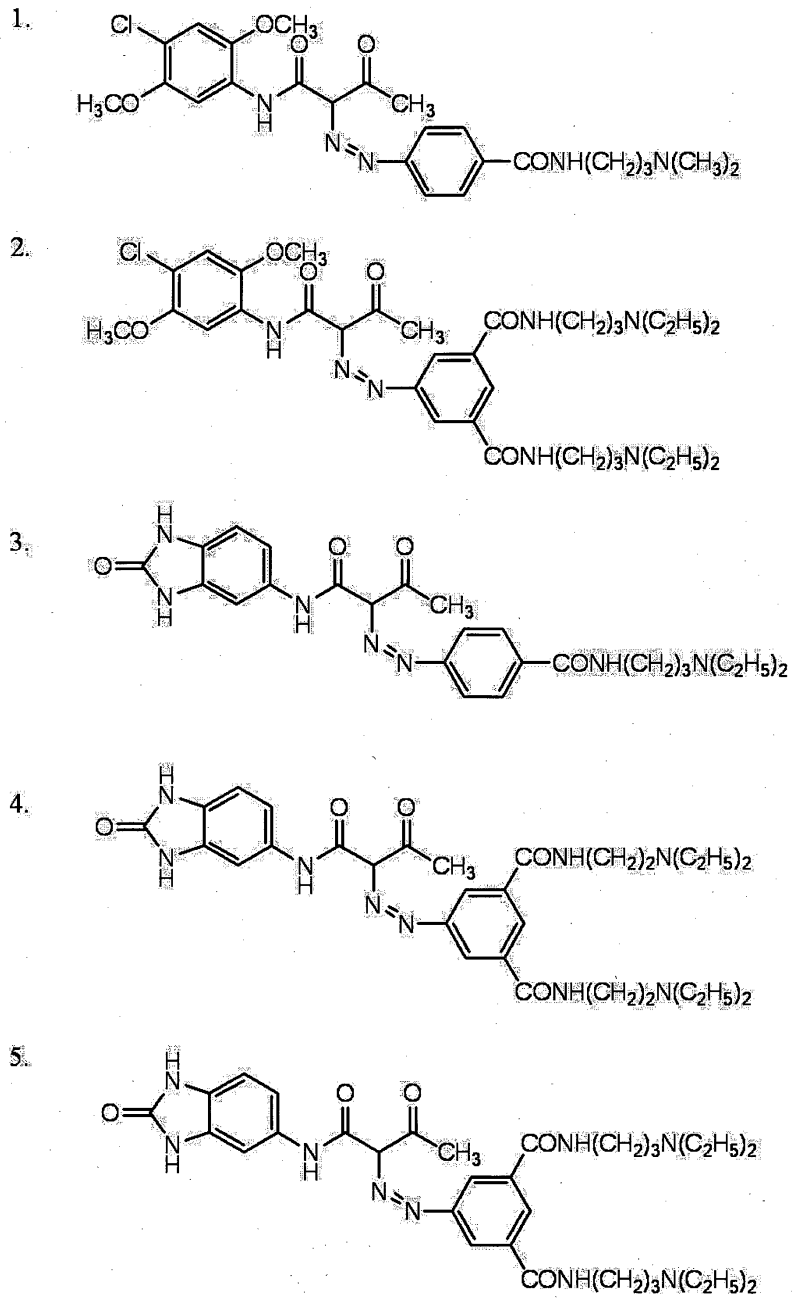
[0356] 일반식(P2) 중 Z는 $-(CH_2)_b-$ (여기서, b는 1?5의 정수, 바람직하게는 2 또는 3을 나타낸다)으로 나타내어지는 저급 알킬렌기를 나타낸다. 일반식(P2) 중 $-NR_2$ 은 저급 알킬 아미노기 또는 질소 원자를 포함하는 5 또는 6원 포화 헤테로환을 나타낸다. 상기 $-NR_2$ 가 저급 알킬 아미노기를 나타내는 경우, $-N(C_nH_{2n+1})_2$ (여기서, n은 1?4의 정수, 바람직하게는 1 또는 2를 나타냄)로 나타내어진다. 상기 $-NR_2$ 은 질소 원자를 포함하는 5 또는 6원 포화 헤테로환인 경우, 하기 구조식으로 나타내어지는 헤테로환이 바람직하다.



[0357]

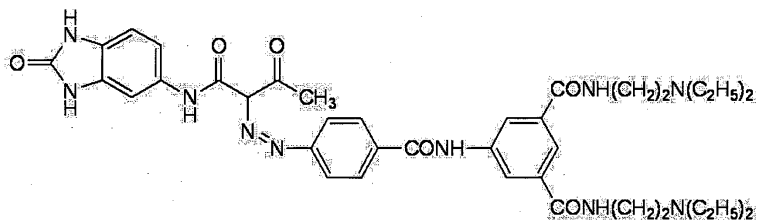
[0358] 상기 일반식(P2)에 있어서의, Z 및 $-NR_2$ 은 독립적으로 각각 저급 알킬기 또는 알콕시기를 치환기로서 갖고 있어도 된다. 상기 일반식(P2) 중 a는 1 또는 2를 나타내고, 바람직하게는 2를 나타낸다.

[0359] 이하는 상기 일반식(P1)으로 나타내어지는 화합물의 구체예(구체예 1?22)이다. 그러나, 본 발명은 이들 예로 한정되지 않는다.

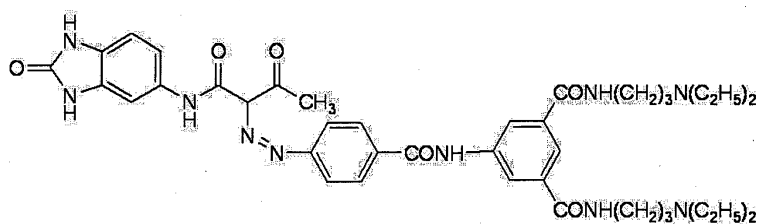


[0360]

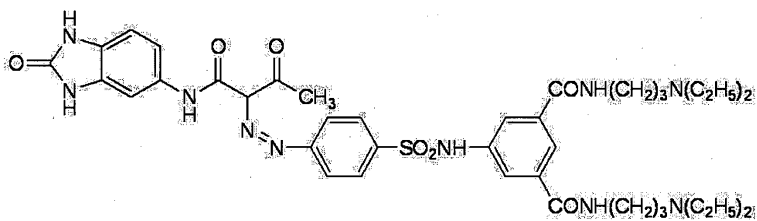
6.



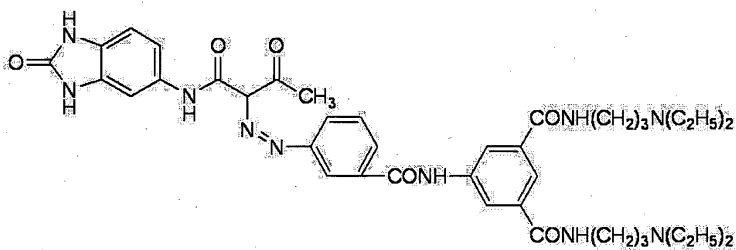
7.



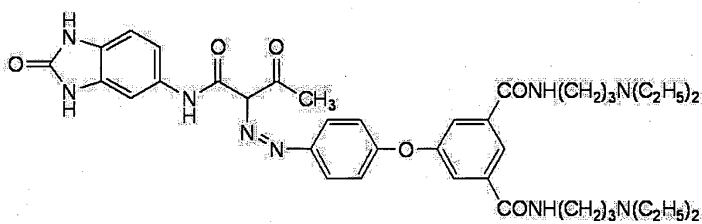
8.



9.

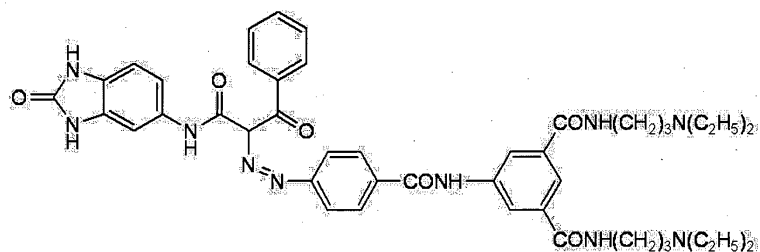


10.

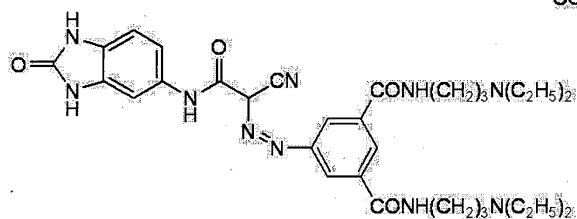


[0361]

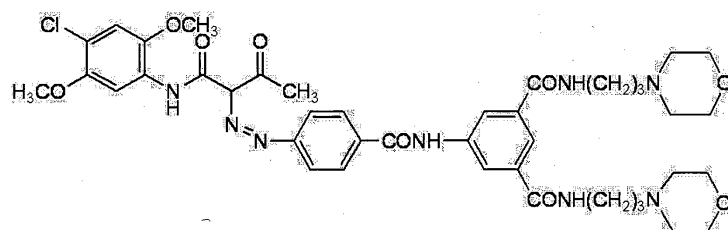
11.



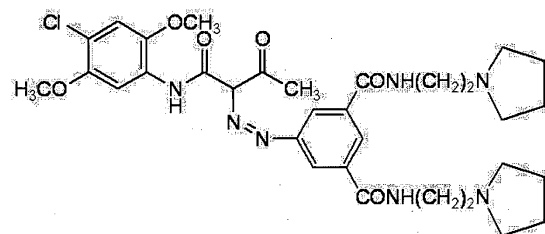
12.



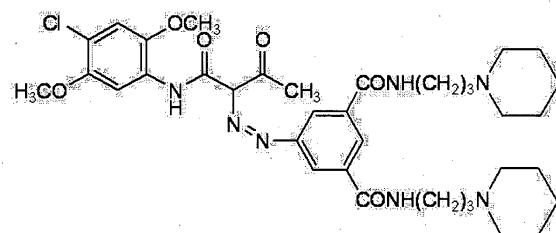
13.



14.



15.



[0362]

아조 안료 유도체의 함유량이 상기 범위내이면, 상기 안료는 양호하게 분산될 수 있고, 점도를 낮은 레벨로 유지하면서, 분산 안정성을 개선시킬 수 있다.

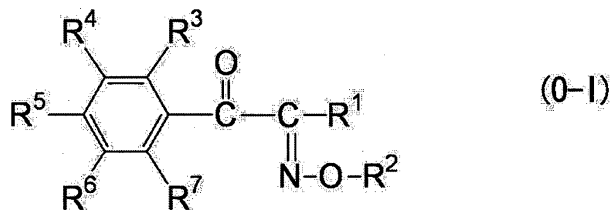
- [0366] 상술한 바와 같은 안료 분산 조성물을 컬러 필터를 형성하는데 사용함으로써, 컬러 필터의 내열성을 개선시킬 수 있다. 또한, 투과율이 높고, 뛰어난 색특성을 갖고, 높은 콘트라스트를 나타내는 컬러 필터를 얻을 수 있다.
- [0367] <용제 및 기타 성분>
- [0368] 본 발명의 안료 분산 조성물은 용제를 이용하여 적합한 방법으로 제조할 수 있다.
- [0369] 상기 용제의 예로는 지방산 에스테르류, 케톤류, 방향족류, 알콜류, 글리콜류, 글리세린, 알킬렌글리콜모노알킬 에테르류, 알킬렌글리콜디알킬에테르류, 에테르류, 알칸올아민류, 질소 함유 극성 유기 용제 및 물을 포함한다.
- [0370] 상기 지방산 에스테르류의 예로는 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸렌글리콜, 모노메틸에테르아세테이트 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트가 포함된다.
- [0371] 상기 케톤류의 예로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 및 디아세톤알콜이 포함된다.
- [0372] 상기 방향족류의 예로는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌이 포함된다.
- [0373] 상기 알콜류의 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올 및 n-부탄올이 포함된다.
- [0374] 상기 글리콜류의 예로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 트리메틸렌글리콜 및 헥산트리올이 포함된다.
- [0375] 상기 알킬렌글리콜모노알킬에테르류의 예로는 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 및 프로필렌글리콜모노에틸에테르가 포함된다.
- [0376] 상기 알킬렌글리콜디알킬에테르류의 예로는 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 및 테트라에틸렌글리콜디에틸에테르가 포함된다.
- [0377] 상기 에테르류의 예로는 테트라히드로푸란, 디옥산 및 디에틸렌글리콜디에틸에테르가 포함된다.
- [0378] 상기 알칸올아민류의 예로는 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민이 포함된다.
- [0379] 상기 질소 함유 극성 유기 용제의 예로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 2-피롤리돈 및 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘이 포함된다.
- [0380] 이들 용제 중 수용성 용제가 물과 혼합되어 수성 매체로서 사용되어도 좋다. 또한, 물을 제외한 상기의 용제의 2종 이상을 혼합해서 유성 매체로서 사용할 수도 있다.
- [0381] 본 발명의 안료 분산 조성물은 필요에 따라, 그 밖의 성분을 함유해도 좋다.
- [0382] 본 발명의 안료 분산 조성물에 있어서의 안료(적어도 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 포함하는 안료)의 체적 평균 입자 지름은 1nm?250nm인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, "안료 입자의 체적 평균 입자 지름"이란 안료 그 자체의 입자 지름, 또는 안료에 분산제 등의 첨가물이 부착되어 있을 경우에는 거기에 부착된 첨가물을 포함한 입자의 지름을 말한다.
- [0383] 본 발명에 있어서, 안료의 체적 평균 입자 지름의 측정을 위한 장치로서, 입자 사이즈 분포 분석기(상품명: Nanotracer UPA-EX 150; Nikkiso Co., Ltd. 제작)를 사용했다. 그 측정은 안료 분산 조성물 3mL를 측정 셀에 넣고, 소정의 측정 방법에 따라서 행했다. 측정시에 입력하는 파라미터로서 사용되는 점도 및 밀도는 각각 잉크 점도 및 안료 밀도이다.
- [0384] 보다 바람직한 체적 평균 입자 지름은 1nm?200nm이고, 더욱 바람직하게는 1nm?150nm이다. 상기 안료 분산 조성물 중의 입자의 체적 평균 입자 지름이 250nm이하이면, 더욱 높은 광학 농도가 달성될 수 있다.
- [0385] 또한, 분산 안정성을 보다 향상시키는 관점으로부터, 특히 바람직한 체적 평균 입자 지름은 2nm?100nm이고, 가장 바람직한 체적 평균 입자 지름은 2nm?50nm이다.
- [0386] 본 발명의 안료 분산 조성물에 포함되는 안료의 총농도는 1?35질량%의 범위인 것이 바람직하고, 2?25질량%의 범위인 것이 보다 바람직하다. 상기 안료의 총농도가 상기 범위내이면, 표면 장력 또는 점도 등의 분산물의 물성

값을 용이하게 조정할 수 있으므로 바람직하다.

- [0387] <안료 분산 조성물의 제조>
- [0388] 본 발명의 안료 분산 조성물은 각종의 혼합기 및 분산기를 사용해서 상기 조성물을 혼합 및 분산하는 혼합 및 분산 공정을 행함으로써 제조할 수 있다.
- [0389] 혼합 및 분산 공정은 혼련 및 분산 공정과 그 후의 미세 분산 공정을 포함하는 것이 바람직지만, 혼련 분산 공정을 생략하는 것도 가능하다.
- [0390] 구체적으로 본 발명의 안료 분산 조성물은 예를 들면 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료, 분산제, 아조 안료 유도체 및 용제를 분산 장치를 이용하여 얻는 것이 바람직하다.
- [0391] 사용할 수 있는 분산 장치의 예로는 간단한 스테러, 임펠러형 스테러, 인라인형 스테러, 밀(예를 들면, 콜로이드 밀, 볼 밀, 샌드 밀, 비드 밀, 아트라이더, 롤 밀, 제트 밀, 페인트 셰이커 또는 아지테이터 밀), 초음파 분산기, 고압 유화 분산기(고압 호모지나이저; 시판 장치로서는 가울린 호모지나이저, 마이크로플루이다이저 및 DeBEE2000(상품명)이 포함됨)가 포함된다.
- [0392] 보다 구체적으로는 본 발명의 안료 분산 조성물은 예를 들면, 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료, 분산제, 아조 안료 유도체 및 용제를, 중형 또는 대형의 샌드 그라인더, 핀 밀, 슬릿 밀 또는 초음파 분산기를 이용하여, 0.01mm~1mm의 입자 지름의 글래스, 지르코니아 등으로 이루어지는 비드로 미세 분산 처리를 행함으로써 얻을 수 있다.
- [0393] 또한, 비드에 의한 미세 분산을 행하기 전에 2개 롤 밀, 3개 롤 밀, 볼 밀, 트론 밀, 디스퍼, 니더, 코니더, 호모지나이저, 블렌더, 단축 또는 2축의 압출기를 이용하여, 강한 전단력을 가하면서 혼련 분산 처리를 행하는 것도 가능하다.
- [0394] 혼련 및 분산 공정에 관하여 상세한 것은 T.C.Patton저 "Paint Flow and Pigment Dispersion"(1964년 John Wiley and Sons사 간행) 등에 기재되어 있고, 본 발명에 있어서도 여기에 기재된 방법을 적용할 수 있다.
- [0395] <착색 경화성 조성물>
- [0396] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 상술의 본 발명의 안료 분산 조성물, 광중합 개시제 및 중합성 화합물을 함유한다.
- [0397] 상기 구성을 갖는 본 발명의 착색 경화성 조성물은 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료의 향상된 분산 안정성 및 상기 조성물로 형성된 컬러 패턴의 개선된 내열성을 달성할 수 있다.
- [0398] 분산 안정성을 향상시킴으로써, 형성된 컬러 패턴의 내열성을 개선시킬 수 있는 원인에 대해서는 확실하지는 않지만, 안료의 응집에 의한 투과율 감소를 억제할 수 있기 때문이라고 추정된다. 그러나, 본 발명은 이 추정에 의해 제한되지 않는다.
- [0399] <광중합 개시제>
- [0400] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 광중합 개시제를 함유한다.
- [0401] 광중합 개시제로서는 예를 들면, 벤조페논 광중합 개시제, 아세토페논 광중합 개시제, 벤조인 광중합 개시제, 벤조인에테르 광중합 개시제, 티오크산톤 광중합 개시제, 안트라퀴논 광중합 개시제, 나프토크논 광중합 개시제, 트리아진 광중합 개시제 및 옥심 광중합 개시제로부터 선택되는 적어도 1종이어도 좋다. 이들 광중합 개시제는 공지의 광중합제를 조합하여 사용해도 좋다.
- [0402] 이들 광중합 개시제 중 패턴 형성성(패턴 경화성)을 개선시키고 현상 잔사의 형성을 억제하는 관점으로부터 옥심 광중합 개시제가 바람직하다.
- [0403] 상기 옥심 광중합 개시제는 광에 의해 분해하고, 라디칼 중합성 모노머의 중합 반응을 개시 및 촉진하는 화합물이 바람직하다. 상기 옥심 광중합 개시제는 파장 영역 300~500nm에서 흡수를 갖는 것이 보다 바람직하다. 옥심 광중합 개시제가 양호한 결과를 달성하는 이유는 광에 의한 분해 효율이 매우 높고 보다 높은 경화성을 얻을 수 있으므로 현상 공정 후에 직사각형 패턴을 형성할 수 있기 때문이라고 추측하고 있다.
- [0404] 본 발명에 사용하기 위한 옥심 광중합 개시제의 예로는 J.C.S. Perkin II(1979)pp. 1653-1660), J.C.S. Perkin II(1979) pp. 156-162, Journal of Photopolymer Science and Technology(1995) pp. 202-232, JP-A No. 2000-

66385호, JP-A No. 2000-80068호(단락번호[0004]?[0296]), 일본특허출원국제 공보 2004-534797호, JP-A No. 2001-233842호, WO-02/100903A1, JP-A No. 2006-342166호(단락번호[0004]?[0264]) 등에 기재된 화합물이 포함된다.

[0405] 패턴 형성성을 개선시키고 현상 잔사 형성을 억제시키는 효과를 더욱 효율적으로 달성하는 관점으로써, 상기 옥심 개시제는 하기 일반식(0-I)으로 나타내어지는 화합물이 바람직하다.



[0406]

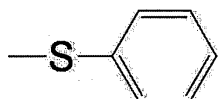
[0407] 상기 일반식(0-I) 중 R¹은 치환기를 가져도 좋은 알킬기 또는 치환기를 가져도 좋은 아릴기를 나타낸다. R₂는 치환기를 가져도 좋은 아실기, 치환기를 가져도 좋은 알킬기, 치환기를 가져도 좋은 아릴기, 치환기를 가져도 좋은 알케닐기, 치환기를 가져도 좋은 알키닐기 또는 치환기를 가져도 좋은 아세틸기를 나타낸다. R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 서로 독립적으로 수소 원자 또는 1가의 유기기를 나타낸다. R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷은 서로 결합해서 5원환 또는 6원환을 형성해도 좋다.

[0408] 또한, 알킬기, 아릴기 및 아실기에 도입할 수 있는 치환기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, i-프로필기, t-부틸기, 클로로기 및 브로모기가 포함된다.

[0409] 바람직한 R¹은 탄소 원자 1?12개의 알킬기 또는 4-(탄소 원자 1?4개의 알킬티오)페닐기를 나타낸다. 바람직한 R²는 아세틸기 또는 아실기를 나타낸다.

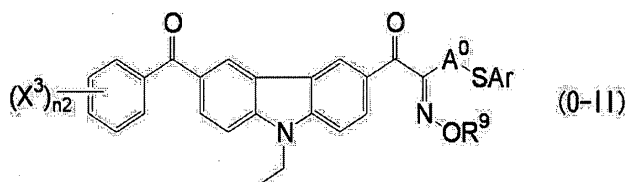
[0410] R³, R⁴, R⁵, R⁶ 및 R⁷이 1가의 유기기를 나타내는 경우, 바람직한 유기기의 예로서는 메틸기, 에틸기, 메톡시기, 에톡시기, 페녹시기 및 티오펜옥시기가 포함된다. 그 중에서도 페녹시기 또는 티오펜옥시기가 바람직하다.

[0411] 또한, R³, R⁴, R⁶ 및 R⁷은 수소 원자를 나타내는 것이 바람직하다. R⁵는 -SR⁸로 나타내어지는 기를 나타내는 것이 바람직하고, 여기서, R⁸은 치환기를 갖고 있어도 좋은 페닐기를 나타낸다. 보다 바람직한 R⁵는 하기 식으로 나타내어지는 기를 나타낸다.



[0412]

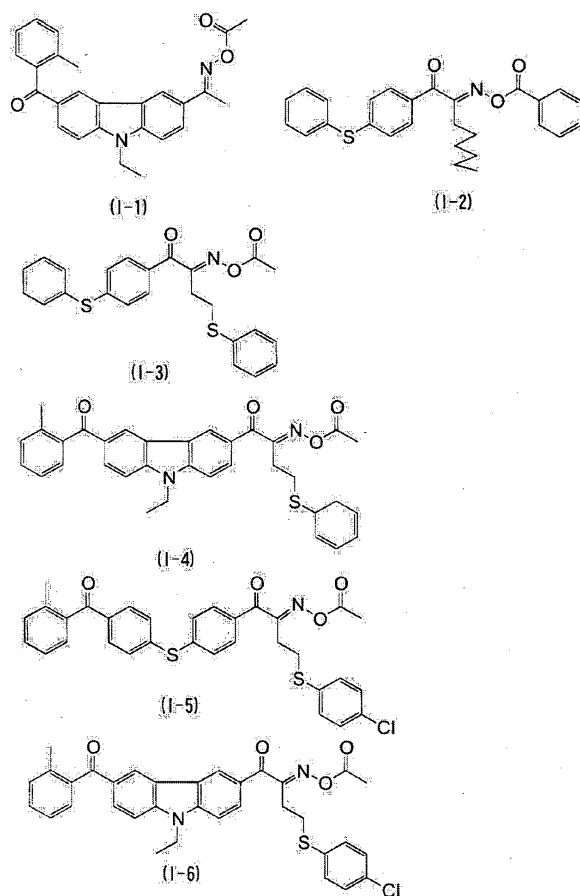
[0413] 일반식(0-I)으로 나타내어지는 옥심 개시제 중, 바람직한 옥심 개시제로서는 하기 일반식(0-II)으로 나타내어지는 화합물이어도 좋다.



[0414]

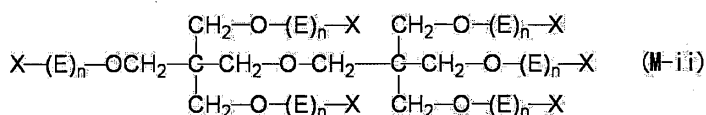
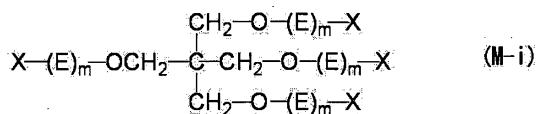
[0415] 상기 일반식(0-II) 중 R⁹는 일반식(0-I)에 있어서의 R²와 동일하다. X³은 1가의 치환기를 나타내고, n₂가 2?5의 정수를 나타내는 경우, 2?5개의 X³은 서로 같거나 달라도 좋다. A⁰은 2가의 유기기를 나타내고, Ar는 아릴기를 나타낸다. n₂는 1?5의 정수를 나타낸다.

- [0416] 일반식(0-II) 중 X^3 으로 나타내어지는 1가의 유기기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, i-프로필기, t-부틸기, 메톡시기 및 에톡시기가 포함된다.
- [0417] 일반식(0-II) 중 A^0 으로 나타내어지는 2가의 유기기의 예로는 탄소 원자 1?12개의 알킬렌, 시클로헥실렌 및 알키닐렌이 포함된다.
- [0418] 일반식(0-II) 중 Ar로 나타내어지는 아릴기는 탄소 원자 6?30개의 아릴기가 바람직하고, 상기 아릴기는 치환기를 가져도 좋다. 상기 아릴기에 도입할 수 있는 치환기의 예로는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, n-부틸기, i-프로필기, t-부틸기, 메톡시기 및 에톡시기가 포함된다.
- [0419] 감도를 향상시키고 가열 시간 경과에 의한 착색을 억제하는 점으로부터, Ar은 치환 또는 무치환의 페닐기를 나타내는 것이 바람직하다.
- [0420] 이하는 옥심 광개시제(I-1)?(I-6)의 구체예이고, 일반식(0-I)에 의해 포함되는 화합물(I-2)?(I-6)이 특히 바람직하고, 패턴 형성 동안에 형성된 현상 잔사의 양이 매우 적기 때문에 화합물(I-2)이 가장 바람직하다.



- [0421]
- [0422] 본 발명에서 사용할 수 있는 옥심 광중합 개시제의 구체적인 화합물명의 예로는 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-펜탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-헥산디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-헵탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(메틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(에틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(부틸페닐티오)페닐]-1,2-부탄디온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-메틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-프로필-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온, 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-에틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온 및 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-부틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온이 포함된다. 그러나, 본 발명은 이들 예로 한정되지 않는다.

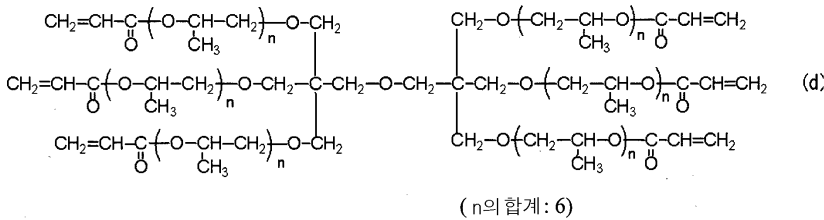
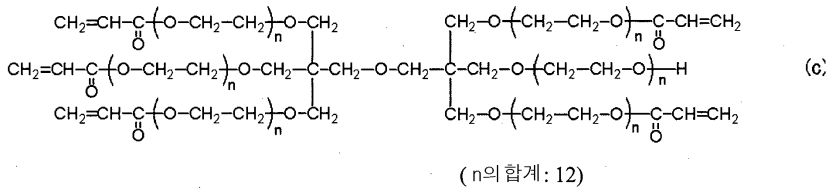
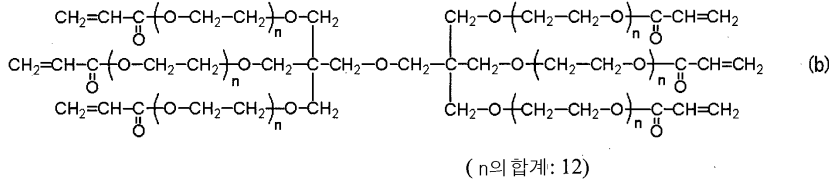
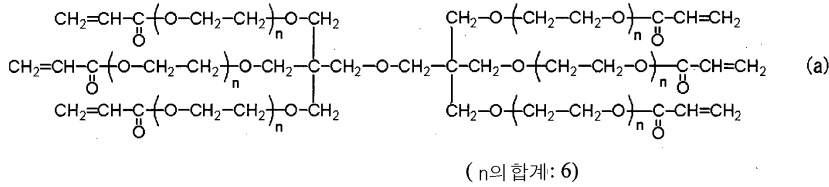
- [0423] 상기 옥심 광중합 개시제의 특히 바람직한 구체예로는 2-(0-벤조일옥심)-1-[4-(페닐티오)페닐]-1,2-옥탄디온 및 1-(0-아세틸옥심)-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]에탄온이 포함된다. 이러한 옥심 광중합성 개시제의 예로는 CGI-124 및 CGI-242(상품명, BASF Japan, Ltd. 제작)가 포함된다.
- [0424] 본 발명의 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 광중합 개시제(예를 들면, 옥심 광중합 개시제)의 함유량으로서는 전체 고형분에 대하여, 1.0질량%?15.0질량%의 범위가 바람직하고, 1.0질량%?12.5질량%가 보다 바람직하고, 1.0질량%?10.0질량%가 더욱 바람직하고, 1.0질량%?5.0질량%가 특히 바람직하다.
- [0425] 상기 광중합 개시제의 함유량이 상기 범위내이면, 양호한 감도와 패턴 형성성 및 도포막 균일성이 실현될 수 있다.
- [0426] <중합성 화합물>
- [0427] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 적어도 1종의 중합성 화합물을 포함한다.
- [0428] 중합성 화합물은 공지의 중합성 화합물이어도 좋고, 단관능의 중합성 화합물이어도 좋다. 그러나, 패턴 형성성을 보다 향상시키는 관점으로부터, 다관능의 중합성 화합물이 바람직하고, 3관능 이상의 중합성 화합물이 보다 바람직하다.
- [0429] 또한, 상기 중합성 화합물은 적어도 1개의 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 부가 중합성 화합물인 것이 바람직하고, 적어도 1개의 말단 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이 보다 바람직하고, 2개 이상의 말단 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물이 더욱 바람직하다. 이들 화합물은 관련 산업분야에 있어서 널리 알려져 있는 것이고, 따라서, 본 발명에 있어서는 이들을 특별하게 한정없이 사용할 수 있다. 상기 중합성 화합물은 예를 들면 모노머, 프리폴리머(즉, 2량체 또는 3량체), 올리고머 또는 그들의 혼합물 또는 코폴리머를 포함하는 각종 화학적 형태를 갖는다.
- [0430] 모노머 및 그 코폴리머의 예로서는 불포화 카르복실산(예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 크로톤산, 이소크로톤산 또는 말레산), 그들의 에스테르류 및 그들의 아미드류가 포함된다. 이들 중, 바람직하게는 불포화 카르복실산과 지방족 다가 알콜 화합물의 에스테르류 및 불포화 카르복실산과 지방족 다가 아민 화합물의 아미드가 바람직하게 사용된다. 또한, 히드록실기, 아미노기 또는 메르캡토기 등의 구핵성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 아미드류와 단관능 또는 다관능 이소시아네이트 또는 에폭시 화합물간의 부가 반응으로 얻어진 화합물 및 단관능 또는 다관능의 카르복실산과의 탈수 축합 반응으로 얻어진 화합물이 적합하게 사용된다. 또한, 바람직한 예로는 이소시아네이트기 또는 에폭시기 등의 친전자성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 아미드와 단관능 또는 다관능 알콜, 아민 또는 티올간의 부가 반응으로 얻어진 화합물; 및 할로젠기 또는 토실옥시기 등의 탈리성 치환기를 갖는 불포화 카르복실산 에스테르 또는 아미드와 단관능 또는 다관능의 알콜, 아민 또는 티올간의 치환 반응으로 얻어진 화합물이 포함된다. 다른 예로는 상기의 불포화 카르복실산이 불포화 포스폰산, 스티렌, 비닐에테르 등으로 치환된 화합물이 포함된다.
- [0431] 또한, 중합성 화합물로서 JP-A No.2009-256572호 단락번호[0118]?[0128]에 기재되어 있는 중합성 화합물을 사용할 수 있다.
- [0432] 또한, 본 발명에서 사용되는 중합성 화합물은 패턴 형성성 등의 관점으로부터, JP-A No. 2009-244807호의 단락번호[0029]?[0056]이나 JP-A No.2009-229761호의 단락번호[0038]?[0051]에 기재되어 있는 광경화성 화합물(중합성 화합물), 예를 들면 하기 일반식(M-i) 또는 (M-ii)으로 나타내어지는 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 중합성 화합물이 바람직하다.



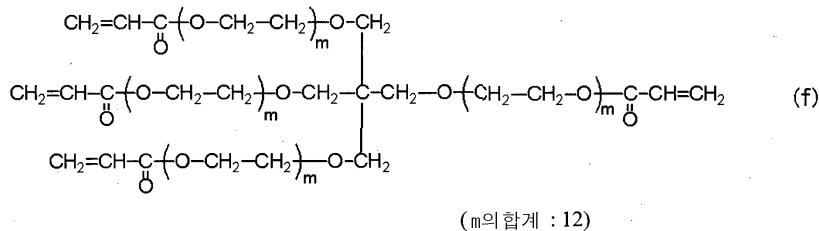
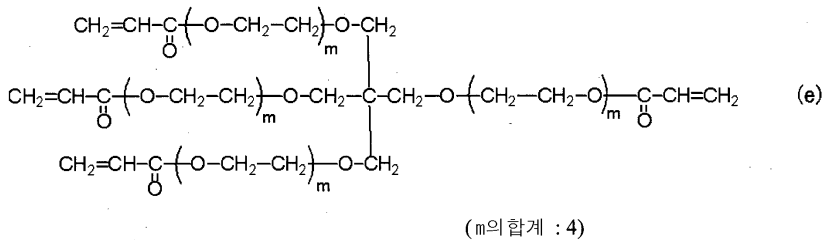
- [0433]
- [0434] 일반식(M-i) 및 (M-ii) 중 E는 각각 독립적으로 $-\text{((CH}_2\text{)}_y\text{CH}_2\text{O)}-$ 또는 $-\text{((CH}_2\text{)}_y\text{CH(CH}_3\text{)O)}-$ 을 나타내고, y는 각각

독립적으로 0?10의 정수를 나타내고, X는 각각 독립적으로 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 수소 원자 또는 카르복실기를 나타낸다.

- [0435] 일반식(M-i) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 3개 또는 4개이고, m은 각각 독립적으로 0?10의 정수를 나타내고, 각 m의 합계는 0?40의 정수이다. m의 합계가 0인 경우, X 중 어느 1개는 카르복실기를 나타낸다.
- [0436] 일반식(M-ii) 중 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 합계는 5개 또는 6개이고, n은 각각 독립적으로 0?10의 정수를 나타내고, n의 합계는 0?60의 정수이다. n의 합계가 0인 경우, X 중 어느 1개는 카르복실기를 나타낸다.
- [0437] 일반식(M-i) 중 m은 0?6의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 0?4의 정수가 보다 바람직하다. m의 합계는 2?40의 정수가 바람직하고, 2?16의 정수가 보다 바람직하고, 4?8의 정수가 특히 바람직하다.
- [0438] 일반식(M-ii) 중 n은 0?6의 정수가 바람직하고, 0?4의 정수가 보다 바람직하다. n의 합계는 3?60의 정수를 나타내는 것이 바람직하고, 3?24의 정수가 보다 바람직하고, 6?12의 정수가 특히 바람직하다.
- [0439] 또한, 일반식(M-i) 또는 일반식(M-ii) 중의 $-((CH_2)_yCH_2O)-$ 또는 $-((CH_2)_yCH(CH_3)O)-$ 은 산소 원자층의 말단이 X와 결합하는 것이 바람직하다.
- [0440] 일반식(M-i) 또는 (M-ii)으로 나타내어지는 화합물은 1종 단독으로 또는 그들의 2종 이상의 조합으로 사용해도 좋다. 특히, 일반식(M-ii)에 있어서, 6개의 X 전부가 아크릴로일기인 것이 바람직하다.
- [0441] 일반식(M-i) 또는 (M-ii)으로 나타내어지는 화합물은 종래 공지의 방법, 즉, 펜타에리트리톨 또는 디펜타에리트리톨과 에틸렌옥시드 또는 프로필렌옥시드를 개환 부가 반응에 의해 개환 골격을 결합하고, 개환 골격의 말단 히드록시기에 예를 들면 (메타)아크릴로일 클로라이드를 반응시켜 (메타)아크릴로일기를 도입하는 공지의 방법에 의해 합성될 수 있다. 이들의 각 공정은 잘 알려져 있고, 당업자는 용이하게 일반식(M-i) 또는 (M-ii)으로 나타내어지는 화합물을 합성할 수 있다.
- [0442] 일반식(M-i) 또는 (M-ii)으로 나타내어지는 화합물 중에서도 펜타에리트리톨 유도체 및/또는 디펜타에리트리톨 유도체가 보다 바람직하다. 이들 유도체의 구체예로는 하기 일반식(a)?(f)으로 나타내어지는 화합물(이하, 예시 화합물(a)?(f)라고도 함)이 포함된다. 이들 중 예시 화합물(a), (b), (c) 및 (f)가 바람직하다.



[0443]



[0444]

[0445]

일반식(M-i) 또는 (M-ii)으로 나타내어지는 특정 광경화성 화합물의 시판품의 예로는 에틸렌옥시기를 4개 갖는 4관능 아크릴레이트인 SR-494(상품명, Sartomer Company, Inc. 제작), 펜틸렌옥시기를 6개 갖는 6관능 아크릴레이트인 DPCA-60(상품명, Nippon Kayaku Co., Ltd. 제작) 및 이소부틸렌옥시기를 3개 갖는 3관능 아크릴레이트인 TPA-330이 포함된다.

[0446]

본 발명의 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 중합성 화합물의 함유량으로서는 전체 고형분에 대하여, 5질량%~70질량%인 것이 바람직하고, 10질량%~60질량%인 것이 보다 바람직하다.

[0447]

<알칼리 가용성 수지>

- [0448] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 알칼리 가용성 수지를 함유할 수도 있다.
- [0449] 착색 경화성 조성물이 알칼리 가용성 수지를 함유하면, 상기 착색 경화성 조성물을 포토리소그래피에 의해 패턴을 형성하는데 사용하는 경우, 패턴 형성성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0450] 상기 알칼리 가용성 수지는 직쇄상 유기 폴리머이고, 분자(바람직하게는 아크릴계 코폴리머 또는 스티렌계 코폴리머로 형성된 주쇄를 갖는 분자) 중에 적어도 1개의 알칼리 가용성을 향상시키는 기(예를 들면, 카르복시기, 인산기 또는 술폰산기 등)를 갖는 알칼리 가용성 수지에서 적당하게 선택할 수 있다. 이 중, 유기 용체에 가용이고 약 알카리 수용액에 의해 현상 가능한 수지가 더욱 바람직하다.
- [0451] 알칼리 가용성 수지의 제조에는 예를 들면, 공지의 라디칼 중합법이 적용될 수 있다. 라디칼 중합법에 의해 알칼리 가용성 수지를 제조할 때의 온도, 압력, 라디칼 개시제의 종류 또는 그 양, 용제의 종류 등의 중합 조건은 당업자에 있어서 용이하게 설정 가능하고, 실험을 통해 이들 조건을 결정할 수 있다.
- [0452] 직쇄상 유기 폴리머는 측쇄에 카르복실산을 갖는 폴리머가 바람직하고, 그 예로는 JP-A No. 59-44615호, 일본국 심사 특허 공보(JP-B) No. 54-34327호, JP-B No. 58-12577호, JP-B No. 54-25957호, JP-B No. 59-53836호 및 JP-B No. 59-71048호에 기재된 것 등의 메타크릴산 코폴리머, 아크릴산 코폴리머, 이타콘산 코폴리머, 크로톤산 코폴리머, 말레산 코폴리머 및 부분 에스테르화 말레산 코폴리머; 측쇄에 카르복실산을 갖는 산성 셀룰로오스 유도체, 히드록시기를 갖는 폴리머에 산무수물을 부가시킴으로서 얻어진 폴리머 및 그 측쇄에 (메타)아크릴로일기를 갖는 폴리머가 포함된다.
- [0453] 이들 중에서는 특히, 벤질(메타)아크릴레이트/(메타)아크릴산 코폴리머나 벤질(메타)아크릴레이트, (메타)아크릴산 및 다른 모노머로 형성된 다원 코폴리머가 바람직하다.
- [0454] 또한, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트를 사용하여 형성된 코폴리머가 유용하다.
- [0455] 또한, JP-A No. 7-140654호에 기재된 화합물인 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머, 2-히드록시-3-페녹시프로필아크릴레이트/폴리메틸메타크릴레이트 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머, 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/메틸메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머 및 2-히드록시에틸메타크릴레이트/폴리스티렌 매크로 모노머/벤질메타크릴레이트/메타크릴산 코폴리머가 있다.
- [0456] 본 발명에서 사용되는 알칼리 가용성 수지로서 바람직한 화합물은 특히, (메타)아크릴산과 상기 (메타)아크릴산과 공중합 가능한 다른 모노머의 코폴리머일 수 있다. 본 명세서에 있어서, (메타)아크릴산이란 아크릴산과 메타크릴산을 포함한다.
- [0457] (메타)아크릴산과 공중합 가능한 모노머의 예로는 알킬(메타)아크릴레이트, 아릴(메타)아크릴레이트 및 비닐 화합물이 포함된다. 이들 모노머에 있어서, 알킬기 또는 아릴기의 수소 원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다.
- [0458] 상기 알킬(메타)아크릴레이트 및 아릴(메타)아크릴레이트의 구체예로서는 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 톨릴(메타)아크릴레이트, 나프틸(메타)아크릴레이트 및 시클로헥실(메타)아크릴레이트가 포함된다.
- [0459] 상기 비닐 화합물의 예로는 스티렌, α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 글리시딜메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐아세테이트, N-비닐피롤리돈, 테트라히드로푸르푸릴메타크릴레이트, 폴리스티렌 매크로모노머, 폴리메틸메타크릴레이트 매크로 모노머, $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ 및 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^3)$ [여기서, R^1 은 수소 원자 또는 탄소 원자 1?5개의 알킬기를 나타내고, R^2 는 탄소 원자 6?10개의 방향족 탄화수소환을 나타내고, R^3 은 탄소 원자 1?8개의 알킬기 또는 탄소 원자 6?12개의 아랄킬기를 나타낸다]이 포함된다.
- [0460] 이들 공중합 가능한 다른 모노머는 단독으로 또는 그들의 2종 이상의 조합으로 사용되어도 좋다.
- [0461] 바람직한 공중합 가능한 다른 모노머는 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^3)$, 페닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트 및 스티렌으로부터 선택되는 적어도 1종이고, 특히 바람직하게는 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{R}^2$ 및/또는 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^3)$ 이다.

- [0462] 알칼리 가용성 수지가 사용되는 경우, 착색 경화성 조성물 중에 있어서의 알칼리 가용성 수지의 함유량으로는 상기 조성물의 전체 고형분에 대하여, 1질량%~30질량%의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1질량%~25질량%이고, 특히 바람직하게는 2질량%~20질량%이다.
- [0463] <용제>
- [0464] 일반적으로 본 발명의 착색 경화성 조성물은 상술의 각 성분과 조합으로 용제를 사용함으로써 제조되는 것이 바람직하다.
- [0465] 사용되는 용제의 예로는 에틸아세테이트, n-부틸아세테이트, 이소부틸아세테이트, 아밀포름에이트, 이소아밀아세테이트, 이소부틸아세테이트, 부틸프로피오네이트, 이소프로필부티레이트, 에틸부티레이트, 부틸부티레이트, 알킬에스테르류, 메틸락테이트, 에틸락테이트, 메틸옥시아세테이트, 에틸옥시아세테이트, 부틸옥시아세테이트, 메틸메톡시아세테이트, 에틸메톡시아세테이트, 부틸메톡시아세테이트, 메틸에톡시아세테이트, 에틸에톡시아세테이트 등의 에스테르류; 메틸 3-옥시프로피오네이트 및 에틸 3-옥시프로피오네이트 등의 알킬 3-옥시프로피오네이트류; 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 에틸 3-메톡시프로피오네이트, 메틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 메틸 2-옥시프로피오네이트, 에틸 2-옥시프로피오네이트, 프로필 2-옥시프로피오네이트, 메틸 2-메톡시프로피오네이트, 에틸 2-메톡시프로피오네이트, 프로필 2-메톡시프로피오네이트, 메틸 2-에톡시프로피오네이트, 에틸 2-에톡시프로피오네이트, 메틸 2-옥시-2-메틸프로피오네이트, 에틸 2-옥시-2-메틸프로피오네이트, 메틸 2-메톡시-2-메틸프로피오네이트, 에틸 2-메톡시-2-메틸프로피오네이트, 메틸 피루베이트, 에틸 피루브에이트, 프로필 피루베이트, 메틸 아세토아세테이트, 에틸 아세토아세테이트, 메틸 2-옥소부타노에이트 및 에틸 2-옥소부타노에이트; 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라히드로푸란, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 프로필렌글리콜 메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜 에틸에테르아세테이트 및 프로필렌글리콜 프로필에테르아세테이트 등의 에스테르류; 메틸에틸케톤, 시클로헥산, 2-헵타논 및 3-헵타논 등의 케톤류; 톨루엔 및 크실렌 등의 방향족 탄화수소류가 포함된다.
- [0466] 이들 용제 중 메틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸 3-에톡시프로피오네이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 에틸락테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 부틸아세테이트, 메틸 3-메톡시프로피오네이트, 2-헵타논, 시클로헥산, 프로필렌글리콜메틸에테르 아세테이트 등이 바람직하다.
- [0467] 이들 용제는 단독으로 또는 그들의 2종 이상의 조합으로 사용해도 좋다.
- [0468] <계면활성제>
- [0469] 본 발명의 착색 감광성 조성물에는 도포성을 향상시키는 관점으로부터, 각종 계면활성제를 첨가해도 좋다. 계면활성제로서 불소 함유 계면활성제, 비이온계 계면활성제, 양이온계 계면활성제 및 음이온계 계면활성제 등의 각종 계면활성제가 사용될 수 있다.
- [0470] 특히, 본 발명의 착색 감광성 조성물이 불소 함유 계면활성제를 함유하는 경우, 조성물로 형성된 도포액의 액특성(특히, 유동성)이 개선될 수 있고, 도포 두께의 균일성이 개선될 수 있으며 도포액의 양을 더욱 절약할 수 있다.
- [0471] 구체적으로, 불소 함유 계면활성제를 함유하는 착색 감광성 조성물을 포함하는 도포액으로 막이 형성되는 경우, 피도포면과 도포액의 계면 장력을 저하시킴으로써 피도포면에 대한 도포액의 흡습성이 개선되어, 도포액의 도포성이 향상한다. 이것은 소량의 도포액량으로 수 μm 정도의 막막을 형성했을 경우라도 억제된 불균일로 균일한 두께를 갖는 막이 형성될 수 있다는 점에서 유효하다.
- [0472] 불소 함유 계면활성제 중의 불소 함유율은 3질량%~40질량%의 범위내가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5질량%~30질량%이고, 특히 바람직하게는 7질량%~25질량%이다. 불소 함유율이 상기 범위내이면, 막두께의 양호한 균일성을 달성하고, 사용되는 도포액량을 절약하고, 또한 조성물 중의 양호한 용해성을 달성하는 점에서 효과적이다.
- [0473] 불소 함유 계면활성제의 예로는 MEGAFAC F171, MEGAFAC F172, MEGAFAC F173, MEGAFAC F176, MEGAFAC F177, MEGAFAC F141, MEGAFAC F142, MEGAFAC F143, MEGAFAC F144, MEGAFAC R30, MEGAFAC F437, MEGAFAC F475, MEGAFAC F479, MEGAFAC F482, MEGAFAC F780, MEGAFAC F781(상품명, 모두 DIC corporation 제작), FLUORAD FC430, FLUORAD FC431, FLUORAD FC171(상품명, 모두 Sumitomo 3M, Ltd. 제작), SURFLON S-382, SURFLON SC-101, SURFLON SC-103, SURFLON SC-104, SURFLON SC-105, SURFLON SC1068, SURFLON SC-381, SURFLON SC-383,

SURFLON S393, SURFLON KH-40(상품명, 모두 Asahi Glass Co., Ltd. 제작)가 포함된다.

- [0474] 불소 함유 계면활성제는 본 발명의 착색 감광성 조성물로 박막 코팅막을 형성하는 경우, 도포 불균일이나 두께 불균일의 억제에 있어서 특히 효과적이다. 또한, 불소 함유 계면활성제는 도포액이 불충분되기 쉬운 슬릿 도포에 본 발명의 착색 감광성 조성물이 사용되는 경우에 효과적이다.
- [0475] 불소 함유 계면활성제의 첨가량은 착색 감광성 조성물의 전체 질량에 대하여, 0.001질량%~2.0질량%의 범위가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.005질량%~1.0질량%이다.
- [0476] 또한, 양이온계 계면활성제의 구체예로는 프탈로시아닌 유도체(시판품: EFKA-745, 상품명, Morishita & Co., Ltd. 제작), 오르가노실록산 폴리머(KP341, 상품명, Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 제작), (메타)아크릴산계(코)폴리머(POLYFLOW No. 75, No. 90 및 No. 95, 상품명, Kyoeisha Chemical Co., Ltd. 제작) 및 W001(상품명, Yusho Co., Ltd. 제작)가 포함된다.
- [0477] 비이온계 계면활성제의 구체예로는 폴리옥시에틸렌라우릴에테르, 폴리옥시에틸렌스테아릴에테르, 폴리옥시에틸렌올레일에테르, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜디라우레이트, 폴리에틸렌글리콜디스테아레이트, 소르비탄 지방산 에스테르(예를 들면, PLURONIC L10, L31, L61, L62, 10R5, 17R2, 25R2, TETRONIC 304, 701, 704, 901, 904, 150R1, 상품명, 모두 BASF 제작)가 포함된다.
- [0478] 또한, 음이온계 계면활성제의 구체예로는 W004, W005 및 W017(상품명, Yusho Co., Ltd. 제작)이 포함된다.
- [0479] <열중합 방지제>
- [0480] 본 발명의 착색 감광성 조성물에는 열중합 방지제(중합 금지제)를 첨가해도 좋다.
- [0481] 사용할 수 있는 열중합 방지제의 예로는 히드로퀴논, p-메톡시페놀, 디-t-부틸-p-크레졸, 피로갈롤, t-부틸카테콜, 벤조퀴논, 4,4'-티오비스(3-메틸-6-t-부틸 페놀), 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀) 및 2-메르캅토벤조이미다졸이 포함된다.
- [0482] <그 밖의 성분>
- [0483] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 필요에 따라서, 증감 색소, 예폭시 수지, 불소계 유기 화합물, 열중합 개시제, 열중합 성분, 충전제, 상기 알칼리 가용성 수지 이외의 고분자량 화합물, 밀착 촉진제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 응집 방지제 등의 각종 첨가물을 함유할 수 있다.
- [0484] 그 밖의 성분의 예로는 JP-A No. 2009-256572호의 단락[0155]~[0217]에 기재된 성분이 포함된다.
- [0485] 본 발명의 착색 경화성 조성물은 상술의 본 발명의 안료 분산 조성물에 대하여, 중합성 화합물 및 광중합 개시제, 또한 필요에 따라서, 알칼리 가용성 수지, 용제 또는 계면활성제 등의 첨가제를 첨가함으로써 제조할 수 있다.
- [0486] 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 포함하는 안료 분산 조성물을 포함하는 본 발명의 착색 경화성 조성물은 우수한 안료 분산성 및 색특성을 나타낸다.
- [0487] 따라서, 본 발명의 착색 경화성 조성물은 양호한 색특성이 요구되는 컬러 필터(특히, 고체 촬상 소자용 컬러 필터)의 착색 영역을 형성하기 위해서 사용되는 것이 바람직하다.
- [0488] <고체 촬상 소자용 컬러 필터 및 그 제조 방법>
- [0489] 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터의 제조 방법은 지지체 상에 본 발명의 착색 경화성 조성물을 도포해서 착색 경화성 조성물층을 형성하는 공정(이하, "착색 경화성 조성물층 형성 공정"이라고도 함); 상기 착색 경화성 조성물층을 마스크를 통하여 노광하는 공정(이하, "노광 공정"이라고도 함); 및 노광된 착색 경화성 조성물층을 현상해서 컬러 패턴(이하, "컬러 화소"라고도 함)을 형성하는 공정(이하, "현상 공정"이라고도 함)을 포함한다.
- [0490] 또한, 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터는 상술의 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 제조하는 방법에 의해 제조된다.
- [0491] 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터는 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터의 제조 방법에 의해 형성된 적색 패턴(적색 화소)을 적어도 갖는다. 구체적으로, 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터는 예를 들면, 적색 패턴과 다른 컬러 패턴을 조합시킨 다색 컬러 필터의 형태(예를 들면, 적어도 적색 패턴, 청색

패턴 및 녹색 패턴을 결합한 3색 이상의 컬러 필터)를 갖는 것이 바람직하다.

[0492] 이하, 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 "컬러 필터"라 하는 경우도 있다.

[0493] <착색 경화성 조성물층 형성 공정>

[0494] 착색 경화성 조성물층 형성 공정에 있어서, 지지체 상에 본 발명의 착색 경화성 조성물을 도포해서 착색 경화성 조성물층을 형성한다.

[0495] 본 공정에서 사용되는 지지체는 예를 들면, 기관(예를 들면, 실리콘 기관) 상에 CCD(Charge Coupled Device)나 CMOS(Complementary Metal-Oxide Semiconductor) 등의 촬상 소자(수광 소자)를 형성함으로써 형성된 고체 촬상 소자용 기관일 수 있다.

[0496] 본 발명의 컬러 패턴은 촬상 소자가 형성된 지지체면(앞면) 상에 형성되어도 좋고, 또는 촬상 소자가 형성되지 않은 지지체의 면(이면) 상에 형성되어도 좋다.

[0497] 지지체 상에 또는 지지체의 이면 상에 형성된 고체 촬상 소자간에 차광막이 형성되어 있어도 된다.

[0498] 필요에 따라서, 상부 층과의 밀착 개량, 물질의 확산 방지 또는 지지체 표면의 평탄화를 위해서 지지체 상에 언더코트층이 형성되어도 좋다.

[0499] 지지체 상에 본 발명의 착색 경화성 조성물이 슬릿 도포, 잉크젯, 로터리 도포, 캐스트 도포, 롤 도포 또는 스크린 도포 등의 각종 방법에 의해 도포되어도 좋다.

[0500] 착색 경화성 조성물의 도포막 두께로서는 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.2\sim 5\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하고, $0.2\sim 3\mu\text{m}$ 가 더욱 바람직하다.

[0501] 기관 상에 형성된 착색 경화성 조성물 층의 건조(프리베이킹)는 핫플레이트 또는 오븐을 사용하여 $50\sim 140^\circ\text{C}$ 의 온도에서 10~300초로 행할 수 있다.

[0502] <노광 공정>

[0503] 노광 공정에 있어서, 상기 착색 경화성 조성물층 형성 공정에서 형성된 착색 경화성 조성물층이 스텝퍼 등의 노광 장치를 사용하여 소정의 마스크 패턴을 갖는 마스크를 통하여 패턴 노광된다.

[0504] 노광에 사용할 수 있는 방사선(광)으로서 g선 또는 i선 등의 자외선(특히 바람직하게는 i선)이 바람직하다. 조사량(노광량)은 $30\sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이 바람직하고, $50\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이 보다 바람직하고, $80\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 이 가장 바람직하다.

[0505] <현상 공정>

[0506] 이어서, 알칼리 현상 처리를 행하여 미노광 부분을 알칼리 수용액에 용출시켜, 광경화된 노광 부분만이 남는다.

[0507] 상기 현상액은 하부에 형성된 촬상 소자나 회로를 손상시키지 않는 유기 알칼리 현상액이 바람직하다. 현상 온도는 통상 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 이고, 현상 시간은 20~90초가 일반적이다.

[0508] 현상액에 사용하는 알칼리제의 예로는 암모니아수, 에틸아민, 디에틸아민, 디메틸에탄올아민, 테트라메틸암모늄 히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드, 콜린, 피롤, 피페리딘 및 1,8-디아자비시클로-[5.4.0]-7-운데센 등의 유기 알칼리성화합물이 포함된다. 그들의 농도가 0.001~10질량%, 바람직하게는 0.01~1질량%가 되도록 순수로 상기 알칼리제를 희석하여 제조된 알칼리성 수용액이 현상액으로서 바람직하게 사용된다. 상기 공정에 의해 제조된 것과 같은 알칼리성 수용액이 현상액으로서 사용되는 경우, 현상 후에 순수에 의한 세정이 행해지는 것이 일반적이다.

[0509] 이어서, 상기 도포층이 세정되어 과잉의 현상액이 제거되고, 건조된 후 열처리(포스트 베이킹)가 실시된다. 이들 공정은 색의 갯수에 상응하는 수만큼 반복되어 각각의 색의 경화막을 제조한다. 이와 같이 컬러 필터가 얻어진다.

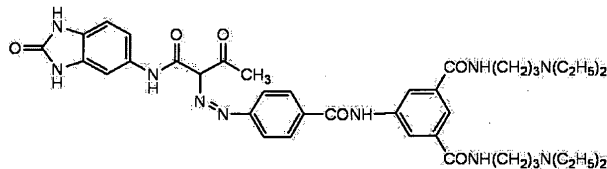
[0510] 상기 포스트 베이킹은 완전한 경화를 달성시키기 위해서 현상 후에 행해지는 가열 처리이고, 이것은 통상 $100\sim 240^\circ\text{C}$, 바람직하게는 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 에서 행해진다.

[0511] 상기 포스트 베이킹 처리는 상기 조건이 충족되도록 핫플레이트, 컨벡션 오븐(열풍 순환식 건조기) 또는 고주파 가열기 등의 가열 수단을 이용하면서 연속식 또는 일괄식으로 행할 수 있다.

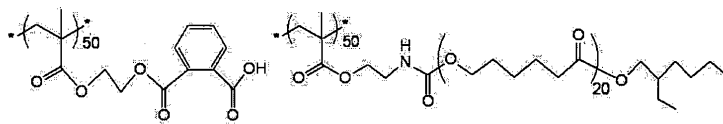
- [0512] 필요에 따라서, 본 발명의 제조 방법은 고체 촬상 소자용 컬러 필터의 제조 방법으로서 다른 공지의 공정을 포함해도 좋다. 예를 들면, 본 발명의 방법은 착색 경화성 조성물층을 형성하고, 노광 공정한 후 현상한 후, 형성된 컬러 패턴을 가열 및/또는 노광에 의해 경화하는 경화 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0513] 또한, 본 발명의 착색 경화성 조성물을 사용하는 경우, 예를 들면 도포 장치토출부의 노즐이나 배관부의 클로징 또는 도포 장치의 착색 경화성 조성물 또는 안료의 부착, 석출 또는 건조에 의한 오염이 야기되는 경우가 있을 수 있다. 본 발명의 착색 경화성 조성물에 의해 야기된 오염을 효율적으로 제거하기 위해서, 상술의 본 발명의 조성물에 관한 용제를 세정액으로서 사용하는 것이 바람직하다. 또한 JP-A No.7-128867호, JP-A No.7-146562호, JP-A No.8-278637호, JP-A No.2000-273370호, JP-A No.2006-85140호, JP-A No.2006-291191호, JP-A No.2007-2101호, JP-A No.2007-2102호 및 JP-A No.2007-281523호에 기재된 세정액도 본 발명의 착색 경화성 조성물을 세정 및 제거하는데 적합하게 사용할 수 있다.
- [0514] 이들 세정액 중 알킬렌글리콜모노알킬에테르카르복실레이트 및 알킬렌글리콜 모노알킬에테르가 바람직하다.
- [0515] 이들 용제는 단독으로 또는 2종 이상의 조합으로 사용해도 된다. 2종 이상의 용제가 조합으로 사용되는 경우, 히드록시기를 갖는 용제와 히드록시기를 갖지 않는 용제를 혼합하는 것이 바람직하다. 히드록시기를 갖는 용제와 히드록시기를 갖지 않는 용제의 질량비는 1/99?99/1가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10/90?90/10, 더욱 바람직하게는 20/80?80/20이다. 특히 바람직한 용제는 혼합비 60/40의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA)와 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME)의 혼합 용제이다. 오염물에 대한 세정액의 침투성을 향상시키기 위해서, 본 발명의 경화성 조성물에 대하여 상술한 계면활성제를 상기 세정액이 포함해도 좋다.
- [0516] 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터는 본 발명의 착색 경화성 조성물을 이용하기 때문에, 컬러 패턴의 내열성이 우수하다. 또한, 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터가 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료를 이용하여 형성되기 때문에, 적색의 분광 특성이 우수하다.
- [0517] 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터는 CCD 또는 CMOS 촬상 소자 등의 고체 촬상 소자에 적합하게 사용되고, 특히 100만화소를 초과하는 것 같은 해상도를 갖는 CCD나 CMOS 촬상 소자에 특히 바람직하게 사용된다. 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터는 예를 들면, CCD 또는 CMOS 촬상 소자의 각 화소의 수광부와 집광용 마이크로렌즈 사이에 배치되는 컬러 필터로서 유용하다.
- [0518] 상기 고체 촬상 소자용 컬러 필터에 있어서의 컬러 패턴(컬러 화소)의 막두께는 2.0 μ m이하가 바람직하고, 1.0 μ m이하가 보다 바람직하다.
- [0519] 상기 컬러 패턴(컬러 화소)의 사이즈(패턴폭)는 2.5 μ m이하가 바람직하고, 2.0 μ m이하가 보다 바람직하고, 1.7 μ m이하가 특히 바람직하다.
- [0520] <고체 촬상 소자>
- [0521] 본 발명의 고체 촬상 소자는 상기 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 포함한다.
- [0522] 본 발명에 따른 고체 촬상 소자의 구성은 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 포함하고, 고체 촬상 소자로서 기능하는 한, 특별하게 제한은 없고, 본 발명에 따른 고체 촬상 소자의 하나의 구성이 이하와 같다.
- [0523] 구체적으로, 상기 고체 촬상 소자는 지지체 상에 고체 촬상 소자(CCD image sensor 또는 CMOS image sensor 등)의 수광 에리어를 형성하는 복수의 포토다이오드 및 폴리실리콘 등으로 이루어지는 전송 전극; 상기 포토다이오드의 수광부에 상응하는 위치에 형성된 개구를 지닌 텅스텐 등으로 이루어지는 차광막; 차광막의 전체면 및 포토다이오드의 수광부를 피복하는 질화 실리콘 등으로 이루어지는 디바이스 보호막; 및 상기 디바이스 보호막 상에 배치되는 본 발명에 따른 고체 촬상 소자용 컬러 필터를 가질 수 있다
- [0524] 또한, 고체 촬상 소자는 집광 유닛(마이크로 렌즈 등)이 컬러 필터 하부(지지체에 가까운 측)이고, 상기 디바이스 보호층 상부에 설치되는 구성 또는 집광 유닛이 컬러 필터 상에 형성된 구성을 가질 수 있다.
- [0525] (실시예)
- [0526] 이하, 하기 실시예를 참조로 본 발명이 더욱 구체적으로 설명된다. 이하 실시예에 나타내는 재료, 시약, 비율, 기기, 조작 등은 본 발명의 정신으로부터 이탈하지 않는 한 적당하게 변경할 수 있다. 따라서, 본 발명의 범위는 이하에 나타내는 구체적인 예에 한정되는 것은 아니다. 하기 실시예에 있어서, 특별히 기재하지 않는 한 「%」 및 「부」는 각각 「질량%」 및 「질량부」를 나타내고, 분자량은 중량 평균 분자량을 나타낸다.

- [0527] [실시예 1]
- [0528] <안료 분산 조성물 P의 제조>
- [0529] (분쇄 글라우버염(분쇄 황산나트륨)의 제작)
- [0530] 건조 공기를 0.65MPa 제트밀(Nisshin Engineering Inc. 제작, 기류식 분쇄기, SUPER JET MILL, 상품명)에 공급하고, 원료로서, 글라우버염(Mitajiri Chemical Industry Co., Ltd. 제작, 중성 무수 글라우버염, 평균 입자 지름: 20 μ m)을 20kg/hr의 속도로 공급하고, 연속 분쇄했다. 상기 분쇄기로부터 배출되는 분쇄 글라우버염을 백 필터로 포집했다.
- [0531] 분쇄된 글라우버염을 이소부틸 알콜에 첨가하고, 1분 동안 초음파로 분산시켰다. 입자 지름 측정 장치(마이크로 트랙 입도 분포 측정 장치, MT-3300II, 상품명, Nikkiso Co., Ltd. 제작)로 입도 분포를 측정해서 평균 입자 지름 D50을 산출하였고, 그 결과는 3.19 μ m이었다. 또한, 입도 분포 데이터로부터 10 μ m이상의 대입자 지름의 질량%가 산출되었고, 그 결과는 0.00질량%이었다.
- [0532] (안료의 솔벤트 솔트 밀링)
- [0533] 일반식(1)으로 나타내어지는 아조 안료인 하기 안료 1(적색 안료)를 솔벤트 솔트 밀링에 의해 미세화했다. 안료의 상세를 이하에 설명한다.
- [0534] -안료 1-
-
- [0535]
- [0536] 안료 1의 솔벤트 솔트 밀링은 이하의 순서에 의해 행해졌다.
- [0537] 우선, 트윈 스크류 니더(Moriyama Co., Ltd. 제작, 5L 니더 Σ 형, 상품명, 이하, "니더"라고 함)에 3,000g의 상기 분쇄 글라우버염을 가하고, 또한, 300g의 안료 1을 가해서 5분 동안 혼합했다. 이어서, 상기 혼합물에 디에틸렌글리콜(DEG) (Nippon Shokubai Co., Ltd. 제작)을 900g 첨가해서 혼련했다. 상기 니더 중의 혼합물의 온도가 50℃로 조절되었고, 이것은 10시간 동안 더 혼련되었다(이하, 혼련물을 "마그마"로 함). 이들 공정에 의해 미세화가 행해졌다.
- [0538] 다음에 미세된 마그마를 꺼내어 미리 20L 탈이온수로 채워진 온도 조절 가능한 탱크로 운반했다. 상기 마그마는 회전수 150rpm, 2시간 동안 스테러로 교반되어 분산되었다. 얻어진 분산액을 누체(Nutsche)로 운반하여 여과를 행했다. 이어서, 세정 배수의 전기전도도가 3 μ S/cm이하가 될 때까지 탈이온수로 여과액을 수세했다(수세된 다량의 수분을 함유하는 미세화 안료를 안료 페이스트라고 함).
- [0539] 수세 후의 안료 페이스트를 꺼내고, 건조용 선반(재질 SUS304)에 위치시키고, 건조기로 운반해서 80~105℃, 15시간 동안 건조시켰다(건조 후의 미세화 안료를 건조 블록이라고 함).
- [0540] 상기 건조 블록을 분쇄기(Kyokitsu Riko 제작, 소형 분쇄기, SAMPLE MILL SK-M2, 상품명)로 분쇄했다.
- [0541] 이상의 공정으로 안료 1의 솔벤트 솔트 밀링을 행했다. 이하의 안료 분산 조성물 P의 제조에는 이와 같이 얻어진 솔벤트 솔트 밀링이 실시된 후의 안료 1을 사용했다.
- [0542] (안료 분산 조성물 P의 제조)
- [0543] 하기 조성물의 혼합물이 비드밀에 의해 2시간 혼합 및 분산되어서 적색 안료 분산 조성물 P를 제조했다.

- [0544] -조성-
- [0545] -솔벤트 솔트 밀링이 실시된 후의 안료 1 및 피그먼트 옐로우 139(PY 139)의 혼합물(질량비[안료 1/PY139]=100/30) 11.80부
- [0546] -안료 유도체 1(이하 구조, 아조 안료 유도체) 1.31부
- [0547] -분산제 1(이하 구조, 중량 평균 분자량:35,000, 산가 100mgKOH/g) 6.59부
- [0548] -프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 80.29부
- [0549] 상기 안료 혼합물에 있어서, 안료 1이 주안료이고, 피그먼트 옐로우 139가 부안료이다.



안료 유도체 1



분산제 1

- [0550]
- [0551] 얻어진 적색 안료 분산 조성물 P의 체적 평균 입자 지름이 입도 분산기(NANOTRAC UPAEX 150, 상품명, Nikkiso Co., Ltd. 제작)를 사용하여 측정되었고, 그 결과는 10nm이었다.
- [0552] <분산 안정성 평가>
- [0553] 적색 안료 분산 조성물 P의 분산 안정성이 하기 방법으로 평가되었다.
- [0554] 구체적으로는, 상기 조성물이 분산된 직후에 측정되는 점도 η_1 (mPa?s) 및 상기 조성물이 분산된 후 1주일 동안 실온(25℃, 이하 동일)에 방치된 후에 측정되는 점도 η_2 (mPa?s)로부터 증점량($\eta_2 - \eta_1$)을 산출했다. 상기 측정은 E형 점도계(상품명: RE-851, Togi Sangyo Co., Ltd. 제작)를 이용하여 행해졌다.
- [0555] 하기 평가 기준에 따라서, 증점량에 기초하여 분산 안정성이 평가되었다. 그 결과는 표 1에 나타내어진다.
- [0556] 증점량이 적을수록 조성물의 분산 안정성이 양호하다.
- [0557] -평가기준-
- [0558] A: 증점량이 3mPa?s이하
- [0559] B: 증점량이 3mPa?s초과 6mPa?s이하
- [0560] C: 증점량이 6mPa?s초과
- [0561] <적색 착색 경화성 조성물 R의 제조>
- [0562] 하기 조성이 되도록 상기 안료 분산 조성물 P가 혼합되고 교반되어 적색 착색 경화성 조성물 R을 제조했다.
- [0563] (조성)
- [0564] -안료 분산 조성물 P: 10.28부
- [0565] -중합성 화합물(예시 화합물(b)): 0.15부
- [0566] -옥심 광중합 개시제(상품명: CGI-124, BASF Japan Ltd. 제작)(개시제 1) 0.07부
- [0567] 0.07부
- [0568] -중합 금지제(p-메톡시페놀): 0.01부

- [0569] -수지(벤질메타크릴레이트/메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트 코폴리머, 몰비:60/22/18, 중량 평균 분자량:15000)): 1.14부
- [0570] -불소 함유 계면활성제(MEGAFAC F781, 상품명, DIC Corporation 제작, 1.0% PGMEA 용액): 0.63부
- [0571] -용제(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트): 2.73부
- [0572] 상기 수지(벤질메타크릴레이트/메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트 코폴리머)는 하기 순서에 따라서 합성되었다.
- [0573] 구체적으로, 벤질메타크릴레이트 53.0g(0.300mol), 2-히드록시에틸메타크릴레이트 11.7g(0.090mol), 메타크릴산 7.92g(0.110mol) 및 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 50g을 300ml의 4구 플라스크에 넣어, 질소분위기 하, 80℃에서 교반했다. 여기에, 열중합 개시제(2,2'-아조비스이소부틸니트릴, AIBN) 0.3118g (1.91×10^{-3} mol)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 10g에 용해시킨 용액을 첨가하여 6시간 교반했다. 이어서, 여기에 질소 공급을 중지하고, p-메톡시페놀 0.22g(1.5×10^{-3} mol)을 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 15g에 용해시켜 제조된 용액을 첨가한 후, 95℃로 승온해서 2시간 교반하여, 상기 수지(벤질메타크릴레이트/메타크릴산/2-히드록시에틸메타크릴레이트 코폴리머)를 얻었다. 얻어진 수지의 산가는 30mgKOH/g이고, 중량 평균 분자량은 15,000이었다.
- [0574] <적색 컬러 필터의 제작>
- [0575] 상기한 바와 같이 제조된 적색 착색 경화성 조성물 R을 디바이스가 형성되고, 상기 디바이스가 형성된 면에 헥사메틸디실라잔이 분무된 8인치 실리콘 웨이퍼(고체 활상 소자용 기관)의 표면에 도포해서 광경화성 도포막을 형성했다. 상기 기관은 상기 도포막의 건조막 두께가 1.0μm가 되도록 100℃의 핫플레이트를 이용하여 120초 동안 가열(프리베이킹)되었다.
- [0576] 이어서, i선 스텝퍼 노광 장치(FPA-3000i5+, 상품명, Canon, Inc. 제작)를 사용하여 365nm 파장에서 크기 1.0 μm²인 적색 화소를 형성하기 위한 포토마스크를 통해서 노광량 150mJ/cm²으로 패턴 노광을 행했다.
- [0577] 이어서, 노광된 도포막을 지닌 실리콘 웨이퍼를 스핀-샤워 현상기(DW-30, 상품명, Chemitronics Co., Ltd. 제작)의 수평회전 테이블 상에 위치시키고, 현상기(CD-2000, 상품명, Fuji Film Electronics Materials Co., Ltd. 제작)의 40% 희석액을 이용하여 23℃에서 180초 동안 패들 현상을 행하여 실리콘 웨이퍼 상에 적색 패턴을 형성했다.
- [0578] 적색 패턴이 형성된 실리콘 웨이퍼를 진공 척 방식에 의해 상기 수평 회전 테이블에 고정하고, 회전 장치에 의해 상기 실리콘 웨이퍼를 50rpm으로 회전시키면서, 상기 실리콘 웨이퍼의 회전 중심의 상방에 위치된 분출 노즐로부터 샤워로 순수를 공급해서 린싱 처리를 행하고, 그 후 상기 실리콘 웨이퍼를 스프레이 건조했다.
- [0579] 이어서, 상기 실리콘 웨이퍼가 200℃의 핫플레이트에서 5분간 가열되어 상기 실리콘 웨이퍼 상에 적색 패턴(적색 컬러 필터)을 얻었다.
- [0580] 적색 컬러 필터가 형성된 실리콘 웨이퍼를 주사형 전자 현미경(SEM)(배율20000배)으로 관찰했다. 그 결과, 컬러 패턴이 형성되지 않는 영역에 있어서, 현상 잔사의 형성이 억제되는 것이 확인되었다.
- [0581] 또한, 적색 컬러 필터의 패턴 형상을 광학 현미경(배율 1000배) 및 주사형 전자 현미경(SEM)(배율 20000배)에 의해 관찰하였다. 그 결과, 패턴 형상이 양호하고, 패턴 형성성이 양호함이 확인되었다.
- [0582] 이어서, 상기 적색 컬러 필터의 제작에 있어서, 디바이스가 형성된 8인치 실리콘 웨이퍼를 글래스 기관으로 변경하고, 패턴 노광을 그 전체면에 행하여 적색막을 형성하고, 적색막의 분광 특성(각 파장에 있어서의 투과율)을 분광광도계(MCPD-3000, 상품명, Otsuka Electronics Co., Ltd. 제작)에 의해 측정했다. 측정된 분광 특성은 350nm~400nm의 파장 영역에 있어서 투과율이 저감되고, 540nm 이상의 파장 영역에 있어서 투과율 곡선이 샤프하게 상승하고, 650nm~750nm의 파장 영역에 있어서의 투과율이 높은 것을 나타냈다.
- [0583] 그 결과, 적색으로서 양호한 분광 특성을 달성했다.
- [0584] <내열성의 평가>

- [0585] 상기 적색 컬러 필터의 제작에 있어서, 디바이스가 형성된 8인치 실리콘 웨이퍼를 글래스 기판으로 변경하고, 패턴 노광을 그 전체면에 실시함으로써 적색막을 형성했다.
- [0586] 얻어진 막을 220℃에서 60분 동안 노광하기 전과 후의 색차(ΔE^*ab)를 분광광도계(MCPD-3000, 상품명, Otsuka Electronics Co., Ltd. 제작)로 측정했다. 측정된 색차(ΔE^*ab)에 근거하여 하기 평가 기준에 따라서 적색막의 내열성을 평가했다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0587] <평가 기준>
- [0588] A: ΔE^*ab 가 3이하
- [0589] B: ΔE^*ab 가 3초과 10이하
- [0590] C: ΔE^*ab 가 10초과
- [0591] [실시에 2?21, 비교예 1?3]
- [0592] 주안료, 부안료, 안료 유도체, 분산제 및 개시제의 종류를 하기 표 1에 나타나 있는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 안료 분산 조성물, 착색 경화성 조성물 및 적색 컬러 필터를 제작하였다. 실시예 1과 동일한 평가를 하였고, 그 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0593] [실시에 22]
- [0594] <적색 착색 경화성 조성물 R22의 제조>
- [0595] 주안료, 부안료, 안료 유도체, 분산제의 종류를 하기 표 1에 나타나 있는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 안료 분산 조성물 P22를 제조했다. 실시예 1과 동일한 방법으로 평가를 행했다. 또한, 하기 조성의 안료 분산 조성물 P22를 혼합 및 교반함으로써 적색 착색 경화성 조성물 R22를 제조했다.
- [0596] (조성)
- [0597] -안료 분산 조성물 P22 12.30부
- [0598] -중합성 화합물(예시 화합물(b)) 0.21부
- [0599] -옥심 광중합 개시제(상품명:CGI-242, BASF Japan, Ltd. 제작)(개시제 2) 0.06부
- [0600] -중합금지제(p-메톡시페놀) 0.01부
- [0602] -불소 함유 계면활성제(MEGAFAC F781, 상품명, DIC Corporation 제작, 1.0% PGMEA용액) 0.63부
- [0603] -용제(프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트) 1.79부
- [0604] 얻어진 착색 경화성 조성물을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 적색 컬러 필터를 제작했다. 실시예 1과 동일한 방법으로 평가를 행했다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.
- [0605] [실시에 23]
- [0606] <적색 착색 경화성 조성물 R23의 제조>
- [0607] 주안료, 부안료, 안료 유도체 및 분산제의 종류를 하기 표 1에 나타나 있는 바와 같이 변경한 것 이외는 실시예 1과 동일한 방법으로 안료 분산 조성물 P23을 제조했다. 실시예 1과 동일한 방법으로 평가를 행했다. 또한, 하기 조성의 안료 분산 조성물 P23을 혼합 및 교반함으로써 적색 착색 경화성 조성물 R23을 제조했다.
- [0608] (조성)
- [0609] -안료 분산 조성물 P23 12.30부
- [0610] -중합성 화합물(예시 화합물(b)) 0.21부
- [0611] -옥심 광중합 개시제(상품명:CGI-242, BASF Japan, Ltd. 제작)(개시제 2) 0.06부
- [0612]

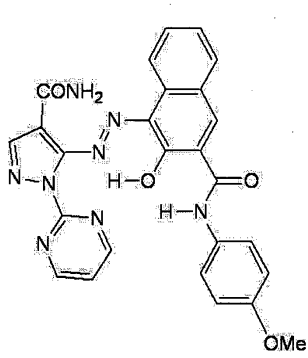
- [0613] -중합금지제(p-메톡시페놀) 0.01부
- [0614] -불소 함유 계면활성제(MEGAFAC F781, 상품명, DIC Corporation 제작, 1.0% PGMEA용액) 0.63부
- [0615] -용제(프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트) 1.79부
- [0616] 얻어진 착색 경화성 조성물을 이용하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 적색 컬러 필터를 제작했다. 실시예 1과 동일한 방법으로 평가를 행했다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

표 1

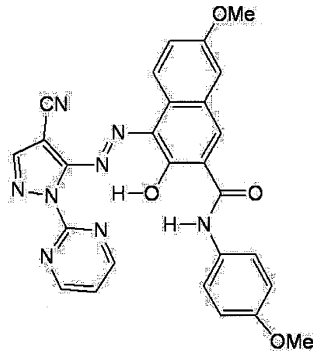
착색 경화성 조성물					측정 결과		평가 결과		
인료 분산액 조성물					개시제	중점량 (mPas)	색차 (ΔE*ab)	분산 안정성	내열성
주안료	부안료	화합물	분산제						
실시예 1	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	1	2	A	A
실시예 2	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 2	개시제 1	1	1	A	A
실시예 3	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 3	개시제 1	2	5	A	B
실시예 4	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 4	개시제 1	2	4	A	B
실시예 5	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 5	개시제 1	2	4	A	B
실시예 6	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 6	개시제 1	2	8	A	B
실시예 7	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 7	개시제 1	4	6	A	B
실시예 8	인료 2	인료 4	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	1	5	A	B
실시예 9	인료 2	인료 4	인료 유도체 1	분산제 2	개시제 1	1	9	A	B
실시예 10	인료 3	인료 4	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	1	7	A	B
실시예 11	인료 3	인료 4	인료 유도체 1	분산제 2	개시제 1	1	8	A	B
실시예 12	인료 1	인료 5	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	2	4	B	B
실시예 13	인료 1	인료 6	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	2	4	B	B
실시예 14	인료 1	인료 7	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	4	6	A	B
실시예 15	인료 1	인료 8	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	3	5	B	B
실시예 16	인료 1	인료 9	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	3	4	A	B
실시예 17	인료 1	시용 인함	인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	3	4	A	B
실시예 18	인료 1	인료 4	인료 유도체 2	분산제 2	개시제 2	2	1	A	A
실시예 19	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 8	개시제 2	1	2	A	A
실시예 20	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 9	개시제 2	1	2	A	A
실시예 21	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 2	개시제 2	2	2	A	A
실시예 22	인료 1	인료 4	인료 유도체 1	분산제 8	개시제 2	1	1	A	A
비교예 1	인료 1	인료 4	비교 인료 유도체 1	분산제 1	개시제 1	7	10 이상	C	C
비교예 2	인료 1	인료 4	비교 인료 유도체 1	분산제 2	개시제 1	8	10 이상	C	C
비교예 3	인료 1	인료 4	시용 인함	분산제 1	개시제 1	10	10 이상	C	C

[0617]

[0618] 이하는 표 1에 나타낸 조성물의 상세이다.



안료 2



안료 3

[0619]

[0620] 안료 4: 피그먼트 옐로우 139

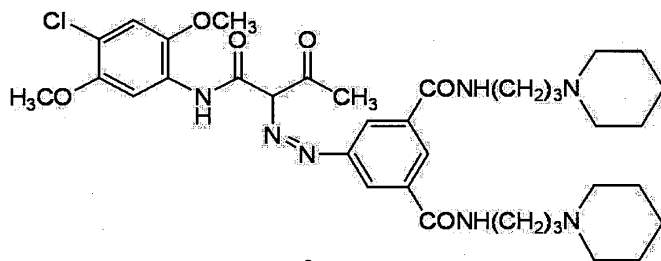
[0621] 안료 5: 피그먼트 옐로우 150

[0622] 안료 6: 피그먼트 옐로우 185

[0623] 안료 7: 피그먼트 레드 254

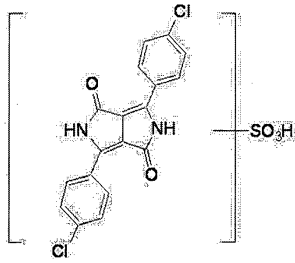
[0624] 안료 8: 피그먼트 오렌지 71

[0625] 안료 9: 피그먼트 바이올렛 29

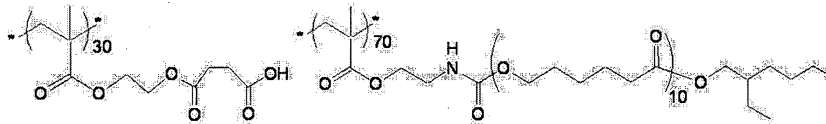


안료 유도체 2

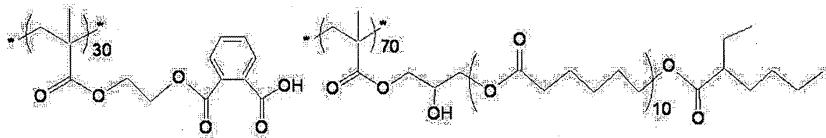
[0626]



비교 안료 유도체 1



분산제 2



분산제 3

[0627]

[0628] 상기 분산제 2의 중량 평균 분자량은 28,500, 산가는 73mgKOH/g이었다.

[0629] 상기 분산제 3의 중량 평균 분자량은 30,000, 산가는 60mgKOH/g이었다.

[0630] 분산제 4: 하기 제조 방법에 의해 얻어진 분산제.

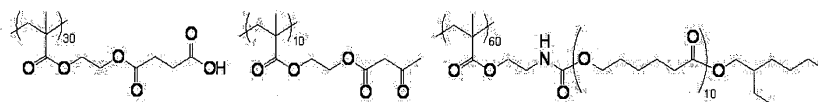
[0631] 분자량 약 5000을 갖는 폴리에틸렌이민 50질량부 및 폴리카프로락톤(n=5) 40질량부를 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 300질량부와 혼합하고, 150℃에서 3시간, 질소분위기 하에서 교반하여 분산제 4를 얻었다. 상기 분산제 4는 GPC로 측정된 중량 평균 분자량 Mw이 약 9,000이었다.

[0632] 분산제 5: DISPERBYK-110, 상품명, BYK JAPAN K.K. 제작

[0633] 분산제 6: DISPERBYK-111, 상품명 BYK JAPAN K.K. 제작

[0634] 분산제 7: DISPERBYK-2091, 상품명 BYK JAPAN K.K. 제작

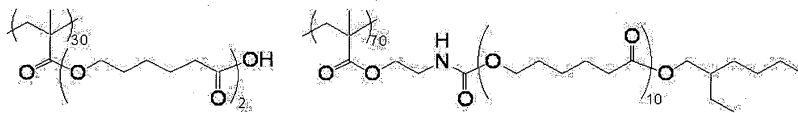
[0635] 분산제 8: 중량 평균 분자량은 23,000 및 산가는 75mgKOH/g을 갖는 하기 구조식으로 나타내어지는 분산제



분산제 8

[0636]

[0637] 분산제 9: 중량 평균 분자량은 21,000 및 산가는 80mgKOH/g을 갖는 하기 구조식으로 나타내어지는 분산제



분산제 9

[0638]

[0639] 상기 표 1에 나타내는 바와 같이 특정 아조 안료, 분산제 및 아조 안료 유도체를 함유하는 실시예 1223에서 제조된 안료 분산액은 증점량이 억제되고, 분산 안정성이 우수한 것을 나타냈다. 또한, 이 안료 분산액을 사용하여 제작된 컬러 필터의 컬러 패턴은 우수한 내열성을 나타냈다.

[0640] 한편, 아조 안료 유도체를 비교 안료 유도체 1로 변경한 비교예 1 및 2, 및 안료 유도체를 첨가하지 않은 비교예 3에서 제조된 안료 분산액은 증점량이 커지고, 분산 안정성이 저하하는 것을 나타냈다. 또한, 비교예 123에서 제조된 컬러 패턴은 열악한 내열성을 나타냈다.

[0641] [실시예 24]

[0642] (녹색 안료 분산 조성물 G1의 제조)

[0643] 하기 조성의 혼합물을 비드밀에 의해 2시간 혼합 및 분산시켜서 녹색 안료 분산 조성물 G1을 제조했다.

[0644] -조성-

[0645] -피그먼트 그린 36(PG 36)과 피그먼트 옐로우 139(PY 139)의 혼합물(질량비[PG36/PY139]=100/55): 12.60부

[0646] -분산제(상품명: DISPERBYK 2001, BYK JAPAN K.K. 제작): 11.00부

[0647] -프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 80.29부

[0648] (청색 안료 분산 조성물 B1의 제조)

[0649] 하기 조성의 혼합물을 비드밀에 의해 2시간 혼합 및 분산시켜서 청색 안료 분산 조성물 B1을 제조했다.

[0650] -조성-

[0651] -피그먼트 블루 15:6(PB15:6) 및 피그먼트 바이올렛 23(PV23)의 혼합물(질량비[PB15:6/PV23]=100/25): 14.00부

[0652] -분산제(상품명: DISPERBYK 2001, BYK JAPAN K.K. 제작) 10.10부

[0653] -프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트(PGMEA) 76.40부

[0654] (녹색 착색 경화성 조성물 G2의 제조)

[0655] 안료 분산 조성물 P를 상기의 녹색 안료 분산 조성물 G1으로 변경한 것 외에는 실시예 1의 적색 착색 경화성 조성물 R의 제조와 동일한 방법으로 녹색 착색 경화성 조성물 G2를 제조했다.

[0656] (청색 착색 경화성 조성물 B2의 제조)

[0657] 안료 분산 조성물 P를 상기의 청색 안료 분산 조성물 B1로 변경한 것 외에는 실시예 1의 적색 착색 경화성 조성물 R의 제조와 동일한 방법으로 청색 착색 경화성 조성물 B2를 제조했다.

[0658] (폴리컬러 필터의 제작)

[0659] 상기 공정으로 제조된 녹색 착색 경화성 조성물 G2를 디바이스가 형성되고, 상기 디바이스가 형성된 면에 헥사메틸디실라잔이 미리 분무된 8인치의 실리콘 웨이퍼(고체 촬상 소자용 기판)에 도포해서 광경화성의 도포막을 형성했다. 이어서, 상기 실리콘 웨이퍼가 도포막의 건조막 두께가 1.0 μ m가 되도록 100℃의 핫플레이트를 이용하여 120초 동안 가열(프리베이킹)되었다. 이어서, i선 스텝퍼 노광 장치(FPA-3000i5+, 상품명, Canon, Inc. 제작)를 사용하여 365nm의 파장에서 크기 1.0 μ m²인 Bayer 패턴 마스크를 통해서 노광량 150mJ/cm²으로 패턴 노광을 행했다. 이어서, 노광된 도포막을 지닌 실리콘 웨이퍼를 스핀-샤워 현상기(상품명, DW-30, Chemitronics

Co., Ltd. 제작)의 수평 회전 테이블 상에 위치시키고, 현상기(CD-2000, 상품명, Fuji Film Electronics Materials Co., Ltd. 제작)의 40% 희석액을 이용하여 23℃에서 180초 동안 패들 현상을 행했다. 상기 실리콘 웨이퍼가 200℃의 핫플레이트에서 8분간 더 가열되어 상기 실리콘 웨이퍼 상에 컬러 패턴을 형성했다.

[0660] 노광이 사이즈 $1.0\mu\text{m}^2$ 의 아일랜드 패턴 마스크를 사용하여 행해지는 것을 제외하고는 실시예 1에서 제조된 적색 착색 경화성 조성물 R 및 청색 착색 경화성 조성물 B2를 각각 사용하여 상기 공정을 반복했다. 이렇게 하여, 적색, 청색 및 녹색의 패턴을 갖는 컬러 필터가 얻어졌다.

[0661] [실시예 25]

[0662] (고체 촬상 소자의 제작)

[0663] 실시예 24에서 얻어진 컬러 필터를 사용하여 고체 촬상 소자를 제조했다. 상기 고체 촬상 소자는 우수한 내열성 및 양호한 분광 특성을 나타내는 것이 확인되었다.

[0664] 본 명세서에서 언급된 모든 공보, 특허 출원 및 기술 표준은 각각의 공보, 특허 출원 또는 기술 표면이 상세하고 개별적으로 서술하는 바와 동일한 정도로 참조에 의해 포함된다.

[0665] 본 출원은 2010년 1월 15일자로 제출된 일본특허출원 제2010-7490 및 2010년 4월 27일자로 제출된 일본특허출원 제2010-102596으로부터 35 USC 하에 우선권을 주장하고, 그 상세는 본 명세서에 참조로 포함된다.

[0666]

[0667]