

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-53942

(P2017-53942A)

(43) 公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/031	2H125
G03F 7/029 (2006.01)	G03F 7/029	2H148
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 504	2H189
G02B 5/20 (2006.01)	G03F 7/004 505	
G02F 1/1339 (2006.01)	G02B 5/20 101	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 57 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-176712 (P2015-176712)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成27年9月8日 (2015.9.8)		三菱化学株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(72) 発明者	伊藤 敦哉
			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
		(72) 発明者	小川 善秀
			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
		(72) 発明者	裴 麗華
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性着色組成物、硬化物、着色スプレー、及び画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】

本発明の課題は、溶剤への不純物溶出を抑制して高信頼性を確保できる感光性着色組成物を提供することにある。

【解決手段】 (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) 分散剤を含有する感光性着色組成物であって、

前記(c) 光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を含み、

前記(f) 分散剤が、アクリル系分散剤を含むことを特徴とする感光性着色組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 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) 分散剤を含有する感光性着色組成物であって、前記(c) 光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を含み、前記(f) 分散剤が、アクリル系分散剤を含むことを特徴とする感光性着色組成物。

【請求項 2】

前記(a) 着色剤が有機顔料を含む、請求項 1 に記載の感光性着色組成物。

【請求項 3】

前記(a) 着色剤が有機顔料を 2 種以上含む、請求項 1 又は 2 に記載の感光性着色組成物。

10

【請求項 4】

前記有機顔料が、以下の(1)～(4)からなる群から選ばれる 2 種以上を含む、請求項 3 に記載の感光性着色組成物。

(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

【請求項 5】

前記(a) 着色剤の含有割合が、感光性着色組成物中の全固形分量に対して 10 質量%以上である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の感光性着色組成物。

20

【請求項 6】

前記(a) 着色剤の含有割合が、感光性着色組成物中の全固形分量に対して 50 質量%以下である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の感光性着色組成物。

【請求項 7】

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 1～6 のいずれか 1 項に記載の感光性着色組成物。

【請求項 8】

着色スプレーを形成するために用いる、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の感光性着色組成物。

30

【請求項 9】

フォトリソグラフィ法により高さの異なる着色スプレーを一括形成するために用いる、請求項 8 に記載の感光性着色組成物。

【請求項 10】

請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の感光性着色組成物を硬化した硬化物。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の硬化物から形成される着色スプレー。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の着色スプレーを備える画像表示装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性着色組成物、硬化物、着色スプレー及び画像表示装置に関するものである。詳しくは、液晶層への不純物溶出を抑制して高信頼性を確保できる感光性着色組成物と、その用途に関する。

【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配列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の多くは、フォトリ

50

ソグラフィ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ている。微細構造を形成し易く、大面積基板へ容易に処理できるといった理由から、今後も広範囲に感光性組成物の適用が予想されている。

【0003】

しかし、感光性組成物自体の電気信頼性や感光性組成物に含有されている不純物の影響により、液晶分子にかかる電圧を保持できずに、LCDの残像や焼き付きなど表示信頼性への問題が発生する可能性もある。特に、カラーLCDの表示信頼性は、液晶層に接触している配向膜やシール材及び液晶パネルにおける2枚の基板を一定間隔に保持するために使用しているフォトスペーサーなどの影響が大きいとされている。

【0004】

また、従来の透明なフォトスペーサーを使用したTF型LCDでは、そのフォトスペーサーを透過した光により、スイッチング素子であるTFが誤作動を起こすこともあった。この誤作動を防止するために、特許文献1ではフォトスペーサーに遮光性を付与することが記載されている。遮光性を有するフォトスペーサーを作製するために、顔料などの着色剤を感光性組成物に添加する手法が知られている(特許文献2参照)。

【0005】

さらに、LCDの表示信頼性を向上させるために、より低顔料濃度で高遮光性を達成しつつ硬化性を向上する手法が提案されている(特許文献3参照)。

【0006】

一方で、特許文献4には、特定構造の樹脂と、光重合開始剤及び/又は光酸発生剤とを組合せることにより表示信頼性を向上させる手法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平8-234212号公報

【特許文献2】国際公開第2013/062011号パンフレット

【特許文献3】国際公開第2013/115268号パンフレット

【特許文献4】特開2008-292677号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明者らが検討した結果、特許文献2及び3に記載されている感光性着色組成物を用いて着色スペーサーを形成した場合、その上層膜となる配向膜を形成する際の溶剤に、着色剤由来の不純物が溶出することに加え、低顔料濃度で硬化成分が多いことに起因して硬化成分由来の不純物の溶出も多く、その結果、LCDの表示信頼性を悪化させるといった問題があることが見出された。

また、特許文献4に記載されている感光性着色組成物を用いる場合、顔料分散液の粘度を工業的に使用可能な範囲とするためには顔料分散剤の量を多くする必要があり、その結果、光硬化成分が少なくなり、光硬化度が低くなって不純物の溶出が多く、表示信頼性の向上が十分ではないことが見出された。

そこで本発明は、溶剤への不純物の溶出を抑制して高信頼性を確保できる感光性着色組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、感光性着色組成物中の着色剤として特定の着色顔料を使用するとともに、特定の骨格構造を有する光重合開始剤を使用することで、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は以下の[1]～[12]の構成を有する。

【0010】

[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

10

20

30

40

50

ン性不飽和化合物、(e) 溶剤、及び(f) 分散剤を含有する感光性着色組成物であって、

前記(c) 光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を含み、

前記(f) 分散剤が、アクリル系分散剤を含むことを特徴とする感光性着色組成物。

[2] 前記(a) 着色剤が有機顔料を含む、[1] に記載の感光性着色組成物。

[3] 前記(a) 着色剤が有機顔料を2種以上含む、[1] 又は[2] に記載の感光性着色組成物。

[4] 前記有機顔料が、以下の(1)～(4)からなる群から選ばれる2種以上を含む、[3] に記載の感光性着色組成物。

(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

【0011】

[5] 前記(a) 着色剤の含有割合が、感光性着色組成物中の全固形分量に対して10質量%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

[6] 前記(a) 着色剤の含有割合が、感光性着色組成物中の全固形分量に対して50質量%以下である、[1]～[5]のいずれかに記載の感光性着色組成物。

[7] 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]～[6]のいずれかに記載の感光性着色組成物。

[8] 着色スプレーを形成するために用いる、[1]～[7]のいずれかに記載の感光性着色組成物。

[9] フォトリソグラフィ法により高さの異なる着色スプレーを一括形成するために用いる、[8] に記載の感光性着色組成物。

[10] [1]～[9]のいずれかに記載の感光性着色組成物を硬化した硬化物。

[11] [10] に記載の硬化物から形成される着色スプレー。

[12] [11] に記載の着色スプレーを備える画像表示装置。

【発明の効果】

【0012】

本発明の感光性着色組成物は、溶剤への不純物溶出を抑制して高信頼性を確保できる。また、高信頼性である硬化物及び着色スプレーを提供することができ、さらに、このような着色スプレ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】

【0013】

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。

【0014】

「(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。

【0015】

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。

10

20

30

40

50

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。

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（ M_w ）をさす。

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。

【0016】

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。

【0017】

[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し、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。

本発明の感光性着色組成物は、前記(c)光重合開始剤が、オキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を含み、かつ、前記(f)分散剤が、アクリル系分散剤を含むことを特徴とする。

【0018】

<(a)着色剤>

本発明の感光性着色組成物は、(a)着色剤を含有する。(a)着色剤を含有することで、適度な光吸収性、特に着色スプレーなどの遮光部材を形成する用途に用いる場合には適度な遮光性を得ることができる。

本発明で用いる(a)着色剤の種類は特に限定されず、顔料を用いてもよいし、染料を用いてもよい。これらの中でも、耐久性の観点から、顔料を用いることが好ましい。

【0019】

(a)着色剤として用いることができる顔料の種類は特に限定されないが、例えば、有機顔料や無機顔料が挙げられる。これらの中でも、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、有機顔料を用いることが好ましい。

【0020】

(a)着色剤に含まれる有機顔料は、1種単独でもよいし、2種以上であってもよい。特に、可視領域において均一に遮光するとの観点からは、2種以上であることが好ましい。

【0021】

これらの有機顔料の化学構造は特に限定されないが、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、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系等が挙げられる。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.I.ピグメントレッド2」等の用語は、カラーインデックス(C.I.)を意味する。

【0022】

赤色顔料としては、C.I.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、168、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。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。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く、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く、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。

10

20

【0023】

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。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く、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く、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く、C.I.ピグメントオレンジ64を用いることがさらに好ましい。

30

【0024】

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。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。

40

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く、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く、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。

【0025】

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。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。

50

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く、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く、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。

【0026】

緑色顔料としては、C．I．ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、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．I．ピグメントグリーン7、36を挙げることができる。

黄色顔料としては、C．I．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。この中でも、好ましくはC．I．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．I．ピグメントイエロー83、138、139、150、180を挙げることができる。

10

20

【0027】

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、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種を用いることが好ましい。

【0028】

また、有機顔料を2種以上含む場合の、有機顔料の組み合わせについては特に限定されないが、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)からなる群から選ばれる2種以上を含むことが好ましい。

30

- (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

【0029】

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。これらの中でも、遮光性の観点から、青色顔料と橙色顔料の組み合わせ、又は、青色顔料と橙色顔料と紫色顔料の組み合わせが好ましく、青色顔料と橙色顔料と紫色顔料の組み合わせがより好ましい。

40

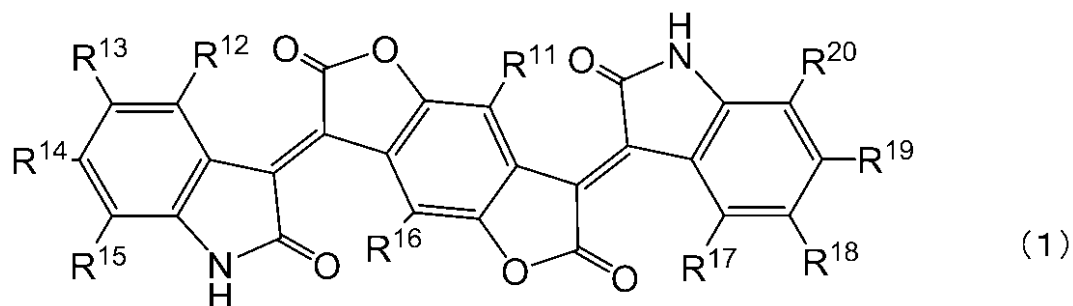
【0030】

また、有機顔料として、上述の有機着色顔料以外に、有機黒色顔料を用いることもできる。有機黒色顔料を用いることで、遮蔽率が高くなる傾向がある。

有機黒色顔料の中でも、遮光性及び分散性の観点から、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。

【0031】

【化 1】



【0032】

10

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} 、 $COCR^{21}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{21}$ 、 $OOCNR^{21}R^{22}$ 、 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。

20

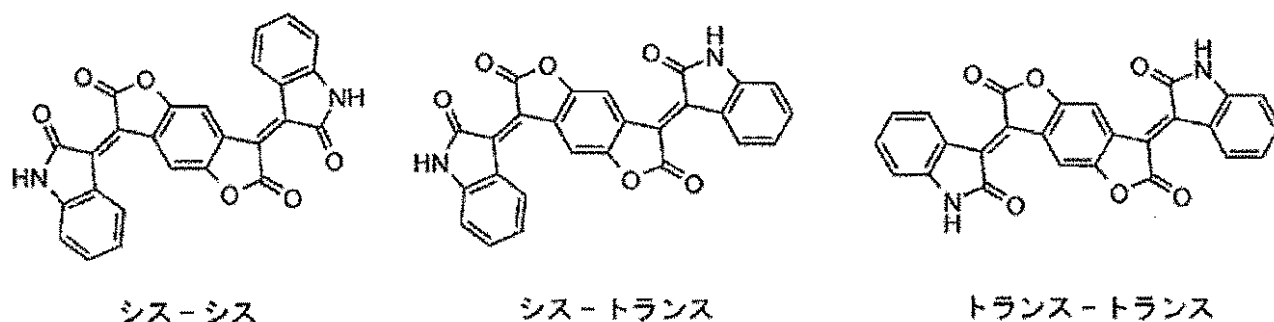
【0033】

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。

【0034】

【化 2】

30



40

【0035】

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。

【0036】

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。

50

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 、 $N(CH_3)_2$ 、 $N(CH_3)(C_2H_5)$ 、 $N(C_2H_5)_2$ 、 n -ナフチル、 i -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。

【0037】

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。

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。

【0038】

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。

【0039】

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。

【0040】

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。

【0041】

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。

【0042】

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。

【0043】

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。

10

20

30

40

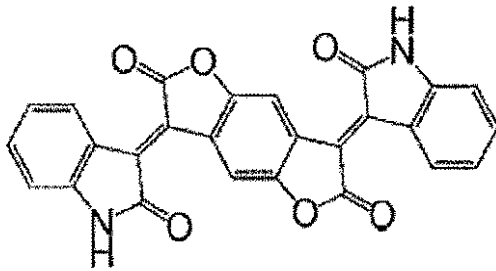
50

【 0 0 4 4 】

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。

【 0 0 4 5 】

【化３】



(2)

10

【 0 0 4 6 】

このような有機黒色顔料の具体例としては、商品名で、I r g a p h o r（登録商標）B l a c k S 0 1 0 0 C F（B A S F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。

20

【 0 0 4 7 】

本発明では、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もできる。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。

【 0 0 4 8 】

また、本発明では、無機顔料、特に、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、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。

30

【 0 0 4 9 】

三菱化学社製：M A 7、M A 8、M A 1 1、M A 7 7、M A 1 0 0、M A 1 0 0 R、M A 1 0 0 S、M A 2 2 0、M A 2 3 0、M A 6 0 0、M C F 8 8、# 5、# 1 0、# 2 0、# 2 5、# 3 0、# 3 2、# 3 3、# 4 0、# 4 4、# 4 5、# 4 7、# 5 0、# 5 2、# 5 5、# 6 5 0、# 7 5 0、# 8 5 0、# 9 0 0、# 9 5 0、# 9 6 0、# 9 7 0、# 9 8 0、# 9 9 0、# 1 0 0 0、# 2 2 0 0、# 2 3 0 0、# 2 3 5 0、# 2 4 0 0、# 2 6 0 0、# 2 6 5 0、# 3 0 3 0、# 3 0 5 0、# 3 1 5 0、# 3 2 5 0、# 3 4 0 0、# 3 6 0 0、# 3 7 5 0、# 3 9 5 0、# 4 0 0 0、# 4 0 1 0、O I L 7 B、O I L 9 B、O I L 1 1 B、O I L 3 0 B、O I L 3 1 B

デグサ社製：P r i n t e x（登録商標。以下同じ。）3、P r i n t e x 3 O P、P r i n t e x 3 0、P r i n t e x 3 0 O P、P r i n t e x 4 0、P r i n t e x 4 5、P r i n t e x 5 5、P r i n t e x 6 0、P r i n t e x 7 5、P r i n t e x 8 0、P r i n t e x 8 5、P r i n t e x 9 0、P r i n t e x A、P r i n t e x L、P r i n t e x G、P r i n t e x P、P r i n t e x U、P r i n t e x V、P r i n t e x G、S p e c i a l B l a c k 5 5 0、S p e c i a l B l a c k 3 5 0、S p e c i a l B l a c k 2 5 0、S p e c i a l B l a c k 1 0 0、S p e c i a l B l a c k 6、S p e c i a l B l a c k 5、S p e c i a l B l a c k 4、C o l o r B l a c k F W 1、C o l o r B l a c k F W 2、C o l o r B l a c k F W 2 V、C o l o r B l a c k F W 1 8、C o l o r B l a c k F W 1 8、C o l o r B l a c k F W 2 0 0、C o l o r B l a c k S 1 6 0、C o l o r

40

50

Black S170

キャボット社製：Monarch（登録商標。以下同じ。）120、Monarch 80、Monarch 460、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1100、Monarch 1300、Monarch 1400、Monarch 4630、REGAL（登録商標。以下同じ。）99、REGAL 99R、REGAL 415、REGAL 415R、REGAL 250、REGAL 250R、REGAL 330、REGAL 400R、REGAL 55R0、REGAL 660R、BLACK PEARLS 480、PEARLS 130、VULCAN（登録商標。以下同じ。）XC72R、ELFTEX（登録商標）- 8

コロンビアン カーボン社製：RAVEN（登録商標。以下同じ。）11、RAVEN 14、RAVEN 15、RAVEN 16、RAVEN 22 RAVEN 30、RAVEN 35、RAVEN 40、RAVEN 410、RAVEN 420、RAVEN 450、RAVEN 500、RAVEN 780、RAVEN 850、RAVEN 890H、RAVEN 1000、RAVEN 1020、RAVEN 1040、RAVEN 1060U、RAVEN 1080U、RAVEN 1170、RAVEN 1190U、RAVEN 1250、RAVEN 1500、RAVEN 2000、RAVEN 2500U、RAVEN 3500、RAVEN 5000、RAVEN 5250、RAVEN 5750、RAVEN 7000

【0050】

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。

【0051】

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、電氣的短絡を防止できる傾向がある。

【0052】

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。

【0053】

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100ppm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100ppm以下とすることができる。

【0054】

また樹脂被覆カーボンブラックは、pH6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（アグロミレート径）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40nm以下、ジブチルフタレート（DBP）吸収量140ml/100g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

10

20

30

40

50

、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。

【0055】

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のち、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のち、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のち、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。

10

【0056】

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剤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。

20

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、グリブタル樹脂、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。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。

30

【0057】

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することにより、CaやNa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。

【0058】

また、上述の有機顔料、無機顔料の他に、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。

40

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

50

ブラック 5、C.I. ディスパーソレンジ 5、C.I. ディスパーズレッド 58、C.I. ディスパーズブルー 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。

【0059】

アントラキノ系染料としては、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. ディスパーズレッド 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. バッドブルー 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. ディスパーズイエロー 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. ディスパーズイエロー 42 等が挙げられる。

【0060】

これらの顔料は、平均粒子径が通常 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 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。

なお、本発明において、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℃にて測定する。

【0061】

<(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。

【0062】

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。

【0063】

<アルカリ可溶性樹脂 (b1)>

エポキシ樹脂に、- 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、- 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 (b2)>

エポキシ樹脂に、- 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、- 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。

【0064】

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、ビス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。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。

10

20

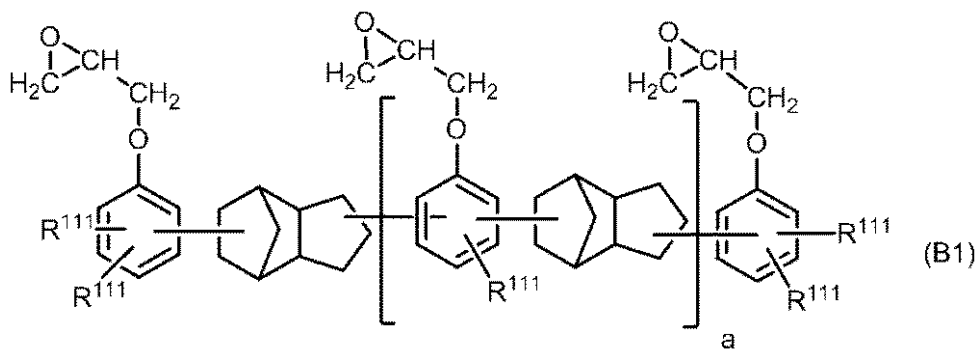
30

40

50

【0065】

【化4】

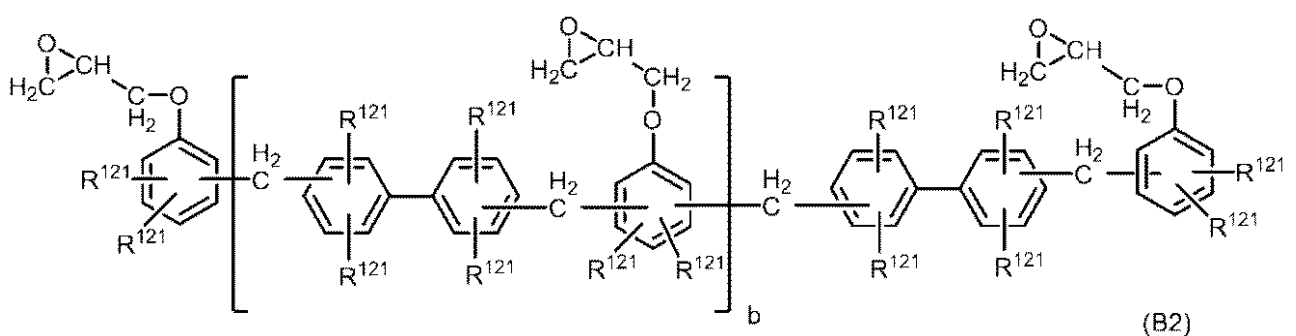


【0066】

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、又はビス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。

【0067】

【化5】

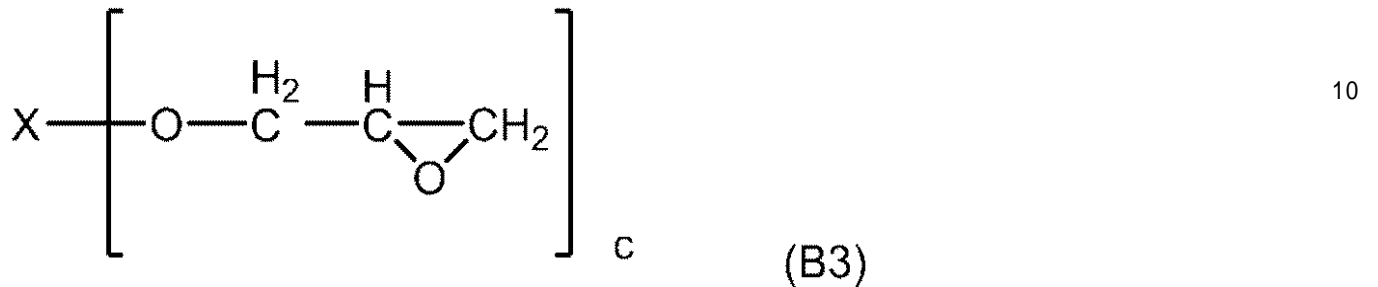


【 0 0 6 8 】

上記一般式 (B 2) において、b は平均値を示し 0 ~ 1 0 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 ~ 1 0 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。

【 0 0 6 9 】

【 化 6 】

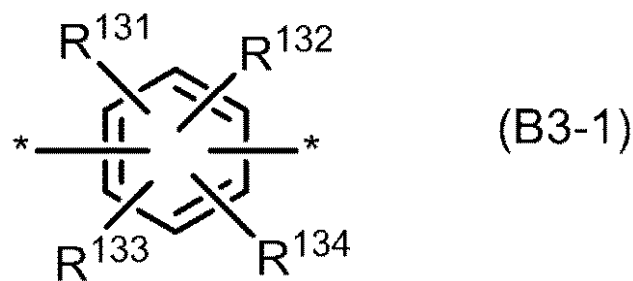


【 0 0 7 0 】

上記一般式 (B 3) において、X は下記一般式 (B 3 - 1) 又は (B 3 - 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。

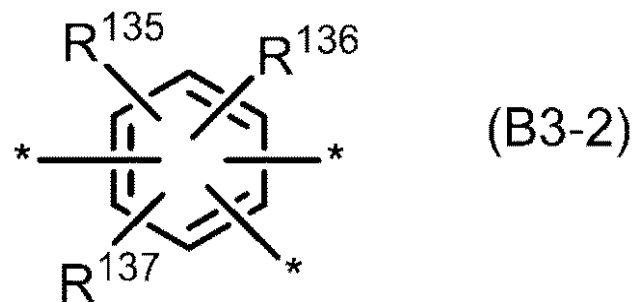
【 0 0 7 1 】

【 化 7 】



【 0 0 7 2 】

【 化 8 】



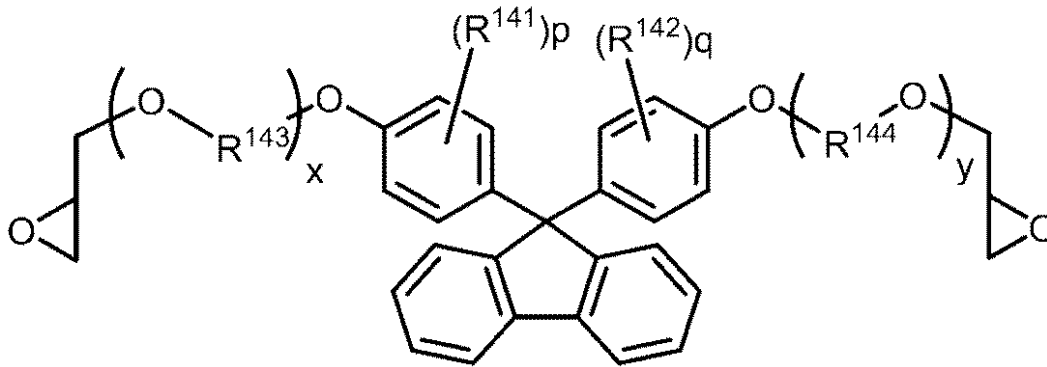
【 0 0 7 3 】

上記一般式 (B 3 - 1) 及び (B 3 - 2) において、R¹³¹ ~ R¹³⁴ 及び R¹³⁵ ~ R¹³⁷ 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 ~ 1 2 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。

【 0 0 7 4 】

40

【化 9】



(B4)

10

【0075】

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。

【0076】

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。

【0077】

、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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、*o* - 、*m* - 又は *p* - ビニル安息香酸、(メタ)アクリル酸の 位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体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 - (メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイロキシエチルマレイン酸、2 - (メタ)アクリロイロキシプロピルコハク酸、2 - (メタ)アクリロイロキシプロピルアジピン酸、2 - (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 - (メタ)アクリロイロキシプロピルマレイン酸、2 - (メタ)アクリロイロキシブチルコハク酸、2 - (メタ)アクリロイロキシブチルアジピン酸、2 - (メタ)アクリロイロキシブチルヒドロフタル酸、2 - (メタ)アクリロイロキシブチルマレイン酸、2 - (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 - カプロラクトン、 - プロピオラクトン、 - ブチロラクトン、 - 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リール(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。

20

30

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。

【0078】

エポキシ樹脂に、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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。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。

40

【0079】

なお、エポキシ樹脂、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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

50

てもよく、2 種以上を併用してもよい。

、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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。、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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。

10

【0080】

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。

【0081】

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

20

【0082】

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、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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。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 10 ~ 150 mg KOH / g の範囲となるような程度であることが好ましく、さらに 20 ~ 140 mg KOH / g の範囲となるような程度であることが好ましい。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。

30

【0083】

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。

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、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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。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、 - 不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する、 - 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。

40

【0084】

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(Mw)は通常 1000 以上、好ましくは 1500 以上であり、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

50

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。

【 0 0 8 5 】

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。

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。

【 0 0 8 6 】

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、特開2007-271727号公報、特開2007-316620号公報、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。

【 0 0 8 7 】

また、（b）アルカリ可溶性樹脂として、製版性の観点から、アクリル系樹脂を用いることが好ましく、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。

【 0 0 8 8 】

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。

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；こはく酸モノ〔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； γ -カルボキシポリプロラクトンモノ（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（b1）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。

【 0 0 8 9 】

また、不飽和単量体（b2）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；

【 0 0 9 0 】

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

10

20

30

40

50

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シド変性（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-エチルオキセタンの如き（メタ）アクリル酸エステル；

【0091】

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-エチルオキセ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。

10

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。

【0092】

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。

20

【0093】

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、特開平7-140654号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-31308号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-174224号公報、特開平11-258415号公報、特開2000-56118号公報、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。

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、特開2003-222717号公報、特開2006-259680号公報、国際公開第2007/029871号パンフレット等に記載されている方法により、その構造やMw、Mw/Mnを制御することもできる。

30

【0094】

<（c）光重合開始剤>

（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。

【0095】

本発明の感光性着色組成物における（c）光重合開始剤は、オキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を含む。オキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を含むことにより、光硬化に加えて熱硬化が促進されることとなり、信頼性が良好となるものと考えられる。

40

また、現像工程時に所定の形状を形成するために（c）光重合開始剤の含有割合を所定量以下に設定する場合がある。そのような条件下においては特に信頼性が悪化する傾向があるが、オキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を用いることで信頼性が良好となる。

【0096】

<オキシムエステル系化合物>

オキシムエステル系化合物は、その構造の中に紫外線を吸収する構造と光エネルギーを伝達する構造とラジカルを発生する構造を併せ持っているために、少量で感度が高く、かつ、熱反応に対して安定であり、少量で高感度な感光性着色組成物を得ることが可能である。

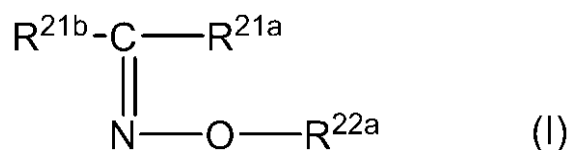
50

【 0 0 9 7 】

オキシムエステル系化合物としては、例えば、下記一般式（Ⅰ）で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 9 9 】

上記式（Ⅰ）中、 R^{21a} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい芳香族環基を示す。

R^{21b} は芳香環又はヘテロ芳香環を含む任意の置換基を示す。

R^{22a} 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示す。

【 0 1 0 0 】

R^{21a} におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性や感度の観点から、通常 1 以上、好ましくは 2 以上、また、通常 20 以下、好ましくは 15 以下、より好ましくは 10 以下である。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、シクロペンチルエチル基、プロピル基等が挙げられる。

20

アルキル基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、4 - (2 - メトキシ - 1 - メチル) エトキシ - 2 - メチルフェニル基又は N - アセチル - N - アセトキシアミノ基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

【 0 1 0 1 】

R^{21a} 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。芳香族環基の炭素数は特に限定されないが、感光性着色組成物への溶解性の観点から 5 以上であることが好ましい。また、現像性の観点から 30 以下であることが好ましく、20 以下であることがより好ましく、12 以下であることがさらに好ましい。

30

【 0 1 0 2 】

芳香族環基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などが挙げられ、これらの中でも現像性の観点から、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

芳香族環基が有していてもよい置換基としては、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基などが挙げられ、現像性の観点から水酸基、カルボキシル基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

これらの中でも、現像性の観点から、 R^{21a} が置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、無置換のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

40

【 0 1 0 3 】

また、 R^{21b} としては、好ましくは置換されていてもよいカルバゾール基、置換されていてもよいチオキサントニル基又は置換されていてもよいジフェニルスルフィド基が挙げられる。これらの中でも、NMP 溶出の抑制の観点から、置換されていてもよいジフェニルスルフィド基が好ましい。

【 0 1 0 4 】

また、 R^{22a} 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、溶媒への溶解性や感度の観点から、通常 2 以上、好ましくは 3 以上、また、通常 20 以下、好ましくは 15 以下、より好ましくは 10 以下、さらに好ましくは 5 以下である。アルカノイル基の具体例としては、アセチル基、エチロイル基、プロパノイル基、ブタノイル基等が挙げられ

50

る。

アルカノイル基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

【0105】

また、 R^{22a} 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、溶媒への溶解性や感度の観点から、通常7以上、好ましくは8以上、また、通常20以下、好ましくは15以下、より好ましくは10以下である。アリーロイル基の具体例としては、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

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、カルボキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基などが挙げられ、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

10

これらの中でも、感度の観点から、 R^{22a} が置換基を有していてもよいアルカノイル基であることが好ましく、無置換のアルカノイル基であることがより好ましく、アセチル基であることがさらに好ましい。

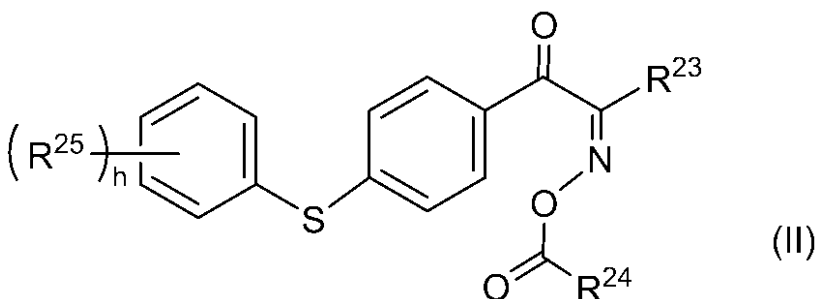
【0106】

前記一般式(I)で表される化合物の中でも、NMP溶出の抑制の観点からは、下記一般式(II)で表される化合物が好ましい。

【0107】

【化11】

20



【0108】

上記一般式(II)において、 R^{23} は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

30

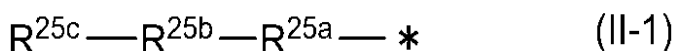
R^{24} は、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

R^{25} は、水酸基、カルボキシル基又は下記一般式(II-1)で表される基を表し、 h は0~5の整数を表す。

式(I)中に示されるベンゼン環はさらに置換基を有していてもよい。

【0109】

【化12】



40

【0110】

式(II-1)中、 R^{25a} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 又は $-COO-$ を表す。

R^{25b} は、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。

R^{25b} のアルキレン部分は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 又は $-OCO-$ により1~5回中断されていてもよい。 R^{25} のアルキレン部分は分岐側鎖があってもよく、シクロヘキシレンであってもよい。

R^{25c} は、水酸基又はカルボキシル基を表す。

【0111】

R^{23} におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、感光性着色組成物への溶解性の観点から1以上であることが好ましい。また、現像性の観点から20以下であることが

50

好ましく、10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。

【0112】

アルキル基の具体例としては、メチル基、ヘキシル基、シクロペンチルメチル基などが挙げられ、これらの中でも現像性の観点から、メチル基又はヘキシル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基などが挙げられ、アルカリ現像性の観点から水酸基、カルボキシ基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。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。

10

【0113】

R²³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。芳香族環基の炭素数は特に限定されないが、感光性着色組成物への溶解性の観点から5以上であることが好ましい。また、現像性の観点から30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、12以下であることがさらに好ましい。

【0114】

芳香族環基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などが挙げられ、これらの中でも現像性の観点から、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

芳香族環基が有していてもよい置換基としては、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基などが挙げられ、現像性の観点から水酸基、カルボキシ基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。

20

これらの中でも、現像性の観点から、R²³が置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、無置換のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

【0115】

R²⁴におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、感度の観点から1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、10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く、3以下であることが特に好ましい。

30

【0116】

アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられ、これらの中でも感度の観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基などが挙げられ、アルカリ現像性の観点から水酸基、カルボキシ基が好ましく、カルボキシ基がより好ましく、他方合成容易性の観点からは無置換であることが好ましい。

【0117】

R²⁴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、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、高感度となる傾向があり、前記下限値以上とすることで低昇華性となる傾向がある。

40

【0118】

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は、単環であっても縮合環であってもよく、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。

また、芳香族複素環基は、1個の遊離原子価を有する芳香族複素環を意味する。芳香族

50

複素環基の芳香族複素環は、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、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、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、チエノチオフエン環、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。

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、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基などが挙げられる。

これらの中でも、感度の観点から、 R^{24} が置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、無置換のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

他方、製版性の観点から、 R^{24} が置換基を有していてもよい芳香族環基であることが好ましく、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基であることがより好ましく、無置換の芳香族炭化水素基であることがさらに好ましく、フェニル基であることが特に好ましい。

【0119】

R^{25} は、水酸基、カルボキシル基又は前記一般式(II-1)で表される基であるが、これらの中でも、感度及び現像性の観点から、前記一般式(II-1)で表される基であることが好ましい。

前記一般式(II-1)において、前述のとおり、 R^{25a} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 又は $-COO-$ を表すが、これらの中でも、感度及び現像性の観点から、 $-O-$ 又は $-OCO-$ が好ましく、 $-O-$ がより好ましい。

【0120】

前述のとおり、 R^{25b} は、置換基を有していてもよいアルキレン基を表す。

R^{25b} におけるアルキレン基の炭素数は特に限定されないが、感光性着色組成物への溶解性の観点から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、また、20以下であることが好ましく、10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く、3以下であることが特に好ましい。

アルキレン基は、直鎖でもよく、分岐していてもよく、脂肪族環を含むものであってもよい。これらの中でも、感光性着色組成物への溶解性の観点から、直鎖であることが好ましい。

【0121】

アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などが挙げられ、これらの中でも感光性着色組成物への溶解性の観点から、メチレン基がより好ましい。

【0122】

前述のとおり R^{25c} は、水酸基又はカルボキシル基である。耐溶剤性(液晶汚染性)の観点からは、 R^{25c} が水酸基であることが好ましい。

【0123】

前記一般式(II)において、 h は0~5の整数を表す。特に、現像性の観点からは h は1以上であることが好ましく、また4以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましく、2以下であることがさらに好ましく、1であることが最も好ましい。

他方、合成容易性の観点からは、 h は0であることが好ましい。

【0124】

前記一般式(II)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、以下のものを挙げることができる。

【0125】

10

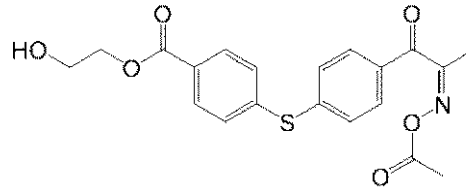
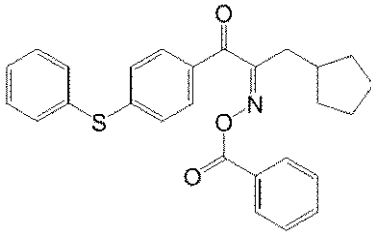
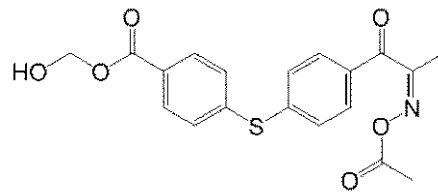
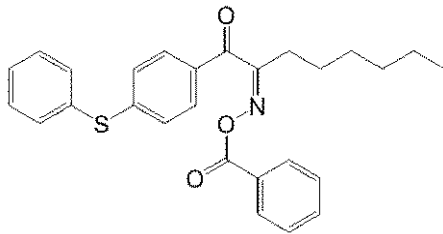
20

30

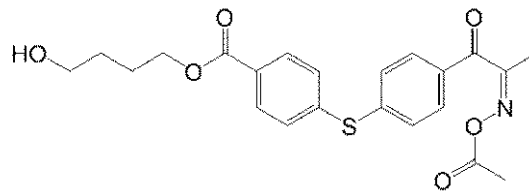
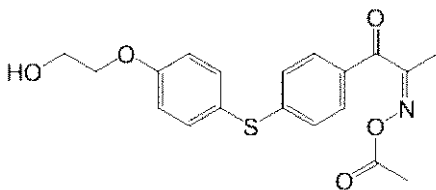
40

50

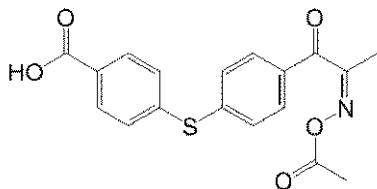
【化 1 3】



10



20



【0126】

前記一般式 (II) で表されるオキシムエステル系化合物の製造方法については特に限定されないが、例えば、特開 2000-080068 号公報に記載の方法で製造することができる。

30

【0127】

また、オキシムエステル系化合物としては、前記一般式 (I) や (II) 以外の化合物を用いることもでき、例えば、特開 2000-80068 号公報、特開 2006-36750 号公報、国際公開第 2008/075564 号パンフレット、国際公開第 2009/131189 号パンフレット、特表 2014-500852 号公報等に記載されているオキシムエステル誘導体等を用いることもできる。

オキシムエステル系化合物は、1 種類を単独で用いても、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0128】

40

本発明の感光性着色組成物における (c) 光重合開始剤は、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。

その他の光重合開始剤としては、例えば、特開昭 59-152396 号公報、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；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；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-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- -アミノ酸類、N-アリール- -アミノ酸塩類、N-アリール- -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 -アミノアルキルフェノン誘導体などが挙げられる。

【0129】

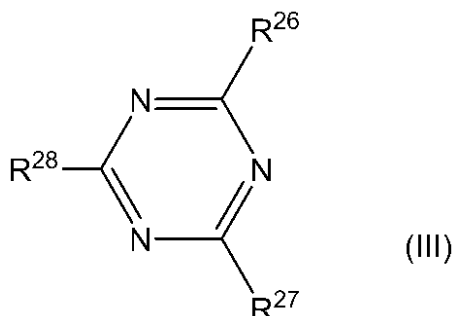
50

< トリアジン系化合物 >

トリアジン系化合物としては、トリアジン構造を有する光重合開始剤であれば特に限定されずに用いることができるが、熱硬化促進の観点から、下記一般式 (III) で表される化合物を用いることができる。

【 0 1 3 0 】

【 化 1 4 】



10

【 0 1 3 1 】

上記式 (III) 中、R²⁶ 及び R²⁷ は、各々独立に、置換基を有していてもよいトリハロメチル基を示す。

R²⁸ 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ルケニル基、又は、置換基を有していてもよい芳香族環基を示す。

20

【 0 1 3 2 】

R²⁶ 及び R²⁷ のトリハロメチル基が有するハロゲン原子の種類は特に限定されないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、中でもラジカル発生効率の観点から、塩素原子であることが好ましい。

【 0 1 3 3 】

また、R²⁸ におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、ラジカル発生効率の観点から、1 以上であることが好ましい。また、熱分解効率の観点から 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く、5 以下であることがさらに好ましく、3 以下であることが特に好ましい。

30

【 0 1 3 4 】

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、ヘキシル基などが挙げられ、これらの中でもラジカル発生効率の観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基などが挙げられ、ラジカル発生効率の観点からハロゲン原子が好ましく、塩素原子であることがより好ましい。

【 0 1 3 5 】

また、R²⁸ におけるアルケニル基の炭素数は特に限定されないが、i 線領域に強い吸収を持つとの観点から、2 以上であることが好ましい。また、熱分解効率の観点から 20 以下であることが好ましく、10 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。

40

【 0 1 3 6 】

アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基などが挙げられ、これらの中でも i 線領域に強い吸収を持つとの観点から、ビニル基又はアリル基が好ましく、ビニル基がより好ましい。

ビニル基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基などが挙げられ、保存安定性の観点から芳香族環基であることがより好ましい。

なお、ビニル基の水素原子の一部が芳香族環基で置換されている場合、該芳香族環基は

50

さらに置換されていてもよい。この場合の置換基としては、水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基などが挙げられる。

【0137】

また、 R^{28} 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。芳香族環基の炭素数は特に限定されないが、i線領域に強い吸収を持つ観点から6以上であることが好ましい。また、熱分解効率の観点から20以下であることが好ましく、10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。

【0138】

芳香族環基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基などが挙げられ、これらの中でもi線領域に強い吸収を持つとの観点から、フェニル基又はナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

10

芳香族環基が有していてもよい置換基としては、芳香族環基、水酸基、カルボキシル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基などが挙げられ、保存安定性の観点から芳香族環基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましい。

【0139】

これらの中でも、i線領域に強い吸収を持つ観点から、 R^{28} が置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよい芳香族環基であることが好ましく、置換基を有していてもよいアルケニル基であることがより好ましい。

【0140】

トリアジン系化合物の具体例としては、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボニルナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどのハロメチル化トリアジン誘導体が挙げられる。

20

トリアジン系化合物は、1種類を単独で用いても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

トリアジン系化合物の分解温度は特に限定されないが、100以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましく、また、250以下であることが好ましく、230以下であることがより好ましい。前記下限値以上とすることで保存安定性の確保がしやすい傾向があり、また、前記上限値以下とすることで熱分解による熱硬化が促進できる傾向がある。

30

【0141】

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、特開平4-221958号公報、特開平4-219756号公報に記載のキサンテン色素、特開平3-239703号公報、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、特開平3-239703号公報、特開平5-289335号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、その他、特開昭47-2528号公報、特開昭54-155292号公報、特公昭45-37377号公報、特開昭48-84183号公報、特開昭52-112681号公報、特開昭58-15503号公報、特開昭60-88005号公報、特開昭59-56403号公報、特開平2-69号公報、特開昭57-168088号公報、特開平5-107761号公報、特開平5-210240号公報、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ができる。

40

【0142】

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

50

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。

10

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。

20

【0143】

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使用してもよい。

【0144】

< (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、高感度となると考えられる。

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。

【0145】

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望ましい。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3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、15以下であり、より好ましくは、10以下である。前記下限値以上とすることで重合性が向上して高感度となる傾向があり、前記上限値以下とすることで現像性がより良好となる傾向がある。

30

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。

40

【0146】

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メ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

50

たマレイン酸エステル等が挙げられる。

【0147】

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。

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。

【0148】

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。

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 0 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 - 3 3 H、U A - 5 3 H、U A - 3 2 P、U A - 1 1 0 0 H (新中村化学工業社製)、U A - 3 0 6 H、U A - 5 1 0 H、U F - 8 0 0 1 G (協栄社化学社製)、U V - 1 7 0 0 B、U V - 7 6 0 0 B、U V - 7 6 0 5 B、U V - 7 6 3 0 B、U V 7 6 4 0 B (日本合成化学社製)等が挙げられる。

【0149】

これらの中でも、感度の観点から(d)エチレン性不飽和化合物として、エステル(メタ)アクリレート類又はウレタン(メタ)アクリレート類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(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等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。

【0150】

<(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、(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等を溶解又は分散させ、粘度を調節する機能を有することができる。

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、(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、溶解性及び分散性の観点から有機溶剤が好ましい。

【0151】

有機溶剤の中でも、分散性及び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 の範囲のものをより好ましい。なお、ここでいう沸点は、圧力1013.25 hPaにおける沸点を意味する。

【0152】

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；

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；

【 0 1 5 3 】

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；

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；

【 0 1 5 4 】

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；

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；

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、イソブレン、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；

【 0 1 5 5 】

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

10

20

30

40

50

ル、 - ブチロラク톤のような鎖状又は環状エステル類；

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。

【0156】

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 # 18 ソルベント、アプコシンナー、ソーカルソルベント No. 1 及び No. 2、ソルベッソ # 150、シェル TS 28 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。

【0157】

フォトリソグラフィ法にて着色スプレーを形成する場合、有機溶剤としては沸点が 100 ~ 200 （圧力 1013.25 hPa 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 120 ~ 170 の沸点を持つものである。

【0158】

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。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、後に得られる感光性着色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% ~ 30 質量% が好ましく、5 質量% ~ 20 質量% がより好ましい。

【0159】

また、150 以上の沸点をもつ有機溶剤（以下「高沸点溶剤」と称す場合がある。）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。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。

【0160】

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、ブ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

【0161】

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テ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。

10

20

30

40

50

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、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、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、トリアセチンなどが挙げられる。

【0162】

<(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。

また、本発明の感光性着色組成物においては、(f)分散剤が、アクリル系分散剤を含むことを特徴とする。アクリル系分散剤を含むことにより、顔料への吸着性及び溶媒への親和性によって少ない量で着色剤を分散でき、その分光硬化性成分をより多く含有することができ、膜の硬化度が強くなって信頼性が向上するものと考えられる。特に、(a)着色剤として有機顔料を用いた場合には、その効果がより一層顕著に得られる傾向がある。

【0163】

<アクリル系分散剤>

アクリル系分散剤としては、官能基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。

官能基としては、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が挙げられ、これらの官能基を有することにより顔料への吸着が良好となる傾向がある。

【0164】

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。

【0165】

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、ジ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。

【0166】

アクリル系分散剤は、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。

【0167】

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。

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。

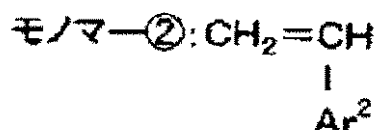
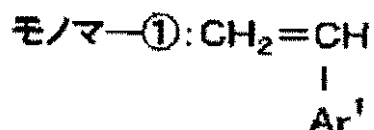
10

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。

【0168】

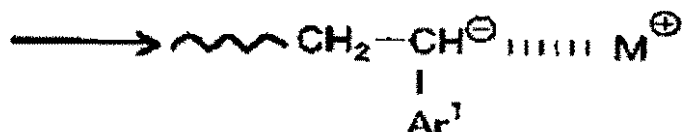
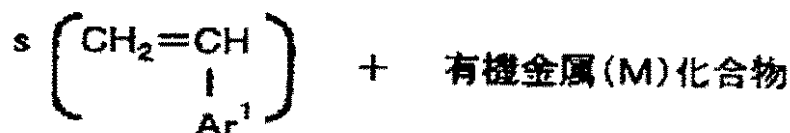
【化15】

(アニオンリビング重合法)

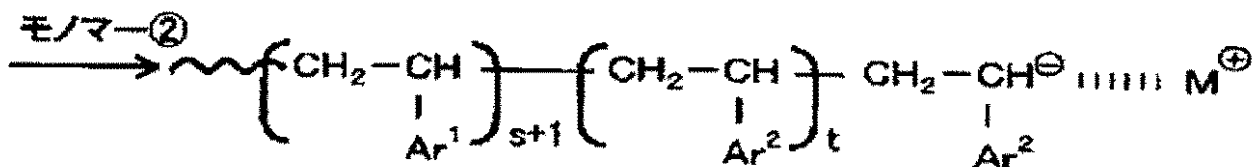
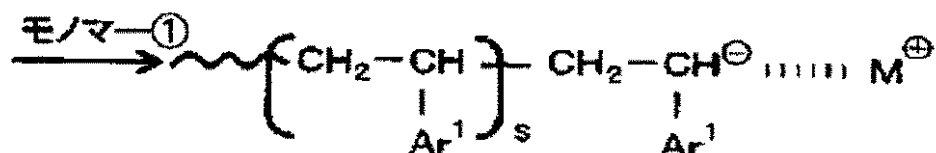


の場合

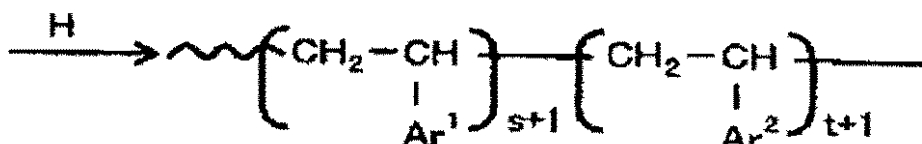
20



30



40



【0169】

50

上記スキーム中、 Ar^1 は1価の有機基であり、 Ar^2 は Ar^1 とは異なる1価の有機基であり、 M は金属原子であり、 s 及び t はそれぞれ1以上の整数である。

【0170】

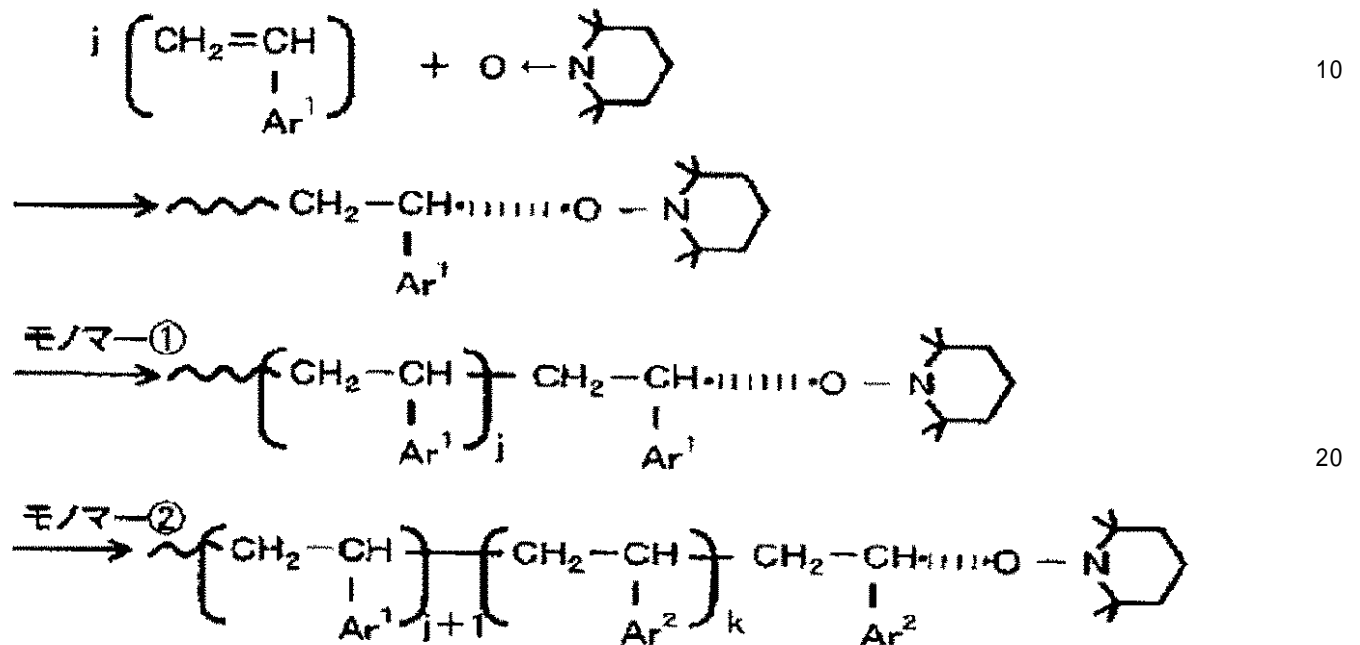
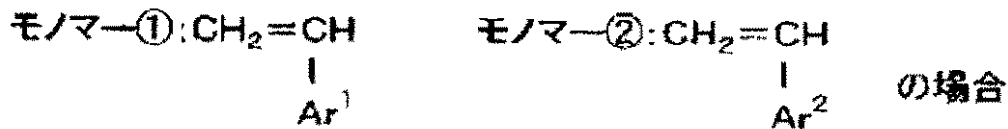
ラジカルリビング重合法は重合活性種がラジカルであり、例えば下記スキームで示される。

【0171】

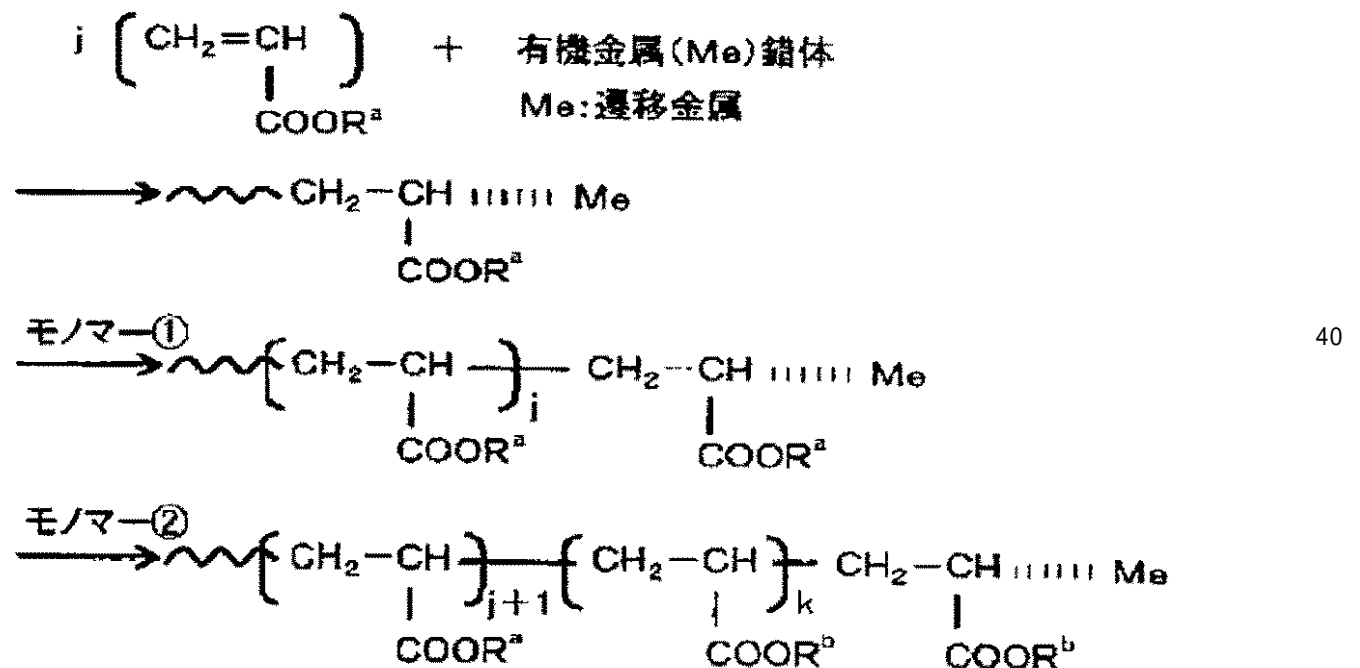
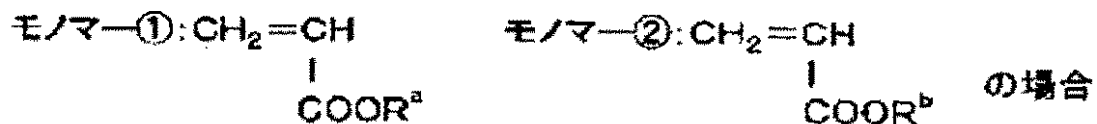
【化 1 6】

(ラジカルリビング重合法)

(ニトロキシル法)



(ATRP法)



【 0 1 7 2 】

上記スキーム中、 Ar^1 は1価の有機基であり、 Ar^2 は Ar^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。

【0173】

このアクリル系高分子分散剤を合成するに際しては、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。

10

【0174】

本発明で用いることができるアクリル系分散剤は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い。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良好な耐熱性と分散安定性を確保できる傾向がある。

20

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耐熱性と分散安定性を確保できる傾向がある。

【0175】

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まれる場合があるが、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75mg KOH/g以下である。

30

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1g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。

100mLのビーカーに分散剤試料の0.5~1.5gを精秤し、50mL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0.1mol/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。

【0176】

$$\text{アミン価} [\text{mg KOH/g}] = (561 \times V) / (W \times S)$$

[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。]

40

【0177】

また、このブロック共重合体の酸価は、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10mg KOH/g以下であり、その重量平均分子量(Mw)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現像性と分散安定性を確保できる傾向がある。

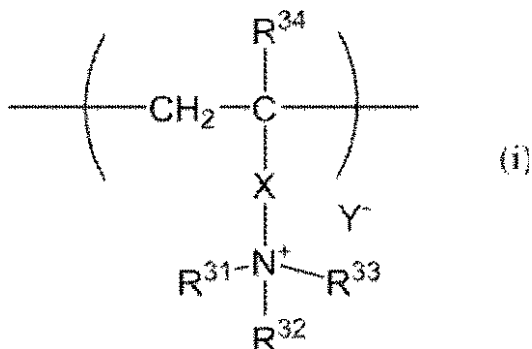
【0178】

アクリル系分散剤の具体的な構造については特に限定されないが、4級アンモニウム塩基を官能基として有する場合、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。

50

【0179】

【化17】



10

【0180】

上記式(i)中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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。

【0181】

上記式(i)の $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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。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。

20

【0182】

上記式(i)の $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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。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。

30

【0183】

上記式(i)の $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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。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。

40

【0184】

これらの中でも、分散性の観点から、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 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。

【0185】

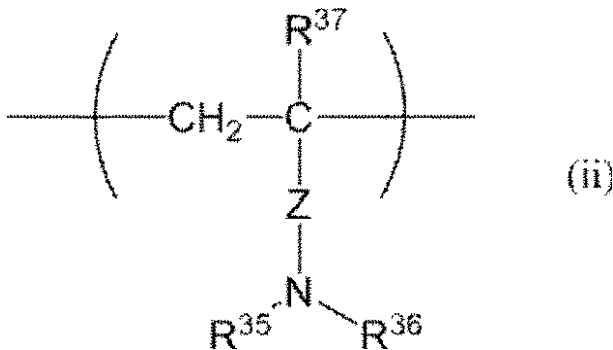
また、前記アクリル系分散剤が官能基として3級アミンを有する場合、分散性の観点からは、下記式(ii)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(ii)」という

50

ことがある。)を有することが好ましい。

【0186】

【化18】



10

【0187】

上記式(i i)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。

【0188】

また、上記式(i i)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。

20

同様に、上記式(i i)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(i i)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。

【0189】

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。

【0190】

上記式(i)の $R^{31} \sim R^{33}$ 及び上記式(i i)の R^{35} 及び R^{36} におけるアルキル基、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。

30

【0191】

上記式(i)及び(i i)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。

40

【0192】

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、前記式(i)で表される繰り返し単位の含有割合と前記式(i i)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%以下であり、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。

【0193】

また、アクリル系分散剤の全繰り返し単位に占める前記式(i)で表される繰り返し単

50

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く、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。

【0194】

また、アクリル系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く、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。

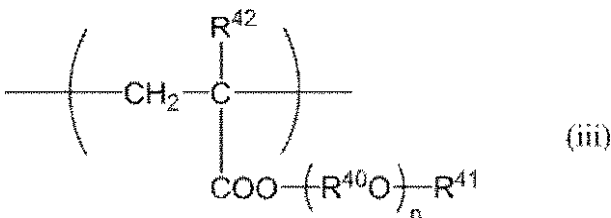
10

【0195】

また、アクリル系分散剤は、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。

【0196】

【化19】



20

【0197】

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。

【0198】

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く、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。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。

30

【0199】

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く、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。

40

【0200】

また、アクリル系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く、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。

【0201】

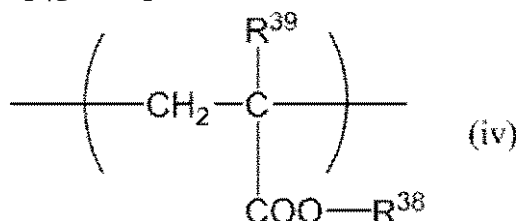
また、アクリル系分散剤は、分散剤の溶媒等バインダー成分に対する相溶性を高め、分

50

散安定性を向上させるという観点から、下記式 (iv) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (iv)」ということがある。) を有することが好ましい。

【0202】

【化20】



10

【0203】

上記式 (iv) 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。

【0204】

上記式 (iv) 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く、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。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。

20

【0205】

上記式 (iv) 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、8 以下であることがさらに好ましい。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。

30

【0206】

上記式 (iv) 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。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。

40

【0207】

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。

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。

50

【0208】

また、アクリル系分散剤の全繰り返し単位に占める前記式(i v)で表される繰り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く、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。

【0209】

アクリル系分散剤は、繰り返し単位(i)、繰り返し単位(i i)、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を有していてもよい。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。

10

【0210】

アクリル系分散剤は、分散性をより高めるとの観点から、繰り返し単位(i)及び繰り返し単位(i i)を有するAブロックと、繰り返し単位(i)及び繰り返し単位(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。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。

20

【0211】

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。

【0212】

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。

30

【0213】

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。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、かかる繰り返し単位はBブロック中に含有されないことが最も好ましい。

40

【0214】

また、本発明の感光性着色組成物における(f)分散剤は、アクリル系分散剤を1種含むものであってもよいし、2種以上含むものであってもよい。

【0215】

また、本発明の感光性着色組成物における(f)分散剤はアクリル系分散剤を含むもの

50

であるが、本発明の効果に影響しない範囲で、他の分散剤を含んでいてもよい。

他の分散剤としては、例えばウレタン系分散剤、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。例えば、(a)着色剤としてカーボンブラックを用いる場合には、それを分散させるための分散剤としてウレタン系分散剤を用いることができる。

【0216】

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。B A S F 社製。)、D I S P E R B Y K (登録商標。ビックケミー社製。)、デイスパロン (登録商標。楠本化成社製。)、S O L S P E R S E (登録商標。ルーブリゾール社製。)、K P (信越化学工業社製)、ポリフロア (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。

10

【0217】

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。

【0218】

<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。

20

【0219】

(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。

【0220】

30

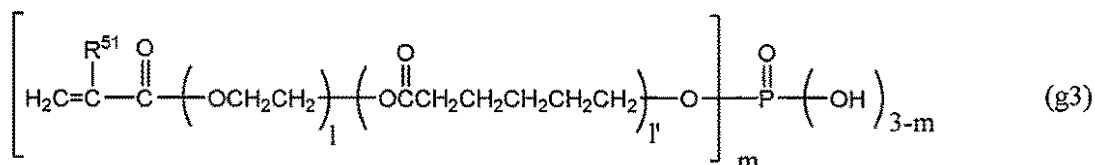
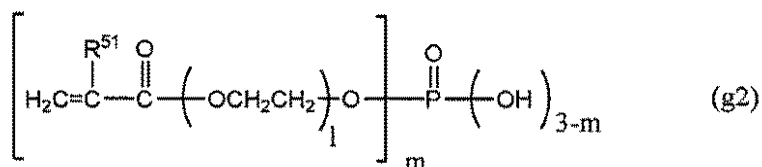
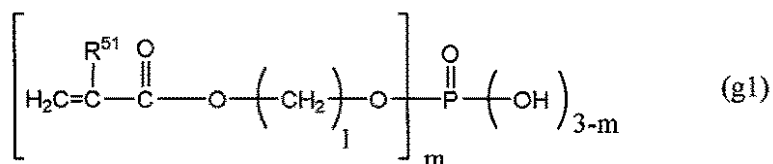
好ましいシランカップリング剤として、例えば、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリロキシシラン類、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイドシラン類、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネートシラン類が挙げられるが、特に好ましくは、エポキシシラン類のシランカップリング剤である。

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。

40

【0221】

【化 2 1】



10

【 0 2 2 2】

上記一般式 (g1)、(g2) 及び (g3) において、 R^{51} は水素原子又はメチル基を示し、 1 及び $1'$ は $1 \sim 10$ 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使用してもよい。

20

【 0 2 2 3】

(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。

【 0 2 2 4】

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。

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。

30

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。

【 0 2 2 5】

(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有させてもよい。

40

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、アントラキノン系、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。

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、カルボキシル基、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。

50

【 0 2 2 6 】

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。

【 0 2 2 7 】

(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。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ものであり、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 - t e r t - 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。

10

20

【 0 2 2 8 】

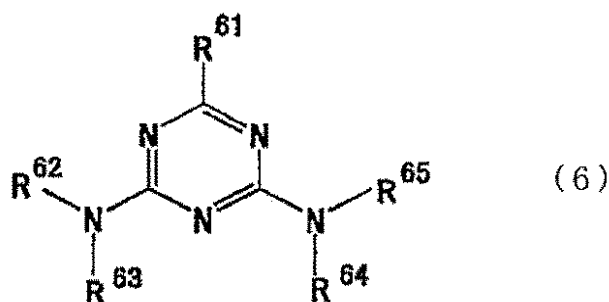
(5) 架橋剤

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。

【 0 2 2 9 】

【 化 2 2 】

30



(6)

【 0 2 3 0 】

40

式 (6) 中、R⁶¹は - N R⁶⁶ R⁶⁷基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、R⁶¹が - N R⁶⁶ R⁶⁷基の場合は R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶及び R⁶⁷の一つ、そして R⁶¹が炭素数 6 ~ 12 のアリール基の場合は R⁶²、R⁶³、R⁶⁴及び R⁶⁵の一つが - C H₂ O R⁶⁸基を表し、R⁶²、R⁶³、R⁶⁴、R⁶⁵、R⁶⁶及び R⁶⁷の残りは互いに独立に、水素又は - C H₂ O R⁶⁸基を表し、ここに R⁶⁸は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

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。R⁶⁸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。

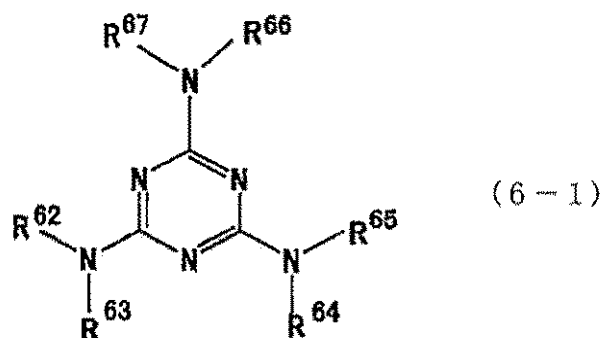
50

【 0 2 3 1 】

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。

【 0 2 3 2 】

【 化 2 3 】



10

【 0 2 3 3 】

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。

20

【 0 2 3 4 】

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。

【 0 2 3 5 】

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。

30

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。

【 0 2 3 6 】

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 ~ 1.5 質量 % が好ましく、特に好ましくは 0.5 ~ 1.0 質量 % である。

40

【 0 2 3 7 】

(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。

【 0 2 3 8 】

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

50

、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-メルカプトブチリルオキシ)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種単独で、或いは2種以上を混合して使用できる。

【0239】

<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)着色剤の含有割合は、感光性着色組成物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、25質量%以上であることがより好ましく、また、通常50質量%以下であり、45質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることがさらに好ましく、30質量%以下であることが特に好ましい。(a)着色剤の含有割合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画像形成性が得られやすい傾向がある。

【0240】

また、(a)着色剤が有機顔料を含む場合、(a)着色剤100質量部に対する有機顔料の含有量は、10質量部以上であることが好ましく、20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、60質量部以上であることがよりさらに好ましく、80質量部以上であることが特に好ましく、また、通常100質量部以下である。前記下限値以上とすること十分な光学濃度(OD)が得られる傾向があり、前記上限値以下にすることで十分な製版特性が得られやすい傾向がある。

【0241】

また、(a)着色剤が橙色顔料を含む場合、(a)着色剤100質量部に対する橙色顔料の含有量は、3質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、8質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であることがよりさらに好ましく、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400nmから550nm付近の遮光性を向上できる傾向があり、前記上限値以下にすることで、製版特性の確保ができる傾向がある。

【0242】

また、(a)着色剤が青色顔料を含む場合、(a)着色剤100質量部に対する青色顔料の含有量は、10質量部以上であることが好ましく、20質量部以上であることがより好ましく、30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特に好ましく、50質量部以上であることが最も好ましく、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、60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550nmから700nm付近の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紫外光領域の透過率を向上できる傾向がある。

【0243】

さらに、橙色顔料 100 質量部に対する青色顔料の含有量は、20 質量部以上であることが好ましく、40 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、100 質量部以上であることがよりさらに好ましく、200 質量部以上であることが特に好ましく、300 質量部以上であることが最も好ましく、また、900 質量部以下であることが好ましく、800 質量部以下であることがより好ましく、600 質量部以下であることがさらに好ましく、500 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可視光領域全体をバランスよく遮光できる傾向があり、前記上限値以下とすることで紫外光領域の透過率を向上できる傾向がある。

【0244】

また、(a) 着色剤が紫色顔料を含む場合、(a) 着色剤 100 質量部に対する紫色顔料の含有量は、10 質量部以上であることが好ましく、15 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、30 質量部以上であることが特に好ましくまた、60 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以下であることがより好ましく、40 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橙色顔料及び青色顔料だけでは十分に遮光できない 500 nm から 600 nm 付近の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製版特性の確保ができる傾向がある。

10

【0245】

また、(a) 着色剤が有機黒色顔料を含む場合、(a) 着色剤 100 質量部に対す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、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、60 質量部以下であることがさらに好ましく、40 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。

20

【0246】

また、(a) 着色剤がカーボンブラックを含む場合、(a) 着色剤 100 質量部に対するカーボンブラックの含有量は、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、また、60 質量部以下であることが好ましく、50 質量部以下であることがより好ましく、40 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向上できる傾向があり、前記上限値以下とすることで比誘電率増加を抑制できる傾向がある。

30

【0247】

(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 20 質量%以上、好ましくは 30 質量%以上、より好ましくは 40 質量%以上、さらに好ましくは 50 質量%以上であり、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%以下である。(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。

40

【0248】

(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、更に好ましくは 1 質量%以上であり、通常 15 質量%以下、好ましくは 10 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下である。(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。

【0249】

オキシムエステル系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

50

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 0.8 質量%以上、また、通常 5 質量%以下、好ましくは 3 質量%以下、より好ましくは 1.5 質量%以下である。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、また、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。

【0250】

トリアジン系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 0.1 質量%以上、好ましくは 0.5 質量%以上、より好ましくは 0.8 質量%以上、また、通常 1.5 質量%以下、好ましくは 3 質量%以下、より好ましくは 5 質量%以下である。前記下限値以上とすることで熱硬化促進の確保ができる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで保存安定性の確保ができる傾向がある。

10

【0251】

(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。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、さらに好ましくは 10 質量%以下である。

20

【0252】

(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、より好ましくは 10 質量%以上である。

30

【0253】

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%となるように調液される。

【0254】

(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%以上がより好ましく、また通常 30 質量%以下、20 質量%以下が好ましく、15 質量%以下が特に好ましい。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 質量部以上が特に好ましく、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。(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。

40

【0255】

アクリル系分散剤の含有割合は、本発明の感光性着色組成物の全固形分に対して通常 1 質量%以上、好ましくは 3 質量%以上、より好ましくは 5 質量%以上、また、通常 20 質量%以下、好ましくは 15 質量%以下、より好ましくは 10 質量%以下である。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ことができる傾向があり、また、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。

【0256】

50

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。

【0257】

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。

【0258】

<感光性着色組成物の物性>

本発明の感光性着色組成物は、着色スプレー形成用に好適に使用することができ、着色スプレ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1μm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、通常4.0以下である。

【0259】

<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、サンドグラインダー、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。

【0260】

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。

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。

【0261】

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。

サンドグラインダーで(a)着色剤を分散させる場合には、0.1～8mm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。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

10

20

30

40

50

が破砕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。

【0262】

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

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。

【0263】

[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、着色スプレーサーとして好適に用いることができ、特にフォトリソグラフィー法により高さの異なる着色スプレーサーを一括形成するために好適に用いることができる。

【0264】

[着色スプレーサー]

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

【0265】

(1) 支持体

着色スプレ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。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。

【0266】

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。

【0267】

(2) 着色スプレーサー

本実施形態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方法により使用されるが、以下着色スプレーサー用途の場合について説明する。通常、着色スプレーサーが設けられるべき基板上に、感光性着色組成物溶液を塗布等の方法により膜或いはパターン状に供給し、溶剤を乾燥させる。続いて、露光及び現像を行う。フォトリソグラフィー法などによりパターンを形成させる。その後、必要に応じて追露光や熱硬化処理を行うことにより、該基板上に着色スプレーサーを形成させる。

【0268】

(3) 着色スプレーサーの形成

(3-1) 感光性着色組成物の塗布

本実施形態の感光性着色組成物は、通常溶剤に溶解或いは分散させた状態で、基板上へ供給される。着色スプレーサー用の感光性着色組成物の透明基板上への塗布は、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、又はスプレーコート法などによって行うことができる。中でも、ダイコート法によれば、塗布液使用量が

幅に削減され、かつ、スピン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く、異物発生が抑制されるなど、総合的な観点から好ましい。

【0269】

塗膜の厚さは、厚すぎると、パターン現像が困難となるとともに、液晶セル化工程でのギャップ調整が困難となることがあり、薄すぎると顔料濃度を高めることが困難となり1～10 μm の範囲とするのが好ましく、より好ましいのは1～9 μm の範囲、更に好ましいのは1～7 μm 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、液晶パネルのムラ欠陥を生ずることになる。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良い。

10

【0270】

(3-2) 塗膜の乾燥

基板に感光性着色組成物を塗布した後の塗膜の乾燥は、ホットプレート、IRオーブン、又はコンベクションオーブンを使用した乾燥法により行うのが好ましい。乾燥の条件は、前記溶剤成分の種類、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、40～200の温度で15秒～5分間の範囲で選ばれ、好ましくは50～130の温度で30秒～3分間の範囲で選ばれる。

乾燥温度は、高いほど透明基板に対する塗膜の接着性が向上するが、高すぎると(b)アルカリ可溶性樹脂が分解し、熱重合を誘発して現像不良を生ずる場合がある。なお、この塗膜の乾燥工程は、温度を高めず、減圧チャンバー内で乾燥を行う、減圧乾燥法であってもよい。

20

【0271】

(3-3) 露光

画像露光は、感光性着色組成物の塗膜上に、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良い。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良い。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、光重合性の塗膜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てもよい。上記の画像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、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。光学フィルターには、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良く、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。

30

40

また、近年、着色スペーサーをフォトリソグラフィ法により製造するにあたって、高さの異なる着色スペーサーを一括形成させる方法が提案されている。本発明の実施形態においても、特開2003-344860号公報や特開2004-45757号公報に開示されているような、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て、高さの異なる着色スペーサーを一括形成する方法が適している。ネガ型の感光性着色組成物であれば、中間透過開口部と完全透過開口部の平均透過率の差異、すなわち露光量の差異により、パターンの硬化度及び残膜率を変化させて、その後の現像および熱硬化プロセスを経て着色スペーサーの段差を形成させることができる。

50

露光量は、通常通常、 $1\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 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おいて、露光対象とマスクパターンとの距離は、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 $75\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、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。

【0272】

(3-4) 現像

本発明に係る着色スプレーは、感光性着色組成物による塗膜を、上記の光源によって画像露光を行った後、有機溶剤、又は、界面活性剤とアルカリ性化合物とを含む水溶液を用いる現像によって、基板上に画像を形成して作製することができる。この水溶液には、更に有機溶剤、緩衝剤、錯化剤、染料又は顔料を含ませることができる。

10

【0273】

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・ジ・又はトリエタノールアミン、モノ・ジ・又はトリメチルアミン、モノ・ジ・又はトリエチルアミン、モノ・又はジイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノ・ジ・又はトリイソプロパノールアミン、エチレンジイミン、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。

20

【0274】

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アルエーテル類、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。

30

【0275】

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、単独で用いてもよく、また、水溶液と併用してもよい。

【0276】

現像処理の条件は特に制限はなく、通常、現像温度は $10\sim 50$ の範囲、中でも $15\sim 45$ 、特に好ましくは $20\sim 40$ 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。

【0277】

40

(3-5) 熱硬化処理

現像の後の基板には、熱硬化処理又は光硬化処理、好ましくは熱硬化処理を施す。この際の熱硬化処理条件は、温度は $100\sim 280$ の範囲、好ましくは $150\sim 250$ の範囲で選ばれ、時間は $5\sim 60$ 分間の範囲で選ばれる。

以上のように形成させた本発明の着色スプレーの大きさや形状等は、カラーフィルターの仕様等によって適宜調整される。ただし、本発明の感光性着色組成物は、上述したようにフォトリソグラフィ法によりスプレーとサブスプレーの高さの異なる着色スプレーを一括形成するのに有効であり、スプレーの高さは通常 $2\sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、サブスプレーは、スプレーよりも通常 $0.2\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 程度低い高さを有する。

【0278】

50

〔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。配向膜としては、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。

【０２７９】

〔画像表示装置〕

本発明の画像表示装置としては、画像や映像を表示する装置であれば特に限定は受けないが、後述する液晶表示装置や有機ＥＬ（Electro Luminescence）ディスプレイ等が挙げられる。

10

【０２８０】

〔液晶表示装置〕

本発明の液晶表示装置は、上述の本発明の着色スペーサーを用いて作製されたものであり、カラー画素やブラックマトリクスの形成順序や形成位置等特に制限を受けるものではない。

例えば、ＴＦＴ素子基板上に、ブラックマトリクスを設け、赤色、緑色、青色の画素を形成し、必要に応じてオーバーコート層を形成した後に、更にその上に、画像上にＩＴＯ、ＩＺＯ等の透明電極を形成して、カラーディスプレイ、液晶表示装置などの部品の一部として使用される。また一部、平面配向型駆動方式（ＩＰＳモード）などの用途においては、透明電極を形成しないこともある。

20

【０２８１】

液晶表示装置は、通常、カラーフィルター上に配向膜を形成し、この配向膜上にスペーサーを散布したり、本発明の着色スペーサーを形成した後、対向基板と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し、対向電極に結線して完成する。配向膜としては、ポリイミド等の樹脂膜が好適である。配向膜の形成には、通常、グラビア印刷法及び／又はフレキソ印刷法が採用され、配向膜の厚さは数１０ｎｍとされる。熱焼成によって配向膜の硬化処理を行った後、紫外線の照射やラビング布による処理によって表面処理し、液晶の傾きを調整しうる表面状態に加工される。

【０２８２】

対向基板との貼り合わせのギャップは、液晶表示装置の用途によって異なるが、通常２～８μｍの範囲で選ばれる。対向基板と貼り合わせた後、液晶注入口以外の部分は、エポキシ樹脂等のシール材によって封止する。シール材は、ＵＶ照射及び／又は加熱することによって硬化させ、液晶セル周辺がシールされる。

30

周辺をシールされた液晶セルは、パネル単位に切断した後、真空チャンバー内で減圧とし、上記液晶注入口を液晶に浸漬した後、チャンバー内をリークすることによって、液晶を液晶セル内に注入する。液晶セル内の減圧度は、通常、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7}$ Paであるが、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6}$ Paである。また、減圧時に液晶セルを加温するのが好ましく、加温温度は通常３０～１００℃であり、より好ましくは５０～９０℃である。減圧時の加温保持は、通常１０～６０分間の範囲とされ、その後液晶中に浸漬される。液晶を注入した液晶セルは、液晶注入口を硬化させたＵＶ硬化樹脂で封止することによって、液晶表示装置（パネル）が完成する。

40

【０２８３】

液晶の種類には特に制限がなく、芳香族系、脂肪族系、多環状化合物等、従来から知られている液晶であって、リオトロピック液晶、サーモトロピック液晶等のいずれでもよい。サーモトロピック液晶には、ネマティック液晶、スメティック液晶及びコレステリック液晶等が知られているが、いずれであってもよい。

【実施例】

【０２８４】

次に、合成例、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。

50

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。

【0285】

< 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 質量部およびヒドロキノン 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 80 mg KOH / g であった。

10

【0286】

< アルカリ可溶性樹脂 - II >

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

【0287】

< 分散剤 - I >

20

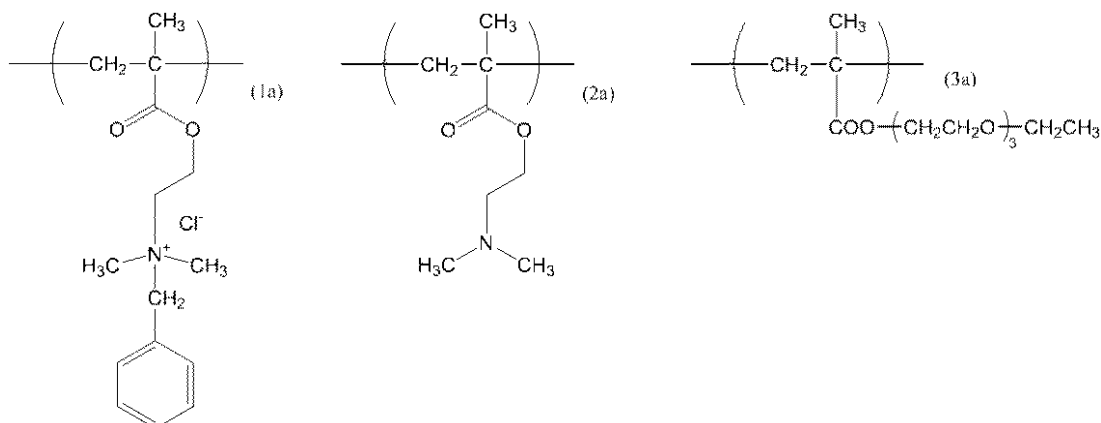
ビッケミー社製「DISPERBYK-LPN21116」（側鎖に 4 級アンモニウム塩基及び 3 級アミノ基を有する A ブロックと、4 級アンモニウム塩基及びアミノ基を有さない B ブロックからなる、アクリル系 A - B ブロック共重合体。アミン価は 70 mg KOH / g。酸価は 1 mg KOH / g 以下。）

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。

【0288】

【化24】

30



40

【0289】

< 分散剤 - II >

ビッケミー社製「DISPERBYK-167」（ウレタン系高分子分散剤）

【0290】

< 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

【0291】

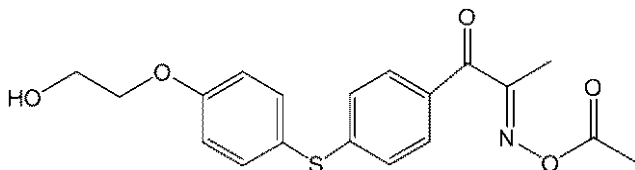
50

< 光重合開始剤 - I >

以下の化学構造を有する化合物を用いた。

【 0 2 9 2 】

【 化 2 5 】



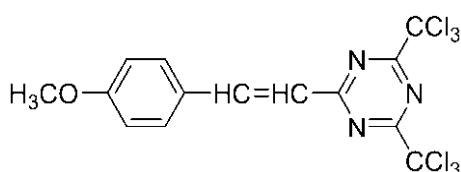
【 0 2 9 3 】

< 光重合開始剤 - I I >

以下の化学構造を有する化合物を用いた。

【 0 2 9 4 】

【 化 2 6 】



【 0 2 9 5 】

< 光重合性モノマー - I >

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

【 0 2 9 6 】

< 添加剤 - I >

日本化薬 (株) 製、K A Y A M E R P M - 2 1 (メタクリロイル基含有ホスフェート)

【 0 2 9 7 】

< 界面活性剤 - I >

D I C (株) 製 メガファック F - 5 5 9

【 0 2 9 8 】

< 単位膜厚当たりの光学濃度 (単位 O D 値) の測定 >

単位膜厚当たりの光学濃度は以下の手順にて測定した。

まず、調製した感光性着色組成物を最終的な膜厚が $2 \mu\text{m}$ となるようにスピンコーターにてガラス基板に塗布し、1 分間減圧乾燥した後に、ホットプレートで 80°C にて 7 0 秒間乾燥した。 230°C で 2 0 分間加熱する事で、レジスト塗工基板を得た。得られた基板の光学濃度 (O D) を透過濃度計グレッタグマクベス D 2 0 0 - I I によって測定し、膜厚を (株) 菱化システム製非接触表面・層断面形状計測システム V e r t S c a n (R) 2 . 0 により測定し、光学濃度 (O D) 及び膜厚から、単位膜厚当たりの光学濃度を算出した。なお、O D 値は遮光能力を示す数値であり、数値が大きい程高遮光性であることを示す。

【 0 2 9 9 】

< N M P 溶出試験 >

N - メチルピロリドン (N M P) 溶出試験は以下の手順にて行った。

まず、調製した感光性着色組成物を最終的な膜厚が $2 \mu\text{m}$ となるようにスピンコーターにてガラス基板に塗布し、1 分間減圧乾燥した後にホットプレート 80°C で 7 0 秒間乾燥した。露光及び現像工程を経てからオープン 230°C で 2 0 分間加熱してレジスト塗工基板を得た。作製したレジスト塗工基板から測定用基板 ($2.5 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm}$ 角) 2 枚を切り出して N - メチルピロリドン (N M P) 8 m L 入りの 1 0 m L 用バイアル瓶に浸漬した。そして、その測定用基板入りのバイアル瓶を 80°C の熱浴に、4 0 分間静置した状態で N M P 溶出試験を実施した。4 0 分静置後に熱浴からバイアル瓶を取り出して、その

10

20

30

40

50

NMP 溶出溶液を分光光度計（島津製作所社製「UV - 3100PC」）により 300 ~ 800 nm の波長範囲で 1 nm おきに吸光度を測定した。光源には、ハロゲンランプ及び重水素ランプ（切り替え波長 360 nm）を使用して、検出器には、フォトマルを使用しており、スリット幅 2 nm を測定条件とした。また、試料溶液を 1 cm 角の石英セルに入れて測定した。吸光度とは、分光法において、ある物体を光が通過した際に光強度がどの程度減衰するかを示す無次元量であり、以下の式で定義される。

【0300】

$$A(\text{吸光度}) = -\log_{10}(I/I_0) \quad (I: \text{透過光強度}, I_0: \text{入射光強度})$$

【0301】

また、同じ光源から試料溶液と NMP 単独へそれぞれ光を入射させた際、NMP 単独を透過してきた光強度 I_0 と試料溶液を透過してきた光強度 I と見なすことができる。したがって、上式の (I/I_0) は光透過率を表しており、吸光度 A は、透過率の逆数を対数表現した値ということになる。吸光度 A は、試料溶液に含有する物質の濃度などを算出する際に用いられる表記である。吸光度 $A = 0$ の場合は、全く光を吸収しない状態（透過率 100%）を示しており、吸光度 $A = \infty$ の場合は、全く光を透過しない状態（透過率 0%）を示していることになる。つまり、吸光度が強いほど、レジスト塗膜成分が多く NMP へ溶出しており、NMP 耐性が悪いことを示している。測定した吸光度のスペクトル面積（nm）を算出して、面積値 30（nm）未満を \times 、30（nm）以上を \times として NMP 耐性を評価した。本評価基準である吸光度のスペクトル面積は、各波長における吸光度の和で表すことができ、溶出したレジスト成分の総和を意味していることになる。

【0302】

NMP 耐性評価基準：NMP 溶出溶液の吸収スペクトルの面積値による判定（波長 300 ~ 800 nm）

： 30（nm）未満 \times : 30（nm）以上

【0303】

< 顔料分散液 - 1 及び 2 の調製 >

表 1 に記載の顔料、分散剤、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 ~ 45 の範囲で 3 時間分散処理を行った。ビーズとしては、0.5 mm 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 及び 2 を調製した。なお、分散剤の量は、得られる顔料分散液の粘度が 6 ~ 8 mPa・s の範囲内となるように調整した。

【0304】

【表 1】

			顔料分散液-1	顔料分散液-2
(塩化銅) 如品添付	顔料	C. I. ピグメントオレンジ 64	13	13
		C. I. ピグメントバイオレット 29	33	33
		C. I. ピグメントブルー 60	54	54
	分散剤	分散剤 - I	20	
		分散剤 - II		33
	アルカリ可溶性樹脂	アルカリ可溶性樹脂 - I	33	33
	溶剤	溶剤 - I	367	498
		溶剤 - II	92	

【0305】

[実施例 1 及び比較例 1、2]

上記調製した顔料分散液を用いて、固形分中の比率が表 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 18 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。調製した組成物の固形分比率を表 2 に示す。また、前述の方法にて測定した単位 OD 値及び NMP 溶出試験結果を表 2 に示す。なお、表 2 中の感光性着色組成物の質量部は、固形分の質量を示す（但し、顔料分散液の質量部は溶媒含めた質量を示す）。

【 0 3 0 6 】

【表 2】

		実施例1	比較例1	比較例2
感光性着色組成物	顔料分散液-1	46.0		46.0
	顔料分散液-2		46.0	
	アルカリ可溶性樹脂-Ⅱ (固形分換算)	40.8	41.0	42.0
	光重合性モノマー (固形分換算)	10.0	10.0	10.0
	光重合開始剤-Ⅰ (固形分換算)	1.0	1.0	1.0
	光重合開始剤-Ⅱ (固形分換算)	1.0	1.0	
	界面活性剤-Ⅰ (固形分換算)	0.1	0.1	0.1
	添加剤-Ⅰ (固形分換算)	1.0	1.0	1.0
評価項目	OD[μm]	1.0	1.0	1.0
	NMP耐性	○(24)	×(34)	×(46)

【 0 3 0 7 】

表 2 から、アクリル分散剤を含む感光性着色組成物において、光重合開始剤がオキシムエステル系化合物及びトリアジン系化合物を含むことで、光硬化膜の硬化性を向上させ、NMP へ溶解しにくくなり耐溶剤性が高まり、不純物の溶出が効果的に抑制できている。

実施例 1 と比較例 1 の比較から、顔料を分散する際にアクリル系分散剤を用いることで、硬化に関与しない分散剤の量を減らすことができ、その結果、硬化に関与する成分の割合を高めることができ、膜の硬化性が高まり NMP の浸透を防ぐことで、塗膜内部の着色剤などから不純物が溶け出すことを抑制できていると考えられる。

一方、実施例 1 と比較例 2 の比較から、光重合開始剤としてオキシムエステル系化合物に加えてトリアジン系化合物を用いることで、トリアジン系化合物が熱キュア時に分解した際にラジカルを発生するので、熱硬化が促進され、NMP の浸透を防ぐことで、塗膜内部の着色剤などから不純物が溶け出すことを抑制できていると考えられる。

【産業上の利用可能性】

【 0 3 0 8 】

本発明の感光性着色組成物によれば、高信頼性である硬化物及び着色スプレーを提供することができ、さらに、このような着色スプレ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、着色スプレ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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

G 0 2 F 1/1339 5 0 0

F ターム(参考) 2H125 AC31 AC36 AC44 AC46 AC49 AC58 AC63 AC72 AC80 AD06
AD10 AM22P AM26P AM64P AM95P AM96P AN11P AN34P AN39P BA01P
BA16P BA32P BA35P CA21 CB02 CC01 CC13 CD22P CD31
2H148 BB02 BC01 BD15 BE39 BF07 BF16
2H189 DA06 EA04Y EA04Z EA06X FA05 FA09 FA16 FA31 FA52 FA70
GA02 GA06 HA16