

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)

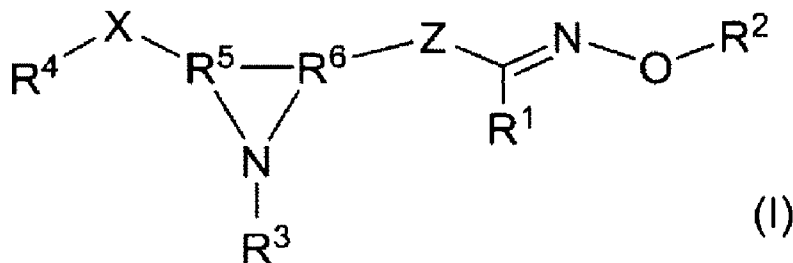


(10) 国際公開番号
WO 2016/143878 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/031 (2006.01) *G02B 5/20* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *G02F 1/1339* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057678
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 10 日(10.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-048577 2015 年 3 月 11 日(11.03.2015) JP
特願 2015-048578 2015 年 3 月 11 日(11.03.2015) JP
特願 2015-157456 2015 年 8 月 7 日(07.08.2015) JP
- (71) 出願人: 三菱化学株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 敦哉(ITO Atsuya); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 小川 善秀(OGAWA Yoshihide); 〒8060004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 大津 猛(OTSU Takeshi); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP). 裴 麗華(PEI Lihua); 〒2278502 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1000 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE COLORING COMPOSITION FOR FORMING COLORED SPACER, CURED PRODUCT, COLORED SPACER, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 着色スペーサー形成用感光性着色組成物、硬化物、着色スペーサー、画像表示装置



(57) Abstract: The problem of the present invention is to provide a photosensitive coloring composition which is preferably used particularly in formation of a colored spacer and which is capable of forming a pattern having good light-blocking properties and excellent surface smoothness. The photosensitive coloring composition for forming the colored spacer according to the present invention contains (a) a colorant, (b) an alkali-soluble resin, (c) a photopolymerization initiator, (d) an ethylenically unsaturated compound, (e) a solvent, and (f) a dispersant, wherein (c) the photopolymerization initiator contains an oxime ester compound represented by formula (I).

(57) 要約: 本発明の課題は、遮光性が高く、表面平滑性に優れたパターンを形成することが可能な、特に着色スペーサーの形成に好ましく用いられる感光性着色組成物を提供することにある。本発明の着色スペーサー形成用感光性着色組成物は、(a) 着色剤、(b) アルカリ可溶性樹脂、(c) 光重合開始剤、(d) エチレン性不飽和化合物、(e) 溶剤、及び(f) 分散剤を含有し、前記(c) 光重合開始剤が、下記式(I)で表されるオキシムエステル系化合物を含有する。

WO 2016/143878 A1

明 細 書

発明の名称：

着色スペーサー形成用感光性着色組成物、硬化物、着色スペーサー、画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性着色組成物等に関する。詳しくは、例えば液晶ディスプレイ等のカラーフィルターにおいて着色スペーサー等の形成に好ましく用いられる感光性着色組成物、この感光性着色組成物を硬化して得られる着色スペーサー、この着色スペーサーを備える画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイ（LCD）は液晶への電圧のオン・オフにより液晶分子の並び方が切り替わる性質を利用している。一方、LCDのセルを構成する各部材は、フォトリソグラフィ法に代表される、感光性組成物を利用した方法によって形成されるものが多い。この感光性組成物は、微細な構造を形成し易く、大画面用の基板に対しての処理もし易いといった理由から、今後さらにその適用範囲は広がる傾向にある。

[0003] しかしながら、感光性組成物を用いて製造したLCDは、感光性組成物自体の電気特性や、感光性組成物中に含まれる不純物の影響で、液晶にかかる電圧が保持されず、これによってディスプレイの表示ムラなどの問題が発生する場合がある。特に、カラー液晶ディスプレイにおける液晶層により近い部材、例えば、液晶パネルにおいて2枚の基板の間隔を一定に保つために使用されている、所謂、柱状スペーサー、フォトスペーサーなどではその影響は大きい。

[0004] 従来、遮光性を有さないスペーサーをTF型LCDに使用する場合、スペーサーを透過してくる光によりスイッチング素子としてのTFが誤作動を起こすことがあった。これを防止するため、例えば、特許文献1には、遮光性を有するスペーサー（着色スペーサー）を用いる方法が記載されている

。

[0005] 一方で近年、パネルの構造の変化に伴い、高さの異なる着色スペーサーをフォトリソグラフィー法により一括形成する方法が提案されている。例えば特許文献2には、光吸収特性の異なる特定の顔料種を複数組み合わせ、紫外領域と可視領域の光吸収のバランスを確保することで、遮光性と液晶の電圧保持率を維持しつつ、形状や段差のコントロール、基板との密着性を実現できることが開示されている。また、特許文献3には、顔料に複数種の有機着色顔料を用いたものが開示され、特許文献4には有機黒色顔料を用いたものが開示されている。

[0006] 他方、特許文献5には、カラーフィルターレジスト用途において硬化性を上げる目的で、高感度の光重合開始剤として特定のオキシムエステル化合物を用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開平8-234212号公報

特許文献2：国際公開第2013/115268号

特許文献3：韓国登録特許第10-1266295号公報

特許文献4：日本国特表2014-529652号公報

特許文献5：日本国特表2014-500852号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、パネル構造の変化に伴い、着色スペーサーの遮光性を更に高くする要求がある。遮光性を高くする方法としては、遮光性の高い顔料を用いる方法や、感光性着色組成物中の顔料含有割合を高くする方法などが挙げられる。本発明者らが検討したところ、特許文献2～4に記載されている感光性着色組成物において、遮光性の高い顔料を併用するなどして着色スペーサーの遮光性を更に高くしたところ、膜表面近傍と膜底部近傍とで架橋密度差が大

きくなり、熱硬化過程の熱収縮により塗膜表面にしわが発生して表面平滑性が不十分となることを見出された。

[0009] 他方、特許文献5には、カラーレジストの光重合開始剤として特定のオキシムエステル化合物を用いることが記載されている。しかし、特許文献5には、このオキシムエステル化合物を、着色スペーサーを形成するための感光性着色組成物の光重合開始剤として用いることは記載も示唆もされていない。そのため、このオキシムエステル化合物を着色スペーサー形成用の感光性着色組成物の光重合開始剤として用いた場合にどのような作用するかは不明である。

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明は、遮光性が高く、表面平滑性に優れたパターンを形成することが可能な感光性着色組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

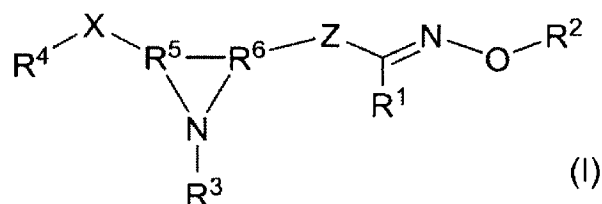
[0011] 本発明者らが、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、感光性着色組成物において、光重合開始剤として特定のオキシムエステル系化合物を用いることで、上記課題を解決することができることを見出し、本発明に至った。

[0012] すなわち、本発明は以下の[1]～[14]の構成を有する。

[1] (a) 着色剤、(b) アルカリ可溶性樹脂、(c) 光重合開始剤、(d) エチレン性不飽和化合物、(e) 溶剤、及び(f) 分散剤を含有する着色スペーサー形成用感光性着色組成物であって、

前記(c) 光重合開始剤が、下記式(I)で表されるオキシムエステル系化合物を含むことを特徴とする、着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[0013] [化1]



[0014] (上記一般式 (1) 中、

R¹は、置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

R²は、置換基を有していてもよいアルカノイル基、又は置換基を有していてもよいアリーロイル基を表す。

R³は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁴は、置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

R⁵及びR⁶は各々独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環、又は置換基を有していてもよいナフタレン環を表す。ただし、R⁵及びR⁶の少なくともいずれか1つは、置換基を有していてもよいナフタレン環である。

R¹及びR⁴の少なくともいずれか1つは、置換基として—OR⁷基を有する。ただしR⁷はハロゲノアルキル基を表す。

Xは、直接結合、又はカルボニル基を表す。

Zは、直接結合、又はカルボニル基を表す。)

[2] 前記(a)着色剤が、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種と、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有する、[1]に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[3] 前記赤色顔料が以下の(1)であり、前記橙色顔料が以下の(2)であり、前記青色顔料が以下の(3)であり、前記紫色顔料が以下の(4)である、[2]に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

(1) C. I. ピグメントレッド177、254から選ばれる少なくとも1種

(2) C. I. ピグメントオレンジ43、64から選ばれる少なくとも1種

(3) C. I. ピグメントブルー15:6、60から選ばれる少なくとも1種

(4) C. I. ピグメントバイオレッド23、29から選ばれる少なくとも1種

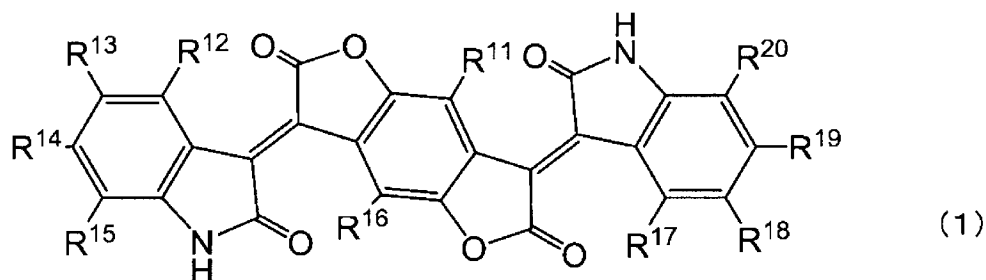
〔４〕前記（ａ）着色剤１００質量部に対する、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも１種の顔料の含有割合が、１質量部以上３０質量部以下である、〔２〕又は〔３〕に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

〔５〕前記（ａ）着色剤１００質量部に対する、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも１種の顔料の含有割合が、２０質量部以上９０質量部以下である、〔２〕～〔４〕のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

〔６〕前記（ａ）着色剤が、有機黒色顔料を含有する、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

〔７〕前記有機黒色顔料が、下記式（１）で表される化合物、その幾何異性体、その塩、またはその幾何異性体の塩を含有する、〔６〕に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[0015] [化2]



[0016]（上記式（１）中、 R^{11} および R^{16} は互いに独立して水素原子、 CH_3 、 CF_3 、フッ素原子または塩素原子である；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は他の全てから互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、 R^{21} 、 $COOH$ 、 $COOR^{21}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{21}$ 、 $CONR^{21}R^{22}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{21} 、 OCR^{21} 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{21}$ 、 $OOCNR^{21}R^{22}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{21} 、 $NR^{21}R^{22}$ 、 $NHCOR^{22}$ 、 $NR^{21}COR^{22}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{21}$ 、 $N=CR^{21}R^{22}$ 、 SH 、 SR^{21} 、 SOR^{21} 、 SO_2R^{21} 、 SO_3R^{21} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{21} または SO_2NR^{22} ）

R^{22} である；

且つ、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、及び R^{19} と R^{20} からなる群から選ばれる少なくとも1つの組み合わせは、互いに直接結合し、または酸素原子、硫黄原子、NH若しくは NR^{21} ブリッジによって互いに結合することもできる；

R^{21} および R^{22} は互いに独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基または炭素数2～12のアルキニル基である。）

[8] 前記(a)着色剤が、カーボンブラックを含有する、[1]～[7]のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[9] 前記(a)着色剤が、有機顔料及びカーボンブラックを含有する、[1]に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[10] 前記有機顔料が、赤色顔料、橙色顔料、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、[9]に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[11] 前記有機顔料が、以下の(1)～(4)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、[9]又は[10]に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

(1) C. I. ピグメントレッド177、254から選ばれる少なくとも1種

(2) C. I. ピグメントオレンジ43、64から選ばれる少なくとも1種

(3) C. I. ピグメントブルー15：6、60から選ばれる少なくとも1種

(4) C. I. ピグメントバイオレッド23、29から選ばれる少なくとも1種

[12] 前記有機顔料が、青色顔料及び紫色顔料を含有する、[9]～[11]のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

〔１３〕前記（ａ）着色剤１００質量部に対するカーボンブラックの含有割合が、５質量部以上５０質量部以下である、〔９〕～〔１２〕のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

〔１４〕硬化した塗膜の膜厚１μm当たりの光学濃度が１．０以上である、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

〔１５〕フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサーを一括形成するために用いる、〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

〔１６〕〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物を硬化して得られる硬化物。

〔１７〕〔１６〕に記載の硬化物から形成される着色スペーサー。

〔１８〕〔１７〕に記載の着色スペーサーを備える画像表示装置。

発明の効果

〔００１７〕 本発明によれば、遮光性が高く、表面平滑性に優れたパターンを形成することが可能な感光性着色組成物を提供することができる。また、遮光性に優れ、表面平滑性に優れた硬化物及び着色スペーサーを提供することができ、さらに、このような着色スペーサーを備える画像表示装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

〔００１８〕 以下、本発明の実施の形態を具体的に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々に変更して実施することができる。

なお、本発明において、「（メタ）アクリル」とは「アクリル及び／又はメタクリル」を意味し、「（メタ）アクリレート」、「（メタ）アクリロイル」についても同様である。

〔００１９〕 「（共）重合体」とは、単一重合体（ホモポリマー）と共重合体（コポリマー）の双方を含むことを意味し、「酸（無水物）」、「（無水）…酸」と

は、酸とその無水物の双方を含むことを意味する。また、本発明において「アクリル系樹脂」とは、（メタ）アクリル酸を含む（共）重合体、カルボキシル基を有する（メタ）アクリル酸エステルを含む（共）重合体を意味する。

[0020] また、本発明において「モノマー」とは、いわゆる高分子物質（ポリマー）に相対する用語であり、狭義の単量体（モノマー）の外に、二量体、三量体、オリゴマー等も含む意味である。

[0021] 本発明において「全固形分」とは、感光性着色組成物中又は後述するインク中に含まれる、溶剤以外の全成分を意味するものとする。

[0022] 本発明において、「重量平均分子量」とは、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）をさす。

[0023] また、本発明において、「アミン価」とは、特に断りのない限り、有効固形分換算のアミン価を表し、分散剤の固形分 1 g あたりの塩基量と当量の KOH の質量で表される値である。なお、測定方法については後述する。一方、「酸価」とは、特に断りのない限り有効固形分換算の酸価を表し、中和滴定により算出される。

[0024] また、本明細書において、「質量」で表される百分率や部は「重量」で表される百分率や部と同義である。

[0025] [感光性着色組成物]

本発明の感光性着色組成物は、

- (a) 着色剤
- (b) アルカリ可溶性樹脂
- (c) 光重合開始剤
- (d) エチレン性不飽和化合物
- (e) 溶剤
- (f) 分散剤

を必須成分として含有する。また、本発明の感光性着色組成物は、必要に応

じて、更にシランカップリング剤等の密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤、顔料誘導体等、その他の配合成分を含むものであり、通常、各配合成分が、溶剤に溶解又は分散した状態で使用される。

[0026] 本発明の感光性着色組成物は、遮光性が高く、表面平滑性に優れたパターンを形成することが可能なため、着色スペーサーの形成に好ましく用いることができる、つまり、着色スペーサー形成用感光性着色組成物として好適に用いることができる。

[0027] 一方で、遮光性や表面平滑性等の特性は、例えば有機EL表示装置の発光部の隔壁、特に着色隔壁（着色バンク）などの着色スペーサー以外の用途においても要求されるものであるため、着色スペーサーに限られず用いることができる。以下に本発明の感光性着色組成物について詳述するが、特に断りがない限りは、着色スペーサー用途と着色スペーサー以外の用途の両者を併せて説明する。

[0028] 本発明の第1の態様に係る感光性着色組成物は、（a）着色剤が、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種と、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有し、かつ、（c）光重合開始剤が、後述の式（1）で表されるオキシムエステル系化合物を含む。

[0029] また、本発明の第2の態様に係る感光性着色組成物は、（a）着色剤が後述の一般式（1）で表される化合物、その幾何異性体、その塩、またはその幾何異性体の塩である有機黒色顔料（以下、「一般式（1）で表される有機黒色顔料」と略記する場合がある。）を含む。

[0030] また、本発明の第3の態様に係る感光性着色組成物は、（a）着色剤が、有機顔料及びカーボンブラックを含有し、かつ、（c）光重合開始剤が、後述の式（1）で表されるオキシムエステル系化合物を含む。

[0031] 他方、本発明の第4の態様に係る感光性着色組成物は、着色スペーサー形成用感光性着色組成物であり、かつ、（c）光重合開始剤が、後述の式（1

）で表されるオキシムエステル系化合物を含む。

[0032] 以下、特に断りがない限り、「本発明の感光性着色組成物」は、前記第1～4の態様に係る感光性着色組成物の全てを指す。

[0033] <（a）着色剤>

本発明の第1の態様に係る感光性着色組成物で用いる（a）着色剤は、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種と、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種とを含有する。このように本発明の第1の態様に係る感光性着色組成物は、特定の有機着色顔料を含有することにより高遮光性を達成することができる。

[0034] （a）着色剤として顔料を用いることが好ましく、顔料としては、無機顔料を用いてもよく、有機顔料を用いてもよい。液晶の電圧保持率の低下を抑制し、また、紫外線の吸収を抑制して形状や段差をコントロールしやすくするとの観点からは、有機顔料を用いることが好ましい。

[0035] これらの顔料の化学構造は特に限定されない。例えば、アゾ系、フタロシアン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等の有機顔料の他に種々の無機顔料等も利用可能である。以下、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。以下に挙げる「C. 1. ピグメントレッド2」等の用語は、カラーインデックス（C. 1.）を意味する。

[0036] 赤色顔料としては、C. 1. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48：1、48：2、48：3、48：4、49、49：1、49：2、50：1、52：1、52：2、53、53：1、53：2、53：3、57、57：1、57：2、58：4、60、63、63：1、63：2、64、64：1、68、69、81、81：1、81：2、81：3、81：4、83、88、90：1、101、101：1、104、108、108：1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、1

68、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276を挙げることができる。

[0037] この中でも、好ましくはC. I. ピグメントレッド48：1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254、更に好ましくはC. I. ピグメントレッド177、209、224、254を挙げることができる。

[0038] なお、分散性や遮光性の点で、C. I. ピグメントレッド177、254、272を用いることが好ましい。本発明の第1の態様に係る感光性着色組成物を紫外線で硬化させる場合には、赤色顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましい。係る観点からはC. I. ピグメントレッド254、272を用いることがより好ましい。

[0039] 橙色（オレンジ）顔料としては、C. I. ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79を挙げることができる。

[0040] この中でも、好ましくは、C. I. ピグメントオレンジ38、71を挙げることができる。なお、分散性や遮光性の点で、C. I. ピグメントオレンジ43、64、72を用いることが好ましい。本発明の第1の態様に係る感光性着色組成物を紫外線で硬化させる場合には、オレンジ顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましい。係る観点からはC. I. ピ

グメントオレンジ 64、72 を用いることがより好ましい。

[0041] 青色顔料としては、C. I. ピグメントブルー 1、1 : 2、9、14、15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56 : 1、60、61、61 : 1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79 を挙げることができる。

[0042] この中でも、好ましくは C. I. ピグメントブルー 15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 6、更に好ましくは C. I. ピグメントブルー 15 : 6 を挙げることができる。

[0043] なお、分散性や遮光性の点で、C. I. ピグメントブルー 15 : 6、16、60 を用いることが好ましい。本発明の第 1 の態様に係る感光性着色組成物を紫外線で硬化させる場合には、青色顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましい。かかる観点からは C. I. ピグメントブルー 60 を用いることがより好ましい。

[0044] 紫色顔料としては、C. I. ピグメントバイオレット 1、1 : 1、2、2 : 2、3、3 : 1、3 : 3、5、5 : 1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50 を挙げることができる。

[0045] この中でも、好ましくは C. I. ピグメントバイオレット 19、23、更に好ましくは C. I. ピグメントバイオレット 23 を挙げることができる。

[0046] なお、分散性や遮光性の点で、C. I. ピグメントバイオレット 23、29 を用いることが好ましい。本発明の第 1 の態様に係る感光性着色組成物を紫外線で硬化させる場合には、紫色顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましい。係る観点からは C. I. ピグメントバイオレット 29 を用いることがより好ましい。

[0047] 赤色顔料、橙色顔料、青色顔料、紫色顔料の他に用いることができる有機着色顔料としては例えば、緑色顔料、黄色顔料などを挙げることができる。

[0048] 緑色顔料としては、C. I. ピグメントグリーン 1、2、4、7、8、1

0、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントグリーン7、36を挙げることができる。

[0049] 黄色顔料としては、C. 1. ピグメントイエロー1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208を挙げることができる。

[0050] この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントイエロー83、117、129、138、139、150、154、155、180、185、更に好ましくはC. 1. ピグメントイエロー83、138、139、150、180を挙げることができる。

[0051] これらの中でも、遮光性や、形状及び段差のコントロールの観点からは、以下の顔料のうち少なくとも1種以上を含有するものであることが好ましい。

赤色顔料：C. 1. ピグメントレッド177、254、272

橙色顔料：C. 1. ピグメントオレンジ43、64、72

青色顔料：C. 1. ピグメントブルー15:6、60

紫色顔料：C. 1. ピグメントバイオレット 23、29

[0052] また、遮光性や、形状及び段差のコントロールの観点からは、赤色顔料が以下の（１）であることが好ましく、橙色顔料が以下の（２）であることが好ましく、青色顔料が以下の（３）であることが好ましく、紫色顔料が以下の（４）であることが好ましい。

（１）C. 1. ピグメントレッド 177、254 から選ばれる少なくとも１種

（２）C. 1. ピグメントオレンジ 43、64 から選ばれる少なくとも１種

（３）C. 1. ピグメントブルー 15：6、60 から選ばれる少なくとも１種

（４）C. 1. ピグメントバイオレット 23、29 から選ばれる少なくとも１種

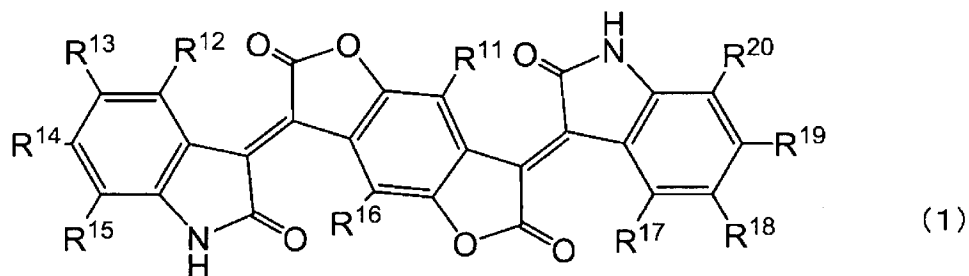
[0053] なお、色の組み合わせについては特に限定されないが、遮光性の観点からは例えば、赤色顔料と青色顔料の組み合わせ、青色顔料と橙色顔料の組み合わせ、青色顔料と橙色顔料と紫色顔料の組み合わせなどが挙げられる。

[0054] さらに、これらの着色顔料に加えて、さらに黒色色材を用いることができる。

黒色色材の中でも、液晶の電圧保持率の低下を抑制し、また、紫外線の吸収を抑制して形状や段差をコントロールしやすくするとの観点からは、有機黒色顔料を用いることが好ましく、特に遮光性の観点からは、下記式（１）で表される化合物、その幾何異性体、その塩、またはその幾何異性体の塩である有機黒色顔料を用いることが好ましい。

[0055]

[化3]



[0056] 式(1)中、 R^{11} および R^{16} は互いに独立して水素原子、 CH_3 、 CF_3 、フッ素原子または塩素原子である；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は他の全てから互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、 R^{21} 、 $COOH$ 、 $COOR^{21}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{21}$ 、 $CONR^{21}R^{22}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{21} 、 OCR^{21} 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{21}$ 、 $OOCNR^{21}R^{22}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{21} 、 $NR^{21}R^{22}$ 、 $NHCOR^{22}$ 、 $NR^{21}COR^{22}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{21}$ 、 $N=CR^{21}R^{22}$ 、 SH 、 SR^{21} 、 SOR^{21} 、 SO_2R^{21} 、 SO_3R^{21} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{21} または $SO_2NR^{21}R^{22}$ である；

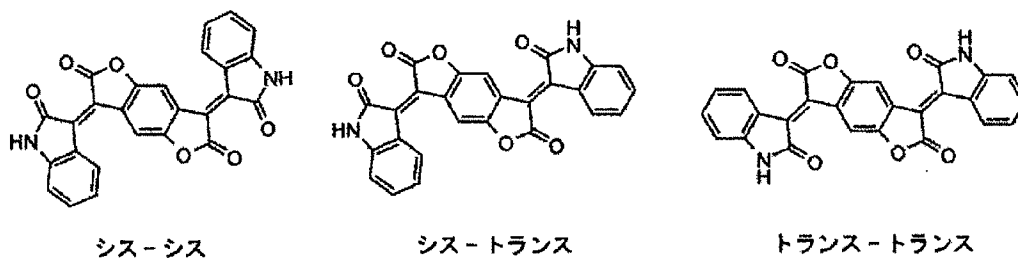
且つ、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、及び R^{19} と R^{20} からなる群から選ばれる少なくとも1つの組み合わせは、互いに直接結合し、または酸素原子、硫黄原子、 NH 若しくは NR^{21} ブリッジによって互いに結合することもできる；

R^{21} および R^{22} は互いに独立して、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基または炭素数2～12のアルキニル基である。

[0057] 一般式(1)で表される化合物の幾何異性体は、以下のコア構造を有し（ただし、構造式中の置換基は省略している）、トランス-トランス異性体が恐らく最も安定である。

[0058]

[化4]



[0059] 一般式(1)で表される化合物がアニオン性である場合、その電荷を任意の公知の適したカチオン、例えば金属、有機、無機または金属有機カチオン、具体的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、一級アンモニウム、二級アンモニウム、トリアルキルアンモニウムなどの三級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウムなどの四級アンモニウムまたは有機金属錯体によって補償した塩であることが好ましい。また、一般式(1)で表される化合物の幾何異性体がアニオン性である場合、同様の塩であることが好ましい。

[0060] 一般式(1)の置換基およびそれらの定義においては、遮蔽率が高くなる傾向があることから、以下が好ましい。これは、以下の置換基は吸収がなく、顔料の色相に影響しないと考えられるからである。

[0061] R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{19} および R^{20} は互いに独立して好ましくは水素原子、フッ素原子、または塩素原子であり、さらに好ましくは水素原子である。

R^{13} および R^{18} は互いに独立して好ましくは水素原子、 NO_2 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、臭素原子、塩素原子、 CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 α -ナフチル、 β -ナフチル、 SO_3H または SO_3^- であり、さらに好ましくは水素原子または SO_3H である。

[0062] R^{11} 及び R^{16} は互いに独立して好ましくは水素原子、 CH_3 または CF_3 であり、さらに好ましくは水素原子である。

[0063] 好ましくは、 R^{11} と R^{16} 、 R^{12} と R^{17} 、 R^{13} と R^{18} 、 R^{14} と R^{19} 、および R^{15} と R^{20} からなる群から選ばれる少なくとも1つの組み合わせが同一で

あり、より好ましくは、 R^{11} は R^{16} と同一であり、 R^{12} は R^{17} と同一であり、 R^{13} は R^{18} と同一であり、 R^{14} は R^{19} と同一であり、かつ、 R^{15} は R^{20} と同一である。

[0064] 炭素数1～12のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、2-メチルブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、ヘプチル基、*n*-オクチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基またはドデシル基である。

[0065] 炭素数3～12のシクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、トリメチルシクロヘキシル基、ツジル基、ノルボルニル基、ボルニル基、ノルカリル基、カリル基、メンチル基、ノルピニル基、ピニル基、1-アダマンチル基または2-アダマンチル基である。

[0066] 炭素数2～12のアルケニル基は、例えば、ビニル基、アリル基、2-プロペン-2-イル基、2-ブテン-1-イル基、3-ブテン-1-イル基、1,3-ブタジエン-2-イル基、2-ペンテン-1-イル基、3-ペンテン-2-イル基、2-メンチル-1-ブテン-3-イル基、2-メチル-3-ブテン-2-イル基、3-メチル-2-ブテン-1-イル基、1,4-ペンタジエン-3-イル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基またはドデセニル基である。

[0067] 炭素数3～12のシクロアルケニル基は、例えば、2-シクロブテン-1-イル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基、3-シクロヘキセン-1-イル基、2,4-シクロヘキサジエン-1-イル基、1-*p*-メンテン-8-イル基、4(10)-ツジエン-10-イル基、2-ノルボルネン-1-イル基、2,5-ノルボルナジエン-1-イル基、7,7-ジメチル-2,4-ノルカラジエン-3-イル基またはカ

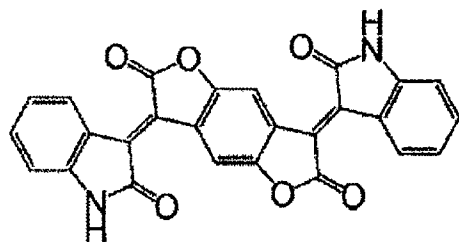
ンフェニル基である。

[0068] 炭素数2～12のアルキニル基は、例えば、1-プロピン-3-イル基、1-ブチン-4-イル基、1-ペンチン-5-イル基、2-メチル-3-ブチン-2-イル基、1,4-ペンタジイン-3-イル基、1,3-ペンタジイン-5-イル基、1-ヘキシン-6-イル基、シス-3-メチル-2-ペンテン-4-イン-1-イル基、トランス-3-メチル-2-ペンテン-4-イン-1-イル基、1,3-ヘキサジイン-5-イル基、1-オクチン-8-イル基、1-ノニン-9-イル基、1-デシン-10-イル基または1-ドデシン-12-イル基である。

[0069] ハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

[0070] 前記一般式(1)で表される有機黒色顔料は、好ましくは下記一般式(2)で表される化合物である。

[0071] [化5]



(2)

[0072] このような有機黒色顔料の具体例としては、商品名で、Irgaphor (登録商標) Black S 0100 CF (BASF社製)が挙げられる。

この有機黒色顔料は、好ましくは後述される分散剤、溶剤、方法によって分散して使用される。また、分散の際に前記一般式(2)のスルホン酸誘導体が存在すると、分散性や保存性が向上する場合がある。

[0073] 前記一般式(1)で表される有機黒色顔料以外の黒色色材としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、シアニンブラック、チタンブラック、ペリレ

ンブラック等が挙げられる。これらの中でも、遮光性、画像特性の観点からカーボンブラックを好ましく用いることができる。カーボンブラックの例としては、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。

[0074] 三菱化学社製：MA 7、MA 8、MA 11、MA 77、MA 100、MA 100R、MA 100S、MA 220、MA 230、MA 600、MCF 88、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#900、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#2650、#3030、#3050、#3150、#3250、#3400、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL 7B、OIL 9B、OIL 11B、OIL 30B、OIL 31B

[0075] デグサ社製：Printex（登録商標、以下同じ。）3、Printex 30P、Printex 30、Printex 30OP、Printex 40、Printex 45、Printex 55、Printex 60、Printex 75、Printex 80、Printex 85、Printex 90、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、Special Black 550、Special Black 350、Special Black 250、Special Black 100、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170

[0076] キャボット社製：Monarch（登録商標、以下同じ。）120、Monarch 280、Monarch 460、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Mon

arch1100、Monarch1300、Monarch1400、Monarch4630、REGAL（登録商標、以下同じ。）99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、REGAL400R、REGAL55R0、REGAL660R、BLACK PEARLS480、PEARLS130、VULCAN（登録商標、以下同じ。）XC72R、ELFTEX（登録商標）－8

[0077] コロンビヤン カーボン社製：RAVEN（登録商標、以下同じ。）11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000

[0078] カーボンブラックは、樹脂で被覆されたものを使用しても構わない。樹脂で被覆されたカーボンブラックを使用すると、ガラス基板への密着性や体積抵抗値を向上させる効果がある。樹脂で被覆されたカーボンブラックとしては、例えば日本国特開平09-71733号公報に記載されているカーボンブラック等が好適に使用できる。体積抵抗や誘電率の点で、樹脂被覆カーボンブラックが好適に用いられる。

[0079] 樹脂による被覆処理に供するカーボンブラックとしては、NaとCaの合計含有量が100ppm以下であることが好ましい。カーボンブラックは、通常、製造時の原料油や燃焼油（又はガス）、反応停止水や造粒水、更には反応炉の炉材等から混入したNaや、Ca、K、Mg、Al、Fe等を組成とする灰分がパーセントのオーダーで含有されている。この内、NaやCa

は、各々数百 ppm 以上含有されているのが一般的であるが、これらを少なくすることで、透明電極（ITO）やその他の電極への浸透を抑制して、電気的短絡を防止できる傾向がある。

[0080] これらの Na や Ca を含む灰分の含有量を低減する方法としては、カーボンブラックを製造する際の原料油や燃料油（又はガス）並びに反応停止水として、これらの含有量が極力少ない物を厳選すること及びストラクチャーを調整するアルカリ物質の添加量を極力少なくすることにより可能である。他の方法としては、炉から製出したカーボンブラックを水や塩酸等で洗い Na や Ca を溶解し除去する方法が挙げられる。

[0081] 具体的にはカーボンブラックを水、塩酸、又は過酸化水素水に混合分散させた後、水に難溶の溶媒を添加していくとカーボンブラックは溶媒側に移行し、水と完全に分離すると共にカーボンブラック中に存在した殆どの Na や Ca は、水や酸に溶解、除去される。Na と Ca の合計量を 100 ppm 以下に低減するためには、原材料を厳選したカーボンブラック製造過程単独或は水や酸溶解方式単独でも可能な場合もあるが、この両方式を併用することにより更に容易に Na と Ca の合計量を 100 ppm 以下とすることができる。

[0082] また樹脂被覆カーボンブラックは、pH 6 以下のいわゆる酸性カーボンブラックであることが好ましい。水中での分散径（アグロメレート径）が小さくなるので、微細ユニットまでの被覆が可能となり好適である。さらに平均粒子径 40 nm 以下、ジブチルフタレート（DBP）吸収量 140 ml / 100 g 以下であることが好ましい。前記範囲内とすることで、遮光性の良好な塗膜が得られる傾向がある。平均粒子径は数平均粒子径を意味し、電子顕微鏡観察により数万倍で撮影された写真を数視野撮影し、これらの写真の粒子を画像処理装置により 2000～3000 個程度計測する粒子画像解析により求められる円相当径を意味する。

[0083] 樹脂で被覆されたカーボンブラックを調製する方法には特に限定がないが、たとえばカーボンブラックおよび樹脂の配合量を適宜調整した後、1. 樹

脂とシクロヘキサノン、トルエン、キシレンなどの溶剤とを混合して加熱溶解させた樹脂溶液と、カーボンブラックおよび水を混合した懸濁液とを混合攪拌し、カーボンブラックと水とを分離させた後、水を除去して加熱混練して得られた組成物をシート状に成形し、粉碎した後、乾燥させる方法；2．前記と同様にして調製した樹脂溶液と懸濁液とを混合攪拌してカーボンブラックおよび樹脂を粒状化した後、得られた粒状物を分離、加熱して残存する溶剤および水を除去する方法；3．前記例示した溶剤にマレイン酸、フマル酸などのカルボン酸を溶解させ、カーボンブラックを添加、混合して乾燥させ、溶剤を除去してカルボン酸添着カーボンブラックを得た後、これに樹脂を添加してドライブレンドする方法；4．被覆させる樹脂を構成する反応性基含有モノマー成分と水とを高速攪拌して懸濁液を調製し、重合後冷却して重合体懸濁液から反応性基含有樹脂を得た後、これにカーボンブラックを添加して混練し、カーボンブラックと反応性基とを反応させ（カーボンブラックをグラフトさせ）、冷却および粉碎する方法などを採用することができる。

[0084] 被覆処理する樹脂の種類も特に限定されるものではないが、合成樹脂が一般的であり、さらに構造の中にベンゼン環を有する樹脂の方が両性系界面活性剂的な働きがより強いいため分散性及び分散安定性の点から好ましい。

[0085] 具体的な合成樹脂としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グリプタル樹脂、エポキシ樹脂、アルキルベンゼン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリフェニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリエーテルスルフォポリフェニレンスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、等の熱可塑性樹脂が使用できる。

[0086] カーボンブラックに対する樹脂の被覆量は、カーボンブラックと樹脂の合計量に対し1～30質量%が好ましく、前記下限値以上とすることで被覆を

十分なものとすることができる傾向がある。一方、前記上限値以下とすることで、樹脂同士の粘着を防ぎ、分散性が良好なものとすることができる傾向がある。

[0087] このようにして樹脂で被覆処理してなるカーボンブラックは、常法に従い着色スペーサーの遮光材として用いることができ、この着色スペーサーを構成要素とするカラーフィルターを常法により作成することができる。このようなカーボンブラックを用いると、高遮光率でかつ表面反射率が低い着色スペーサーが低コストで達成できる傾向がある。また、カーボンブラック表面を樹脂で被覆したことにより、C a や N a をカーボンブラック中に封じ込める働きもあることも推測される。

[0088] また、上述の有機着色顔料、黒色色材の他に、染料を使用してもよい。色材として使用できる染料としては、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等が挙げられる。

[0089] アゾ系染料としては、例えば、C. I. アシッドイエロー 11、C. I. アシッドオレンジ 7、C. I. アシッドレッド 37、C. I. アシッドレッド 180、C. I. アシッドブルー 29、C. I. ダイレクトレッド 28、C. I. ダイレクトレッド 83、C. I. ダイレクトイエロー 12、C. I. ダイレクトオレンジ 26、C. I. ダイレクトグリーン 28、C. I. ダイレクトグリーン 59、C. I. リアクティブイエロー 2、C. I. リアクティブレッド 17、C. I. リアクティブレッド 120、C. I. リアクティブブラック 5、C. I. ディスパースオレンジ 5、C. I. ディスパースレッド 58、C. I. ディスパースブルー 165、C. I. ベーシックブルー 41、C. I. ベーシックレッド 18、C. I. モルダントレッド 7、C. I. モルダントイエロー 5、C. I. モルダントブラック 7 等が挙げられる。

[0090] アントラキノン系染料としては、例えば、C. I. バットブルー 4、C. I. アシッドブルー 40、C. I. アシッドグリーン 25、C. I. リアク

ティブブルー 19、C. I. リアクティブブルー 49、C. I. ディスパー
スレッド 60、C. I. ディスパーズブルー 56、C. I. ディスパーズブ
ルー 60 等が挙げられる。

この他、フタロシアニン系染料として、例えば、C. I. パッドブルー 5
等が、キノンイミン系染料として、例えば、C. I. ベーシックブルー 3、
C. I. ベーシックブルー 9 等が、キノリン系染料として、例えば、C. I.
ソルベントイエロー 33、C. I. アシッドイエロー 3、C. I. ディス
パースイエロー 64 等が、ニトロ系染料として、例えば、C. I. アシッド
イエロー 1、C. I. アシッドオレンジ 3、C. I. ディスパースイエロー
42 等が挙げられる。

[0091] これらの顔料は、平均粒子径が通常 $1\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以
下、更に好ましくは $0.25\ \mu\text{m}$ 以下となるよう、分散して用いることが好
ましい。ここで平均粒子径の基準は顔料粒子の数である。

[0092] なお、本発明の第 1 の態様に係る感光性着色組成物において、顔料の平均
粒子径は、動的光散乱 (DLS) により測定された顔料粒子径から求めた値
である。粒子径測定は、十分に希釈された感光性着色組成物（通常は希釈し
て、顔料濃度 $0.005\sim 0.2$ 質量%程度に調製。但し測定機器により推
奨された濃度があれば、その濃度に従う）に対して行い、 25°C にて測定す
る。

[0093] 一方で、本発明の第 2 の態様に係る感光性着色組成物で用いる (a) 着色
剤は、前記一般式 (1) で表される化合物、その幾何異性体、その塩、また
はその幾何異性体の塩である有機黒色顔料を含む。このように、特定の有機
黒色顔料を含むことで、低誘電率かつ高遮光率を実現できると考えられる。

[0094] 本発明の第 2 の態様で用いる (a) 着色剤は、前記有機黒色顔料以外にそ
の他の着色剤を含有していてもよい。その他の着色剤としては、顔料を用い
ることが好ましく、顔料は有機顔料であっても無機顔料であってもよいが、
液晶の電圧保持率低下を抑制し、また、紫外線の吸収を抑制して形状や段差
をコントロールしやすくするとの観点からは、有機顔料を用いることがより

好ましい。有機顔料としては第1の態様で挙げたものを用いることができる。

[0095] さらに、これらの顔料に加えて、さらにその他の黒色色材を用いることができる。

その他の黒色色材の中でも、液晶の電圧保持率の低下を抑制し、また、紫外線の吸収を抑制して形状や段差をコントロールしやすくとする観点からは、前記一般式(1)で表される以外の、その他の有機黒色顔料を用いることが好ましい。その他の有機黒色顔料としては、アニリンブラック、ペリレンブラック、シアニンブラックなどが挙げられる。

[0096] また、本発明の第2の態様では、無機黒色顔料を用いることができる。無機黒色顔料としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、チタンブラック、等が挙げられる。これらの中でも、遮光性、画像特性の観点からカーボンブラックを好ましく用いることができる。カーボンブラックの例としては、第1の態様で挙げたものを用いることができる。また、第1の態様で挙げた染料等のその他の色材を用いることもできる。

[0097] また、本発明の第3の態様に係る感光性着色組成物で用いる(a)着色剤は、有機顔料及びカーボンブラックを含有する。このように、紫外線の吸収が少ない有機顔料を用いることで形状や段差のコントロールがしやすく、また、有機顔料に加えてカーボンブラックを用いることで高遮光性を達成することができる。

[0098] 有機顔料の種類は特に限定されないが、密着性の観点から、赤色顔料、橙色顔料、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。赤色顔料、橙色顔料、青色顔料及び紫色顔料としては、第1の態様で挙げたものを用いることができる。

[0099] これらの中でも、遮光性や、形状及び段差のコントロールの観点から、以下の(1)～(4)のうち少なくとも1種以上を含有するものであることが好ましい。

(1) C. 1. ピグメントレッド 177、254 から選ばれる少なくとも 1 種

(2) C. 1. ピグメントオレンジ 43、64 から選ばれる少なくとも 1 種

(3) C. 1. ピグメントブルー 15 : 6、60 から選ばれる少なくとも 1 種

(4) C. 1. ピグメントバイオレッド 23、29 から選ばれる少なくとも 1 種

[0100] これらの中でも、可視領域の特に長波長領域における遮光性の観点から、青色顔料及び／又は紫色顔料を用いることが好ましい。特に、カーボンブラックの吸収スペクトルは、短波長から長波長にかけて吸光度が右肩下がりになっており、また、有機顔料よりも紫外領域の吸光度が高くなっているため、遮光性と製版性を両立するとの観点から、青色顔料及び／又は紫色顔料とカーボンブラックとを併用することが好ましく、青色顔料及び紫色顔料とカーボンブラックとを併用することがより好ましい。

[0101] また、遮光性の観点から、有機顔料が、有機黒色顔料を含有することが好ましい。有機黒色顔料としては、第 1 の態様で挙げたものを用いることができる。また、第 1 の態様で挙げたその他の有機着色顔料や、その他の黒色色材、染料などを用いることもできる。

[0102] また、本発明の第 4 の態様に係る着色スペーサー形成用感光性着色組成物で用いる (a) 着色剤は、所望の着色スペーサーを形成できれば特に限定されない。例えば、紫外線の吸収を抑制して形状や段差をコントロールしやすくするとの観点からは、第 1 の態様として前述した、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種と、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とを含有するものとするのが好ましい。

[0103] このように、第 4 の態様に係る着色スペーサー形成用感光性着色組成物で用いる (a) 着色剤として、第 1 の態様に係る感光性着色組成物で用いる (a) 着色剤として記載したものを適用することができ、また、第 2 又は第 3

の態様に係る感光性着色組成物で用いる（a）着色剤として記載したものを適用することもできる。

[0104] 他方、第4の態様に係る着色スペーサー形成用感光性着色組成物において、遮光性の観点からは、少なくとも黒色色材を含有するものとするのが好ましく、少なくともカーボンブラックを含有するものとするのがより好ましい。また、液晶の電圧保持率の低下を抑制し、また、紫外線の吸収を抑制して形状や段差をコントロールしやすくするとの観点からは、少なくとも前記有機黒色顔料を含むことがより好ましい。遮光性と、液晶の電圧保持率の低下の抑制及び形状や段差のコントロール性の両立との観点からは、カーボンブラックと有機黒色顔料を併用してもよい。

[0105] 第4の態様に係る着色スペーサー形成用感光性着色組成物において、これらの着色剤の配合量としては、後述の本発明の感光性着色組成物における好ましい値を採用することができる。また、要求される光学濃度に応じて適宜調整することもでき、国際公開第2013/062011号、国際公開第2013/115268号、日本国特表2014-534460号公報、日本国特表2014-529652号公報、日本国特開2014-146029号公報、国際公開第2013/179237号、日本国特開2011-107707号公報などに記載の値を採用することもできる。

[0106] <（b）アルカリ可溶性樹脂>

本発明で用いる（b）アルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基又は水酸基を含む樹脂であれば特に限定はなく、例えばエポキシ（メタ）アクリレート系樹脂、アクリル系樹脂、カルボキシル基含有エポキシ樹脂、カルボキシル基含有ウレタン樹脂、ノボラック系樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂等が挙げられるが、中でもエポキシ（メタ）アクリレート系樹脂、アクリル系樹脂が好ましい。これらは1種を単独で、或いは複数種を混合して使用することができる。

[0107] 本発明で用いる（b）アルカリ可溶性樹脂としては、特に下記アルカリ可溶性樹脂（b1）及び／又はアルカリ可溶性樹脂（b2）（以下「カルボキ

シル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂」と称す場合がある。）が優れた製版性という観点から好適に用いられる。

[0108] <アルカリ可溶性樹脂（b 1）>

エポキシ樹脂に α ， β －不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α ， β －不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多塩基酸及び／又はその無水物を反応させることによって得られたアルカリ可溶性樹脂。

<アルカリ可溶性樹脂（b 2）>

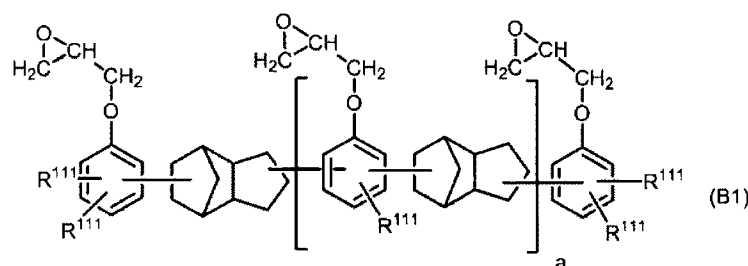
エポキシ樹脂に α ， β －不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α ， β －不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多価アルコール、及び多塩基酸及び／又はその無水物と反応させることによって得られたアルカリ可溶性樹脂。

[0109] 原料となるエポキシ樹脂として、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、三菱化学社製の「エピコート（登録商標。以下同じ。）828」、「エピコート1001」、「エピコート1002」、「エピコート1004」等）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリンの反応により得られるエポキシ（例えば、日本化薬社製の「NER-1302」（エポキシ当量323，軟化点76℃））、ビスフェノールF型樹脂（例えば、三菱化学社製の「エピコート807」、「EP-4001」、「EP-4002」、「EP-4004等」）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「NER-7406」（エポキシ当量350，軟化点66℃））、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニルグリシジルエーテル（例えば、三菱化学社製の「YX-4000」）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EPPN-201」、三菱化学社製の「EP-152」、「EP-154」、ダウケミカル社製の「DEN-438」）、（o，m，p－）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EOCN（登録商標。

以下同じ。) - 102S」、「EOCN-1020」、「EOCN-104S」)、トリグリシジルイソシアヌレート(例えば、日産化学社製の「TEPIC(登録商標)」)、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂(例えば、日本化薬社製の「EPPN(登録商標。以下同じ。)-501」、「EPN-502」、「EPPN-503」)、脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業社製の「セロキサイド2021P」、「セロキサイド(登録商標。以下同じ。)EHPE」)、ジシクロペンタジエンとフェノールの反応によるフェノール樹脂をグリシジル化したエポキシ樹脂(例えば、DIC社製の「EXA-7200」、日本化薬社製の「NC-7300」)、下記一般式(B1)~(B4)で表されるエポキシ樹脂、等を好適に用いることができる。

[0110] 具体的には、下記一般式(B1)で表されるエポキシ樹脂として日本化薬社製の「XD-1000」、下記一般式(B2)で表されるエポキシ樹脂として日本化薬社製の「NC-3000」、下記一般式(B4)で表されるエポキシ樹脂として新日鉄住金化学社製の「ESF-300」等が挙げられる。

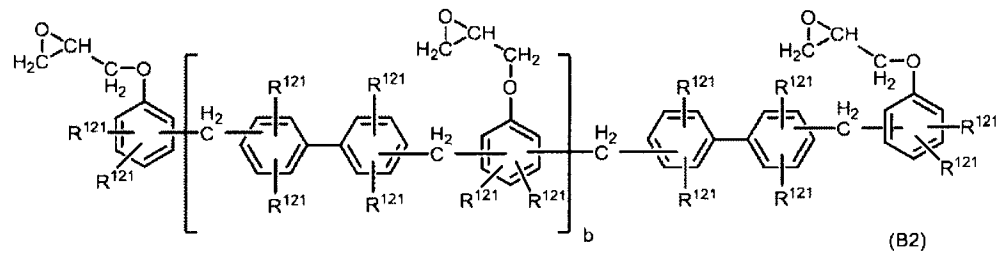
[0111] [化6]



[0112] 上記一般式(B1)において、aは平均値を示し0~10の数を示す。R¹¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はビフェニル基のいずれかを表す。なお、1分子中に存在する複数のR¹¹¹は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

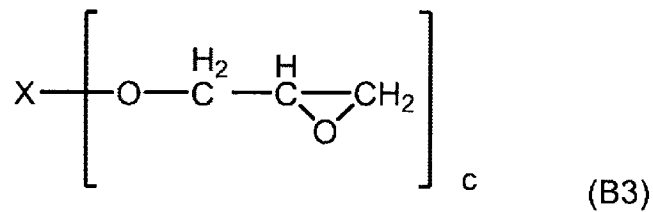
[0113]

[化7]



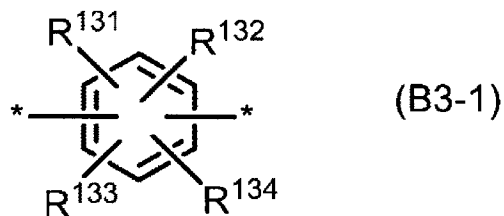
[0114] 上記一般式（B2）において、bは平均値を示し0～10の数を示す。R¹²¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はビフェニル基のいずれかを表す。なお、1分子中に存在する複数のR¹²¹は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

[0115] [化8]



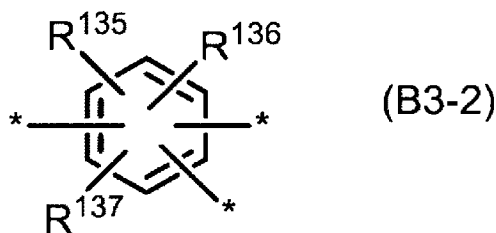
[0116] 上記一般式（B3）において、Xは下記一般式（B3-1）又は（B3-2）で表される連結基を示す。但し、分子構造中に1つ以上のアダマンタン構造を含む。cは2又は3の整数を示す。

[0117] [化9]



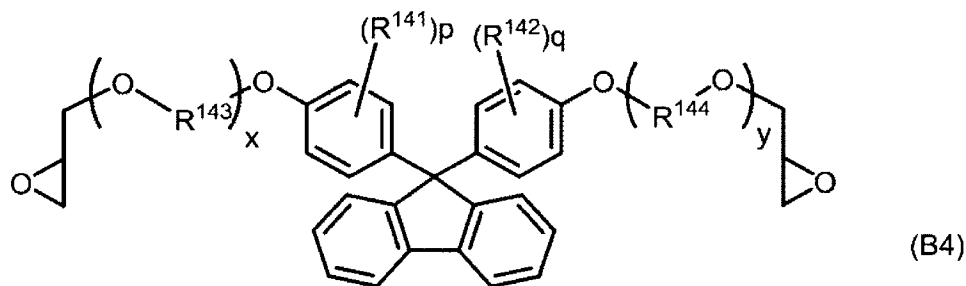
[0118]

[化10]



[0119] 上記一般式（B3-1）及び（B3-2）において、 $R^{131} \sim R^{134}$ 及び $R^{135} \sim R^{137}$ は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよいアダマンチル基、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示す。＊は結合手を示す。

[0120] [化11]



[0121] 上記一般式（B4）において、 p 及び q はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、 R^{141} 及び R^{142} はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基又はハロゲン原子を表す。 R^{143} 及び R^{144} はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキレン基を表す。 x 及び y はそれぞれ独立して0以上の整数を表す。

[0122] これらの中で、一般式（B1）～（B4）のいずれかで表されるエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。

[0123] α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとしては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、 α -、 m -又は p -ビニル安息香酸、（メタ）アクリル酸の α 位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体などのモノカルボン酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルアジピン酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2

ー（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2ー（メタ）アクリロイロキシエチルマレイン酸、2ー（メタ）アクリロイロキシプロピルコハク酸、2ー（メタ）アクリロイロキシプロピルアジピン酸、2ー（メタ）アクリロイロキシプロピルテトラヒドロフタル酸、2ー（メタ）アクリロイロキシプロピルフタル酸、2ー（メタ）アクリロイロキシプロピルマレイン酸、2ー（メタ）アクリロイロキシブチルコハク酸、2ー（メタ）アクリロイロキシブチルアジピン酸、2ー（メタ）アクリロイロキシブチルヒドロフタル酸、2ー（メタ）アクリロイロキシブチルマレイン酸（メタ）、アクリル酸に ϵ -カプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン類を付加させたものである単量体、或いはヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートに（無水）コハク酸、（無水）フタル酸、（無水）マレイン酸などの酸（無水物）を付加させた単量体、（メタ）アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。

これらの内、感度の点から、特に好ましいものは（メタ）アクリル酸である。

[0124] エポキシ樹脂に α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させる方法としては、公知の手法を用いることができる。例えば、エステル化触媒の存在下、50～150℃の温度で、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとエポキシ樹脂とを反応させることができる。

[0125] ここで用いるエステル化触媒としては、トリエチルアミン、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、ベンジルジエチルアミン等の3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロリド等の4級アンモニウム塩等を用いることができる。

[0126] なお、エポキシ樹脂、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基

を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステル、及びエステル化触媒は、いずれも1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0127] α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルの使用量は、エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し0.5～1.2当量の範囲が好ましく、さらに好ましくは0.7～1.1当量の範囲である。

[0128] α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルの使用量が少ないと不飽和基の導入量が不足し、引き続く多塩基酸及び／又はその無水物との反応も不十分となる。また、多量のエポキシ基が残存することも有利ではない。一方、該使用量が多いと α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルが未反応物として残存する。いずれの場合も硬化特性が悪化する傾向が認められる。

[0129] 多塩基酸及び／又はその無水物としては、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸、及びこれらの無水物等から選ばれた、1種又は2種以上が挙げられる。

[0130] 好ましくは、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、又はこれらの無水物である。特に好ましくは、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸、無水テトラヒドロフタル酸、又はビフェニルテトラカルボン酸二無水物である。

[0131] 多塩基酸及び／又はその無水物の付加反応に関しても公知の手法を用いることができ、エポキシ樹脂への α 、 β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルの付加反応と同様な条件下で、継続反応させて目的物を得ることができる。

[0132] 多塩基酸及び／又はその無水物成分の付加量は、生成するカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の酸価が好ましくは 10 mg KOH/g 以上、より好ましくは 20 mg KOH/g 以上、さらに好ましくは 50 mg KOH/g 以上である。また、好ましくは 150 mg KOH/g 以下、より好ましくは 140 mg KOH/g 以下、さらに好ましくは 120 mg KOH/g の範囲となるような程度である。前記下限値以上とすることでアルカリ現像性が良好となる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで硬化性能が良好となる傾向がある。

[0133] なお、この多塩基酸及び／又はその無水物の付加反応時に、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多官能アルコールを添加し、多分岐構造を導入したものとしてもよい。

[0134] カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、通常、エポキシ樹脂と α 、 β －不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β －不飽和モノカルボン酸エステルとの反応物に、多塩基酸及び／又はその無水物を混合した後、もしくは、エポキシ樹脂と α 、 β －不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β －不飽和モノカルボン酸エステルとの反応物に、多塩基酸及び／又はその無水物及び多官能アルコールを混合した後に、加温することにより得られる。

[0135] この場合、多塩基酸及び／又はその無水物と多官能アルコールの混合順序に、特に制限はない。加温により、エポキシ樹脂と α 、 β －不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α 、 β －不飽和モノカルボン酸エステルとの反応物と多官能アルコールとの混合物中に存在するいずれかの水酸基に対して多塩基酸及び／又はその無水物が付加反応する。

[0136] カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は通常 1000 以上、好ましくは 1500 以上であり、より好ましくは 2000 以上、さらに好ましくは 3000 以上、特に好ましくは 4000 以上である。また、通常 10000 以下、好ましくは 8000

以下、より好ましくは6000以下である。この重量平均分子量が小さいと、現像液に対する溶解性が高く、大きすぎると現像液に対する溶解性が低い。

[0137] カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は、1種を単独で用いても、2種以上の樹脂を混合して用いてもよい。

[0138] また、前述のカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の一部を、他のバインダー樹脂に置き換えて用いてもよい。即ち、カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂と他のバインダー樹脂を併用してもよい。この場合において、（b）アルカリ可溶性樹脂におけるカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の割合を、50質量%以上、特に80質量%以上とすることが好ましい。

[0139] カルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレート樹脂と併用しうる他のバインダー樹脂に制限は無く、感光性着色組成物に通常使用される樹脂から選択すればよい。例えば、日本国特開2007-271727号公報、日本国特開2007-316620号公報、日本国特開2007-334290号公報などに記載のバインダー樹脂などが挙げられる。なお、他のバインダー樹脂はいずれも、1種類を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0140] また、（b）アルカリ可溶性樹脂として、顔料や分散剤等との相溶性の観点から、アクリル系樹脂を用いることが好ましく、日本国特開2014-137466号公報に記載のものを好ましく用いることができる。

[0141] アクリル系樹脂としては、例えば、1個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（b1）」という。）と他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体（以下、「不飽和単量体（b2）」という。）との共重合体を挙げることができる。

[0142] 不飽和単量体（b1）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、けい皮酸の如き不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコ

ン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物；コハク酸モノ〔2－（メタ）アクリロイロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2－（メタ）アクリロイロキシエチル〕の如き2価以上の多価カルボン酸のモノ〔（メタ）アクリロイロキシアルキル〕エステル； ω －カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートの如き両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート；p－ビニル安息香酸等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体（b 1）は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0143] また、不飽和単量体（b 2）としては、例えば、N－フェニルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミドの如きN－位置換マレイミド；スチレン、 α －メチルスチレン、p－ヒドロキシスチレン、p－ヒドロキシ－ α －メチルスチレン、p－ビニルベンジルグリシジルエーテル、アセナフチレンの如き芳香族ビニル化合物；

[0144] メチル（メタ）アクリレート、n－ブチル（メタ）アクリレート、2－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングルコール（重合度2～10）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングルコール（重合度2～10）メチルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（重合度2～10）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（重合度2～10）モノ（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカン－8－イル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、4－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、パラクミルフェノールのエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、3, 4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3－〔（メタ）アクリロイルオキシメチル〕オキセ

タン、3-[(メタ)アクリロイルオキシメチル]-3-エチルオキシエタンの如き(メタ)アクリル酸エステル;

[0145] シクロヘキシルビニルエーテル、イソボルニルビニルエーテル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニルビニルエー

テル、3-(ビニルオキシメチル)-3-エチルオキシエタンの如きビニルエーテル; ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート、ポリシロキサンの如き重合体分子鎖の末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー等を挙げることができる。

これらの不飽和単量体(b2)は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0146] 不飽和単量体(b1)と不飽和単量体(b2)の共重合体において、該共重合体中の不飽和単量体(b1)の共重合割合は、好ましくは5~50質量%、更に好ましくは10~40質量%である。このような範囲で不飽和単量体(b1)を共重合させることにより、アルカリ現像性及び保存安定性に優れた感光性着色組成物を得ることができる傾向がある。

[0147] 不飽和単量体(b1)と不飽和単量体(b2)の共重合体の具体例としては、例えば、日本国特開平7-140654号公報、日本国特開平8-259876号公報、日本国特開平10-31308号公報、日本国特開平10-300922号公報、日本国特開平11-174224号公報、日本国特開平11-258415号公報、日本国特開2000-56118号公報、日本国特開2004-101728号公報等に記載されている共重合体を挙げることができる。

[0148] 不飽和単量体(b1)と不飽和単量体(b2)の共重合体は、公知の方法により製造することができるが、例えば、日本国特開2003-222717号公報、日本国特開2006-259680号公報、国際公開第2007/029871号等に記載されている方法により、その構造やM_w、M_w/M_nを制御することもできる。

[0149] < (c) 光重合開始劑 >

(c) 光重合開始剤は、光を直接吸収し、分解反応又は水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する成分である。必要に応じて重合促進剤（連鎖移動剤）、増感色素等の付加剤を添加して使用してもよい。

[0150] 本発明の感光性着色組成物における（c）光重合開始剤は、下記式（1）で表されるオキシムエステル系化合物を含む。このように、下記式（1）で表されるオキシムエステル系化合物を含むことにより、そのカルバゾール骨格中に含まれるナフタレン環によって長波長光に対する吸光性が高くなり、塗膜内部の架橋密度を高めることができ、また、構造中にハロゲン原子を有しているため塗膜表面に当該化合物が分布しやすく、酸素阻害の影響によって膜表面の架橋密度が過度に高くなるのを抑制できるものと考えられる。

[0151] [化12]

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^4-\text{X}-\text{R}^5-\text{R}^6-\text{Z}-\text{C}(\text{R}^1)=\text{N}-\text{O}-\text{R}^2 \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{N} \\
 \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{R}^3
 \end{array}
 \quad (I)$$

[0152] 上記一般式(1)中、

R¹は、置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

R²は、置換基を有していてもよいアルカノイル基、又は置換基を有していてもよいアリーロイル基を表す。

R³は、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁴は、置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

R⁵及びR⁶は各々独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環、又は置換基を有していてもよいナフタレン環を表す。ただし、R⁵及びR⁶の少なくともいずれか1つは、置換基を有していてもよいナフタレン環である。

R¹及びR⁴の少なくともいずれか1つは、置換基として—OR⁷基を有する。ただしR⁷はハロゲノアルキル基を表す。

Xは、直接結合、又はカルボニル基を表す。

Zは、直接結合、又はカルボニル基を表す。

[0153] R¹における芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。その炭素数は30以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。また、通常4以上であり、6以上であることが好ましい。前記上限値以下とすることで、溶解性が良好となる傾向があり、前記下限値以上とすることで感度と溶解性の両立がしやすくなる傾向がある。

[0154] 芳香族炭化水素環基は、1個の遊離原子価を有する芳香族炭化水素環を意味する。芳香族炭化水素環基の芳香族炭化水素環としては、単環であっても縮合環であってもよく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などが挙げられる。

[0155] また、芳香族複素環基は、1個の遊離原子化を有する芳香族複素環を意味する。芳香族複素環基の芳香族複素環としては、単環であっても縮合環であってもよく、例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが挙げられる。

[0156] 芳香族環基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロゲノアルキル基（水素原子の一部又は全部

がハロゲン原子で置換されたアルキル基)、ハロゲノアルコキシ基(水素原子の一部又は全部がハロゲン原子で置換されたアルコキシ基)などが挙げられ、表面硬化性の観点からはハロゲン原子、ハロゲノアルキル基又はハロゲノアルコキシ基が好ましく、また、合成容易性の観点からは無置換であることが好ましい。

[0157] これらの中でも、感度の観点からは、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基であることが好ましく、置換基を有していてもよいベンゼン環基であることがさらに好ましい。

[0158] R^2 におけるアルカノイル基の炭素数は特に限定されないが、感度の観点から2以上であることが好ましい。また、感度の観点から20以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、7以下であることがさらに好ましく、5以下であることがよりさらに好ましく、3以下であることが特に好ましい。

[0159] アルカノイル基の具体例としては、アセチル基、プロパノイル基、ブタノイル基などが挙げられ、これらの中でも感度の観点から、アセチル基又はプロパノイル基が好ましく、アセチル基がより好ましい。

アルカノイル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられ、感度の観点から無置換であることが好ましい。

[0160] R^2 におけるアリーロイル基の炭素数は特に限定されないが、感度の観点から7以上であることが好ましい。また、感度の観点から20以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましく、8以下であることが特に好ましい。

[0161] アリーロイル基の具体例としては、ベンゾイル基、メチルベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられ、これらの中でも感度の観点から、ベンゾイル基がより好ましい。

[0162] アリーロイル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられ、感度の観点から無置換であることが好ま

しい。

これらの中でも、感度の観点から R^2 を、置換基を有していてもよいアルカノイル基とすることが好ましく、無置換のアルカノイル基とすることがより好ましく、アセチル基とすることがさらに好ましい。

[0163] R^3 におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、溶解性の観点から1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましく、7以上であることが特に好ましい。また、相溶性の観点から20以下であることが好ましく、15以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましい。

[0164] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基などが挙げられ、これらの中でも溶解性の観点から、オクチル基又は2-エチルヘキシル基が好ましく、2-エチルヘキシル基がより好ましい。

[0165] アルキル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、リン酸基などが挙げられ、合成容易性の観点から無置換であることがさらに好ましい。

これらの中でも、溶解性の観点から R^3 を、置換基を有していてもよいアルキル基とすることが好ましく、無置換のアルキル基とすることがより好ましく、2-エチルヘキシル基とすることがさらに好ましい。

[0166] R^4 における芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。その炭素数は30以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。また、通常4以上であり、6以上であることが好ましい。前記上限値以下とすることで、溶解性が良好となる傾向があり、前記下限値以上とすることで感度と溶解性の両立がしやすくなる傾向がある。

[0167] 芳香族炭化水素環基は、1個の遊離原子価を有する芳香族炭化水素環を意味する。芳香族炭化水素環基の芳香族炭化水素環としては、単環であっても縮合環であってもよく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン

環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環などが挙げられる。

[0168] また、芳香族複素環基は、1個の遊離原子化を有する芳香族複素環を意味する。芳香族複素環基の芳香族複素環としては、単環であっても縮合環であってもよい。例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ベンゾイミダゾール環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環などが挙げられる。

[0169] 芳香族環基が有していてもよい置換基としては、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられ、溶解性の観点からアルキル基、又はアルコキシ基が好ましく、アルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

[0170] 置換基の数は特に限定されないが、溶解性の観点から、1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることがさらに好ましい。また、相溶性の観点から、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、4以下がさらに好ましい。

[0171] これらの中でも、溶解性の観点から R^4 を、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環基とすることが好ましく、2以上のメチル基を有する芳香族炭化水素環基とすることがより好ましく、メシチル基とすることがさらに好ましい。

[0172] R^5 及び R^6 は各々独立に、置換基を有していてもよいベンゼン環、又はナ

フタレン環を表す。ただし、 R^5 及び R^6 の少なくともいずれか1つは、置換基を有していてもよいナフタレン環である。具体的な組み合わせとしては、 R^5 が置換基を有していてもよいベンゼン環であり、 R^6 が置換基を有していてもよいナフタレン環である組み合わせ、 R^5 が置換基を有していてもよいナフタレン環であり、 R^6 が置換基を有していてもよいベンゼン環である組み合わせ、 R^5 が置換基を有していてもよいナフタレン環であり、 R^6 が置換基を有していてもよいナフタレン環である組み合わせが挙げられる。

[0173] これらの中でも、吸光性の観点からは、 R^5 が置換基を有していてもよいナフタレン環であり、かつ、 R^6 が置換基を有していてもよいベンゼン環である組み合わせが挙げられる。

[0174] R^5 が置換基を有していてもよいベンゼン環の場合、ベンゼン環の1位にN原子が結合し、2位に R^6 が結合し、4位にXが結合する態様が挙げられる。同様に、 R^6 が置換基を有していてもよいベンゼン環の場合、ベンゼン環の1位にN原子が結合し、2位に R^5 が結合し、4位にZが結合する態様が挙げられる。

[0175] 他方、 R^5 が置換基を有していてもよいナフタレン環の場合、式(1)において R^5 に結合するX、N原子、 R^6 は、該ナフタレン環の何位に結合していてもよい。例えば、ナフタレン環の1位にN原子が結合し、2位に R^6 が結合し、4位にXが結合した態様や、ナフタレン環の1位に R^6 が結合し、2位にN原子が結合し、6位にXが結合した態様などが挙げられる。

[0176] 同様に、 R^6 が置換基を有していてもよいナフタレン環の場合、式(1)において R^6 に結合するZ、N原子、 R^5 は、該ナフタレン環の何位に結合していてもよい。例えば、ナフタレン環の1位にN原子が結合し、2位に R^5 が結合し、4位にZが結合した態様や、ナフタレン環の1位に R^5 が結合し、2位にN原子が結合し、6位にZが結合した態様などが挙げられる。

[0177] R^5 及び R^6 におけるベンゼン環やナフタレン環が有していてもよい置換基としては、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられ、感度の観点から、無置換であることがさらに好ましい。

[0178] R^1 及び R^4 の少なくともいずれか1つは、置換基として $-OR^7$ 基を有する。 R^1 が $-OR^7$ 基を有していてもよく、 R^4 が $-OR^7$ 基を有していてもよく、 R^1 及び R^4 が各々独立に $-OR^7$ 基を有していてもよい。これらの中でも感度の観点からは、 R^1 が $-OR^7$ 基を有していることが好ましい。

[0179] R^7 はハロゲノアルキル基を表すが、 R^7 におけるハロゲノアルキル基の炭素数は特に限定されないが、溶解性の観点から1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることがさらに好ましい。また、相溶性の観点から10以下であることが好ましく、7以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましい。

ハロゲノアルキル基における炭素鎖は、直鎖であっても、分岐鎖であっても、環状であってもよいが、製造容易性の観点からは直鎖であることが好ましい。

[0180] ハロゲノアルキル基が有するハロゲン原子の数は特に限定されないが、溶解性の観点から1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましく、3以上であることがさらに好ましい。また、相溶性の観点から7以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましい。

[0181] ハロゲノアルキル基の具体例としては、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基などが挙げられ、これらの中でも製造容易性の観点から2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基がより好ましい。

ハロゲノアルキル基が有していてもよい置換基としては、水酸基、アルコキシ基などが挙げられ、製造容易性の観点からは無置換であることが好ましい。

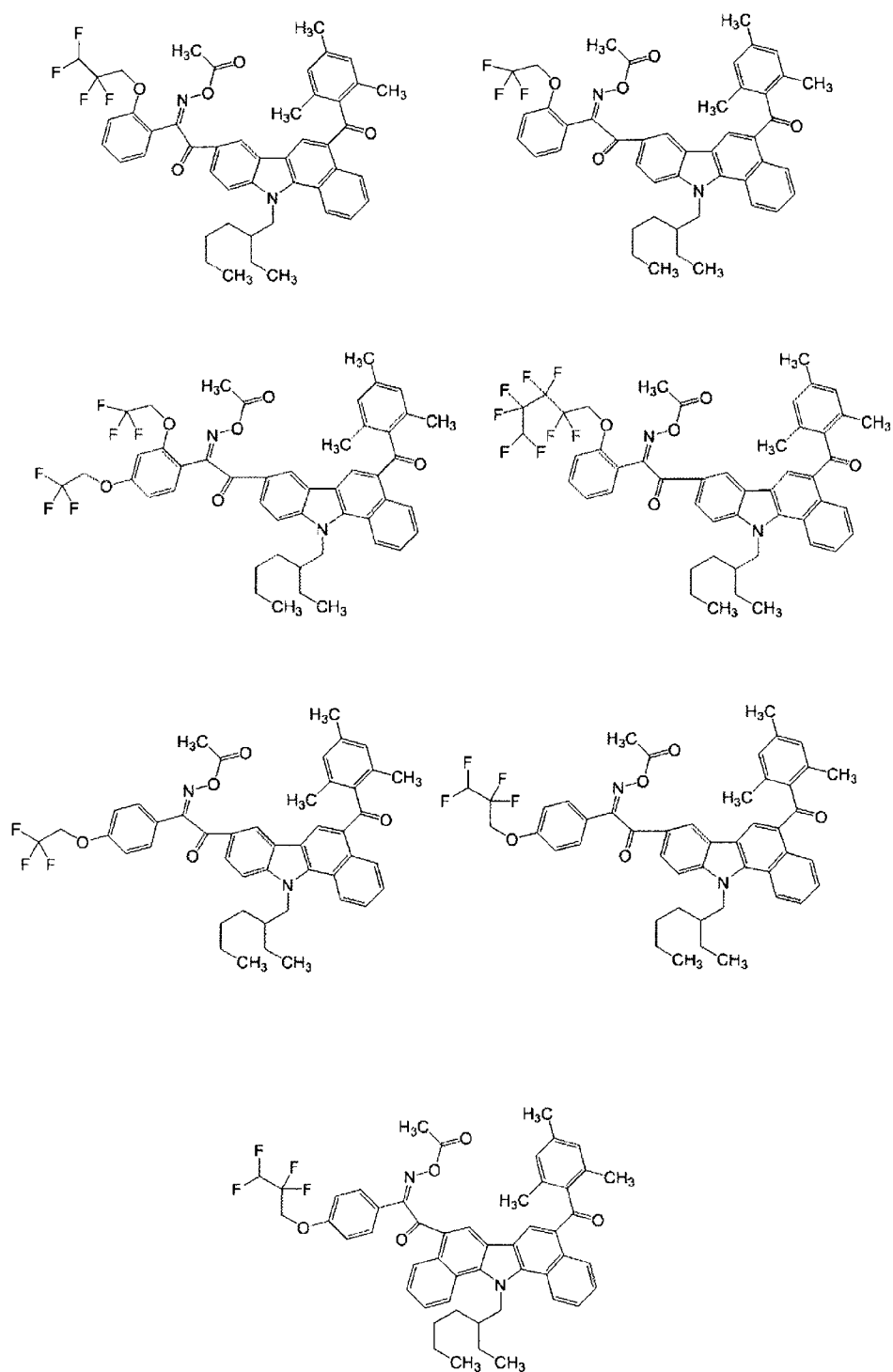
[0182] X は、直接結合又はカルボニル基を表すが、密着性の観点からは直接結合であることが好ましく、感度の観点からはカルボニル基であることが好ましい。

また、Zは、直接結合又はカルボニル基を表すが、密着性の観点からは直接結合であることが好ましく、感度の観点からはカルボニル基であることが好ましい。

[0183] 前記一般式（I）で表されるオキシムエステル系化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

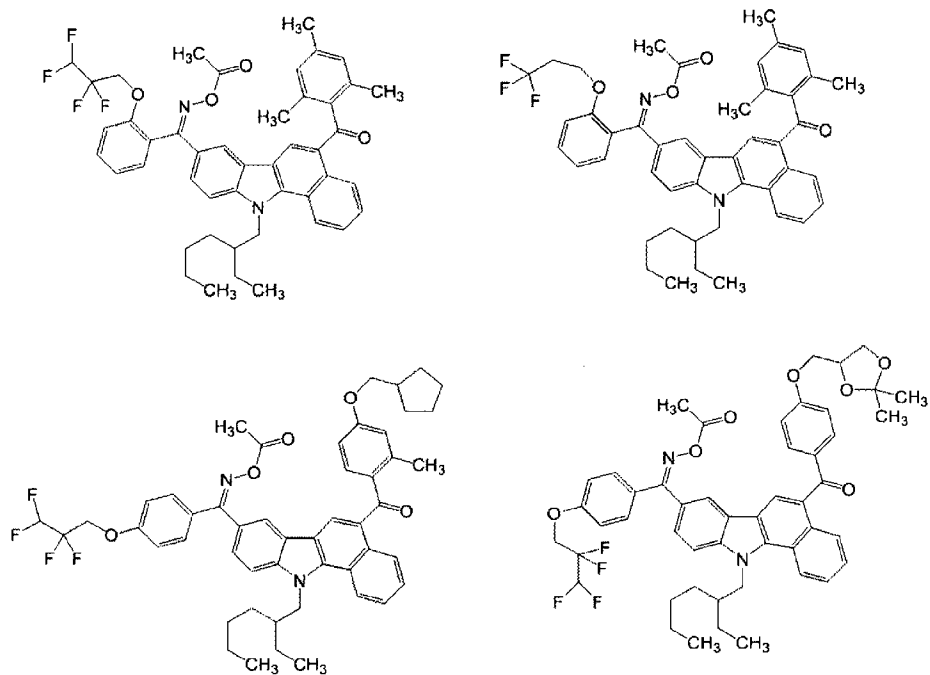
[0184]

[化14]

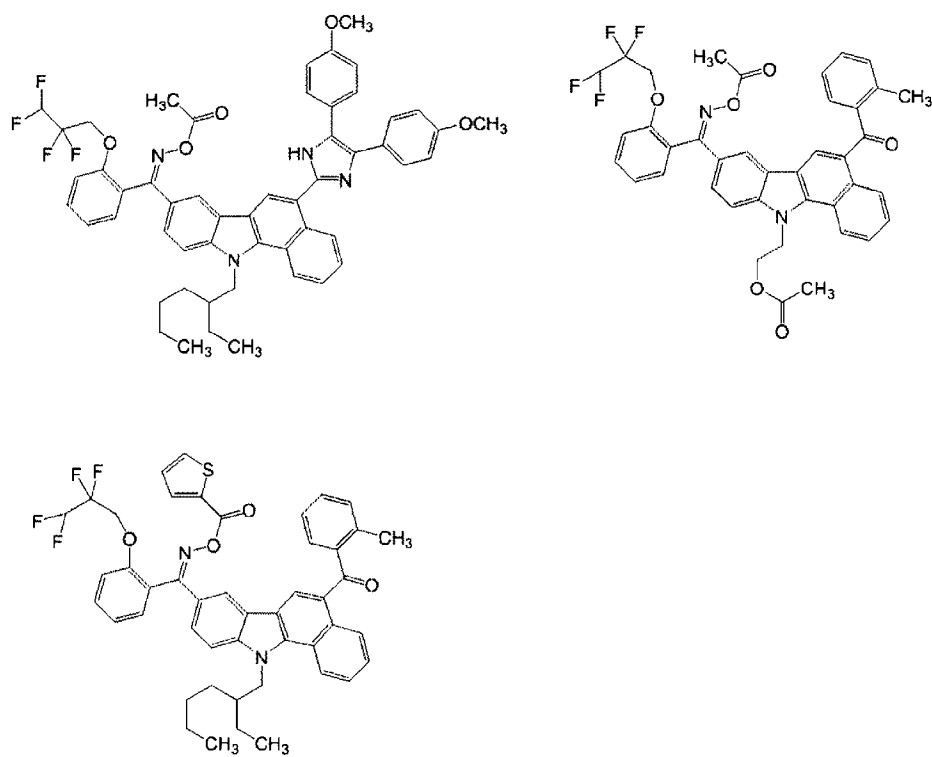


[0186]

[化15]

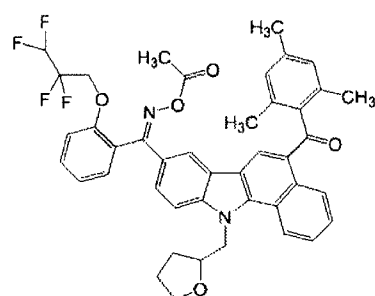
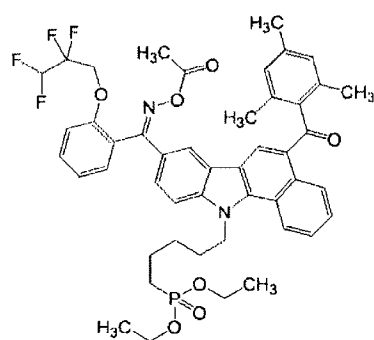
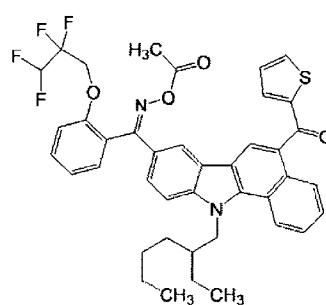
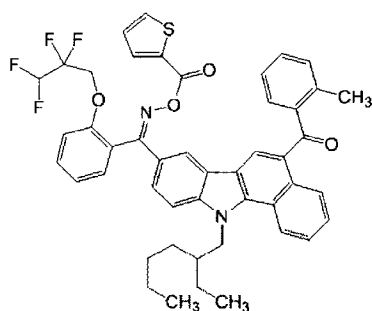


[0187] [化16]

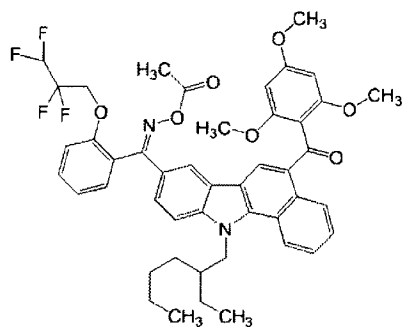
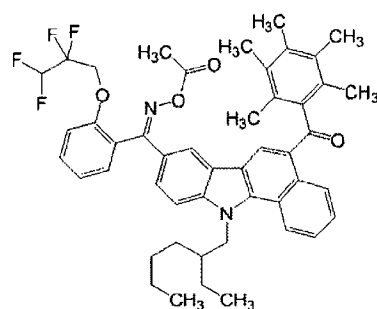
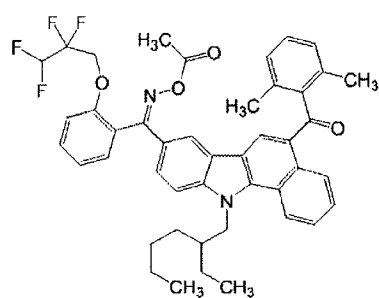


[0188]

[化17]

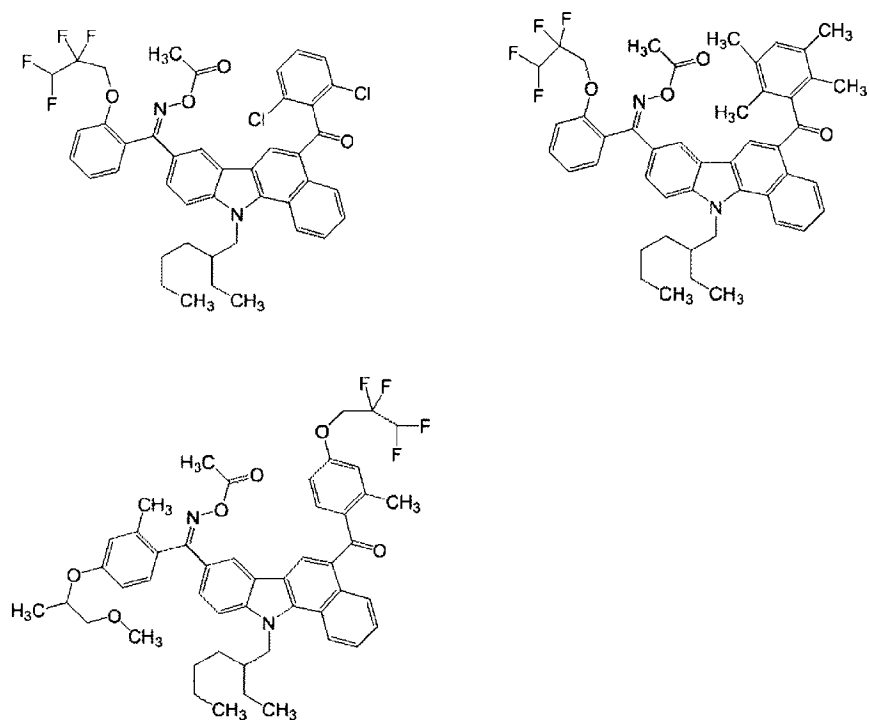


[0189] [化18]

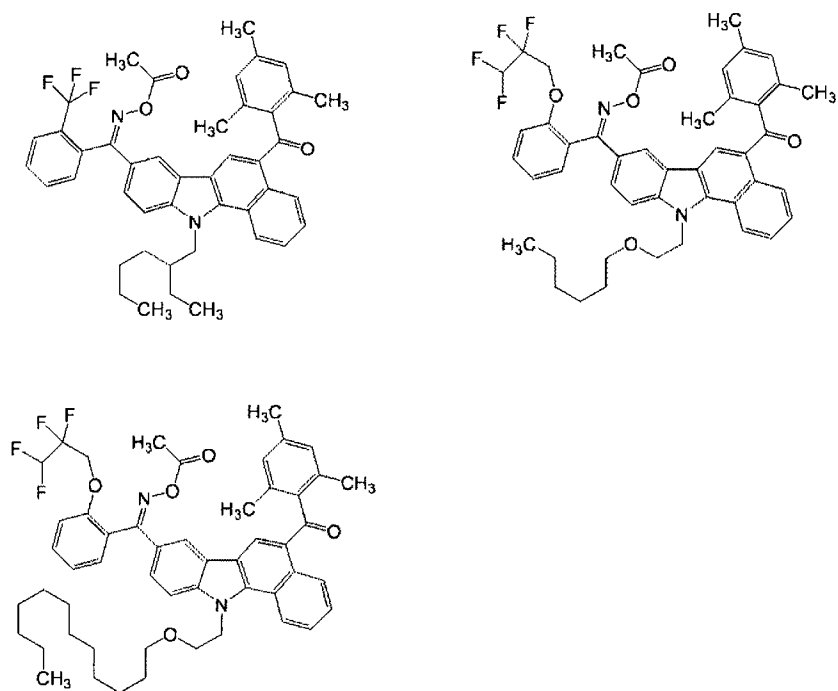


[0190]

[化19]



[0191] [化20]



[0192] 本発明の感光性着色組成物における（c）光重合開始剤は、前記一般式（
I）で表されるオキシムエステル系化合物を含むものであるが、その他の光

重合開始剤をさらに含むものであってもよい。

[0193] その他の光重合開始剤としては、例えば、日本国特開昭59-152396号公報、日本国特開昭61-151197号公報に記載のチタノセン化合物を含むメタロセン化合物；日本国特開2000-56118号公報に記載のヘキサアリールビイミダゾール誘導体；日本国特開平10-39503号公報記載のハロメチル化オキサジアゾール誘導体、ハロメチルー-s-トリアジン誘導体、N-フェニルグリシン等のN-アリール- α -アミノ酸類、N-アリール- α -アミノ酸塩類、N-アリール- α -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 α -アミノアルキルフェノン誘導体；日本国特開2000-80068号公報、日本国特開2006-36750号公報、国際公開第2008/075564号、国際公開第2009/131189号等に記載されているオキシムエステル誘導体等が挙げられる。

[0194] 光重合開始剤は、1種類を単独で用いても、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。

光重合開始剤には、必要に応じて、感応感度を高める目的で、画像露光光源の波長に応じた増感色素、重合促進剤を配合させることができる。増感色素としては、日本国特開平4-221958号公報、日本国特開平4-219756号公報に記載のキサントゲン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、日本国特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、その他、日本国特開昭47-2528号公報、日本国特開昭54-155292号公報、日本国特公昭45-37377号公報、日本国特開昭48-84183号公報、日本国特開昭52-112681号公報、日本国特開昭58-15503号公報、日本国特開昭60-88005号公報、日本国特開昭59-56403号公報、日本国特開平2-69号公報、日本国特開昭57-168088号公報、日本国特開平5-107761号公報、日本国特開平5-210240号公報、日本国特開

平4-288818号公報に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素等を挙げることができる。

[0195] これらの増感色素のうち好ましいものは、アミノ基含有増感色素であり、更に好ましいものは、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物である。特に、好ましいのは、例えば、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン等のp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等である。このうち最も好ましいものは、4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンである。

増感色素もまた1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0196] 重合促進剤としては、例えば、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル等の芳香族アミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン等の脂肪族アミン、後述するメルカプト化合物等が用いられる。重合促進剤は、1種類を単独で用いても、2種以上を組み合

わせて使用してもよい。

[0197] <（d）エチレン性不飽和化合物>

本発明の感光性着色組成物は、（d）エチレン性不飽和化合物を含む。（d）エチレン性不飽和化合物を含むことで、感度が向上する。

本発明に用いられるエチレン性不飽和化合物は、分子内にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する化合物である。具体的には、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、アクリロニトリル、スチレン、及びエチレン性不飽和結合を1個有するカルボン酸と、多価又は1価アルコールのモノエステル、等が挙げられる。

[0198] 本発明においては、特に、1分子中にエチレン性不飽和基を二個以上有する多官能エチレン性単量体を使用することが好ましい。多官能エチレン性単量体が有するエチレン性不飽和基の数は特に限定されないが、通常2以上であり、好ましくは4以上であり、より好ましくは5以上であり、また、好ましくは8以下であり、より好ましくは7以下である。前記下限値以上とすることで高感度となる傾向があり、前記上限値以下とすることで溶媒への溶解性が向上する傾向がある。

[0199] 多官能エチレン性単量体の例としては、例えば脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と、不飽和カルボン酸及び多塩基性カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルなどが挙げられる。

[0200] 前記脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールア

クリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これら例示化合物のアクリレートを実タクリレートに代えたメタクリル酸エステル、同様にイタコネートに代えたイタコン酸エステル、クロネートに代えたクロトン酸エステルもしくはマレエートに代えたマレイン酸エステル等が挙げられる。

[0201] 芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル等が挙げられる。

[0202] 多塩基性カルボン酸及び不飽和カルボン酸と、多価ヒドロキシ化合物のエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが、代表的な具体例を挙げれば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物等が挙げられる。

[0203] その他、本発明に用いられる多官能エチレン性単量体の例としては、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル又はポリイソシアネート化合物とポリオール及び水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを反応させて得られるようなウレタン（メタ）アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物等が有用である。

[0204] 上記ウレタン（メタ）アクリレート類としては、例えば、D P H A - 4 O H、U X - 5 0 0 0、U X - 5 0 0 2 D - P 2 0、U X - 5 0 0 3 D、U X - 5 0 0 5（日本化薬社製）、U - 2 P P A、U - 6 L P A、U - 1 0 P A

、U-33H、UA-53H、UA-32P、UA-1100H（新中村化学工業社製）、UA-306H、UA-510H、UF-8001G（協栄社化学社製）、UV-1700B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7630B、UV7640B（日本合成化学社製）等が挙げられる。

[0205] これらの中でも、硬化性の観点から（d）エチレン性不飽和化合物として、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを用いることが好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを用いることがより好ましい。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0206] <（e）溶剤>

本発明の感光性着色組成物は、（e）溶剤を含む。（e）溶剤を含むことで、顔料を溶剤中に分散でき、また、塗布が容易となる。

本発明の感光性着色組成物は、通常、（a）着色剤、（b）アルカリ可溶性樹脂、（c）光重合開始剤、（d）エチレン性不飽和化合物、（f）分散剤、及び必要に応じて使用されるその他の各種材料が、溶剤に溶解又は分散した状態で使用される。溶剤の中でも、分散性や塗布性の観点から有機溶剤が好ましい。

[0207] 有機溶剤の中でも、塗布性の観点から沸点が100～300℃の範囲のものを選択するのが好ましく、沸点が120～280℃の範囲のものを選択するのがより好ましい。なお、ここでいう沸点は、圧力1013.25hPaにおける沸点を意味する。

[0208] このような有機溶剤としては、例えば、次のようなものが挙げられる。

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコール t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、メトキシメチルペンタノール

、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテルのようなグリコールモノアルキルエーテル類；

[0209] エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルのようなグリコールジアルキルエーテル類；

[0210] エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ- n -ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、メトキシペンチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ- n -ブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートのようなグリコールアルキルエーテルアセテート類；

[0211] エチレングリコールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 6-ヘキサノールジアセテートなどのグリコールジアセテート類；

シクロヘキサノールアセテートなどのアルキルアセテート類；

アミルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピ

ルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジヘキシルエーテルのようなエーテル類；

[0212] アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトン、メトキシメチルペンタノンのようなケトン類；

[0213] エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、メトキシメチルペンタノール、グリセリン、ベンジルアルコールのような1価又は多価アルコール類；

[0214] n-ペンタン、n-オクタン、ジイソブチレン、n-ヘキサン、ヘキセン、イソプレン、ジペンテン、ドデカンのような脂肪族炭化水素類；
シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、ビスシクロヘキシルのような脂環式炭化水素類；

[0215] ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンのような芳香族炭化水素類；
アミルホルメート、エチルホルメート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸アミル、メチルイソブチレート、エチレングリコールアセテート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、イソ酪酸メチル、エチルカプリレート、ブチルステアレート、エチルベンゾエート、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、 γ -ブチロラクトンのような鎖状又は環状エステル類；

[0216] 3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸のようなアルコキシカルボン酸類；

ブチルクロリド、アミルクロリドのようなハロゲン化炭化水素類；

メトキシメチルペンタノンのようなエーテルケトン類；

アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリル類等。

- [0217] 上記に該当する市販の有機溶剤としては、ミネラルスピリット、バルソル # 2、アプコ # 1 8 ソルベント、アプコシンナー、ソーカルソルベント N o . 1 及び N o . 2、ソルベッソ # 1 5 0、シェル T S 2 8 ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ（「セロソルブ」は登録商標。以下同じ。）、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジグライム（いずれも商品名）などが挙げられる。

これらの有機溶剤は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

- [0218] フォトリソグラフィー法にて着色スペーサーを形成する場合、有機溶剤としては沸点が 1 0 0 ~ 2 0 0 ° C（圧力 1 0 1 3 . 2 5 h P a 条件下。以下、沸点に関しては全て同様。）の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは 1 2 0 ~ 1 7 0 ° C の沸点を持つものである。

- [0219] 上記有機溶剤のうち、塗布性、表面張力などのバランスが良く、組成物中の構成成分の溶解度が比較的高い点からは、グリコールアルキルエーテルアセテート類が好ましい。

また、グリコールアルキルエーテルアセテート類は、単独で使用してもよいが、他の有機溶剤を併用してもよい。併用する有機溶剤として、特に好ましいのはグリコールモノアルキルエーテル類である。

- [0220] 中でも、特に組成物中の構成成分の溶解性からプロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。なお、グリコールモノアルキルエーテル類は極性が高く、添加量が多すぎると顔料が凝集しやすく、後に得られる着色樹脂組成物の粘度が上がっていくなどの保存安定性が低下する傾向があるので、溶剤中のグリコールモノアルキルエーテル類の割合は 5 質量% ~ 3 0 質量% が好ましく、5 質量% ~ 2 0 質量% がより好ましい。

- [0221] また、1 5 0 ° C 以上の沸点をもつ有機溶剤（以下「高沸点溶剤」と称する場合がある。）を併用することも好ましい。このような高沸点溶剤を併用する

ことにより、感光性着色組成物は乾きにくくなるが、組成物中における顔料の均一な分散状態が、急激な乾燥により破壊されることを防止する効果がある。

[0222] すなわち、例えばスリットノズル先端における、色材などの析出・固化による異物欠陥の発生を防止する効果がある。このような効果が高い点から、上述の各種溶剤の中でも、特にジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートが好ましい。

[0223] 有機溶剤中の高沸点溶剤の含有割合は、3質量%～50質量%が好ましく、5質量%～40質量%がより好ましく、5質量%～30質量%が特に好ましい。前記下限値以上とすることで、例えばスリットノズル先端で色材などが析出・固化して異物欠陥を惹き起こすのを抑制できる傾向があり、また前記上限値以下とすることで組成物の乾燥温度が遅くなるのを抑制し、減圧乾燥プロセスのタクト不良や、プリベークのピン跡といった問題を抑制できる傾向がある。

[0224] なお、沸点150℃以上の高沸点溶剤が、グリコールアルキルエーテルアセレート類であってもよく、またグリコールアルキルエーテル類であってもよく、この場合は、沸点150℃以上の高沸点溶剤を別途含有させなくてもかまわない。

[0225] 好ましい高沸点溶剤として、例えば前述の各種溶剤の中ではジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセレート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセレート、1,3-ブチレングリコールジアセレート、1,6-ヘキサノールジアセレート、トリアセチンなどが挙げられる。

[0226] <(f) 分散剤>

本発明の感光性着色組成物においては、(a) 着色剤を微細に分散させ、且つその分散状態を安定化させることが品質の安定性確保には重要なため、(f) 分散剤を含む。

[0227] (f) 分散剤としては、官能基を有する高分子分散剤が好ましく、更に、分散安定性の面からカルボキシル基；リン酸基；スルホン酸基；又はこれらの塩基；一級、二級又は三級アミノ基；四級アンモニウム塩基；ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環由来の基、等の官能基を有する高分子分散剤が好ましい。

[0228] 中でも特に、一級、二級又は三級アミノ基；四級アンモニウム塩基；ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環由来の基、等の塩基性官能基を有する高分子分散剤が顔料を分散する際に少量の分散剤で分散することができるとの観点から特に好ましい。

[0229] また、高分子分散剤としては、例えばウレタン系分散剤、アクリル系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリアリルアミン系分散剤、アミノ基を持つモノマーとマクロモノマーからなる分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレンジエステル系分散剤、ポリエーテルリン酸系分散剤、ポリエステルリン酸系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性ポリエステル系分散剤等を挙げることができる。

[0230] このような分散剤の具体例としては、商品名で、E F K A（登録商標。BASF社製。）、DISPERBYK（登録商標。ビッケミー社製。）、ディスパロン（登録商標。楠本化成社製。）、SOLSPERSE（登録商標。ルーブリゾール社製。）、KP（信越化学工業社製）、ポリフロー（共栄社化学社製）、アジスパー（登録商標。味の素社製。）等を挙げることができる。

これらの高分子分散剤は1種を単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。

[0231] 高分子分散剤の重量平均分子量（M_w）は通常700以上、好ましくは1000以上であり、また通常100,000以下、好ましくは50,000以下である。

これらの内、顔料の分散性の観点から、(f) 分散剤は官能基を有するウレタン系高分子分散剤及び／又はアクリル系高分子分散剤を含むことが好ま

しく、アクリル系高分子分散剤を含むことが特に好ましい。

また分散性、保存性の面から、塩基性官能基を有し、ポリエステル結合及び／又はポリエーテル結合を有する高分子分散剤が好ましい。

[0232] ウレタン系及びアクリル系高分子分散剤としては、例えばDISPERBYK 160～166、182シリーズ（いずれもウレタン系）、DISPERBYK 2000、2001、LPN 21116等（いずれもアクリル系）（以上すべてビックケミー社製）が挙げられる。

[0233] ウレタン系高分子分散剤として好ましい化学構造を具体的に例示するならば、例えば、ポリイソシアネート化合物と、分子内に水酸基を1個又は2個有する数平均分子量300～10,000の化合物と、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる、重量平均分子量1,000～200,000の分散樹脂等が挙げられる。これらをベンジルクロリド等の四級化剤で処理することで、3級アミノ基の全部又は一部を4級アンモニウム塩基にすることができる。

[0234] 上記のポリイソシアネート化合物の例としては、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、 ω , ω' -ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソ

シアネート、トリス（イソシアネートフェニルメタン）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等のトリイソシアネート、及びこれらの三量体、水付加物、及びこれらのポリオール付加物等が挙げられる。

[0235] ポリイソシアネートとして好ましいのは有機ジイソシアネートの三量体で、最も好ましいのはトリレンジイソシアネートの三量体とイソホロンジイソシアネートの三量体である。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0236] イソシアネートの三量体の製造方法としては、前記ポリイソシアネート類を適当な三量化触媒、例えば第3級アミン類、ホスフィン類、アルコキシド類、金属酸化物、カルボン酸塩類等を用いてイソシアネート基の部分的な三量化を行い、触媒毒の添加により三量化を停止させた後、未反応のポリイソシアネートを溶剤抽出、薄膜蒸留により除去して目的のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを得る方法が挙げられる。

[0237] 同一分子内に水酸基を1個又は2個有する数平均分子量300～10,000の化合物としては、ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリオレフィングリコール等、及びこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数1～25のアルキル基でアルコキシ化されたもの及びこれら2種類以上の混合物が挙げられる。

[0238] ポリエーテルグリコールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、及びこれら2種類以上の混合物が挙げられる。ポリエーテルジオールとしては、アルキレンオキシドを単独又は共重合させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン-プロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール、ポリオキシオクタメチレングリコール及びそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

[0239] ポリエーテルエステルジオールとしては、エーテル基含有ジオールもしくは他のグリコールとの混合物をジカルボン酸又はそれらの無水物と反応させるか、又はポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させること

によって得られるもの、例えばポリ（ポリオキシテトラメチレン）アジペート等が挙げられる。

[0240] ポリエーテルグリコールとして最も好ましいのはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール又はこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数 1 ～ 25 のアルキル基でアルコキシ化された化合物である。

[0241] ポリエステルグリコールとしては、ジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸等）又はそれらの無水物とグリコール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2，3-ブタンジオール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、2-メチル-2，4-ペンタンジオール、2，2，4-トリメチル-1，3-ペンタンジオール、2-エチル-1，3-ヘキサンジオール、2，5-ジメチル-2，5-ヘキサンジオール、1，8-オクタメチレングリコール、2-メチル-1，8-オクタメチレングリコール、1，9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、N-メチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン等）とを重縮合させて得られたもの、例えばポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレン／プロピレンアジペート等、又は前記ジオール類又は炭素数 1 ～ 25 の 1 価アルコールを開始剤として用いて得られるポリラクトンジオール又はポリラクトンモノオール、例えばポリカプロラクトングリコール、ポリメチルバレロラクトン及びこれらの 2 種

以上の混合物が挙げられる。ポリエステルグリコールとして最も好ましいのはポリカプロラクトングリコール又は炭素数 1 ～ 25 のアルコールを開始剤としたポリカプロラクトンである。

[0242] ポリカーボネートグリコールとしては、ポリ（1，6－ヘキシレン）カーボネート、ポリ（3－メチルー1，5－ペンチレン）カーボネート等、ポリオレフィングリコールとしてはポリブタジエングリコール、水素添加型ポリブタジエングリコール、水素添加型ポリイソプレングリコール等が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0243] 同一分子内に水酸基を1個又は2個有する化合物の数平均分子量は、通常300～10,000、好ましくは500～6,000、更に好ましくは1,000～4,000である。

[0244] 本発明に用いられる同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物を説明する。

活性水素、即ち、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子に直接結合している水素原子としては、水酸基、アミノ基、チオール基等の官能基中の水素原子が挙げられ、中でもアミノ基、特に1級のアミノ基の水素原子が好ましい。

[0245] 3級アミノ基は、特に限定されないが、例えば炭素数1～4のアルキル基を有するアミノ基、又はヘテロ環構造、より具体的にはイミダゾール環又はトリアゾール環、などが挙げられる。

[0246] このような同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物を例示するならば、N，N－ジメチルー1，3－プロパンジアミン、N，N－ジエチルー1，3－プロパンジアミン、N，N－ジプロピルー1，3－プロパンジアミン、N，N－ジブチルー1，3－プロパンジアミン、N，N－ジメチルエチレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、N，N－ジプロピルエチレンジアミン、N，N－ジブチルエチレンジアミン、N，N－ジメチルー1，4－ブタンジアミン、N，N－ジエチルー1，4－ブタンジアミン、N，N－ジプロピルー1，4－ブタンジアミン、N，N－ジブチルー1，

4-ブタンジアミン等が挙げられる。

[0247] また、3級アミノ基が含窒素ヘテロ環構造である場合の該含窒素ヘテロ環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、インドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチアジアゾール環等の含窒素ヘテロ5員環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、アクリジン環、イソキノリン環等の含窒素ヘテロ6員環が挙げられる。これらの含窒素ヘテロ環のうち好ましいものはイミダゾール環又はトリアゾール環である。

[0248] これらのイミダゾール環とアミノ基を有する化合物を具体的に例示するならば、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、ヒスチジン、2-アミノイミダゾール、1-(2-アミノエチル)イミダゾール等が挙げられる。

[0249] また、トリアゾール環とアミノ基を有する化合物を具体的に例示するならば、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、5-(2-アミノ-5-クロロフェニル)-3-フェニル-1H-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-4H-1,2,4-トリアゾール-3,5-ジオール、3-アミノ-5-フェニル-1H-1,3,4-トリアゾール、5-アミノ-1,4-ジフェニル-1,2,3-トリアゾール、3-アミノ-1-ベンジル-1H-2,4-トリアゾール等が挙げられる。

[0250] 中でも、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾールが好ましい。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0251] ウレタン系高分子分散剤を製造する際の原料の好ましい配合比率はポリイソシアネート化合物100質量部に対し、同一分子内に水酸基を1個又は2個有する数平均分子量300~10,000の化合物が10~200質量部、好ましくは20~190質量部、更に好ましくは30~180質量部、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物が0.2~25質量部、

好ましくは0.3～2.4質量部である。

[0252] ウレタン系高分子分散剤の製造はポリウレタン樹脂製造の公知の方法に従って行われる。製造する際の溶媒としては、通常、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、ダイアセトンアルコール、イソプロパノール、第二ブタノール、第三ブタノール等一部のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩化物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキサイド等の非プロトン性極性溶媒等が用いられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0253] 上記製造に際して、通常、ウレタン化反応触媒が用いられる。この触媒としては、例えば、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の錫系、鉄アセチルアセトナート、塩化第二鉄等の鉄系、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の3級アミン系等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0254] 同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物の導入量は反応後のアミン価で1～100mg KOH/gの範囲に制御するのが好ましい。より好ましくは5～95mg KOH/gの範囲である。アミン価は、塩基性アミノ基を酸により中和滴定し、酸価に対応させてKOHのmg数で表した値である。アミン価が上記範囲より低いと分散能力が低下する傾向があり、また、上記範囲を超えると現像性が低下しやすくなる。

[0255] なお、以上の反応で高分子分散剤にイソシアネート基が残存する場合には更に、アルコールやアミノ化合物でイソシアネート基を漬すと生成物の経時安定性が高くなるので好ましい。

ウレタン系高分子分散剤の重量平均分子量(Mw)は通常1,000～2

00, 000、好ましくは2, 000~100, 000、より好ましくは3, 000~50, 000の範囲である。この分子量が1, 000未満では分散性及び分散安定性が劣り、200, 000を超えると溶解性が低下し分散性が劣ると同時に反応の制御が困難となる。

[0256] アクリル系高分子分散剤としては、官能基（ここでいう官能基とは、高分子分散剤に含有される官能基として前述した官能基である。）を有する不飽和基含有単量体と、官能基を有さない不飽和基含有単量体とのランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体を使用することが好ましい。これらの共重合体は公知の方法で製造することができる。

[0257] 官能基を有する不飽和基含有単量体としては、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、アクリル酸ダイマー等のカルボキシル基を有する不飽和単量体、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びこれらの4級化物などの3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有する不飽和単量体が具体例として挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0258] 官能基を有さない不飽和基含有単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカン（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン及びその誘導体、 α -メチルスチレン、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミドなどのN-置換マ

レイミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル及びポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、ポリスチレンマクロモノマー、ポリ2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、ポリエチレングリコールマクロモノマー、ポリプロピレングリコールマクロモノマー、ポリカプロラクトンマクロモノマーなどのマクロモノマー等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0259] アクリル系高分子分散剤は、特に好ましくは、官能基を有するAブロックと官能基を有さないBブロックからなるA-B又はB-A-Bブロック共重合体であるが、この場合、Aブロック中には上記官能基を含む不飽和基含有単量体由来の部分構造の他に、上記官能基を含まない不飽和基含有単量体由来の部分構造が含まれていてもよく、これらが該Aブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。また、官能基を含まない部分構造の、Aブロック中の含有量は、通常80質量%以下であり、好ましくは50質量%以下、更に好ましくは30質量%以下である。

[0260] Bブロックは、上記官能基を含まない不飽和基含有単量体由来の部分構造からなるものであるが、1つのBブロック中に2種以上の単量体由来の部分構造が含有されていてもよく、これらは、該Bブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

[0261] 該A-B又はB-A-Bブロック共重合体は、例えば、以下に示すリビング重合法にて調製される。

リビング重合法には、アニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、ラジカルリビング重合法があり、このうち、アニオンリビング重合法は、重合活性種がアニオンであり、例えば下記スキームで表される。

[0262]

[化22]

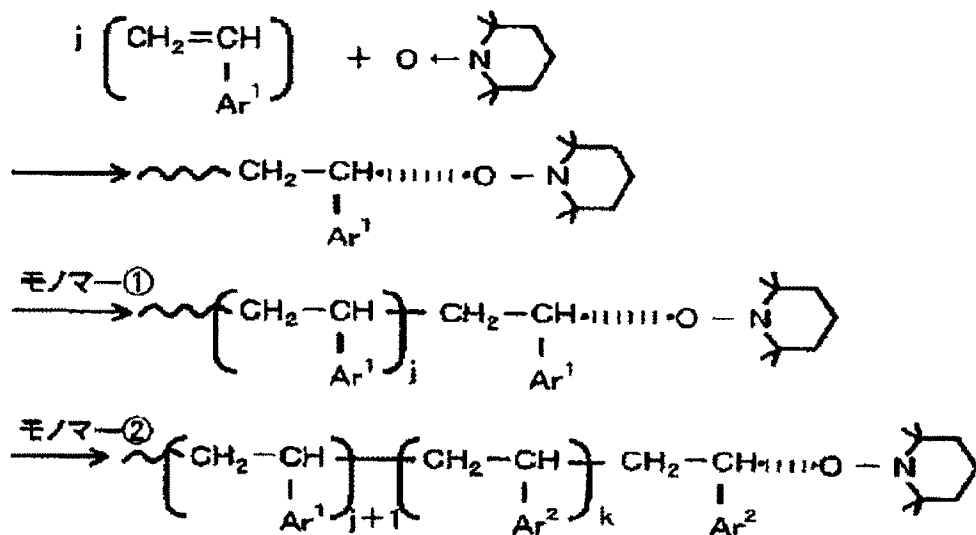
(ラジカルリビング重合法)

(ニトロキシル法)

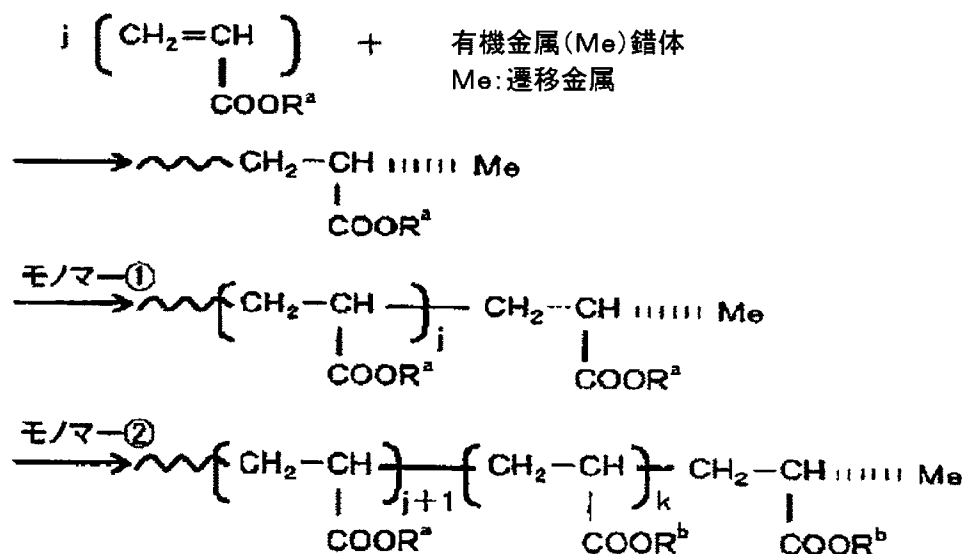
モノマー①: $\text{CH}_2=\text{CH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{Ar}^1$

モノマー②: $\text{CH}_2=\text{CH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{Ar}^2$

の場合



(ATRP法)

$$\begin{array}{ccc} \text{モノマー-①: } \text{CH}_2=\text{CH} & \text{モノマー-②: } \text{CH}_2=\text{CH} & \\ | & | & \\ \text{COOR}^a & \text{COOR}^b & \text{の場合} \end{array}$$


[0266] 上記スキーム中、 $A r^1$ は1価の有機基であり、 $A r^2$ は $A r^1$ とは異なる1価の有機基であり、 j 及び k はそれぞれ1以上の整数であり、 R^a は水素原子又は1価の有機基であり、 R^b は R^a とは異なる水素原子又は1価の有機基で

ある。

[0267] このアクリル系高分子分散剤を合成するに際しては、日本国特開平9-62002号公報や、P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984), B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981), K. Hatada, K. Ute, et al, Polym. J. 17, 977 (1985), 18, 1037 (1986), 右手浩一、畑田耕一、高分子加工、36, 366 (1987), 東村敏延、沢本光男、高分子論文集、46, 189 (1989), M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Soc, 109, 4737 (1987)、相田卓三、井上祥平、有機合成化学、43, 300 (1985), D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987)などに記載の公知の方法を採用することができる。

[0268] 本発明で用いることができるアクリル系高分子分散剤はA-Bブロック共重合体であっても、B-A-Bブロック共重合体であってもよく、その共重合体を構成するAブロック/Bブロック比は1/99~80/20、特に5/95~60/40（質量比）であることが好ましく、この範囲内にすることで分散性と保存安定性のバランスの確保ができる傾向がある。

また、本発明で用いることができるA-Bブロック共重合体、B-A-Bブロック共重合体1g中の4級アンモニウム塩基の量は、通常0.1~10mmolであることが好ましく、この範囲内にすることで良好な分散性を確保できる傾向がある。

[0269] なお、このようなブロック共重合体中には、通常、製造過程で生じたアミノ基が含有される場合があるが、そのアミン価は1~100mg KOH/g程度であり、分散性の観点から、好ましくは10mg KOH/g以上、より好ましくは30mg KOH/g以上、さらに好ましくは50mg KOH/g以上、また、好ましくは90mg KOH/g以下、より好ましくは80mg

KOH/g 以下、さらに好ましくは 75 mg KOH/g 以下である。

[0270] ここで、これらのブロック共重合体等の分散剤のアミン価は、分散剤試料中の溶剤を除いた固形分 1 g あたりの塩基量と当量の KOH の質量で表し、次の方法により測定する。

100 mL のビーカーに分散剤試料の 0.5 ~ 1.5 g を精秤し、50 mL の酢酸で溶解する。pH 電極を備えた自動滴定装置を使って、この溶液を 0.1 mol/L の HClO₄ 酢酸溶液にて中和滴定する。滴定 pH 曲線の変曲点を滴定終点とし次式によりアミン価を求める。

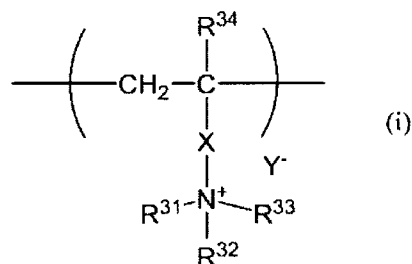
[0271] アミン価 [mg KOH/g] = (561 × V) / (W × S)

〔但し、W : 分散剤試料秤取量 [g]、V : 滴定終点での滴定量 [mL]、S : 分散剤試料の固形分濃度 [質量%] を表す。〕

[0272] また、このブロック共重合体のアミン価は、該酸価の元となる酸性基の有無及び種類にもよるが、一般に低い方が好ましく、通常 10 mg KOH/g 以下であり、その重量平均分子量 (M_w) は、1000 ~ 100,000 の範囲が好ましい。前記範囲内とすることで良好な分散性を確保できる傾向がある。

[0273] 4 級アンモニウム塩基を官能基として有する場合、高分子分散剤の具体的な構造については特に限定されないが、分散性の観点からは、下記式 (i) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (i)」) ということがある。) を有することが好ましい。

[0274] [化23]



[0275] 上記式 (i) 中、R³¹ ~ R³³ は各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を

有していてもよいアラルキル基であり、 $R^{31} \sim R^{33}$ のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成してもよい。 R^{34} は水素原子又はメチル基である。

Xは2価の連結基であり、 Y^- は対アニオンである。

[0276] 上記式 (i) の $R^{31} \sim R^{33}$ における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1以上であり、また、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。

[0277] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基であることがより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。また、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0278] 上記式 (i) の $R^{31} \sim R^{33}$ における、置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常6以上であり、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましい。

[0279] アリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、これらの中でもフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、又はジエチルフェニル基であることが好ましく、フェニル基、メチルフェニル基、又はエチルフェニル基であることがより好ましい。

[0280] 上記式 (i) の $R^{31} \sim R^{33}$ における、置換基を有していてもよいアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常7以上であり、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましい。

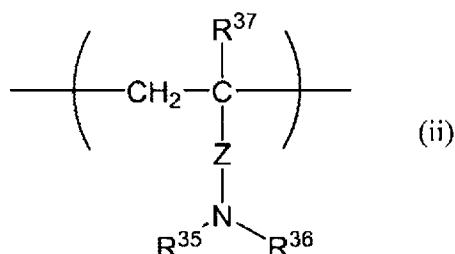
[0281] アラルキル基の具体例としては、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、フェニルブチレン基、フェニルイソプロピレン基などが挙げられ、これらの中でも、フェニルメチレン基、フェニルエチレ

ン基、フェニルプロピレン基、又はフェニルブチレン基であることが好ましく、フェニルメチレン基、又はフェニルエチレン基であることがより好ましい。

[0282] これらの中でも、分散性の観点から、 $R^{31} \sim R^{33}$ が各々独立にアルキル基、又はアラルキル基であることが好ましく、具体的には、 R^{31} 及び R^{33} が各々独立にメチル基、又はエチル基であり、かつ、 R^{32} がフェニルメチレン基、又はフェニルエチレン基であることが好ましく、 R^{31} 及び R^{33} がメチル基であり、かつ、 R^{32} がフェニルメチレン基であることがさらに好ましい。

[0283] また、前記高分子分散剤が官能基として3級アミンを有する場合、分散性の観点からは、下記式 (ii) で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位 (ii)」ということがある。）を有することが好ましい。

[0284] [化24]



[0285] 上記式 (ii) 中、 R^{35} 及び R^{36} は各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基であり、 R^{35} 及び R^{36} が互いに結合して環状構造を形成してもよい。 R^{37} は水素原子又はメチル基である。 Z は2価の連結基である。

[0286] また、上記式 (ii) の R^{35} 及び R^{36} における、置換基を有していてもよいアルキル基としては、上記式 (i) の $R^{31} \sim R^{33}$ として例示したものを好ましく採用することができる。

同様に、上記式 (ii) の R^{35} 及び R^{36} における、置換基を有していてもよいアリール基としては、上記式 (i) の $R^{31} \sim R^{33}$ として例示したものを好ましく採用することができる。また、上記式 (ii) の R^{35} 及び R^{36} にお

ける、置換基を有していてもよいアラルキル基としては、上記式 (i) の $R^{31} \sim R^{33}$ として例示したものを好ましく採用することができる。

[0287] これらの中でも、 R^{35} 及び R^{36} が各々独立に、置換基を有していてもよいアラルキル基であることが好ましく、メチル基、又はエチル基であることがより好ましい。

[0288] 上記式 (i) の $R^{31} \sim R^{33}$ 及び上記式 (ii) の R^{35} 及び R^{36} におけるアラルキル基、アラルキル基又はアリール基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、ベンゾイル基、水酸基などが挙げられる。

[0289] 上記式 (i) 及び (ii) において、2 価の連結基 X 及び Z としては、例えば、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、炭素数 6 ～ 12 のアリーレン基、 $-\text{CONH}-R^{43}-$ 基、 $-\text{COOR}^{44}-$ 基〔但し、 R^{43} 及び R^{44} は単結合、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、又は炭素数 2 ～ 10 のエーテル基（アルキルオキシアルキル基）である〕等が挙げられ、好ましくは $-\text{COO}-R^{44}-$ 基である。

また、上記式 (i) において、対アニオンの Y^- としては、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 等が挙げられる。

[0290] 前記式 (i) で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されない。分散性の観点から、前記式 (i) で表される繰り返し単位の含有割合と前記式 (ii) で表される繰り返し単位の含有割合の合計に対して好ましくは 60 モル%以下であり、より好ましくは 50 モル%以下であり、さらに好ましくは 40 モル%以下であり、特に好ましくは 35 モル%以下である。また、好ましくは 5 モル%以上であり、より好ましくは 10 モル%以上であり、さらに好ましくは 20 モル%以上であり、特に好ましくは 30 モル%以上である。

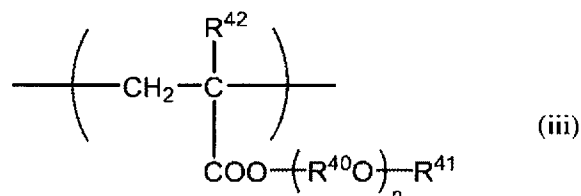
[0291] また、高分子分散剤の全繰り返し単位の占める前記式 (i) で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されないが、分散性の観点から、1 モル%以上であることが好ましく、5 モル%以上であることがより好ましく、10 モル%以上であることがさらに好ましい。また、50 モル%以下であること

が好ましく、30モル%以下であることがより好ましく、20モル%以下であることがさらに好ましく、15モル%以下であることが特に好ましい。

[0292] また、高分子分散剤の全繰り返し単位に占める前記式 (i i) で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されないが、分散性の観点から、5モル%以上であることが好ましく、10モル%以上であることがより好ましく、15モル%以上であることがさらに好ましく、20モル%以上であることが特に好ましい。また、60モル%以下であることが好ましく、40モル%以下であることがより好ましく、30モル%以下であることがさらに好ましく、25モル%以下であることが特に好ましい。

[0293] また、高分子分散剤は、溶媒等のバインダー成分に対する相溶性を高め、分散安定性を向上させるとの観点から、下記式 (i i i) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (i i i)」) ということがある。) を有することが好ましい。

[0294] [化25]



[0295] 上記式 (i i i) 中、 R^{40} はエチレン基又はプロピレン基であり、 R^{41} は置換基を有していてもよいアルキル基であり、 R^{42} は水素原子又はメチル基である。 n は1~20の整数である。

[0296] 上記式 (i i i) の R^{41} における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常1以上であり、2以上であることが好ましい。また、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。

[0297] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基

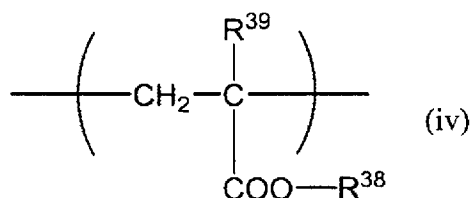
、又はヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基であることがより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。また、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0298] また、上記式 (i i i) における n は溶媒等バインダー成分に対する相溶性と分散性の観点から、1以上であることが好ましく、2以上であることがより好ましい。また、10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。

[0299] また、高分子分散剤の全繰り返し単位に占める前記式 (i i i) で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されないが、1モル%以上であることが好ましく、2モル%以上であることがより好ましく、4モル%以上であることがさらに好ましい。また、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。前記範囲内の場合には溶媒等バインダー成分に対する相溶性と分散安定性の両立が可能となる傾向がある。

[0300] また、高分子分散剤は、分散剤の溶媒等バインダー成分に対する相溶性を高め、分散安定性を向上させるという観点から、下記式 (i v) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (i v)」) ということがある。) を有することが好ましい。

[0301] [化26]



[0302] 上記式 (i v) 中、 R^{38} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基である。 R^{39} は水素原子又はメチル基である。

[0303] 上記式 (i v) の R^{38} における、置換基を有していてもよいアルキル基の

炭素数は特に限定されないが、通常1以上であり、2以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましい。また、10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。

[0304] アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基であることがより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。また、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0305] 上記式 (i v) の R^{38} における、置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は特に限定されないが、通常6以上である。また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。

[0306] アリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、これらの中でもフェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、又はジエチルフェニル基であることが好ましく、フェニル基、メチルフェニル基、又はエチルフェニル基であることがより好ましい。

[0307] 上記式 (i v) の R^{38} における、置換基を有していてもよいアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、通常7以上であり、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましい。

[0308] アラルキル基の具体例としては、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、フェニルブチレン基、フェニルイソプロピレン基などが挙げられ、これらの中でも、フェニルメチレン基、フェニルエチレン基、フェニルプロピレン基、又はフェニルブチレン基であることが好まし

く、フェニルメチレン基、又はフェニルエチレン基であることがより好ましい。

[0309] これらの中でも、溶剤相溶性と分散安定性の観点から、 R^{38} がアルキル基、又はアラルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、又はフェニルメチレン基であることがより好ましい。

[0310] R^{38} における、アルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。また、アリール基又はアラルキル基が有していてもよい置換基としては、鎖状のアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。また、 R^{38} で示される鎖状のアルキル基には、直鎖状及び分岐鎖状のいずれも含まれる。

[0311] また、高分子分散剤の全繰返し単位に占める前記式 (i v) で表される繰返し単位の含有割合は、分散性の観点から、30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましい。また、80モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましい。

[0312] 高分子分散剤は、繰返し単位 (i)、繰返し単位 (i i)、繰返し単位 (i i i) 及び繰返し単位 (i v) 以外の繰返し単位を有していてもよい。そのような繰返し単位の例としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸クロリドなどの(メタ)アクリル酸塩系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰返し単位が挙げられる。

[0313] 高分子分散剤は、分散性をより高めるとの観点から、繰返し単位 (i) 及び繰返し単位 (i i) を有するAブロックと、繰返し単位 (i) 及び繰返し単位 (i i) を有さないBブロックとを有する、ブロック共重合体であることが好ましい。

[0314] 該ブロック共重合体は、A-Bブロック共重合体又はB-A-Bブロック

共重合体であることが好ましい。Aブロックに4級アンモニウム塩基だけでなく3級アミノ基も導入することにより、意外にも、分散剤の分散能力が著しく向上する傾向がある。また、Bブロックが繰り返し単位 (i i i) を有することが好ましく、更に繰り返し単位 (i v) を有することがより好ましい。

[0315] Aブロック中において、繰り返し単位 (i) 及び繰り返し単位 (i i) は、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。また、繰り返し単位 (i) 及び繰り返し単位 (i i) は、1つのAブロック中に各々2種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰り返し単位は、該Aブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

[0316] また、繰り返し単位 (i) 及び繰り返し単位 (i i) 以外の繰り返し単位が、Aブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位の例としては、前述の(メタ)アクリル酸エステル系単量体由来の繰り返し単位等が挙げられる。繰り返し単位 (i) 及び繰り返し単位 (i i) 以外の繰り返し単位の、Aブロック中の含有量は、好ましくは0～50モル%、より好ましくは0～20モル%であるが、かかる繰り返し単位はAブロック中に含有されないことが最も好ましい。

[0317] 繰り返し単位 (i i i) 及び (i v) 以外の繰り返し単位がBブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位の例としては、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸クロリドなどの(メタ)アクリル酸塩系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。

[0318] 繰り返し単位 (i i i) 及び繰り返し単位 (i v) 以外の繰り返し単位の、Bブロック中の含有量は、好ましくは0～50モル%、より好ましくは0

～20モル％であるが、かかる繰返し単位はBブロック中に含有されないことが最も好ましい。

[0319] また分散安定性向上の点から、(f)分散剤は、後述する顔料誘導体と併用することが好ましい。

[0320] <感光性着色組成物のその他の配合成分>

本発明の感光性着色組成物には、上述の成分の他、シランカップリング剤等の密着向上剤、塗布性向上剤、現像改良剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、界面活性剤、顔料誘導体等を適宜配合することができる。

[0321] (1) 密着向上剤

本発明の感光性着色組成物には、基板との密着性を改善するため、密着向上剤を含有させてもよい。密着向上剤としては、シランカップリング剤、燐酸基含有化合物等が好ましい。

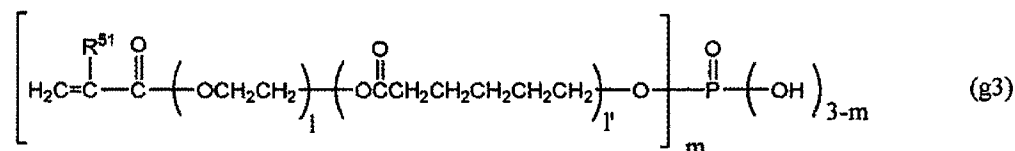
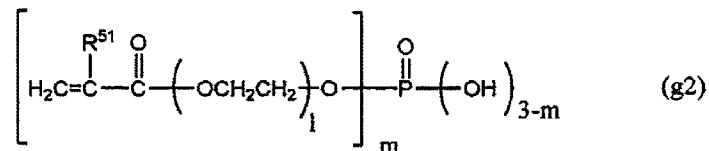
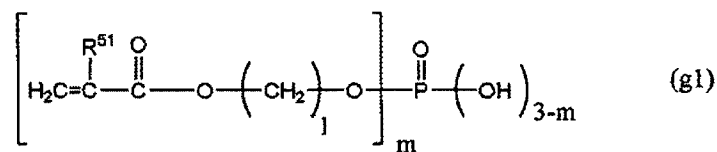
シランカップリング剤の種類としては、エポキシ系、(メタ)アクリル系、アミノ系等種々のものを1種単独で、或いは2種以上を混合して使用できる。

[0322] 好ましいシランカップリング剤として、例えば、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシシラン類、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドシラン類、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン類が挙げられるが、特に好ましくは、エポキシシラン類のシランカップリング剤である。

燐酸基含有化合物としては、(メタ)アクリロイル基含有ホスフェート類が好ましく、下記一般式(g1)、(g2)又は(g3)で表されるものが好ましい。

[0323]

[化27]



[0324] 上記一般式（g1）、（g2）及び（g3）において、R⁵¹は水素原子又はメチル基を示し、1及び1'は1～10の整数、mは1、2又は3である。

これらの燐酸基含有化合物も1種類を単独で用いても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0325] （2）界面活性剤

本発明の感光性着色組成物には、塗布性向上ため、界面活性剤を含有させてもよい。

[0326] 界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性界面活性剤等各種のものをを用いることができる。中でも、諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン系界面活性剤を用いるのが好ましく、中でもフッ素系やシリコン系の界面活性剤が塗布性の面で効果的である。

[0327] このような界面活性剤としては、例えば、TSF4460（ジーイー東芝シリコン社製）、DFX-18（ネオス社製）、BYK-300、BYK-325、BYK-330（ビックケミー社製）、KP340（信越シリコン社製）、F-470、F-475、F-478、F-559（DIC社製）、SH7PA（トーレシリコン社製）、DS-401（ダイキン社製）、L-77（日本ユニカー社製）、FC4430（住友3M社製）等が挙げられる。

なお、界面活性剤は、1種を用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

[0328] (3) 顔料誘導体

本発明の感光性着色組成物には、分散性、保存性向上のため、分散助剤として顔料誘導体を含むさせてもよい。

顔料誘導体としてはアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、キノフタロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、アントラキノ系、インダンスレン系、ペリレン系、ペリノン系、ジケトピロロピロール系、ジオキサジン系等の誘導体が挙げられるが、中でもフタロシアニン系、キノフタロン系が好ましい。

[0329] 顔料誘導体の置換基としてはスルホン酸基、スルホンアミド基及びその4級塩、フタルイミドメチル基、ジアルキルアミノアルキル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基等が顔料骨格に直接又はアルキル基、アリール基、複素環基等を介して結合したものが挙げられ、好ましくはスルホン酸基である。またこれら置換基は一つの顔料骨格に複数置換していてもよい。

[0330] 顔料誘導体の具体例としてはフタロシアニンのスルホン酸誘導体、キノフタロンのスルホン酸誘導体、アントラキノンのスルホン酸誘導体、キナクリドンのスルホン酸誘導体、ジケトピロロピロールのスルホン酸誘導体、ジオキサジンのスルホン酸誘導体等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0331] (4) 光酸発生剤

光酸発生剤とは、紫外線により酸を発生することができる化合物であり、露光を行った際に発生する酸の作用により、例えばメラミン化合物等架橋剤があることで架橋反応を進行させることとなる。

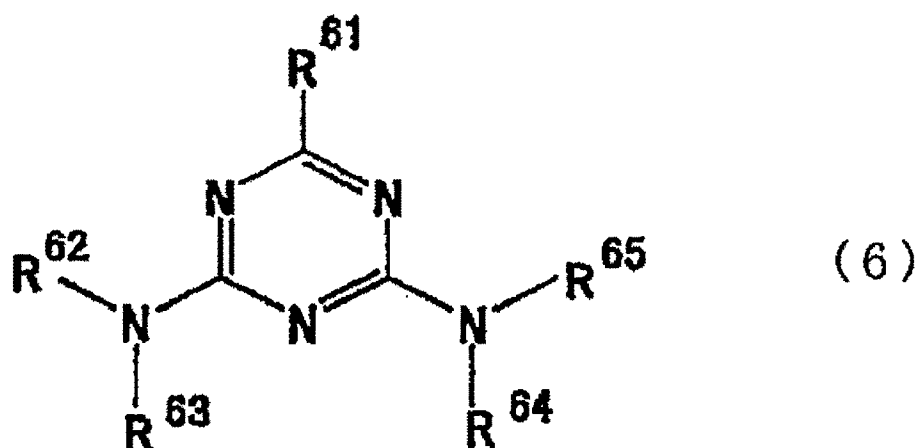
[0332] 係る光酸発生剤の中でも、溶剤に対する溶解性、特に感光性着色組成物に使われる溶剤に対する溶解性が大きいものが好ましい。例えば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル（p-アニシル）ヨードニウム、ビス（m-ニトロフェニル）ヨードニウム、ビス（p-tert-ブ

チルフェニル) ヨードニウム、ビス (p-クロロフェニル) ヨードニウム、
 ビス (n-ドデシル) ヨードニウム、p-イソブチルフェニル (p-トリル)
) ヨードニウム、p-イソプロピルフェニル (p-トリル) ヨードニウムな
 どのジアリールヨードニウム、あるいはトリフェニルスルホニウムなどのト
 リアリールスルホニウムのクロリド、ブロミド、あるいはホウフッ化塩、ヘ
 キサフルオロフォスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩、芳香族ス
 ルホン酸塩、テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート塩等や、ジフ
 ェニルフェナシルスルホニウム (n-ブチル) トリフェニルボレート等のス
 ルホニウム有機ホウ素錯体類、あるいは、2-メチル-4, 6-ビストリク
 ロロメチルトリアジン、2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ビストリ
 クロロメチルトリアジンなどのトリアジン化合物等を挙げることができるが
 この限りではない。

[0333] (5) 架橋剤

本発明の感光性着色組成物には、さらに架橋剤を加えることができ、例え
 ばメラミン又はグアナミン系の化合物を用いることができる。これら架橋剤
 としては、例えば、下記一般式 (6) で示されるメラミン又はグアナミン系
 の化合物を挙げることができる。

[0334] [化28]



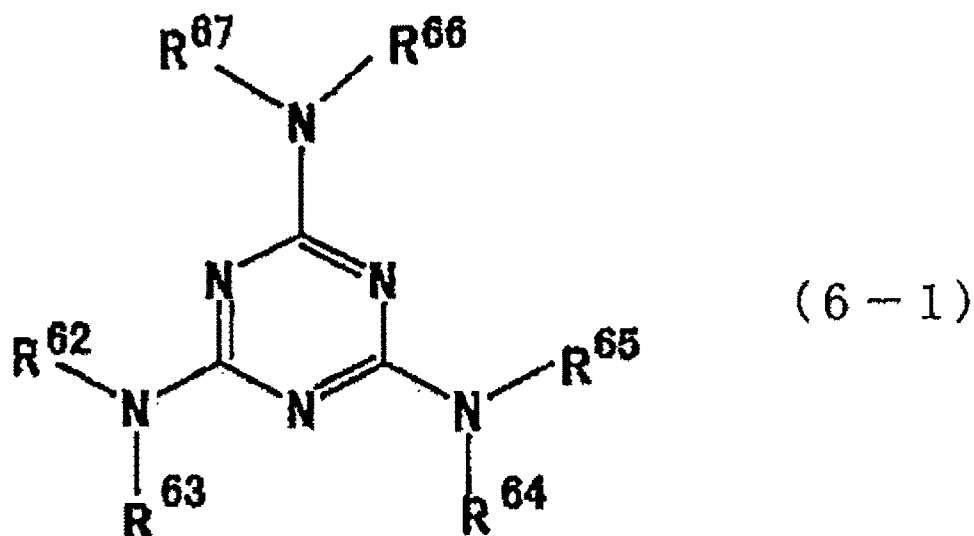
[0335] 式 (6) 中、 R^{61} は $-NR^{66}R^{67}$ 基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表
 し、 R^{61} が $-NR^{66}R^{67}$ 基の場合は R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67}

7の一つ、そして R^{61} が炭素数6～12のアリール基の場合は R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} の一つが $-CH_2OR^{68}$ 基を表し、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の残りは互いに独立に、水素又は $-CH_2OR^{68}$ 基を表し、ここに R^{68} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。

[0336] ここで、炭素数6～12のアリール基は典型的にはフェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基であり、これらのフェニル基やナフチル基には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などの置換基が結合していてもよい。アルキル基及びアルコキシ基は、それぞれ炭素数1～6程度であることができる。 R^{68} で表されるアルキル基は、上記のなかでも、メチル基又はエチル基、とりわけメチル基であるのが好ましい。

[0337] 一般式(6)に相当するメラミン系化合物、すなわち下記一般式(6-1)の化合物には、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ペンタメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミンなどが包含される。

[0338] [化29]



[0339] 式(6-1)中、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の一つがアリール基の場合は R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} の一つが $-CH_2OR^{68}$ 基を表し

、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の残りは互いに独立に、水素原子又は $-CH_2OR^{68}$ 基を表し、ここに R^{68} は水素原子又はアルキル基を表す。

[0340] また、一般式(6)に相当するグアナミン系化合物、すなわち一般式(6)中の R^{61} がアリールである化合物には、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、トリメトキシメチルベンゾグアナミン、テトラエトキシメチルベンゾグアナミンなどが包含される。

[0341] さらに、メチロール基又はメチロールアルキルエーテル基を有する架橋剤を用いることもできる。以下にその例を挙げる。

[0342] 2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール、4-tert-ブチル-2,6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール、5-エチル-1,3-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1,3,5-トリアジン-2-オン(通称N-エチルジメチロールトリアゾン)又はそのジメチルエーテル体、ジメチロールトリメチレン尿素又はそのジメチルエーテル体、3,5-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1,3,5-オキサジアジン-4-オン(通称ジメチロールウロン)又はそのジメチルエーテル体、テトラメチロールグリオキサールジウレイン又はそのテトラメチルエーテル体。

[0343] なお、これら架橋剤は1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせで使用してもよい。架橋剤を用いる際の量は、感光性着色組成物の全固形分に対して0.1~15質量%が好ましく、特に好ましくは0.5~10質量%である。

[0344] (6)メルカプト化合物

重合促進剤として、また、基板への密着性の向上のため、メルカプト化合物を添加することも可能である。

[0345] メルカプト化合物の種類としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、ヘキサンジチオール、デカンジチオール、1,4-ジメチルメルカプトベンゼン、ブタンジオールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリ

コレート、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチルトリスチオプロピオネート、エチレングリコールビス（３－メルカプトブチレート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトブチレート）、１，４－ビス（３－メルカプトブチルオキシ）ブタン、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールトリス（３－メルカプトブチレート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトイソブチレート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトイソブチレート）、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトイソブチレート）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン等の複素環を有するメルカプト化合物又は脂肪族多官能メルカプト化合物等が挙げられる。これらは種々のものを１種を単独で、或いは２種以上を混合して使用できる。

[0346] <感光性着色組成物中の成分配合量>

本発明の感光性着色組成物において、（ａ）着色剤の含有量は、感光性着色組成物中の全固形分量に対して通常１０質量％以上であり、２０質量％以上であることが好ましく、さらに３０質量％以上であることが好ましい。また、通常６０質量％以下であることが好ましく、さらに５０質量％以下であることが好ましい。

[0347] （ａ）着色剤の含有量を前記下限値以上とすることで、十分な光学濃度（OD）が得られる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで十分な製版特性が得られやすい傾向がある。

[0348] また第１の態様及び第４の態様においては、（ａ）着色剤１００質量部に対する、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも１種の顔

料は1質量部以上であることが好ましく、2質量部以上であることがより好ましく、3質量部以上であることがさらに好ましい。また、30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、15質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることがよりさらに好ましく、7質量部以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで十分な光学濃度（OD）が得られる傾向があり、前記上限値以下とすることで製版特性の確保ができる傾向がある。

[0349] 第1の態様及び第4の態様においてはまた、（a）着色剤100質量部に対する、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種の顔料は20質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、40質量部以上であることがさらに好ましく、50質量部以上であることがよりさらに好ましく、60質量部以上であることが特に好ましく、65質量部以上であることが最も好ましい。また、90質量部以下であることが好ましく、80質量部以下であることがより好ましく、75質量部以下であることがさらに好ましく、70質量部以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで遮光性を確保できる傾向があり、前記上限値以下とすることで製版特性の確保ができる傾向がある。

[0350] また第2の態様においては、（a）着色剤100質量部に対する前記一般式（1）で表される有機黒色顔料の含有量は、5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましく、40質量部以上であることがよりさらに好ましく、60質量部以上であることが特に好ましく、70質量部以上であることが最も好ましい。また、95質量部以下であることが好ましく、90質量部以下であることがより好ましく、85質量部以下であることがさらに好ましく、80質量部以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで遮光性を向上できる傾向があり、前記上限値以下とすることで信頼性低下を抑制できる傾向がある。

[0351] また第3の態様においては、（a）着色剤100質量部に対する、有機顔

料は30質量部以上であることが好ましく、50質量部以上であることがより好ましく、60質量部以上であることがさらに好ましく、70質量部以上であることが特に好ましい。また、99質量部以下であることが好ましく、95質量部以下であることがより好ましく、90質量部以下であることがさらに好ましく、85質量部以下であることが特に好ましく、80質量部以下であることが最も好ましい。前記下限値以上とすることで製版特性の確保ができる傾向があり、前記上限値以下とすることで十分な光学濃度（OD）が得られる傾向がある。

[0352] また第3の態様においては、（a）着色剤100質量部に対する、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種の顔料は0質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。また、30質量部以下であることが好ましく、20質量部以下であることがより好ましく、15質量部以下であることがさらに好ましく、10質量部以下であることが特に好ましく、0質量部であることが最も好ましい。前記下限値以上とすることで十分な光学濃度（OD）が得られる傾向があり、前記上限値以下とすることで製版特性の確保ができる傾向がある。

[0353] 第3の態様においてはまた、（a）着色剤100質量部に対する、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種の顔料は20質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、40質量部以上であることがさらに好ましく、50質量部以上であることがよりさらに好ましく、60質量部以上であることが特に好ましく、65質量部以上であることが最も好ましい。また、90質量部以下であることが好ましく、85質量部以下であることがより好ましく、80質量部以下であることがさらに好ましい。前記下限値以上とすることで遮光性を確保できる傾向があり、前記上限値以下とすることで製版特性の確保ができる傾向がある。

[0354] （a）着色剤が有機黒色顔料を含有する場合、（a）着色剤100質量部に対する有機黒色顔料は5質量部以上であることが好ましく、10質量部以

上であることがより好ましく、20質量部以上であることがさらに好ましい。また、50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、30質量部以下であることがさらに好ましく、20質量部以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで十分な光学濃度（OD）が得られる傾向があり、前記上限値以下とすることで製版特性の確保できる傾向がある。

[0355] (a) 着色剤がカーボンブラックを含有する場合、(a) 着色剤100質量部に対するカーボンブラックは5質量部以上であることが好ましく、10質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがさらに好ましく、20質量部以上であることが特に好ましい。また、50質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましく、35質量部以下であることがさらに好ましく、30質量部以下であることがよりさらに好ましい。前記下限値以上とすることで十分な光学濃度（OD）が得られる傾向があり、前記上限値以下とすることで製版特性の確保できる傾向がある。

[0356] (b) アルカリ可溶性樹脂の含有割合は本発明の感光性着色組成物の全固形分に対して通常5質量%以上、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上であり、さらに好ましくは25質量%以上、特に好ましくは30質量%以上である。通常85質量%以下、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは60質量%以下、よりさらに好ましくは50質量%以下、特に好ましくは40質量%以下である。

[0357] (b) アルカリ可溶性樹脂の含有量を前記下限値以上とすることで未露光部分の現像液に対する溶解性の低下を抑制し、現像不良を抑制できる傾向がある。また前記上限値以下とすることで、露光部への現像液の浸透性が高くなるのを抑制でき、画素のシャープ性や密着性の低下を抑制できる傾向がある。

[0358] (c) 光重合開始剤の含有割合は本発明の感光性着色組成物の全固形分に対して通常0.1質量%以上、好ましくは0.5質量%以上、より好ましく

は1質量%以上、さらに好ましくは2質量%以上、よりさらに好ましくは3質量%以上、特に好ましくは4質量%以上である。通常15質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは8質量%以下、さらに好ましくは7質量%以下である。

[0359] (c) 光重合開始剤の含有割合を前記下限値以上とすることで感度低下を抑制できる傾向があり、前記上限値以下とすることで未露光部分の現像液に対する溶解性の低下を抑制し、現像不良を抑制できる傾向がある。

[0360] (c) 光重合開始剤中に含まれる前記一般式(1)で表されるオキシムエステル系化合物の含有割合は特に限定されないが、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、通常100質量%以下である。前記下限値以上とすることで、得られる硬化物の表面平滑性が良好となる傾向がある。

[0361] (c) 光重合開始剤と共に重合促進剤を用いる場合、重合促進剤の含有割合は、本発明の感光性着色組成物の全固形分に対して、好ましくは0.05質量%以上で、通常10質量%以下、好ましくは5質量%以下であり、重合促進剤は、(c) 光重合開始剤100質量部に対して通常0.1～50質量部、特に0.1～20質量部の割合で用いることが好ましい。

[0362] 重合促進剤の含有割合を前記下限値以上とすることで、露光光線に対する感度の低下を抑制できる傾向があり、前記上限値以下とすることで未露光部分の現像液に対する溶解性の低下を抑制し、現像不良を抑制できる傾向がある。

また、本発明の感光性着色組成物中に占める増感色素の配合割合は感度の観点から感光性着色組成物中の全固形分中、通常20質量%以下、好ましくは15質量%以下、更に好ましくは10質量%以下である。

[0363] (d) エチレン性不飽和化合物の含有割合は本発明の感光性着色組成物の全固形分に対して通常30質量%以下、好ましくは20質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。(d) エチレン性不飽和化合物の含有割合

を前記上限値以下とすることで、露光部への現像液の浸透性が高くなるのを抑制し、良好な画像を得ることが容易となる傾向がある。なお、(d) エチレン性不飽和化合物の含有割合の下限値は、通常 1 質量%以上、好ましくは 5 質量%以上である。

[0364] なお、本発明の感光性着色組成物は、(e) 溶剤を使用することで、その固形分濃度が通常 5 質量%以上、好ましくは 10 質量%以上、また通常 50 質量%以下、好ましくは 30 質量%以下となるように調液される。

[0365] (f) 分散剤の含有割合は感光性着色組成物の固形分中通常 1 質量%以上であり、3 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がより好ましい。また通常 30 質量%以下、20 質量%以下が好ましく、15 質量%以下がより好ましく、10 質量%以下がさらに好ましい。

[0366] また、(a) 着色剤 100 質量部に対する (f) 分散剤の含有割合は、通常 5 質量部以上、10 質量部以上がより好ましく、15 質量部以上がさらに好ましく、通常 50 質量部以下、特に 30 質量部以下であることが好ましい。

[0367] (f) 分散剤の含有割合を前記下限値以上とすることで、十分な分散性が得られやすい傾向があり、前記上限値以下とすることで相対的に他の成分の割合が減ることで感度、製版性等が低下するのを抑制できる傾向がある。

[0368] 密着向上剤を用いる場合、その含有割合は、感光性着色組成物中の全固形分に対して通常 0.1～5 質量%、好ましくは 0.2～3 質量%、さらに好ましくは 0.4～2 質量%である。密着向上剤の含有割合を前記下限値以上とすることで密着性の向上効果を十分に得ることができる傾向があり、前記上限値以下とすることで感度が低下したり、現像後に残渣が残り欠陥となったりするのを抑制できる傾向がある。

[0369] また、界面活性剤を用いる場合、その含有割合は、感光性着色組成物中の全固形分に対して通常 0.001～10 質量%、好ましくは 0.005～1 質量%、さらに好ましくは 0.01～0.5 質量%、最も好ましくは 0.03～0.3 質量%である。界面活性剤の含有量を前記下限値以上とすること

で塗布膜の平滑性、均一性が発現しやすい傾向があり、前記上限値以下とすることで塗布膜の平滑性、均一性が発現しやすく、他の特性の悪化も抑制できる傾向がある。

[0370] <感光性着色組成物の物性>

本発明の感光性着色組成物は、着色スペーサー形成用に好適に使用することができ、着色スペーサーとして用いるとの観点からは黒色を呈していることが好ましい。また、その塗膜の膜厚 $1\ \mu\text{m}$ 当たりの光学濃度 (OD) が 1.0 以上であることが好ましく、1.2 以上であることがより好ましく、1.5 以上であることがさらに好ましく、1.8 以上であることが特に好ましい。通常 4.0 以下であり、3.0 以下であることが好ましく、2.5 以下であることがより好ましい。

[0371] <感光性着色組成物の製造方法>

本発明の感光性着色組成物（以下、「レジスト」と称することがある。）は、常法に従って製造される。

通常、(a) 着色剤は、予めペイントコンディショナー、サンドグライナー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて分散処理するのが好ましい。分散処理により (a) 着色剤が微粒子化されるため、レジストの塗布特性が向上する。

[0372] 分散処理は、通常、(a) 着色剤、(e) 溶剤、及び (f) 分散剤、並びに (b) アルカリ可溶性樹脂の一部又は全部を併用した系にて行うことが好ましい（以下、分散処理に供する混合物、及び該処理にて得られた組成物を「インク」又は「顔料分散液」と称することがある）。特に (f) 分散剤として高分子分散剤を用いると、得られたインク及びレジストの経時の増粘が抑制される（分散安定性に優れる）ので好ましい。

[0373] このように、レジストを製造する工程において、(a) 着色剤、(e) 溶剤、及び (f) 分散剤を少なくとも含有する顔料分散液を製造することが好ましい。顔料分散液に用いることができる (a) 着色剤、(e) 有機溶剤、及び (f) 分散剤としては、それぞれ感光性着色組成物に用いることができ

るものとして記載したものを好ましく採用することができる。

[0374] なお、感光性着色組成物に配合する全成分を含有する液に対して分散処理を行った場合、分散処理時に生じる発熱のため、高反応性の成分が変性する可能性がある。従って、高分子分散剤を含む系にて分散処理を行うことが好ましい。

[0375] サンドグラインダーで（a）着色剤を分散させる場合には、0.1～8 mm程度の粒子径のガラスビーズ又はジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散処理条件は、温度は通常0℃から100℃であり、好ましくは室温から80℃の範囲である。分散時間は液の組成及び分散処理装置のサイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。レジストの20度鏡面光沢度（JIS Z 8741）が50～300の範囲となるように、インキの光沢を制御するのが分散の目安である。

[0376] レジストの光沢度が低い場合には、分散処理が十分でなく荒い顔料（色材）粒子が残っていることが多く、現像性、密着性、解像性等が不十分となる可能性がある。また、光沢値が上記範囲を超えるまで分散処理を行うと、顔料が破碎して超微粒子が多数生じるため、却って分散安定性が損なわれる傾向がある。

[0377] また、インク中に分散した顔料の分散粒径は通常0.03～0.3 μmであり、動的光散乱法等により測定される。

[0378] 次に、上記分散処理により得られたインキと、レジスト中に含まれる、上記の他の成分を混合し、均一な溶液とする。レジストの製造工程においては、微細なゴミが液中に混じることが多いため、得られたレジストはフィルター等により濾過処理するのが望ましい。

[0379] [硬化物]

本発明の感光性着色組成物を硬化させることで、硬化物を得ることができる。感光性着色組成物を硬化してなる硬化物は、着色スペーサーとして好適に用いることができる。

[0380] [着色スペーサー]

次に、本発明の感光性着色組成物を用いた着色スペーサーについて、その製造方法に従って説明する。

[0381] (1) 支持体

着色スペーサーを形成するための支持体としては、適度の強度があれば、その材質は特に限定されるものではない。主に透明基板が使用されるが、材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンなどの熱可塑性樹脂製シート、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂などの熱硬化性樹脂シート、又は各種ガラスなどが挙げられる。

[0382] この中でも、耐熱性の観点からガラス、耐熱性樹脂が好ましい。また、基板の表面にITO、IZO等の透明電極が成膜されている場合もある。透明基板以外では、TFTアレイ上に形成することも可能である。

[0383] 支持体には、接着性などの表面物性の改良のため、必要に応じ、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤や、ウレタン系樹脂などの各種樹脂の薄膜形成処理などを行ってもよい。

透明基板の厚さは、通常0.05～10mm、好ましくは0.1～7mmの範囲とされる。また各種樹脂の薄膜形成処理を行う場合、その膜厚は、通常0.01～10μm、好ましくは0.05～5μmの範囲である。

[0384] (2) 着色スペーサー

本発明の感光性着色組成物は、公知のカラーフィルター用感光性着色組成物と同様の用途に使用される。以下、着色スペーサー（ブラックフォトスペーサー）として使用される場合について、本発明の感光性着色組成物を用いたブラックフォトスペーサーの形成方法の具体例に従って説明する。

[0385] 通常、ブラックフォトスペーサーが設けられるべき基板上に、感光性着色組成物を、塗布等の方法により膜状或いはパターン状に供給し、溶剤を乾燥させる。続いて、露光・現像を行うフォトリソグラフィー法などの方法によりパターン形成を行う。その後、必要により追露光や熱硬化処理を行うこと

により、該基板上にブラックフォトスペーサーが形成される。

[0386] (3) 着色スペーサーの形成

[1] 基板への供給方法

本発明の感光性着色組成物は、通常、溶剤に溶解或いは分散された状態で、基板上へ供給される。その供給方法としては、従来公知の方法、例えば、スピナー法、ワイヤーバー法、フローコート法、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法などによって行うことができる。また、インクジェット法や印刷法などにより、パターン状に供給されてもよい。

[0387] 中でも、ダイコート法によれば、塗布液の使用量が大幅に削減され、かつ、スピコート法によった際に付着するミストなどの影響が全くない、異物発生が抑制されるなど、総合的な観点から好ましい。

[0388] 塗布量は用途により異なるが、例えばブラックフォトスペーサーの場合には、乾燥膜厚として、通常 $0.5\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 9\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1\mu\text{m}\sim 7\mu\text{m}$ の範囲である。また、乾燥膜厚あるいは最終的に形成されたスペーサーの高さが、基板全域に渡って均一であることが重要である。ばらつきが大きい場合には、液晶パネルにムラ欠陥を生ずることとなる。

[0389] ただし、本発明の感光性着色組成物を用いて、フォトリソグラフィ法により高さの異なるブラックフォトスペーサーを一括形成する場合は、最終的に形成されたブラックフォトスペーサーの高さは異なるものとなる。

[0390] 尚、基板としてはガラス基板など、公知の基板を使用することができる。また、基板表面は平面であることが好適である。

[0391] [2] 乾燥方法

基板上に感光性着色組成物溶液を供給した後の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、コンベクションオーブンを使用した乾燥方法によるのが好ましい。また、温度を高めず、減圧チャンバー内で乾燥を行う、減圧乾燥法を組み合わせてもよい。

[0392] 乾燥の条件は、溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能などに応じて適宜

選択することができる。乾燥時間は、溶剤成分の種類、使用する乾燥機の性能などに応じて、通常は、40℃～130℃の温度で15秒～5分間の範囲で選ばれ、好ましくは50℃～110℃の温度で30秒～3分間の範囲で選ばれる。

[0393] [3] 露光方法

露光は、感光性着色組成物の塗布膜上に、ネガのマスクパターンを重ね、このマスクパターンを介し、紫外線又は可視光線の光源を照射して行う。露光マスクを用いて露光を行う場合には、露光マスクを感光性着色組成物の塗布膜に近接させる方法や、露光マスクを感光性着色組成物の塗布膜から離れた位置に配置し、該露光マスクを介した露光光を投影する方法によってもよい。また、マスクパターンを用いないレーザー光による走査露光方式によってもよい。

[0394] この際、必要に応じ、酸素による光重合性層の感度の低下を防ぐため、脱酸素雰囲気下で行ったり、光重合性層上にポリビニルアルコール層などの酸素遮断層を形成した後に露光を行ったりしてもよい。

[0395] 本発明の好ましい態様として、フォトリソグラフィー法により高さの異なるブラックフォトスペーサーを同時に形成する場合は、例えば、遮光部（光透過率0%）と、複数の開口部として、平均光透過率の最も高い開口部（完全透過開口部）に対して平均光透過率の小さい開口部（中間透過開口部）を有する露光マスクを用いる。この方法により、中間透過開口部と完全透過開口部の平均光透過率の差、即ち露光量の差により、残膜率の差異を生じさせる。

[0396] 中間透過開口部は、例えば、微小な多角形の遮光ユニットを有するマトリックス状遮光パターンによって作成する方法等が知られている。また吸収体として、クロム系、モリブデン系、タングステン系、シリコン系などの材料の膜によって、光透過率を制御し作成する方法等が知られている。

[0397] 上記の露光に使用される光源は、特に限定されるものではない。光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高

圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプなどのランプ光源や、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、青紫色半導体レーザー、近赤外半導体レーザーなどのレーザー光源などが挙げられる。特定の波長の光を照射して使用する場合には、光学フィルターを利用することもできる。

[0398] 光学フィルターとしては、例えば薄膜で露光波長における光透過率を制御可能なタイプでもよく、その場合の材質としては、例えばCr化合物（Crの酸化物、窒化物、酸窒化物、フッ化物など）、MoSi、Si、W、Al等が挙げられる。

[0399] 露光量としては、通常、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上であり、通常 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、好ましくは $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $150\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。

また、近接露光方式の場合には、露光対象とマスクパターンとの距離としては、通常 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、通常 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0400] [4] 現像方法

上記の露光を行った後、アルカリ性化合物の水溶液、又は有機溶剤を用いる現像によって、基板上に画像パターンを形成することができる。この水溶液には、さらに界面活性剤、有機溶剤、緩衝剤、錯化剤、染料又は顔料を含ませることができる。

[0401] アルカリ性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、水酸化アンモニウ

ムなどの無機アルカリ性化合物や、モノー・ジー又はトリエタノールアミン、モノー・ジー又はトリメチルアミン、モノー・ジー又はトリエチルアミン、モノー又はジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノー・ジー又はトリイソプロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジイミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ性化合物は、2種以上の混合物であってもよい。

[0402] 上記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、モノグリセリドアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキル硫酸塩類、アルキルスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤；アルキルベタイン類、アミノ酸類などの両性界面活性剤、が挙げられる。

[0403] 有機溶剤としては、例えば、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、プロピレングリコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。有機溶剤は、単独でも水溶液と併用して使用できる。

[0404] 現像処理の条件は特に制限はなく、通常、現像温度は10～50℃の範囲、中でも15～45℃、特に好ましくは20～40℃で、現像方法は、浸漬現像法、スプレー現像法、ブラシ現像法、超音波現像法などのいずれかの方法によることができる。

[0405] [5] 追露光及び熱硬化処理

現像の後の基板には、必要により上記の露光方法と同様な方法により追露光を行っても良く、また熱硬化処理を行ってもよい。この際の熱硬化処理条件は、温度は100℃～280℃の範囲、好ましくは150℃～250℃の範囲で選ばれ、時間は5分間～60分間の範囲で選ばれる。

[0406] 本発明の着色スペーサーの大きさや形状等は、これを適用するカラーフィ

ルターの仕様等によって適宜調整されるが、本発明の感光性着色組成物は、特に、フォトリソグラフィ法によりスペーサーとサブスペーサーの高さの異なるブラックフォトスペーサーを同時に形成するのに有用であり、その場合、スペーサーの高さは通常 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ 程度であり、サブスペーサーは、スペーサーよりも通常 $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度低い高さを有する。

[0407] また、本発明の着色スペーサーの $1 \mu\text{m}$ 当たりの光学濃度（OD）は、遮光性の観点から、 1.2 以上が好ましく、 1.5 以上がより好ましく、 1.8 以上がさらに好ましい。また、通常 4.0 以下であり、 3.0 以下であることが好ましい。ここで光学濃度（OD）は後述する方法にて測定した値である。

[0408] [カラーフィルター]

本発明のカラーフィルターは、上述のような本発明の着色スペーサーを備えるものであり、例えば透明基板としてのガラス基板上に、ブラックマトリクスと、赤色、緑色、青色の画素着色層と、オーバーコート層とが積層されて、着色スペーサーを形成した後配向膜を形成して製造される。

[0409] このような本発明の着色スペーサーを有するカラーフィルターと液晶駆動側基板とを貼り合わせて液晶セルを形成し、形成した液晶セルに液晶を注入することで、本発明の着色スペーサーを備えた、液晶表示装置等の画像表示装置を製造することができる。

実施例

[0410] 次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

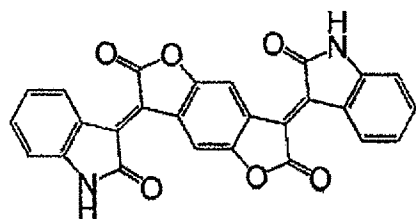
以下の実施例及び比較例で用いた感光性着色組成物の構成成分は次の通りである。

[0411] <有機黒色顔料>

BASF社製、Irgaphor（登録商標）Black SO100 CF（下記式（2）で表される化学構造を有する）

[0412]

[化30]



(2)

[0413] <アルカリ可溶性樹脂-I>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート145質量部を窒素置換しながら攪拌し、120℃に昇温した。ここにスチレン10質量部、グリシジルメタクリレート85.2質量部およびトリシクロデカン骨格を有するモノアクリレート（日立化成社製FA-513M）66質量部を滴下し、および2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル8.47質量部を3時間かけて滴下し、更に90℃で2時間攪拌し続けた。次に反応容器内を空気に置換に変え、アクリル酸43.2質量部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.7質量部およびハイドロキノン0.12質量部を投入し、100℃で12時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸（THPA）56.2質量部、トリエチルアミン0.7質量部を加え、100℃3.5時間反応させた。こうして得られたアルカリ可溶性樹脂-IのGPCにより測定した重量平均分子量Mwは約8400、酸価は80mg KOH/gであった。

[0414] <アルカリ可溶性樹脂-II>

日本化薬（株）製「ZCR-1642H」（MW=6500、酸価=98mg-KOH/g）

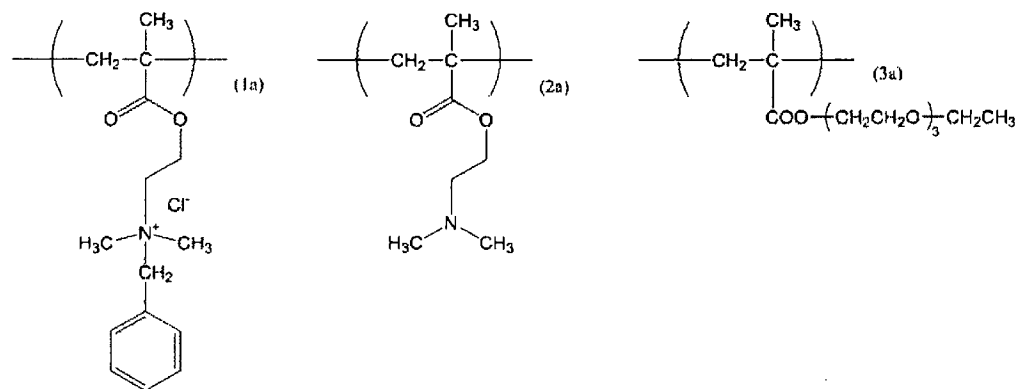
[0415] <分散剤-I>

ビックケミー社製「DISPERBYK-LPN21116」（側鎖に4級アンモニウム塩基及び3級アミノ基を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さないBブロックからなる、アクリル系A-Bブロック共重合体。アミン価は70mg KOH/g。酸価は1mg KOH/g）

以下。)

分散剤－ⅠのAブロック中には、下記式(1a)及び(2a)の繰り返し単位が含まれ、Bブロック中には下記式(3a)の繰り返し単位が含まれる。分散剤－Ⅰの全繰り返し単位に占める下記式(1a)、(2a)、及び(3a)の繰り返し単位の含有割合はそれぞれ11.1モル%、22.2モル%、6.7モル%である。

[0416] [化31]



[0417] <分散剤－ⅠⅠ>

ビックケミー社製「DISPERBYK-167」(ウレタン系高分子分散剤)

[0418] <顔料誘導体>

ルーブリゾール社製「Solisperse 12000」

<溶剤－Ⅰ>

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

<溶剤－ⅠⅠ>

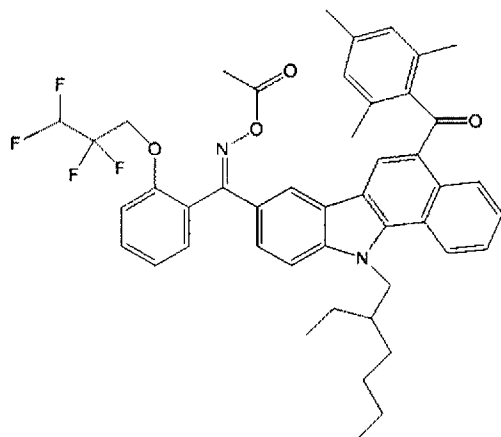
MB: 3-メトキシブタノール

<光重合開始剤－Ⅰ>

Irgacure OXE03 (BASF社製)

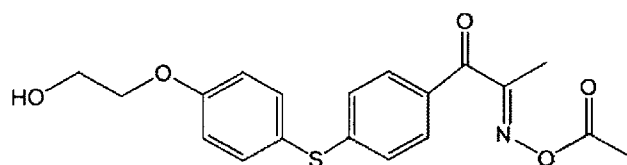
[0419]

[化32]



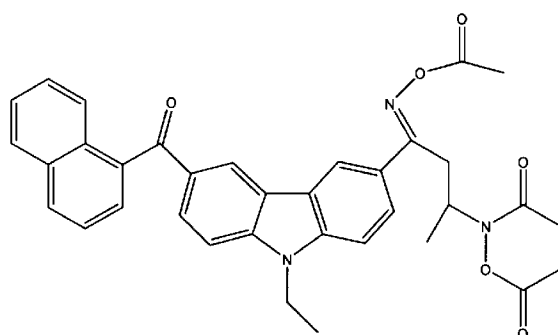
[0420] <光重合開始剤－ⅠⅠ>

[0421] [化33]



[0422] <光重合開始剤－ⅠⅠⅠ>

[0423] [化34]



[0424] <光重合性モノマー>

D P H A : 日本化薬 (株) 製 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

<添加剤>

日本化薬 (株) 製、KAYAMER PM-21 (メタクリロイル基含有ホスフェート)

<界面活性剤>

D I C (株) 製 メガファック F-559

[0425] <光学濃度 (OD) の評価>

光学濃度 (OD) を透過濃度計 (グレタグマクベス社製「D200-11」) にて測定した。さらに測定箇所の膜厚も測定し、単位膜厚 ($1\ \mu\text{m}$) あたりの光学濃度 (単位OD) を算出した。

[0426] <基板密着性の評価>

対象となるパターンについて、解像性良くパターンが基板上に残っているもののうち、開口直径が最小のものの開口直径 (μm) の値を最小密着とした。この値が小さいほど基板密着性に優れる。

[0427] <表面平滑性の評価>

対象となるパターンについて、加熱後の表面におけるシワの発生有無を光学顕微鏡にて $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ の視野で観察した。なお評価基準は、以下の通りである。

○ : パターンの表面にミクロンオーダーのシワが観察されない

× : パターンの表面にミクロンオーダーのシワが著しく目立つ

[0428] <表面粗度の評価>

対象となるパターンについて、(株) 菱化システムの三次元非接触表面形状計測システム Micromap にて、50 倍の光学レンズを用い、Focus モードで $70\ \mu\text{m} \times 70\ \mu\text{m}$ の視野において表面粗度 Sa (算術平均粗さ、nm) を測定した。

[0429] <顔料分散液 1 の調製>

表 1 に記載の顔料、分散剤、分散助剤、アルカリ可溶性樹脂、及び溶剤を、表 1 に記載の質量比となるように混合した。この溶液をペイントシェーカーにより $25 \sim 45\ ^\circ\text{C}$ の範囲で 3 時間分散処理を行った。ビーズとしては、 $0.5\ \text{mm}\ \phi$ のジルコニアビーズを用い、分散液の 2.5 倍の質量を加えた。分散終了後、フィルターによりビーズと分散液を分離して、顔料分散液 1 を調製した。

[0430] [表1]

	顔料分散液 1	顔料分散液 2	顔料分散液 3	顔料分散液 4
顔料 (固形分換算)	C. I. ピグメントオレンジ64	6		
	C. I. ピグメントバイオレット29	41	45	
	C. I. ピグメントブルー60	53	55	
	Black S 0100 CF		100	
分散剤 (固形分換算)	カーボンブラック			100
	分散剤－I	20	22	
	分散剤－II			22
	顔料誘導体		0.8	5
アルカリ可溶性樹脂 (固形分換算)	アルカリ可溶性樹脂－I	33	33	
溶剤	溶剤－I	367	367	189
	溶剤－II	92	92	47

[0431] <顔料分散液2及び3の調製>

表1に記載の顔料、分散剤、分散助剤、アルカリ可溶性樹脂、及び溶剤を、表1に記載の質量比となるように混合した以外は、顔料分散液1と同様にして顔料分散液2及び3を調製した。

[0432] <顔料分散液4（被覆カーボンブラック分散液）>

カーボンブラックは、通常のオイルファーネス法で製造した。但し、原料油としては、Na、Ca、S分量の少ないエチレンボトム油を用い、燃焼用にはコークス炉ガスを用いた。更に、反応停止水としては、イオン交換樹脂で処理した純水を用いた。得られたカーボンブラック540gを純水14500gと共にホモミキサーを用い5,000～6,000rpmで30分攪拌しスラリーを得た。このスラリーをスクリー型攪拌機付容器に移し約1,000rpmで混合しながらエポキシ樹脂「エピコート828」（三菱化学（株）製）60gを溶解したトルエン600gを少量ずつ添加していった。約15分で、水に分散していたカーボンブラックは全量トルエン側に移行し、約1mmの粒となった。

[0433] 次に、60メッシュ金網で水切りを行った後、真空乾燥機に入れ、70℃で7時間乾燥し、トルエンと水を完全に除去した。

得られた被覆カーボンブラック、分散剤、顔料誘導体及び溶剤を、表2に記載の質量比となるように混合した。

[0434] これを攪拌機により十分に攪拌し、プレミキシングを行った。次に、ペイントシェーカーにより25～45℃の範囲で6時間分散処理を行った。ビーズとしては、0.5mmφのジルコニアビーズを用い、分散液と同じ質量を加えた。分散終了後、フィルターによりビーズと分散液を分離して調製した。

[0435] [実施例1及び2、比較例1～3]

上記調製した顔料分散液1～4を用いて、表2の配合割合となるように各成分を加え、さらに固形分が22質量%となるようにPGMEAを加え、攪拌、溶解させて、感光性着色組成物を調製した。得られた感光性着色組成物を用いて、後述する方法で評価を行った。なお、表2中の上段の値は各成分の使用量を示している。他方、下段の値は各成分の固形分量を、感光性着色組成物の全固形分量に対する含有割合で示している。

[0436]

[表2]

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
顔料分散液 1	41.82 (53.67)		41.82 (53.67)	48.09 (53.67)	
顔料分散液 2		48.09 (53.67)			47.70 (53.67)
顔料分散液 3					
顔料分散液 4	8.06 (12.72)	8.06 (12.72)	8.06 (12.72)	8.06 (12.72)	8.06 (12.72)
アルカリ可溶性樹脂-Ⅱ (固形分換算)	5.14 (18.09)	3.98 (18.09)	5.14 (18.09)	3.98 (18.09)	3.98 (18.09)
光重合性モノマー (固形分換算)	2.57 (9.92)	2.18 (9.92)	2.57 (9.92)	2.18 (9.92)	2.18 (9.92)
光重合開始剤-Ⅰ (固形分換算)	1.10 (5.00)	1.10 (5.00)			
光重合開始剤-Ⅱ (固形分換算)			1.10 (5.00)		1.10 (5.00)
光重合開始剤-Ⅲ (固形分換算)				1.10 (5.00)	
界面活性剤 (固形分換算)	0.02 (0.10)	0.02 (0.10)	0.02 (0.10)	0.02 (0.10)	0.02 (0.10)
添加剤 (固形分換算)	0.11 (0.50)	0.11 (0.50)	0.11 (0.50)	0.11 (0.50)	0.11 (0.50)
溶媒-PGMEA	41.19	36.45	41.19	36.45	36.84
単位OD	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
最小密着(完全透過開口部)[μm]	5	5	8	6	7
最小密着(中間透過開口部)[μm]	14	11	なし	17	なし
表面平滑性	○	○	×	×	×
表面粗度(Sa)[nm]	6.0	6.6	167	21.4	90.8
(注) 各成分の量は重量部で示す。					断壁開口部

[0437] <高さの異なる硬化物の一括形成方法>

ガラス基板（AGC社製「AN100」）上にスピナーを用いて各感光性着色組成物を塗布した。次いで、 100°C にて70秒間、ホットプレート上で加熱乾燥して塗布膜を形成した。

得られた塗布膜に対し、直径 $5\sim 50\mu\text{m}$ （ $5\sim 20\mu\text{m}$ ： $1\mu\text{m}$ おき、 $25\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ： $5\mu\text{m}$ おき）の各種直径の円形パターンの完全透過開口部及び直径 $5\sim 50\mu\text{m}$ （ $5\sim 20\mu\text{m}$ ： $1\mu\text{m}$ おき、 $25\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ： $5\mu\text{m}$ おき）の各種直径の円形パターンの中間透過開口部、さらには幅

100 μm の直線開口部（完全透過）を有する露光マスクを用いて露光処理を施した。中間透過開口部は、Cr酸化物の薄膜で波長365 nmにおける光透過率を $10 \pm 2\%$ としたものである。露光ギャップ（マスクと塗布面間の距離）は、220 μm であった。光射光としては、波長365 nmでの強度が32 mW/cm²である紫外線を用い、露光量は100 mJ/cm²とした。また、紫外線照射は空気下で行った。

[0438] 続いて、0.05質量%の水酸化カリウムと0.08質量%のノニオン性界面活性剤（花王社製「A-60」）を含有する水溶液よりなる現像液を用い、25℃において水圧0.15 MPaのシャワー現像を施した後、純水にて現像を停止し、水洗スプレーにて洗浄した。シャワー現像時間は、10～120秒間の間で調整し、未露光の塗膜が溶解除去される時間の1.5倍とした。

これらの操作により、不要部分を除去したパターンを得た。当該パターンの形成された基板をオープン中、230℃で20分間加熱してパターンを硬化させ、略円柱状のスペーサーパターンを得た。

[0439] 前記直線開口部に対応するパターンの単位膜厚（1 μm ）あたりの光学濃度（OD）を前述の方法で測定した。また、5～50 μm の円形パターンの完全透過開口部と、同じく5～50 μm の中間透過開口部に対応するパターンにおいて、前述の方法で基板密着性の評価を行なった。さらに、前記直線開口部に対応するパターンについて、前述の方法で表面平滑性の評価を行なった。また、前記直線開口部に対応するパターンについて、前述の方法で表面粗度の評価を行なった。それぞれ結果を表2に示した。

[0440] 実施例1及び2の感光性着色組成物を用いた塗布基板は、単位ODが高く遮光性に優れ、表面平滑性に優れることが確認された。また、中間透過開口部の基板密着性も良好であった。

他方、比較例1～3は実施例1及び2と単位ODの値は同じであるが、表面平滑性が悪く、加えて、中間透過開口部の基板密着性が悪いことが確認された。

[0441] 一般に、着色スパーサーの遮光性を向上させるために顔料濃度を高くする方法や、遮光性の高い顔料を併用する方法が知られている。しかしながらそのような方法を適用すると、紫外透過率が下がり、膜厚方向に架橋密度の差が生じ、膜の底部に比べて膜表面の架橋密度が高くなり、熱硬化過程の熱収縮によって膜表面にしわが発生し、表面平滑性が悪くなると考えられる。

[0442] 本発明の感光性着色組成物では、光重合開始剤として、前記式(1)で表されるオキシムエステル系化合物を用いているため、該化合物の化学構造中のハロゲン原子によって、該化合物が膜表面近傍に開始剤が分布しやすく、酸素阻害の影響を受けることで、膜表面の架橋密度が過度に高くなるのを抑制し、熱硬化過程の熱収縮による膜表面のしわ発生を低減できているものと考えられる。

[0443] また、該化合物のカルバゾール骨格中にナフタレン環によって、長波長光の吸収性が高くなり、紫外線ランプに含まれる長波長光をも利用して、膜の底部近傍における架橋密度を高くすることができるため、中間透過開口部のように透過率が低い開口部で形成したパターンでも、基板密着性が良好になると考えられる。

[0444] [実施例3及び比較例4]

上記調製した顔料分散液3及び4を用いて、固形分中の比率が表3の配合割合となるように各成分を加え、さらに固形分が22質量%となるようにPGMEAを加え、攪拌、溶解させて、感光性着色組成物を調製した。得られた感光性着色組成物を用いて、露光処理における露光量を 40 mJ/cm^2 とした以外は実施例1と同様の手順で評価を行った。なお、表3中の上段の値は各成分の使用量を示している。他方、下段の値は各成分の固形分量を、感光性着色組成物の全固形分量に対する含有割合で示している。また、表面平滑性の評価の視野は $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ とした。

[0445]

[表3]

		実施例3	比較例4
感光性着色組成物配合割合(部)	顔料分散液 3	35.61 (32.16)	35.61 (32.16)
	顔料分散液 4	8.06 (12.72)	8.06 (12.72)
	アルカリ可溶性樹脂－Ⅱ (固形分換算)	7.73 (35.14)	7.73 (35.14)
	光重合性モノマー (固形分換算)	3.16 (14.38)	3.16 (14.38)
	光重合開始剤－Ⅰ (固形分換算)	1.10 (5.00)	
	光重合開始剤－Ⅱ (固形分換算)		1.10 (5.00)
	界面活性剤 (固形分換算)	0.02 (0.10)	0.02 (0.10)
	添加剤 (固形分換算)	0.11 (0.50)	0.11 (0.50)
	溶媒-PGMEA	44.21	44.21
	単位OD	1.8	1.8
評価結果	最小密着(完全通過開口部)[μ m]	6	8
	最小密着(中間通過開口部)[μ m]	14	なし
	表面平滑性	○	×
	表面粗度(Sa)[nm]	40	304

[0446] 実施例3の感光性着色組成物を用いた塗布基板は、単位ODが高く遮光性に優れ、表面平滑性に優れることが確認された。また、中間透過開口部の基板密着性も良好であった。

他方、比較例4は実施例3と単位ODの値は同じであるが、表面平滑性が悪く、表面粗度の値も大きく、さらに、中間透過開口部の基板密着性が悪いことが確認された。

[0447] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2015年3月11日付で出願された日本特許出願(特願2015-048577)、2015年3月11日付で出願された日本特許出願(特願2015-048578)、および2015年8月7

日付で出願された日本特許出願（特願２０１５－１５７４５６）に基づいており、その全体が引用により援用される。

産業上の利用可能性

[0448] 本発明の感光性着色組成物によれば、遮光性が高く、表面平滑性に優れた硬化物及び着色スペーサーを提供することができ、さらに、このような着色スペーサーを備える画像表示装置を提供することができる。よって、本発明は感光性着色組成物、硬化物、着色スペーサー及び画像表示装置の各分野において、産業上の利用可能性は極めて高い。

る少なくとも１種と、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも１種とを含有する、請求項１に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項3] 前記赤色顔料が以下の（１）であり、前記橙色顔料が以下の（２）であり、前記青色顔料が以下の（３）であり、前記紫色顔料が以下の（４）である、請求項２に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

（１）Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド１７７、２５４から選ばれる少なくとも１種

（２）Ｃ．Ｉ．ピグメントオレンジ４３、６４から選ばれる少なくとも１種

（３）Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５：６、６０から選ばれる少なくとも１種

（４）Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット２３、２９から選ばれる少なくとも１種

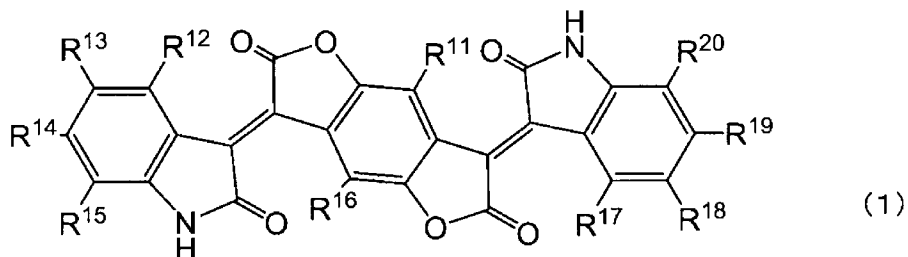
[請求項4] 前記（ａ）着色剤１００質量部に対する、赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも１種の顔料の含有割合が、１質量部以上３０質量部以下である、請求項２又は３に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項5] 前記（ａ）着色剤１００質量部に対する、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも１種の顔料の含有割合が、２０質量部以上９０質量部以下である、請求項２～４のいずれか１項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項6] 前記（ａ）着色剤が、有機黒色顔料を含有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項7] 前記有機黒色顔料が、下記式（１）で表される化合物、その幾何異性体、その塩、またはその幾何異性体の塩を含有する、請求項６に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[化2]



(上記式 (1) 中、 R^{11} および R^{16} は互いに独立して水素原子、 $C H_3$ 、 $C F_3$ 、フッ素原子または塩素原子である；
 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および R^{20} は他の全てから互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、 R^{21} 、 $COOH$ 、 $COOR^{21}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{21}$ 、 $CONR^{21}R^{22}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{21} 、 $COCR^{21}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{21}$ 、 $OOCNR^{21}R^{22}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{21} 、 $NR^{21}R^{22}$ 、 $NH COR^{22}$ 、 $NR^{21}COR^{22}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{21}$ 、 $N=CR^{21}R^{22}$ 、 SH 、 SR^{21} 、 SOR^{21} 、 SO_2R^{21} 、 SO_3R^{21} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{21} または $SO_2NR^{21}R^{22}$ である；
 且つ、 R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、及び R^{19} と R^{20} からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの組み合わせは、互いに直接結合し、または酸素原子、硫黄原子、 NH 若しくは NR^{21} ブリッジによって互いに結合することもある；
 R^{21} および R^{22} は互いに独立して、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルキル基、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、炭素数 3 ～ 12 のシクロアルケニル基または炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基である。)

[請求項8] 前記 (a) 着色剤が、カーボンブラックを含有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項9] 前記 (a) 着色剤が、有機顔料及びカーボンブラックを含有する、

請求項 1 に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項10] 前記有機顔料が、赤色顔料、橙色顔料、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、請求項 9 に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項11] 前記有機顔料が、以下の (1) ~ (4) からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、請求項 9 又は 10 に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

(1) C. I. ピグメントレッド 177、254 から選ばれる少なくとも 1 種

(2) C. I. ピグメントオレンジ 43、64 から選ばれる少なくとも 1 種

(3) C. I. ピグメントブルー 15 : 6、60 から選ばれる少なくとも 1 種

(4) C. I. ピグメントバイオレット 23、29 から選ばれる少なくとも 1 種

[請求項12] 前記有機顔料が、青色顔料及び紫色顔料を含有する、請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項13] 前記 (a) 着色剤 100 質量部に対するカーボンプラックの含有割合が、5 質量部以上 50 質量部以下である、請求項 9 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項14] 硬化した塗膜の膜厚 1 μ m 当たりの光学濃度が 1.0 以上である、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項15] フォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スペーサーを一括形成するために用いる、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物。

[請求項16] 請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の着色スペーサー形成用感光性着色組成物を硬化して得られる硬化物。

- [請求項17] 請求項 1 6 に記載の硬化物から形成される着色スペーサー。
- [請求項18] 請求項 1 7 に記載の着色スペーサーを備える画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/031(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/031, C08F2/44, C08F2/50, G02B5/20, G02F1/1339, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-147483 A (Hunet Plus Co., Ltd.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims; paragraphs [0074], [0084], [0119]; examples & JP 2014-159433 A & KR 10-1225695 B1	1-6, 8-18 2-13, 17-18
X Y	JP 2014-009325 A (Nippon Chemical Works Co., Ltd.), 20 January 2014 (20.01.2014), claims; paragraphs [0036] to [0037], [0054]; example 43 (Family: none)	1, 14-16 2-13, 17-18
X Y	JP 2006-162784 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 22 June 2006 (22.06.2006), claims; paragraphs [0026] to [0027]; example 3 (Family: none)	1-6, 8-16 7, 17-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 May 2016 (20.05.16)

Date of mailing of the international search report
07 June 2016 (07.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057678

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/103628 A1 (Fujifilm Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), paragraph [0023] & JP 2014-130173 A & US 2015/0293282 A1 paragraph [0053] & EP 2940495 A1 & KR 10-2015-0064107 A & CN 104937452 A & TW 201432323 A	7
A	JP 2014-139668 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 July 2014 (31.07.2014), entire text (Family: none)	1-18
A	WO 2011/152066 A1 (Daito Chemix Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & JP 4914972 B	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/031(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1339(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/031, C08F2/44, C08F2/50, G02B5/20, G02F1/1339, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-147483 A (ヒューネットプラス カンパニー リミテッド) 2013.08.01, 特許請求の範囲、[0074]、[0084]、[0119]、実施例 & JP 2014-159433 A & KR 10-1225695 B1	1-6, 8-18 2-13, 17-18
X Y	JP 2014-009325 A (株式会社日本化学工業所) 2014.01.20, 特許請求の範囲、[0036] - [0037]、[0054]、実施例 43 (ファミリーなし)	1, 14-16 2-13, 17-18

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2006-162784 A (凸版印刷株式会社) 2006.06.22, 特許請求の範囲、[0026] - [0027]、実施例3 (ファミリーなし)	1-6, 8-16 7, 17-18
Y	WO 2014/103628 A1 (富士フイルム株式会社) 2014.07.03, [0023] & JP 2014-130173 A & US 2015/0293282 A1 [0053] & EP 2940495 A1 & KR 10-2015-0064107 A & CN 104937452 A & TW 201432323 A	7
A	JP 2014-139668 A (三菱化学株式会社) 2014.07.31, 全文 (ファミリーなし)	1-18
A	WO 2011/152066 A1 (ダイトケミックス) 2011.12.08, 全文 & JP 4914972 B	1-18