

(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
2015年4月2日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/046178 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C09B 67/20 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075144
- (22) 国際出願日: 2014年9月22日(22.09.2014)
- (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 2013-198425 2013年9月25日(25.09.2013) 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: 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). 沢井 良尚(SAWAI Yoshitaka); 〒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). 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); 〒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: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒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 栄光特許事務所 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.

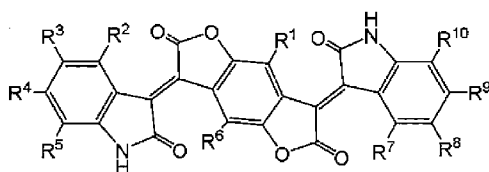
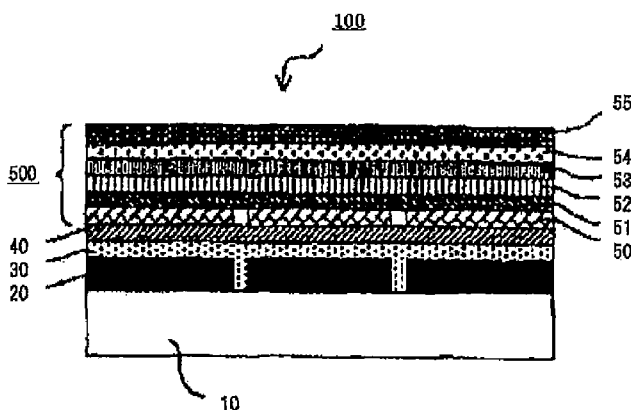
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE COLORING COMPOSITION, BLACK MATRIX, COLORING SPACER, IMAGE DISPLAY DEVICE, AND PIGMENT DISPERSION

(54) 発明の名称: 感光性着色組成物、ブラックマトリクス、着色スペーサー、画像表示装置及び顔料分散液

[図1]



(1)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a photosensitive coloring composition having excellent light blocking performance while also having excellent dispersing properties and plate-making properties and exhibiting adequately low relative permittivity. This photosensitive coloring composition contains at least a colorant (A), a dispersant (B), an alkali-soluble resin (C), and a polymerization initiator (D). The colorant (A) includes an organic black pigment, which is the compound (A-1) represented by general formula (1), a geometric isomer of said compound, a salt of said compound, or a salt of a geometric isomer of said compound; and the dispersant (B) includes a polymer dispersant having as a functional group a quaternary ammonium salt group.

(57) 要約: 本発明は、遮光性に優れ、しかも、分散性や製版性に優れ、十分に低い比誘電率を示す感光性着色組成物を提供することを課題とする。本発明の感光性着色組成物は、(A)色材、(B)分散剤、(C)アルカリ可溶性樹脂、及び(D)光重合開始剤を少なくとも含有し、(A)色材が(A-1)一般式(1)で表される化合物、その化合物の幾何異性体、その化合物の塩、またはその化合物の幾何異性体の塩である有機黒色顔料を含み、かつ、(B)分散剤が4級アンモニウム塩基を官能基として有する高分子分散剤を含む。

WO 2015/046178 A1



MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

感光性着色組成物、ブラックマトリクス、着色スペーサー、画像表示装置
及び顔料分散液

技術分野

[0001] 本発明は、感光性着色組成物、ブラックマトリクス、着色スペーサー及び画像表示装置に関するものである。詳しくは、遮蔽性及び製版特性に優れる感光性着色組成物と、その用途に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子用ブラックマトリクスは、液晶表示素子において駆動電極間からの光のもれを防ぐために用いられる。一般的にブラックマトリクスは、T F T (Thin Film Transistor) 素子基板と対をなすガラス又はプラスチックシートなどの透明基板上にフォトリソグラフィー法を用いて形成されるストライプ状又は格子状の遮光性材料のパターンである。

最近では、カラー液晶表示素子のより高精細・高輝度化に対応するために、アクティブマトリクス型液晶ディスプレイにおいて、カラーフィルターをT F T素子基板側に設けたカラーフィルター・オン・アレイ方式(C O A方式)やブラックマトリクスだけをT F T素子基板側に設けたブラックマトリクス・オン・アレイ方式(B O A方式)が提案されている。この方式によれば、カラーフィルター側にブラックマトリクスを形成する場合に比べ、アクティブ素子側との位置合わせマージンを取る必要がなくなるため、開口率を高くすることができ、その結果、高輝度化を図ることができる。

[0003] ただし、このような構造を取る場合にブラックマトリクスには、T F T素子の上に直接搭載させても電気回路の短絡を起こさない様に一定以上の体積抵抗率や一定以下の比誘電率を持つものが求められる。

このようなブラックマトリクスとしては、顔料に複数種の有機着色顔料とカーボンブラックを用いたブラックマトリクスが提案されている(例えば特

許文献 1 参照)。

[0004] また、顔料として有機黒色顔料を用いたブラックマトリクス用の感光性組成物も知られており、具体的には、アニリンブラック（例えば特許文献 2 参照）やペリレンブラック（例えば特許文献 3 参照）を用いた感光性組成物が知られている。

一方、有機顔料として、ビスーオキシジヒドロインドリレンーベンゾフラン着色剤が知られている（例えば特許文献 4 参照）。本文献の中には該顔料をカラーフィルターの赤色層、青色層及び緑色層を形成するために用いることが記載されている。また、該顔料は電気泳動ディスプレイ用の有機黒色顔料としても用いられることが知られている（例えば特許文献 5 参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：日本国特開 2 0 0 9－7 5 4 4 6 号公報
特許文献2：日本国特開平 8－4 4 0 4 9 号公報
特許文献3：日本国特開 2 0 0 6－2 3 5 1 5 3 号公報
特許文献4：日本国特表 2 0 0 2－5 2 8 4 4 8 号公報
特許文献5：日本国特表 2 0 1 2－5 1 5 2 4 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らが鋭意検討した結果、特許文献 1 に記載されている感光性組成物は、有機着色顔料の遮蔽率（光学濃度）が低く、十分な光学濃度を得るためには膜厚を厚くする必要があることがわかった。

また、特許文献 2 や 3 に記載されている、前記アニリンブラックやペリレンブラックは、分散性が悪く、分散するために多くの分散剤を使用する必要があり、製版性等に問題が生じる場合があることがわかった。加えて遮蔽率（光学濃度）も十分なものではないことが分かった。

[0007] さらに、特許文献 4 や 5 には、ビスーオキシジヒドロインドリレンーベ

ソゾフラン着色剤を画像表示装置に用いる遮蔽剤として用いることについては記載も示唆もなく、画像表示装置に用いる遮蔽剤として用いた際の光学濃度、分散性や製版性といった特性についても不明である。

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、遮光性に優れ、しかも、分散性や製版性に優れ、十分に低い比誘電率を示す感光性着色組成物を提供することを目的とする。

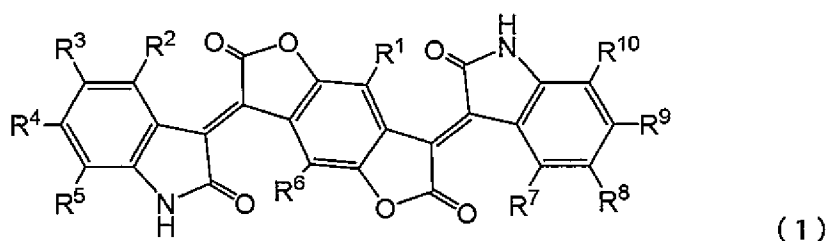
課題を解決するための手段

[0008] 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、感光性着色組成物中の色材を、特定の構造を有する有機黒色顔料を用い、かつ、特定の分散剤を用いることで、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。

すなわち、本発明は以下の〔１〕～〔１７〕の構成を有する。

〔１〕（Ａ）色材、（Ｂ）分散剤、（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂、及び（Ｄ）光重合開始剤を少なくとも含有する感光性着色組成物であって、前記（Ａ）色材が（Ａ－１）下記一般式（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み、かつ、前記（Ｂ）分散剤が４級アンモニウム塩基を官能基として有する高分子分散剤を含む感光性着色組成物。

[0009] [化1]



[0010] [式（１）中、 R^1 および R^6 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^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} 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^{11} 、 $COOH$ 、 $COOR^{11}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{11}$ 、 $CONR^{11}R^{12}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{11} 、 $COCR^{11}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{11}$ 、 OOC

$\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{11} 、 $\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 NHCOR^{12} 、 $\text{NR}^{11}\text{COR}^{12}$ 、 N=CH_2 、 N=CHR^{11} 、 $\text{N=CR}^{11}\text{R}^{12}$ 、 SH 、 SR^{11} 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 $\text{SO}_2\text{NHR}^{11}$ または $\text{SO}_2\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ である；且つ、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、及び R^9 と R^{10} 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^{11} ブリッジによって互いに結合することもできる； R^{11} および R^{12} 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。]

[0011] [2] 前記一般式(1)において、

式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^9 および R^{10} は互いに独立して水素原子、フッ素原子または塩素原子であり、 R^3 および R^8 は互いに独立して水素原子、 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、 R^1 は R^6 と同一であり、 R^2 は R^7 と同一であり、 R^3 は R^8 と同一であり、 R^4 は R^9 と同一であり、 R^5 は R^{10} と同一である、[1]に記載の感光性着色組成物。

[3] 前記高分子分散剤が、さらに3級アミンを官能基として有する、[1]又は[2]に記載の感光性着色組成物。

[0012] [4] 前記(C)アルカリ可溶性樹脂が、下記アルカリ可溶性樹脂(c1)及び下記アルカリ可溶性樹脂(c2)の少なくともいずれかを含む、[1]～[3]のいずれか1つに記載の感光性着色組成物。

<アルカリ可溶性樹脂(c1)>

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 (c 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、並びに多塩基酸及び／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。

[0013] [5] (A) 色材が、さらに (A-2) 有機着色顔料を含有する、[1] ~ [4] のいずれか1つに記載の感光性着色組成物。

[6] (A-2) 有機着色顔料が、以下の顔料のうち少なくとも1種を含有する、[5] に記載の感光性着色組成物。

青：カラーインデックスピグメントブルー60、又は15：6

赤：カラーインデックスピグメントレッド177、254、又は272

紫：カラーインデックスピグメントバイオレット23、又は29

橙：カラーインデックスピグメントオレンジ43、64、又は72

[7] (A) 色材100質量%に対する、前記 (A-1) 有機黒色顔料の含有割合が30~90質量%、(A-2) 有機着色顔料の含有割合が10~70質量%である、[5] または [6] に記載の感光性着色組成物。

[8] (A) 色材がさらに (A-3) カーボンブラックを含有する、[1] ~ [7] のいずれか1つに記載の感光性着色組成物。

[9] (A) 色材100質量%に対する、前記 (A-1) 有機黒色顔料の含有割合が50~90質量%、(A-3) カーボンブラックの含有割合が10~50質量%である、[8] に記載の感光性着色組成物。

[0014] [10] (D) 光重合開始剤が、オキシムエステル開始剤、及び／又はケトオキシムエステル開始剤である、[1] ~ [9] のいずれか1つに記載の感光性着色組成物。

[11] [1] ~ [10] のいずれか1つに記載の感光性着色組成物を硬化して得られる硬化物。

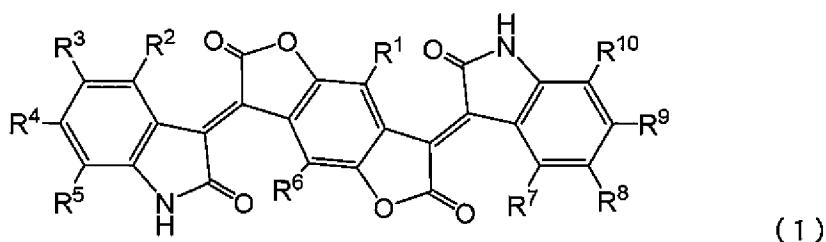
[12] [11] に記載の硬化物から形成されるブラックマトリクス。

[13] [11] に記載の硬化物から形成される着色スペーサー。

[14] [12] に記載のブラックマトリクス又は [13] に記載の着色スパーサーを含む画像表示装置。

[15] (A) 色材、及び (B) 分散剤を含有する顔料分散液であって、前記 (A) 色材が (A-1) 下記一般式 (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み、かつ、前記 (B) 分散剤が 4 級アンモニウム塩基を官能基として有する高分子分散剤を含む顔料分散液。

[0015] [化2]



[0016] [式中、 R^1 および R^6 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^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} 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^{11} 、 $COOH$ 、 $COOR^{11}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{11}$ 、 $CONR^{11}R^{12}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{11} 、 $COCR^{11}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{11}$ 、 $OOCNR^{11}R^{12}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{11} 、 $NR^{11}R^{12}$ 、 $NHCOR^{12}$ 、 $NR^{11}COR^{12}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{11}$ 、 $N=CR^{11}R^{12}$ 、 SH 、 SR^{11} 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{11} または $SO_2NR^{11}R^{12}$ である；且つ、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、及び R^9 と R^{10} 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^{11} ブリッジによって互いに結合することもある； R^{11} および R^{12} 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。]

[0017] [16] 前記一般式 (1) において、

式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^9 および R^{10} は互いに独立して水素原子、フッ素原子、または塩素原子であり、 R^3 および R^8 は互いに独立して水素原子、 NO_2 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、臭素原子、塩素原子、 CH_3 、 C_2H_5 、 $N(CH_3)_2$ 、 $N(CH_3)(C_2H_5)$ 、 $N(C_2H_5)_2$ 、 α -ナフチル、 β -ナフチル、 SO_3H または SO_3^- であり、 R^1 は R^6 と同一であり、 R^2 は R^7 と同一であり、 R^3 は R^8 と同一であり、 R^4 は R^9 と同一であり、 R^5 は R^{10} と同一である、[15]に記載の顔料分散液。

[17] 前記高分子分散剤が、さらに3級アミンを官能基として有する、[15]又は[16]に記載の顔料分散液。

発明の効果

[0018] 本発明の感光性着色組成物は、特定の構造を有する有機黒色顔料を含むことで、顔料分散体作製時に分散剤の量を少なくすることができるため優れた製版特性を示し、また分散性にも優れる。よって、本発明の感光性着色組成物から形成されるブラックマトリクスは、優れた遮光性を示す。また、本発明のブラックマトリクス及び着色スペーサーは、TFT素子基板上に形成されても短絡・誤動作等を起こさないだけの十分低い比誘電率を示す。本発明のブラックマトリクスを有する画像表示装置は、TFT故障や液晶駆動の乱れ等の問題がなく、信頼性に優れる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、有機EL素子の一例を示す断面概略図である。

発明を実施するための形態

[0020] 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。

[0021] 「(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。

[0022] 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。

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(Mw)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1g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。

[0023] 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。

[0024] [感光性着色組成物]

本発明の感光性着色組成物(以下、「感光性着色組成物」又は「着色樹脂組成物」と称す場合がある)は、

- (A) 色材
- (B) 分散剤
- (C) アルカリ可溶性樹脂
- (D) 光重合開始剤

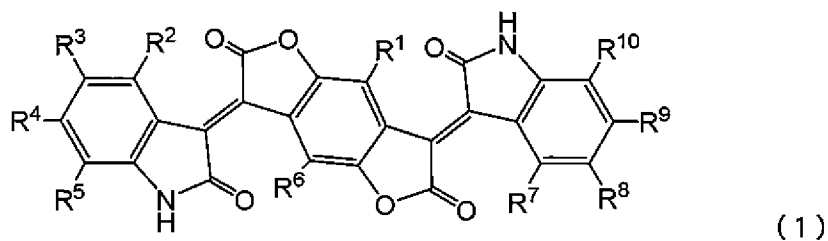
を必須成分として含有し、必要に応じて、更に有機溶剤、シランカップリン

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、有機溶剤に溶解又は分散した状態で使用される。

[0025] < (A) 色材 >

本発明で用いる (A) 色材は、(A-1) 下記一般式 (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。

[0026] [化3]



[0027] [式 (1) 中、 R^1 および R^6 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^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} 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^{11} 、 $COOH$ 、 $COOR^{11}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{11}$ 、 $CONR^{11}R^{12}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{11} 、 $COCR^{11}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{11}$ 、 $OOCNR^{11}R^{12}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{11} 、 $NR^{11}R^{12}$ 、 $NHCOR^{12}$ 、 $NR^{11}COR^{12}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{11}$ 、 $N=CR^{11}R^{12}$ 、 SH 、 SR^{11} 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{11} または $SO_2NR^{11}R^{12}$ である；

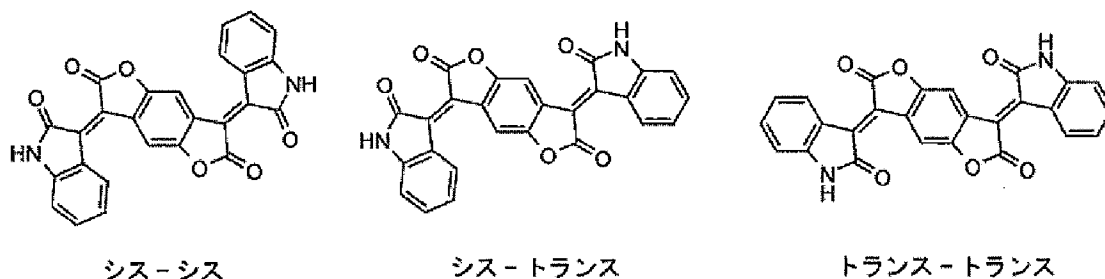
且つ、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、及び R^9 と R^{10} からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの組み合わせは、互いに直接結合し、または酸素原子、硫黄原子、 NH 若しくは NR^{11} ブリッジによって互いに結合することもできる；

R^{11} および R^{12} 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 ～ 1

2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。]

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-トランス異性体は恐らく最も安定である。

[0028] [化4]



[0029] 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。

[0030] 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。

R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^9 および R^{10} 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^3 および R^8 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。

[0031] R^1 及び R^6 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^1 と R^6 、 R^2 と R^7 、 R^3 と R^8 、 R^4 と R^9 、および R^5 と R^{10} 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^1 は R^6 と同一であり、 R^2 は R^7 と同一であり、 R^3 は R^8 と同一であり、 R^4 は R^9 と同一であり、かつ、 R^5 は R^{10} と同一である。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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

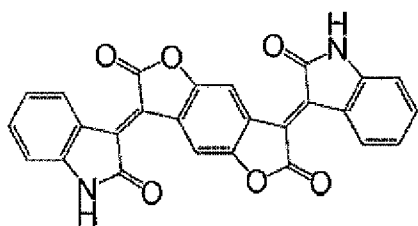
－イル基、1－p－メンテン－8－イル基、4（10）－ツジエン－10－イル基、2－ノルボルネン－1－イル基、2，5－ノルボルナジエン－1－イル基、7，7－ジメチル－2，4－ノルカラジエン－3－イル基またはカンフェニル基である。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 好ましい（A－1）の有機黒色顔料は、下記一般式（2）で表される化合物である。

[0039] [化5]



(2)

[0040] 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 O 1 0 0 C F（B A S F社製）が挙げられる。

（A－1）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。

[0041] 本発明の感光性着色組成物は、(A)色材として、(A-1)以外の色材を含んでいる場合もある。その色材としては、染顔料が使用できるが、耐熱性、耐光性等の点から顔料が好ましい。特に(A-2)有機着色顔料及び／又は(A-3)カーボンブラックが好ましく用いられる。なお、本明細書において有機着色顔料とは、着色に用いる有機化合物を成分とする粉末であり、水や油に不要なものを意味するものである。

[0042] (A-2)有機着色顔料としては青色顔料、緑色顔料、赤色顔料、黄色顔料、紫色顔料、オレンジ顔料、ブラウン顔料、(A-1)及び(A-3)以外の黒色顔料等各種の色の有機顔料を使用することができる。また、その構造としてはアゾ系、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、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンス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。なお、本明細書では、顔料の色は、特に断りがない限りは、色材としてその顔料を単独で使用して感光性着色組成物を形成した際に呈する色を意味する。つまり、例えば黒色顔料とは、色材として当該顔料を単独で使用して感光性着色組成物を形成した際に呈する色が黒色となる顔料を意味している。

[0043] 以下に、本発明に使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。なお、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。

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。この中でも、好ましくはC. 1. 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. 1. 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. 1. ピグメントレッド177、254、272を用いることが好ましく、本発明の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く、係る観点からはC. 1. ピグメントレッド254、272を用いることがより好ましい。

[0044] 青色顔料としては、C. 1. 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. 1. 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. 1. ピグメントブルー15 : 6を挙げることができる。なお、分散性や遮光性の点で、C. 1. ピグメントブルー15 : 6、16、60を用いることが好ましく、本発明の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く、係る観点からはC. 1. ピグメントブルー60を用

いることがより好ましい。

[0045] 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。

[0046] オレンジ（橙色）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3

8、71を挙げることができる。なお、分散性や遮光性の点で、C. 1. ピグメントオレンジ43、64、72を用いることが好ましく、本発明の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く、係る観点からはC. 1. ピグメントオレンジ64、72を用いることがより好ましい。

[0047] 紫色顔料としては、C. 1. 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. 1. ピグメントバイオレット19、23、更に好ましくはC. 1. ピグメントバイオレット23を挙げることができる。なお、分散性や遮光性の点で、C. 1. ピグメントバイオレット23、29を用いることが好ましく、本発明の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く、係る観点からはC. 1. 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。

[0048] これらの中でも、以下の顔料のうち少なくとも1種以上を含有するものとすることが好ましい。

青：カラーインデックスピグメントブルー60、又は15:6

赤：カラーインデックスピグメントレッド177、254、又は272

紫：カラーインデックスピグメントバイオレット23又は29

橙：カラーインデックスピグメントオレンジ43、64又は72

なお、異なる色の顔料を組み合わせる場合、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、又は、青色顔料とオレンジ顔料と紫色顔料の組み合わせなどが挙げられる。

[0049] また、(A-2)有機着色顔料に代えて染料を使用してもよく、また、(A-2)有機着色顔料に加えて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

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。

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。

[0050] 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. ディスパースブルー 56、C. I. ディスパースブルー 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。

[0051] また、本発明の感光性着色組成物には、(A-1) 以外の黒色顔料を用いることもできる。(A-1) 以外の黒色顔料は、単独でもよく、又は赤、緑

、青等の混合によるものでもよい。また、これら色材は無機又は有機の顔料、染料の中から適宜選択することができる。

黒色色材を調製するために混合使用可能な色材としては、ビクトリアピュアブルー（４２５９５）、オーラミンＯ（４１０００）、カチロンブリリアントフラビン（ベーシック１３）、ローダミン６ＧＣＰ（４５１６０）、ローダミンＢ（４５１７０）、サフラニンＯＫ７０：１００（５０２４０）、エリオグラウシンＸ（４２０８０）、Ｎｏ．１２０／リオノールイエロー（２１０９０）、リオノールイエローＧＲＯ（２１０９０）、シムラーファーストイエロー８ＧＦ（２１１０５）、ベンジジンイエロー４Ｔ－５６４Ｄ（２１０９５）、シムラーファーストレッド４０１５（１２３５５）、リオノールレッド７Ｂ４４０１（１５８５０）、ファーストゲンブルーＴＧＲ－Ｌ（７４１６０）、リオノールブルーＳＭ（２６１５０）、リオノールブルーＥＳ（ピグメントブルー１５：６）、リオノーゲンレッドＧＤ（ピグメントレッド１６８）、リオノールグリーン２ＹＳ（ピグメントグリーン３６）等が挙げられる（なお、上記の（ ）内の数字は、カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）を意味する）。

[0052] また、更に他の混合使用可能な顔料についてＣ．Ｉ．ナンバーにて示すと、例えば、Ｃ．Ｉ．黄色顔料２０、２４、８６、９３、１０９、１１０、１１７、１２５、１３７、１３８、１４７、１４８、１５３、１５４、１６６、Ｃ．Ｉ．オレンジ顔料３６、４３、５１、５５、５９、６１、Ｃ．Ｉ．赤色顔料９、９７、１２２、１２３、１４９、１６８、１７７、１８０、１９２、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２４０、Ｃ．Ｉ．バイオレット顔料１９、２３、２９、３０、３７、４０、５０、Ｃ．Ｉ．青色顔料１５、１５：１、１５：４、２２、６０、６４、Ｃ．Ｉ．緑色顔料７、Ｃ．Ｉ．ブラウン顔料２３、２５、２６等を挙げることができる。

[0053] また、単独使用可能な黒色色材としては、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。

また、(A-1)有機黒色顔料以外の色材として(A-3)カーボンブラックが遮光率、画像特性の観点から好ましく使用される。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。

[0054] 三菱化学社製：MA7、MA8、MA11、MA77、MA100、MA100R、MA100S、MA220、MA230、MA600、MCF88、#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、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B

デグサ社製：Printex（登録商標。以下同じ。）3、Printex30P、Printex30、Printex30OP、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、Printex80、Printex85、Printex90、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170

キャボット社製：Monarch（登録商標。以下同じ。）120、Mo

n a r c h 2 8 0、M o n a r c h 4 6 0、M o n a r c h 8 0 0、M o n a r c h 8 8 0、M o n a r c h 9 0 0、M o n a r c h 1 0 0 0、M o n a r c h 1 1 0 0、M o n a r c h 1 3 0 0、M o n a r c h 1 4 0 0、M o n a r c h 4 6 3 0、R E G A L（登録商標。以下同じ。）99、R E G A L 9 9 R、R E G A L 4 1 5、R E G A L 4 1 5 R、R E G A L 2 5 0、R E G A L 2 5 0 R、R E G A L 3 3 0、R E G A L 4 0 0 R、R E G A L 5 5 R 0、R E G A L 6 6 0 R、B L A C K P E A R L S 4 8 0、P E A R L S 1 3 0、V U L C A N（登録商標。以下同じ。）X C 7 2 R、E L F T E X（登録商標）－8

コロンビヤン カーボン社製：R A V E N（登録商標。以下同じ。）11、R A V E N 1 4、R A V E N 1 5、R A V E N 1 6、R A V E N 2 2 R A V E N 3 0、R A V E N 3 5、R A V E N 4 0、R A V E N 4 1 0、R A V E N 4 2 0、R A V E N 4 5 0、R A V E N 5 0 0、R A V E N 7 8 0、R A V E N 8 5 0、R A V E N 8 9 0 H、R A V E N 1 0 0 0、R A V E N 1 0 2 0、R A V E N 1 0 4 0、R A V E N 1 0 6 0 U、R A V E N 1 0 8 0 U、R A V E N 1 1 7 0、R A V E N 1 1 9 0 U、R A V E N 1 2 5 0、R A V E N 1 5 0 0、R A V E N 2 0 0 0、R A V E N 2 5 0 0 U、R A V E N 3 5 0 0、R A V E N 5 0 0 0、R A V E N 5 2 5 0、R A V E N 5 7 5 0、R A V E N 7 0 0 0

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。

[0055] 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、これらが多く存在すると、透明電極（ITO）やその他の電極に浸透し、電氣的短絡の原因となる場合があるからである。

[0056] 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。

[0057] 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と。

[0058] 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。粒子径が40nmより大きく、DBP吸収量が140ml/100gより大きいと、ペーストにした場合の分散性には優れるが、塗膜の濃度感が十分でない場合があり、膜厚1～2μm程度では遮光性に乏しくなるおそれがあるからである。

[0059] 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とくに限定がないが、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のち、水を除去して加熱混練してえられた組成物をシート状に成形し、粉碎したのち、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のち、え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えたのち、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えたのち、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。

[0060] 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核を有した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。

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。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、1質量%未満の量では、未処理のカーボンブラックと同様の分散性や分散

安定性しか得られないおそれがある。一方、30質量%を超えると、樹脂同士の粘着性が強く、団子状の固まりとなり、分散が進まなくなるおそれがある。

[0061] 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、常法に従いブラックマトリクス of 遮光材として用いることができ、このブラックマトリクス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くまた膜厚小のブラックマトリクスが低コストで達成できる。ブラックマトリクス液を構成する樹脂や溶媒に対し、カーボンブラックの分散性や分散安定性が格段に向上したためと推測される。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、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。

[0062] また、顔料として、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム等を用いることもできる。

これら各種の顔料は、複数種を併用することもできる。例えば、色度の調整のために、緑色顔料と黄色顔料とを併用したり、青色顔料と紫色顔料とを併用することができる。

これら各種顔料のうち(A-2)有機着色顔料として、遮光性の点で特に好ましく用いられる顔料としては、C. I. ピグメントブルー60、C. I. ピグメントブルー15:6、C. I. ピグメントレッド177、C. I. ピグメントレッド242、C. I. ピグメントブルー254、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントオレンジ49、C. I. ピグメントオレンジ64、C. I. ピグメントオレンジ79が挙げられる。(A-2)有機着色顔料を含む場合、上記顔料のうち少なくとも1種以上を含有することが好ましく、2種以上を含有することが更に好ましい。

[0063] また、(A-3)カーボンブラックとしては、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。

これらの顔料は、平均粒径が通常 $1\ \mu\text{m}$ 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、顔料の平均粒径は、動的光散乱（DLS）により測定された顔料粒径から求めた値である。粒径測定は、十分に希釈された着色樹脂組成物（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。

[0064] <（B）分散剤>

本発明の感光性着色組成物においては、（A）色材を微細に分散させ、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、（B）分散剤を含み、特に、（A-1）有機黒色顔料の分散性の観点から、4級アンモニウム塩基を官能基として有する高分子分散剤を含む。

前記高分子分散剤は更に、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；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、等の官能基を更に有するものであってもよい。中でも特に、一級、二級又は三級アミノ基；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更に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好ましい。

これらの中でも、（A-1）有機黒色顔料の分散性の観点から、また、（A-2）有機着色顔料及び／又は（A-3）カーボンブラックの分散性の観点から、4級アンモニウム塩基及び3級アミノ基を官能基として有する高分子分散剤が好ましい。

[0065] 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。

[0066] 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。）、ディスパロン（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。

[0067] 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、密着性及び直線性の面から、（B）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。

[0068] 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D I S P E R B Y K 1 6 0～1 6 6、1 8 2シリーズ（いずれもウレタン系）、D I S P E R B Y K 2 0 0 0、2 0 0 1、L P N 2 1 1 1 6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。

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。

[0069] 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、トリジ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。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。

[0070] 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。

[0071] 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。

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。

[0072] 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。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。

[0073] 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-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、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。

[0074] 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-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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

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-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、N，N-ジプロピル-1，3-プロパンジアミン、N，N-ジブチル-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-1，4-ブタンジアミン、N，N-ジエチル-1，4-ブタンジアミン、N，N-ジプロピル-1，4-ブタンジアミン、N，N-ジブチル-1，4-ブタンジアミン等が挙げられる。

[0078] 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。

[0079] 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。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

エニル) - 3 - フェニル - 1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール、4 - アミノ - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3, 5 - ジオール、3 - アミノ - 5 - フェニル - 1 H - 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 - 1 H - 2, 4 - トリアゾール等が挙げられる。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。

[0080] 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0.3～24質量部である。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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1,000～200,000、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。

[0085] 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。

[0086] 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。

[0087] 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。

[0088] 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

[0091] 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、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。

[0092] 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。

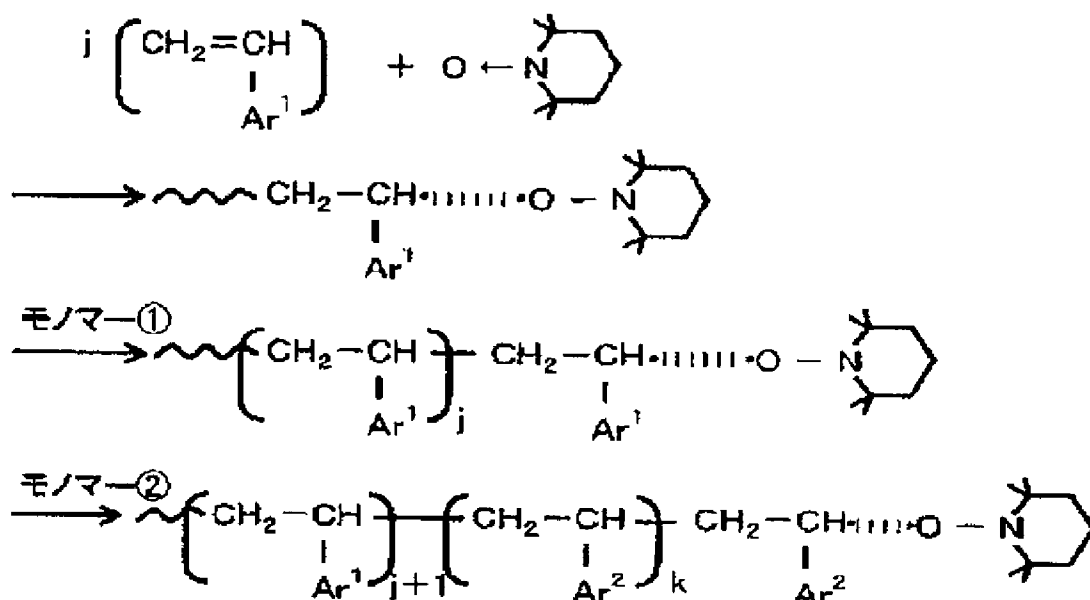
[0093]

[化7]

(ラジカルリビング重合法)

(ニトロキシル法)

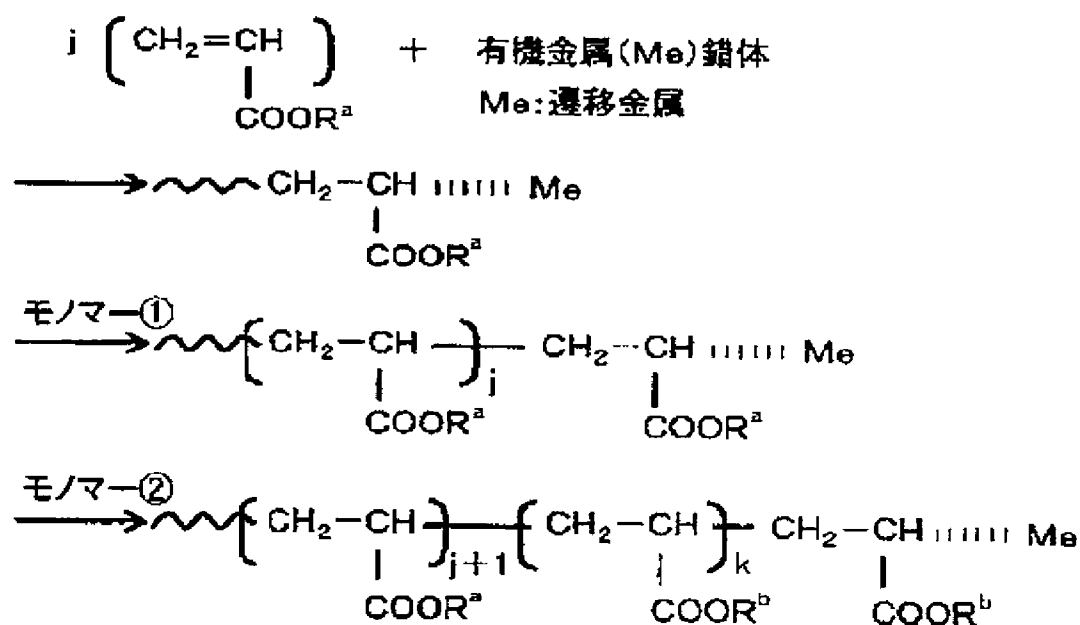
モノマー①： $\text{CH}_2=\underset{\text{Ar}^1}{\text{CH}}$ モノマー②： $\text{CH}_2=\underset{\text{Ar}^2}{\text{CH}}$ の場合



(ATRP法)

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

モノマー②: $\text{CH}_2=\text{CH}$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{COOR}^b$ の場合



[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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、この範囲外では、良好な耐熱性と分散性を兼備することができない場合がある。

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、この範囲外では、良好な耐熱性と分散性を兼備することができない場合がある。

[0097] 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 $1 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ 程度であり、分散性の観点から、好ましくは 10 mg KOH/g 以上、より好ましくは 30 mg KOH/g 以上、さらに好ましくは 50 mg KOH/g 以上、また、好ましくは 90 mg KOH/g 以下、より好ましくは 80 mg KOH/g 以下、さらに好ましくは 75 mg KOH/g 以下である。

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 $0.5 \sim 1.5 \text{ g}$ 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 HClO_4 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。

[0098] アミン価 $[\text{mg KOH/g}] = (561 \times V) / (W \times S)$

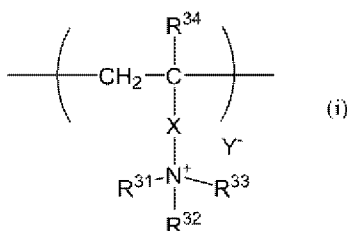
〔但し、 W ：分散剤試料秤取量 $[\text{g}]$ 、 V ：滴定終点での滴定量 $[\text{mL}]$ 、 S ：分散剤試料の固形分濃度 $[\text{質量}\%]$ を表す。〕

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 10 mg KOH/g 以下であり、その重量平均分子量 (M_w) は、 $1000 \sim 100,000$ の範囲が好ましい。ブロック共重合体の重量平均分子量が 1000 未満であると分散安定性が低下する傾向があり、 $100,000$ を超えると現像性、解像性が低下する傾向にある。

[0099] 4級アンモニウム塩基を官能基として有する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。

[0100]

[化8]



[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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

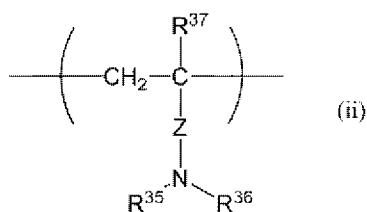
しい。

[0104] 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 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] [化9]



[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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 (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

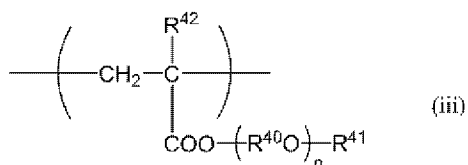
る。

[0114] また、高分子分散剤の全繰返し単位に占める前記式 (i) で表される繰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。

[0115] また、高分子分散剤の全繰返し単位に占める前記式 (ii) で表される繰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。

[0116] 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 (iii) で表される繰返し単位 (以下、「繰返し単位 (iii)」ということがある。) を有することが好ましい。

[0117] [化10]



[0118] 上記式 (iii) 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。

[0119] 上記式 (iii) 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

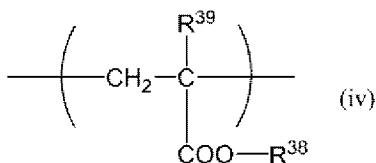
ましい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などが挙げられ、これらの中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、又はヘキシル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基であることがより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよい。また、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] [化11]



[0124] 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。R³⁹は水素原子又はメチル基である。

[0125] 上記式 (i v) の R³⁸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。

[0126] 上記式 (i v) の R³⁸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。

[0127] 上記式 (i v) の R³⁸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。

[0128] 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。

[0129] また、高分子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。

[0130] 高分子分散剤は、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。

[0131] 高分子分散剤は、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。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] また分散安定性向上の点から、(B)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。

[0136] < (C) アルカリ可溶性樹脂 >

本発明で用いる (C) 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。

[0137] 本発明で用いる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 (c 1) 及び／又はアルカリ可溶性樹脂 (c 2) (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。

< アルカリ可溶性樹脂 (c 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 (c 2) >

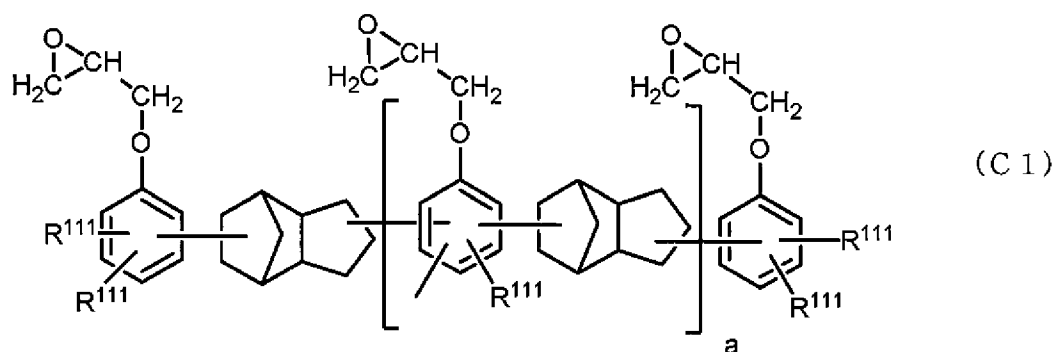
エポキシ樹脂に α , β -不飽和モノカルボン酸又はカルボキシル基を有する α , β -不飽和モノカルボン酸エステルを付加させ、さらに、多価アルコール、及び多塩基酸及び／又はその無水物と反応させることによって得られたアルカリ可溶性樹脂。

[0138] 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」)、トリグリシジリソシアヌレート(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(C1)～(C4)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(C1)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(C2)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(C4)で表されるエポキシ樹脂として新日鐵化学社製の「ESF-300」等が挙げられる。

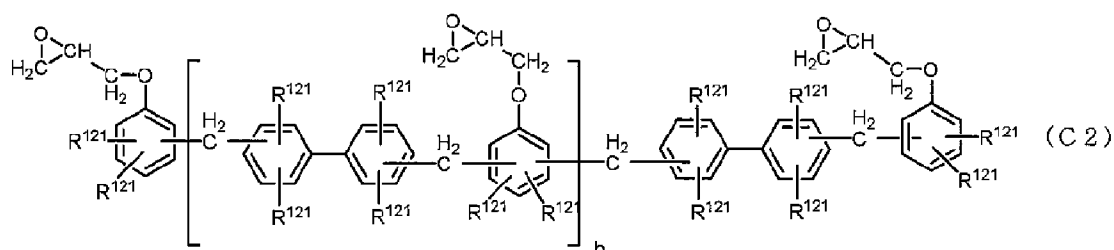
[0139]

[化12]



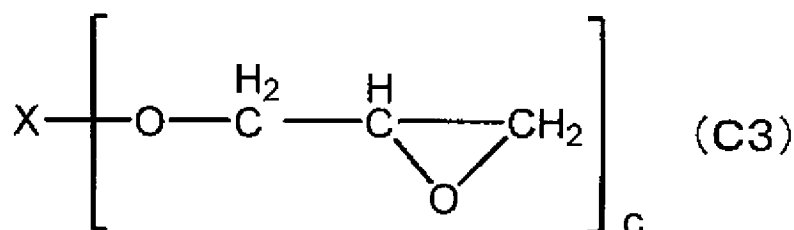
[0140] 上記一般式 (C 1) において、 a は平均値を示し 0 ~ 10 の数を示す。 R^{111} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はビフェニル基のいずれかを表す。なお、1 分子中に存在する複数の R^{111} は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

[0141] [化13]



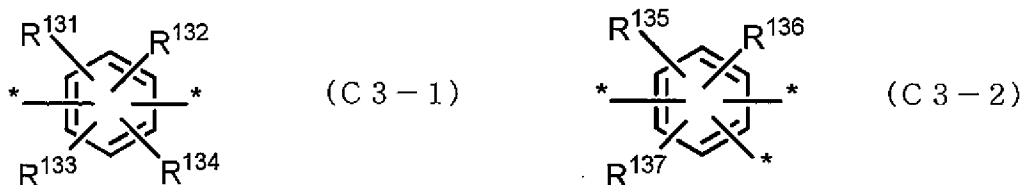
[0142] 上記一般式 (C 2) において、 b は平均値を示し 0 ~ 10 の数を示す。 R^{121} は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はビフェニル基のいずれかを表す。なお、1 分子中に存在する複数の R^{121} は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

[0143] [化14]



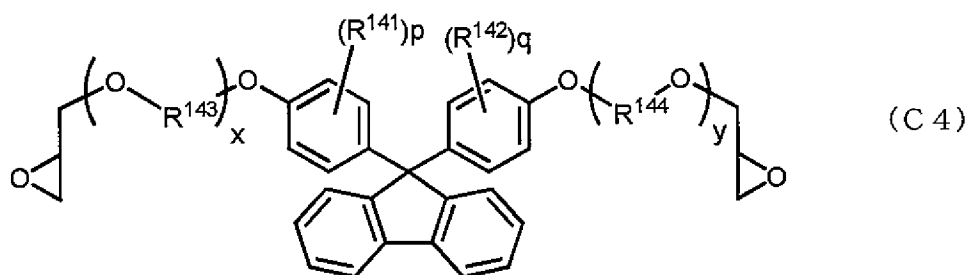
[0144] 上記一般式 (C 3) において、Xは下記一般式 (C 3-1) 又は (C 3-2) で表される連結基を示す。但し、分子構造中に1つ以上のアダマンタン構造を含む。cは2又は3の整数を示す。

[0145] [化15]



[0146] 上記一般式 (C 3-1) 及び (C 3-2) 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。

[0147] [化16]



[0148] 上記一般式 (C 4) 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。

[0149] これらの中で、一般式 (C 1) ～ (C 4) 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。

[0150] 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、o-、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-（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フタル酸、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 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。

[0151] 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。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。

[0152] 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。

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。 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。

[0153] 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。

[0154] 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。

[0155] 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。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 $10 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ の範囲となるような程度であることが好ましく、さらに $20 \sim 140 \text{ mg KOH/g}$ の範囲となるような程度であることが好ましい。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上記範囲未満であるとアルカリ現像性に乏しくなる傾向があり、また、上記範囲を超えると硬化性能に劣る傾向が認められる。

[0156] 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 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。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。

[0157] 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、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。

[0158] 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、本発明で用いる（Ｃ）アルカリ可溶性樹脂は、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、本発明の性能を損なわない限り、他のバインダー樹脂に置き換えてもよい。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、アルカリ可溶性樹脂（Ｃ）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。

[0159] 本発明の性能を損なわない限り、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。

[0160] 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。

[0161] ＜（Ｄ）光重合開始剤＞

（Ｄ）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。

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号各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

ールー α -アミノ酸塩類、N-アリールー 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。

[0162] 具体的には、例えば、チタノセン誘導体類としては、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド、ジシクロペンタジエニルチタニウムビスフェニル、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニー-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニー-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 4, 6-トリフルオロフェニー-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2, 6-ジフルオロフェニー-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2, 4-ジフルオロフェニー-1-イル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニー-1-イル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 6-ジフルオロフェニー-1-イル)、ジシクロペンタジエニルチタニウム〔2, 6-ジフルオロ-3-(ピロ-1-イル)-フェニー-1-イル〕等が挙げられる。

[0163] また、ビミダゾール誘導体類としては、2-(2'-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-クロロフェニル)-4, 5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、(4'-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体等が挙げられる。

[0164] また、ハロメチル化オキサジアゾール誘導体類としては、2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-〔 β -(2'-ベンゾフリル)ビニル〕-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-〔 β -(2'-(6

”－ベンゾフリル）ビニル）]－1, 3, 4－オキサジアゾール、2－トリクロロメチル－5－フリル－1, 3, 4－オキサジアゾール等が挙げられる。

[0165] また、ハロメチル－s－トリアジン誘導体類としては、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－トリアジン等が挙げられる。

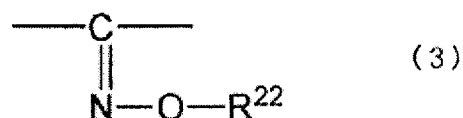
[0166] また、 α －アミノアルキルフェノン誘導体類としては、2－メチル－1〔4－（メチルチオ）フェニル〕－2－モルフォリノプロパン－1－オン、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－モルフォリノフェニル）－ブタン－1、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－モルフォリノフェニル）ブタン－1－オン、4－ジメチルアミノエチルベンゾエート、4－ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、4－ジエチルアミノアセトフェノン、4－ジメチルアミノプロピオフェノン、2－エチルヘキシル－1, 4－ジメチルアミノベンゾエート、2, 5－ビス（4－ジエチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、7－ジエチルアミノ－3－（4－ジエチルアミノベンゾイル）クマリン、4－（ジエチルアミノ）カルコン等が挙げられる。

[0167] 光重合開始剤としては、特に、感度や製版性の点でオキシム誘導体類（オキシム系及びケトオキシム系化合物）が有効であり、フェノール性水酸基を含むアルカリ可溶性樹脂を用いる場合などは、感度の点で不利になるため、特にこのような感度に優れたオキシム誘導体類（オキシムエステル及びケトオキシムエステル化合物）が有用である。

オキシム系化合物としては、下記一般式（3）で示される構造部分を含む化合物が挙げられ、好ましくは、下記一般式（3a）で示されるオキシムエステル系化合物が挙げられる。

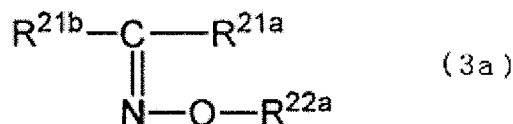
[0168]

[化17]



[0169] 式(3)中、 R^{22} は、それぞれ置換されていてもよい、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数3～25のアルケノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基、炭素数3～20のアルコキシカルボニルアルカノイル基、炭素数8～20のフェノキシカルボニルアルカノイル基、炭素数3～20のヘテロアリールオキシカルボニルアルカノイル基、炭素数2～10のアミノアルキルカルボニル基、炭素数7～20のアリーロイル基、炭素数1～20のヘテロアリーロイル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、又は炭素数7～20のアリーロキシカルボニル基を示す。

[0170] [化18]



[0171] 式(3a)中、 R^{21a} は、水素原子、またはそれぞれ置換されていてもよい、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～25のアルケニル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルキル基、炭素数3～20のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数8～20のフェノキシカルボニルアルキル基、炭素数1～20のヘテロアリーロキシカルボニルアルキル基もしくはヘテロアリールチオアルキル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数3～25のアルケノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基、炭素数7～20のアリーロイル基、炭素数1～20のヘテロアリーロイル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数7～20のアリーロキシカルボニル基、又は炭素数1～10のシクロアルキルアルキル基を示す。 R^{21b} は芳香環あるいはヘテロ芳香環を含む任意の置換

基を示す。

なお、 R^{21a} は R^{21b} と共に環を形成してもよく、その連結基は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキレン基、ポリエチレン基（ $-(CH=CH)_r-$ ）、ポリエチニレン基（ $-(C\equiv C)_r-$ ）あるいはこれらを組み合わせてなる基が挙げられる（なお、 r は0～3の整数である。）。

[0172] 式(3a)中、 R^{22a} は、それぞれ置換されていてもよい、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数3～25のアルケノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基、炭素数3～20のアルコキシカルボニルアルカノイル基、炭素数8～20のフェノキシカルボニルアルカノイル基、炭素数3～20のヘテロアリールオキシカルボニルアルカノイル基、炭素数2～10のアミノカルボニル基、炭素数7～20のアリーロイル基、炭素数1～20のヘテロアリーロイル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基又は炭素数7～20のアリーロオキシカルボニル基を示す。

[0173] 上記一般式(3)における R^{22} 及び上記一般式(3a)における R^{22a} としては、好ましくは、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基が挙げられる。

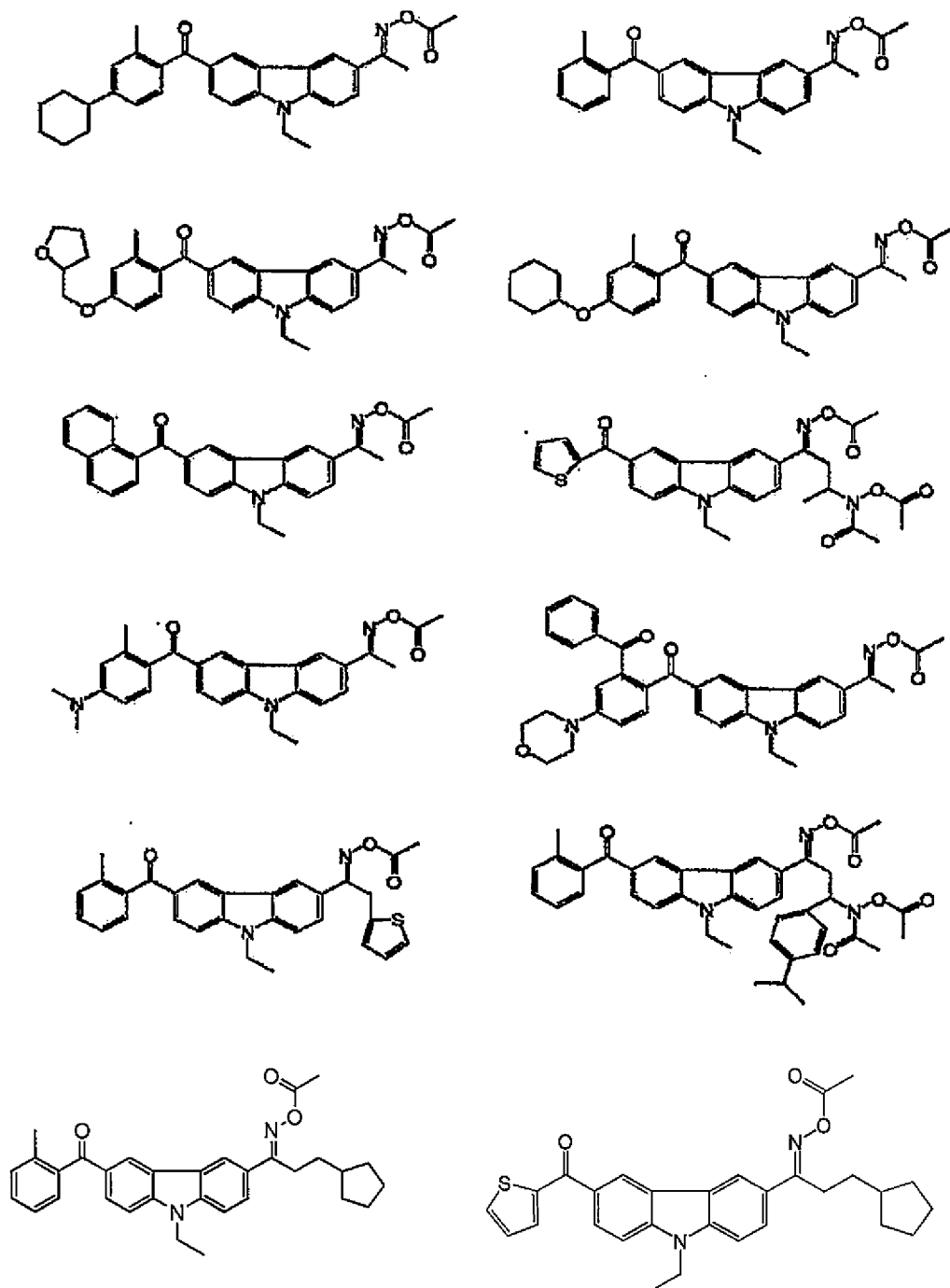
上記一般式(3a)における R^{21a} としては、好ましくは無置換のメチル基、エチル基、プロピル基や、N-アセチル-N-アセトキシアミノ基で置換されたプロピル基が挙げられる。

また、上記一般式(3a)における 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イル基、置換されていてもよいチオキサントニル基、置換されていてもよいフェニルスルフィド基が挙げられる。

[0174] また、上記一般式(3)及び(3a)における任意の置換基としては、アルキル基、アリール基、脂環基、複素環基、ハロゲン基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

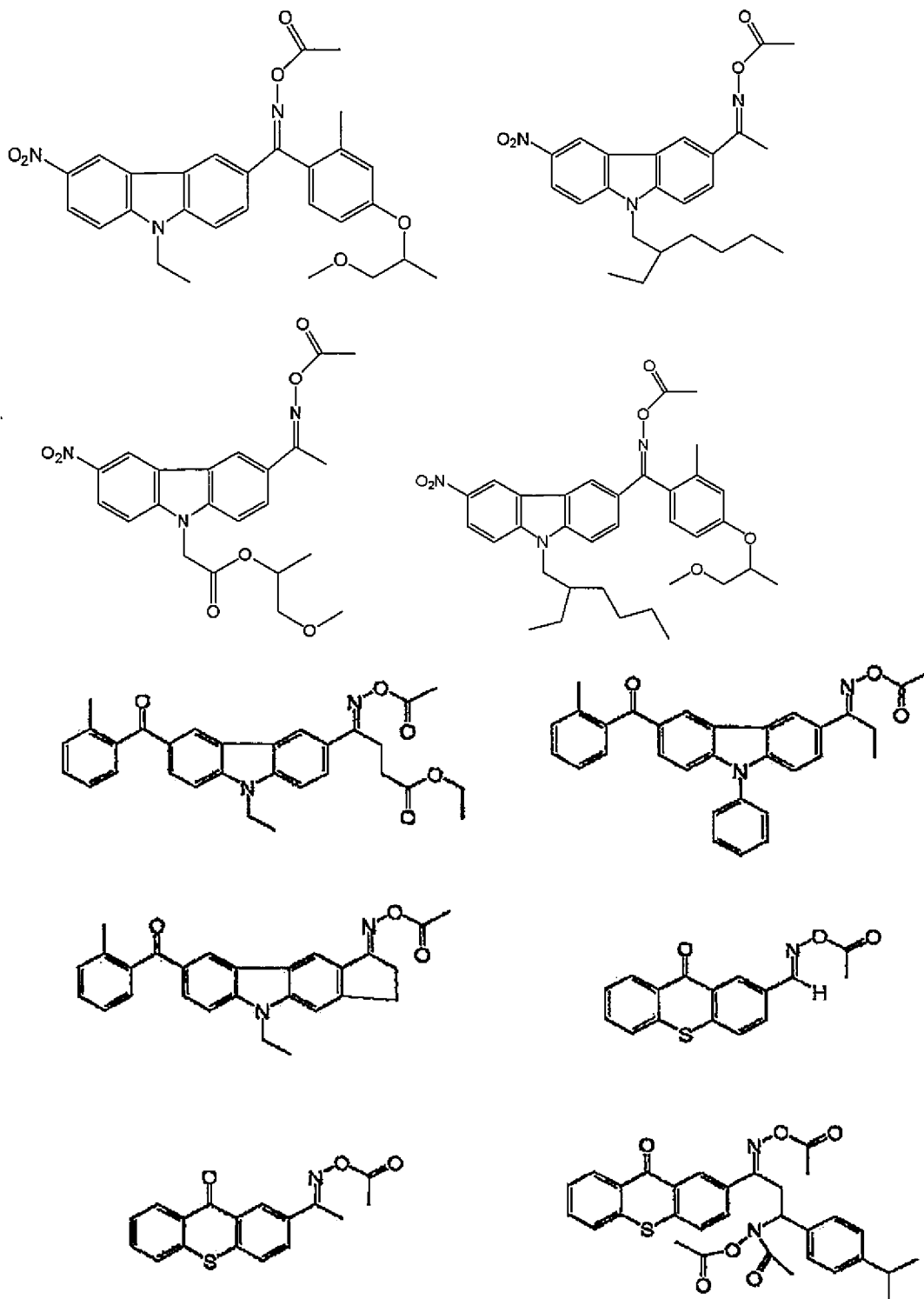
本発明に好適なオキシムエステル系化合物として具体的には、以下に例示されるような化合物が挙げられるが、何らこれらの化合物に限定されるものではない。

[0175] [化19]



[0176]

[化20]

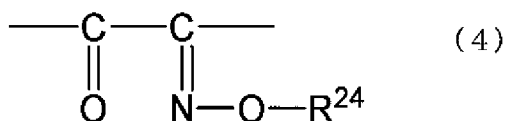


[0177] またニトロ基をもったカルバゾール基を有するオキシムエステル開始剤も有効である。

ケトオキシム系化合物としては、下記一般式（４）で示される構造部分を

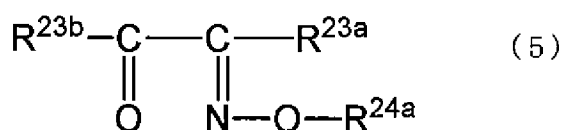
含む化合物が挙げられ、好ましくは、下記一般式（５）で示されるオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0178] [化21]



[0179] 上記一般式（４）において、 R^{24} は、前記一般式（３）における R^{22} と同義である。

[0180] [化22]



[0181] 上記一般式（５）において、 R^{23a} は、それぞれ置換されていてもよい、フェニル基、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数２～２５のアルケニル基、炭素数１～２０のヘテロアリールアルキル基、炭素数３～２０のアルコキシカルボニルアルキル基、炭素数８～２０のフェノキシカルボニルアルキル基、炭素数２～２０のアルキルチオアルキル基、炭素数１～２０のヘテロアリールオキシカルボニルアルキル基もしくはヘテロアリールチオアルキル基、炭素数１～２０のアミノアルキル基、炭素数２～１２のアルカノイル基、炭素数３～２５のアルケノイル基、炭素数３～８のシクロアルカノイル基、炭素数７～２０のアリーロイル基、炭素数１～２０のヘテロアリーロイル基、炭素数２～１０のアルコキシカルボニル基、炭素数７～２０のアリールオキシカルボニル基、又は炭素数１～１０のシクロアルキルアルキル基を示す。

R^{23b} は芳香環あるいはヘテロ芳香環を含む任意の置換基を示す。

なお、 R^{23a} は R^{23b} と共に環を形成してもよく、その連結基は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキレン基、ポリエチレン基（ $\text{---(CH=CH)}_r\text{---}$ ）、ポリエチニレン基（ $\text{---(C}\equiv\text{C)}_r\text{---}$ ）あるいはこれらを組み合わせてなる基が挙げられる（なお、 r は０～３の整数である。）。

[0182] 一般式(5)中、 R^{24a} は、それぞれ置換されていてもよい、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数3～25のアルケノイル基、炭素数4～8のシクロアルカノイル基、炭素数7～20のベンゾイル基、炭素数3～20のヘテロアリーロイル基、炭素数2～10のアルコキシカルボニル基、炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基、炭素数2～20のヘテロアリール基、又は炭素数2～20のアルキルアミノカルボニル基を表す。

[0183] 上記一般式(4)における R^{24} 及び上記一般式(5)における R^{24a} としては、好ましくは、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数1～20のヘテロアリールアルカノイル基、炭素数3～8のシクロアルカノイル基、炭素数7～20のアリーロイル基が挙げられる。

上記一般式(5)における R^{23a} としては、好ましくは無置換のエチル基、プロピル基、ブチル基や、メトキシカルボニル基で置換されたエチル基またはプロピル基が挙げられる。

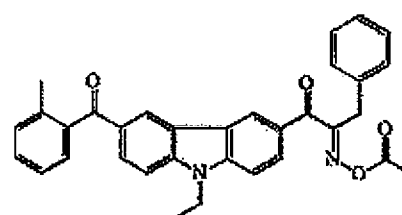
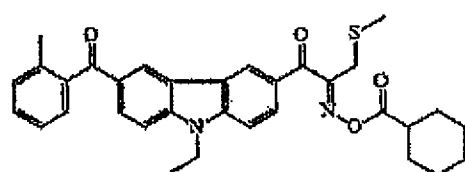
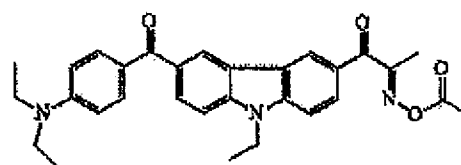
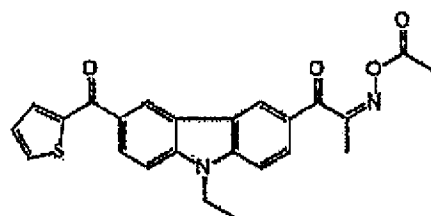
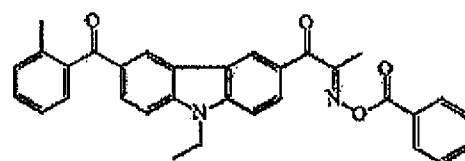
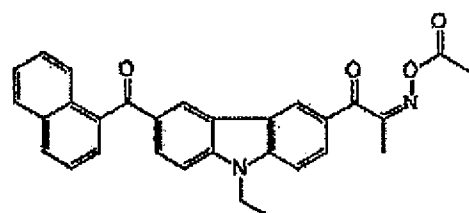
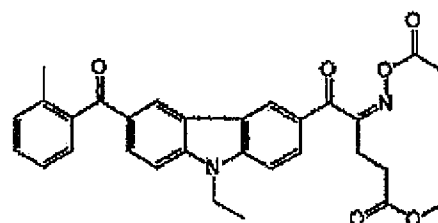
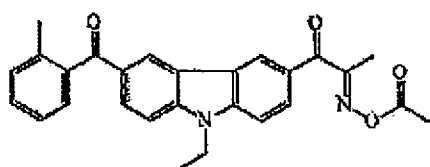
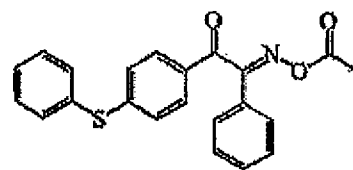
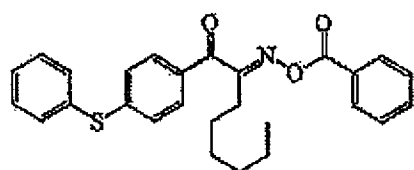
また、上記一般式(5)における R^{23b} としては、好ましくは置換されていてもよいカルバゾイル基、置換されていてもよいフェニルスルフィド基が挙げられる。

[0184] また、上記一般式(4)及び(5)における任意の置換基としては、アルキル基、アリール基、脂環基、複素環基、ハロゲン基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

本発明に好適なケトオキシムエステル系化合物として具体的には、以下に例示されるような化合物が挙げられるが、何らこれらの化合物に限定されるものではない。

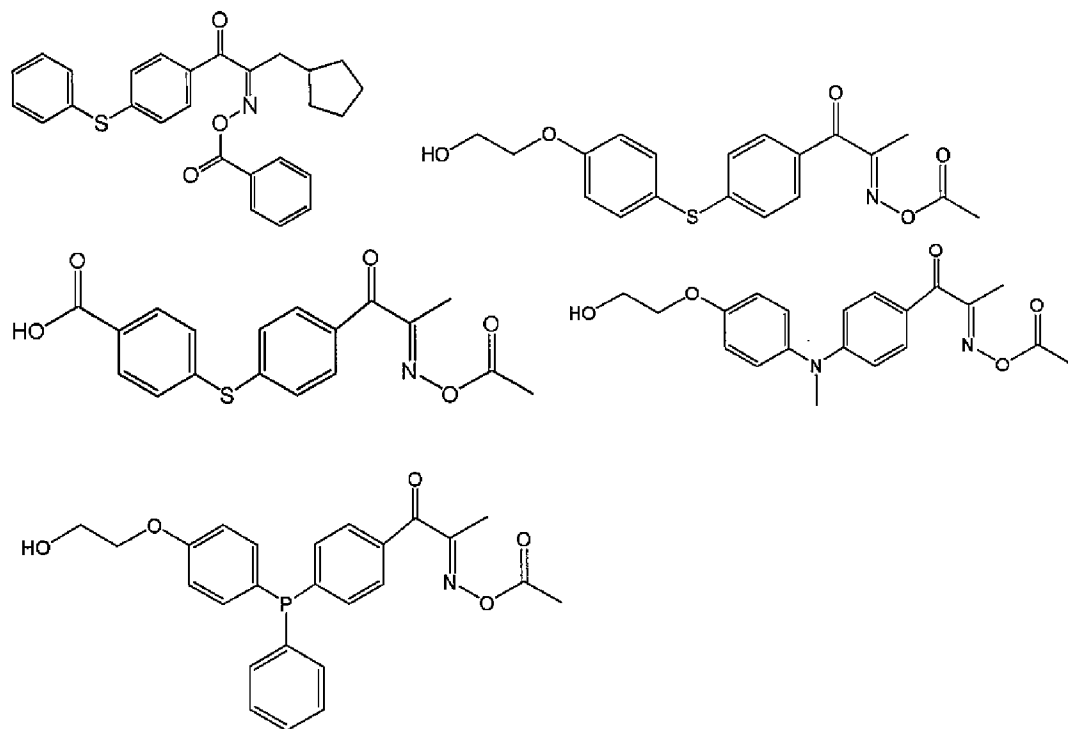
[0185]

[化23]



[0186]

[化24]



[0187] これらのオキシム及びケトオキシムエステル系化合物は、それ自体公知の化合物であり、例えば、日本国特開 2000-80068 号公報や、日本国特開 2006-36750 号公報に記載されている一連の化合物の一種である。本発明では、(D) 光重合開始剤が、オキシムエステル開始剤及び／又はケトオキシムエステル開始剤であることが好ましい。

上記光重合開始剤は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0188] 本発明の感光性着色組成物中の光重合開始剤の割合は、全固形分に対して通常 0.4～15 質量%、好ましくは 0.5～10 質量%である。この範囲よりも光重合開始剤の割合が多すぎると現像性が低下する傾向があり、一方少なすぎると好ましい着色硬化物の形状、段差の形成ができない場合がある。

その他に、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾ

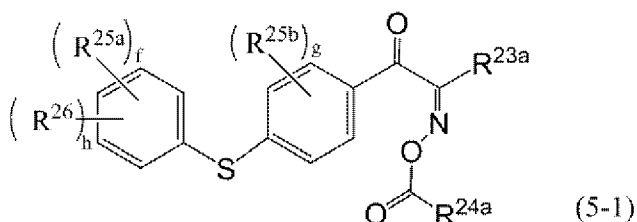
インアルキルエーテル類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン誘導体類；ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-ブromoベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体類；2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 α -ヒドロキシ-2-メチルフェニルプロパノン、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル-(p-イソプロピルフェニル)ケトン、1-ヒドロキシ-1-(p-ドデシルフェニル)ケトン、2-メチル-(4'-メチルチオフェニル)-2-モルホリノ-1-プロパノン、1, 1, 1-トリクロロメチル-(p-ブチルフェニル)ケトン等のアセトフェノン誘導体類；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体類；p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体類；9-フェニルアクリジン、9-(p-メトキシフェニル)アクリジン等のアクリジン誘導体類；9, 10-ジメチルベンズフェナジン等のフェナジン誘導体類；ベンズアンスロン等のアンスロン誘導体類等も挙げられる。

[0189] これらの光重合開始剤の中では、感度の点からオキシムエステル誘導体類（オキシムエステル系化合物）が特に好ましい。

オキシムエステル誘導体類の中でも、ジフェニルスルフィド骨格を有する光重合開始剤が耐溶剤性の観点から好ましく、例えば下記一般式（5-1）で表されるものを用いることができる。

[0190]

[化25]



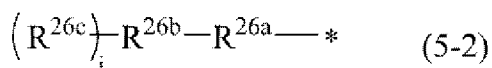
[0191] ここで、 R^{23a} 、 R^{24a} は前記一般式(5)と同義である。

R^{25a} 及び R^{25b} は、それぞれ独立に、 R^{25c} 、 OR^{25c} 、CN、OH、又はハロゲン原子を表し、 f は0～5の整数を表し、 g は0～4の整数を表す。

R^{25c} は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、又は炭素数7～30のアリールアルキル基を表す。 R^{25c} で表わされる置換基の水素原子は、更にハロゲン原子で置換されていてもよく、 R^{25c} で表される置換基のアルキレン部分は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 又は $-NR^{25d}-$ により1～5回中断されていてもよい。 R^{25d} は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、又は炭素数7～30のアリールアルキル基を表す。 R^{25c} で表される置換基のアルキル部分は、分岐側鎖があってもよく、シクロペンチル又はシクロヘキシルであってもよい。

R^{26} はOH、COOH又は下記一般式(5-2)で表される基を表し、 h は0～5の整数を表す。

[0192] [化26]



[0193] 式(5-2)中、 R^{26a} は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 又は $-COO-$ を表す。

R^{26b} は、炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～30のアリーレン基、又は炭素数7～30のアリーレンアルキレン基を表す。

R^{26b} で表される置換基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^{26b} で表される置換

基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^{26c} は、OH又はCOOHを表し、 i は1～3の整数を表す。

*は結合手を示す。

[0194] 光重合開始剤は、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。

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、日本国特開平4-219756号公報に記載のキサントン色素、日本国特開平3-239703号、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、日本国特開平5-289335号に記載の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、日本国特開昭54-155292号、日本国特公昭45-37377号、日本国特開昭48-84183号、日本国特開昭52-112681号、日本国特開昭58-15503号、日本国特開昭60-88005号、日本国特開昭59-56403号、日本国特開平2-69号、日本国特開昭57-168088号、日本国特開平5-107761号、日本国特開平5-210240号、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使用してもよい。

[0197] <光重合性モノマー>

本発明の感光性着色組成物においては、更に光重合性モノマー（光重合性化合物）を含むことが、感度等の点で好ましい。

本発明に用いられる光重合性モノマーとしては、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（以下、「エチレン性単量体」と称することがある）を挙げることができる。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望ましい。

かかる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。

[0199] 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たマレイン酸エステル等が挙げられる。

[0200] 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。

[0201] 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、DPHA-40H、UX-5000、UX-5002D-P20、UX-5003D、UX-5005（日本化薬社製）、U-2PPA、U-6LPA、U-10PA、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。

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。

[0202] <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、有機溶剤、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。

[0203] （1）有機溶剤

本発明の感光性着色組成物は、通常、（A）色材、（B）分散剤、（C）アルカリ可溶性樹脂、（D）光重合開始剤、及び必要に応じて使用される光

重合性モノマー、その他の各種材料が、有機溶剤に溶解又は分散した状態で使用される。

有機溶剤としては、沸点が100～300℃の範囲のものを選択するのが好ましい。より好ましくは120～280℃の沸点をもつ溶剤である。

[0204] 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；

[0205] 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；

[0206] 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；

[0207] 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；

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。

[0208] 上記に該当する市販の溶剤としては、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TS28 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。

[0209] フォトリソグラフィー法にてカラーフィルターの画素又はブラックマトリクスを形成する場合、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。

[0210] 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%～30質量%が好ましく、5質量%～20質量%がより好ましい。

[0211] 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、着色樹脂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。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。

[0212] 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。高沸点溶剤の量が少なすぎると、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可能性があり、また多すぎると組成物の乾燥温度が遅くなり、後述するブラックマトリクス製造工程における、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惹き起こすことが懸念される。

[0213] 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。

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。

[0214] (2) 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。

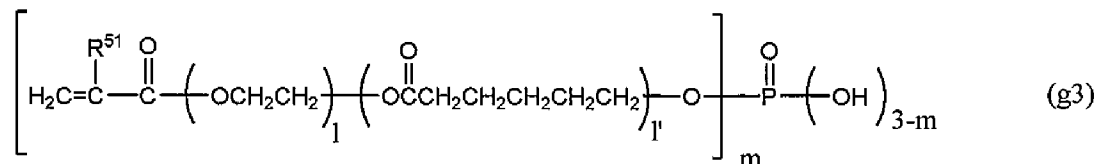
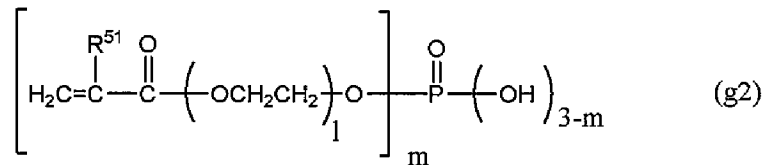
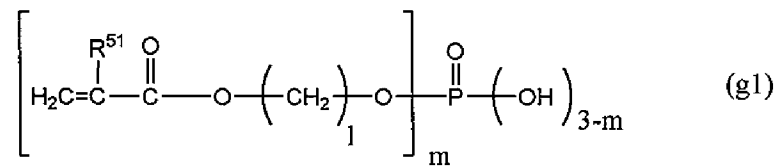
シランカップリング剤の種類としては、エポキシ系、(メタ)アクリル系、アミノ系等種々のものを1種を単独で、或いは2種以上を混合して使用できる。

[0215] 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。

[0216]

[化27]



[0217] 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。

[0218] （3）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。

[0219] 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。

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。

[0220] (4) 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。

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。

[0221] 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。

[0222] (5) 光酸発生剤

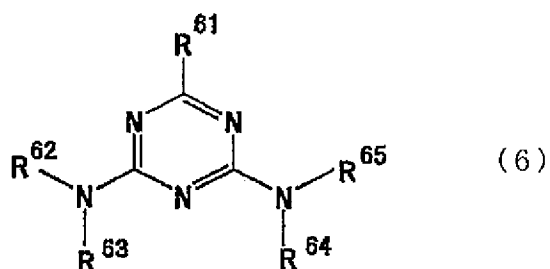
光酸発生剤とは、紫外線により酸を発生することができる化合物であり、露光を行った際に発生する酸の作用により、例えばメラミン化合物等架橋剤があることで架橋反応を進行させることとなる。係る光酸発生剤の中でも、溶剤に対する溶解性、特に感光性着色組成物に使われる溶剤に対する溶解性が大きいものが好ましいものであり、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジトリルヨードニウム、フェニル（p-アニシル）ヨードニウム、ビス（m-

ニトロフェニル) ヨードニウム、ビス (p-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。

[0223] (6) 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。

[0224] [化28]



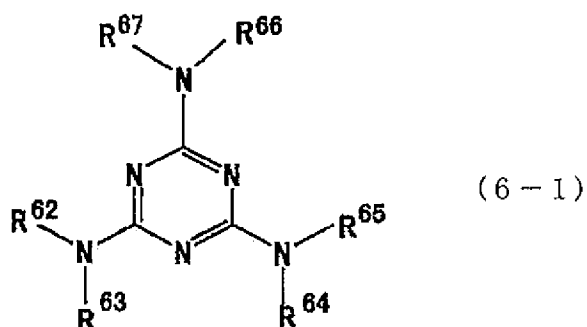
[0225] 式 (6) 中、 R^{61} は $-NR^{66}R^{67}$ 基又は炭素数 6 ~ 12 のアリール基を表し、 R^{61} が $-NR^{66}R^{67}$ 基の場合は R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 及び R^{67} の一つ、そして R^{61} が炭素数 6 ~ 12 のアリール基の場合は R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 及び R^{65} の一つが $-CH_2OR^{68}$ 基を表し、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、

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。

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。

[0226] 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。

[0227] [化29]



[0228] 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。

[0229] 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。

[0230] 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。

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。

[0231] 尚、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0.1~15質量%が好ましく、特に好ましくは0.5~10質量%である。

[0232] (7)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。

[0233] 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。

[0234] <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)色材の含有量は、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、20質量%以上であることが好ましく、また、通常50質量%以下である。(A)色材の含有量が少なすぎると、十分な光学濃度(OD)が得られない場合があり、また、逆に(A)色材の含有量が多すぎると、十分な画像形成性が得られなくなることがある。また、(A)色材100質量%に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上であり、また、通常100質量%以下である。(A)色材中の(A-1)有機黒色顔料の含有割合が少なすぎると、十分な光学濃度(OD)が得られない場合がある。

[0235] 本発明の感光性着色組成物において、(A)色材中に、(A-1)有機黒色顔料と共に(A-2)有機着色顔料を含有する場合もある。その時、(A)色材100質量%に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは30質量%以上、また通常90質量%以下、好ましくは80質量%以下である、より好ましくは60質量%以下である。また、(A-2)有機着色顔料の含有割合は、

通常10質量%以上、好ましくは20質量%以上、より好ましくは40質量%以上であり、また通常90質量%以下、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下である。(A-2)有機着色顔料の含有量が多すぎると十分な光学濃度が得られない場合がある。また、(A-2)有機着色顔料100質量部に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常15質量部以上、好ましくは20質量部以上、通常900質量部以下、好ましくは800質量部以下、より好ましくは500質量部以下、さらに好ましくは200質量部以下である。

[0236] 本発明の感光性着色組成物において、(A)色材中に、(A-1)有機黒色顔料と共に(A-3)カーボンブラックを含有する場合もある。その時、(A)色材100質量%に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常50質量%以上、好ましくは60質量%以上、また、通常95質量%以下、好ましくは90質量%以下である。また、(A-3)カーボンブラックの含有割合は、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40質量%以下である。(A-3)カーボンブラックの含有量が多すぎると体積抵抗値が低下したり、比誘電率が大きくなる場合がある。また、(A-3)カーボンブラック100質量部に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常100質量部以上、好ましくは150質量部以上、通常2000質量部以下、好ましくは1000質量部以下である。

[0237] また、本発明の感光性着色組成物において、(A)色材中に、(A-1)有機黒色顔料と共に(A-2)有機着色顔料及び(A-3)カーボンブラックを含有する場合もある。その時、(A)色材100質量%に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常10質量%以上、好ましくは20質量%以上、また通常80質量%以下、好ましくは70質量%以下である。また、(A-2)有機着色顔料の含有割合は、通常10質量%以上、好ましくは20質量%以上、また通常60質量%以下、好ましくは50質量%以下である。さらに(A-3)カーボンブラックの含有割合は、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40質量%以下である。この場合、(A-2)有機着色顔料100質量部に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常15質量部以上、好ましくは20質量部以上、通常800質量部以下、好ましくは700質量部以下である。また、(A-3)カーボンブラック100質量部に対する(A-1)有機黒色顔料の含有割合は、通常40質量部以上、好ましくは50質量部以上、通常1000質量部以下、好ましくは900質量部以下である。

[0238] (B)分散剤の含有量は、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)色材100質量%に対する(B)分散剤の含有量は、通常5質量%以上、10質量%以上が特に好ましく、通常50質量%以下、特に30質量%以下であることが好ましい。(B)分散剤の含有量が少な過ぎると、十分な分散性が得られない場合があり、多過ぎると相対的に他の成分の割合が減って感度、製版性等が低下する場合がある。

[0239] (C)アルカリ可溶性樹脂の含有量は、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%以上であり、通常85質量%以下、好ましくは80質量%以下である。(C)アルカリ可溶性樹脂の含有量が著しく少ないと、未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、現像不良を誘起させやすくなる。逆に、(C)アルカリ可溶性樹脂の含有量が多すぎると、露光部への現像液の浸透性が高くなる傾向があり、画素のシャープ性や密着性が低下する場合がある。

[0240] (D)光重合開始剤の含有量は、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%以下である。(D)光重合開始剤の含有量が少なすぎると感度低下を起こすことがあり、反対に多すぎると未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、現像不良を誘起させやすい。

[0241] (D) 光重合開始剤と共に重合促進剤を用いる場合、重合促進剤の含有量は、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、(D) 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。

[0242] (D) 光重合開始剤と重合促進剤等よりなる光重合開始剤系成分の配合割合が著しく低いと露光光線に対する感度が低下する原因となることがあり、反対に著しく高いと未露光部分の現像液に対する溶解性が低下し、現像不良を誘起させることがある。

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。

[0243] 光重合性モノマーを用いる場合、その含有量は、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。光重合性モノマーの含有量が多すぎると、露光部への現像液の浸透性が高くなり、良好な画像を得ることが困難となる場合がある。なお、光重合性モノマーの含有量の下限は、通常1質量%以上、好ましくは5質量%以上である。

[0244] 密着向上剤を用いる場合、その含有量は、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。密着向上剤の含有量が上記範囲よりも少ないと密着性の向上効果を十分に得ることができない場合があり、多いと感度が低下したり、現像後に残渣が残り欠陥となったりする場合がある。

[0245] また、界面活性剤を用いる場合、その含有量は、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が上記範囲よりも少ないと塗布膜の平滑性、均一性が発現できない可能性があり、多いと塗布膜の平滑性、均一性が発現できない他、他の特性が悪化する場合がある。

なお、本発明の感光性着色組成物は、前述の有機溶剤を使用して、その固形分濃度が通常 5 ～ 50 質量%、好ましくは 10 ～ 30 質量%となるように調液される。

[0246] <感光性着色組成物の物性>

本発明の感光性着色組成物は、ブラックマトリクス形成用に好適に使用することができ、係る観点から黒色を呈していることが好ましく、その塗膜の膜厚 1 μm 当たりの光学濃度 (OD) が 1.0 以上であることが好ましい。

[0247] <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) 色材は、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) 色材が微粒子化されるため、レジストの塗布特性が向上する。

[0248] 分散処理は、通常、(A) 色材、有機溶剤、及び (B) 分散剤、並びに (C) 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 (B) 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) 色材、有機溶剤、及び (B) 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) 色材、有機溶剤、及び (B) 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。

[0249] なお、着色樹脂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）色材を分散させる場合には、０．１～８ｍｍ程度の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（ＪＩＳＺ８７４１）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。

[0250] 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。

[0251] [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、ブラックマトリクスや着色スペーサーとして好適に用いることができる。

[0252] [ブラックマトリクス]

次に、本発明の感光性着色組成物を用いたブラックマトリクスについて、その製造方法に従って説明する。

[0253] （１）支持体

ブラックマトリクス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。おも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。

[0254] 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。

[0255] (2) ブラックマトリクス

上述の本発明の感光性着色組成物により、本発明のブラックマトリクスを形成するには、透明基板上に本発明の感光性着色組成物を塗布して乾燥した後、該感光性着色組成物の上にフォトリソマスクを置き、該フォトリソマスクを介して画像露光、現像、必要に応じて熱硬化或いは光硬化することによりブラックマトリクスを形成させる。

尚、本発明のブラックマトリクスはTFT素子基板上に形成させるのに有効であるが、その構成はCOA、BOAそれぞれの方式において特に限定されるものではなく、種々の構成への対応が可能である。

[0256] (3) ブラックマトリクスの形成

(3-1) 感光性着色組成物の塗布

ブラックマトリクス用の感光性着色組成物の透明基板上への塗布は、スピンナー法、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、塗布液使用量が大幅に削減され、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。

[0257] 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所望の色発現が不可能となることがある。塗膜の厚さは、乾燥後の膜厚として、通常 $0.2 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とするのが好ましく、より好ましいのは $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ の範囲、更に好ましいのは $1 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲である。

[0258] (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、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で15秒～5分間の範囲で選ばれ、好ましくは $50 \sim 130^\circ\text{C}$ 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(C)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。

[0259] (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。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、光学フィルタを利用することもできる。

[0260] (3-4) 現像

本発明に係るブラックマトリクスは、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。

[0261] 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。

[0262] 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。

[0263] 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。

[0264] 現像処理の条件は特に制限はなく、通常、現像温度は $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲、中でも $15 \sim 45^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 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。

[0265] (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 $100 \sim 280^{\circ}\text{C}$ の範囲、好ましくは $150 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ばれ、時間は $5 \sim 60$ 分間の範囲で選ばれる。

以上のようにして形成させたブラックマトリクス線の線幅は通常 $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $4 \sim 30 \mu\text{m}$ 、高さは通常 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 4 \mu\text{m}$ である。また、体積抵抗率は $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、比誘電率は6以下、好ましくは5以下であり、通常2以上である。

さらに、厚さ $1 \mu\text{m}$ 当たりの光学濃度(OD)が1.2以上、好ましくは1.5以上、より好ましくは1.8以上であり、通常4.0以下である。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。

[0266] [着色スペーサー]

本実施の形態の感光性着色組成物は、ブラックマトリクス以外に着色スペーサー用のレジストとして使用することも可能である。スペーサーをTF型LCDに使用する場合、TFに入射する光によりスイッチング素子とし

てTFTが誤作動を起こすことがあり、着色スペーサーはこれを防止するために用いられ、例えば、日本国特開平8-234212号公報にスペーサーを遮光性とすることが記載されている。着色スペーサーは着色スペーサー用のマスクを用いる以外は前述のブラックマトリクスと同様の方法で形成することができる。

[0267] [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。

[0268] [液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、上述の本発明のブラックマトリクス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、本発明の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。

[0269] 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、フォト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、液晶の傾きを調整する表面状態に加工される。

[0270] 本発明のブラックマトリクスが用いられていれば、カラー画素やブラック

マトリクス形成順序や形成位置等特に制限を受けるものではない。

スペーサーとしては、対向基板とのギャップ（隙間）に応じた大きさのものが用いられ、通常 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ のものが好適である。カラーフィルター基板上に、フォトリソグラフィ法によって透明樹脂膜のフォトスペーサー（PS）を形成し、これをスペーサーの代わりに活用することもできる。

[0271] 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 $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 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。

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、 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-7} \text{Pa}$ であるが、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-6} \text{Pa}$ である。また、減圧時に液晶セルを加熱するのが好ましく、加熱温度は通常 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $50 \sim 90^\circ\text{C}$ である。減圧時の加熱保持は、通常 $10 \sim 60$ 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。

[0272] 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、スメス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。

[0273] [有機ELディスプレイ]

本発明のブラックマトリクスを用いて本発明の有機ELディスプレイを作製することができる。

本発明のブラックマトリクスを用いて有機ELディスプレイを作製する場

合、例えば図 1 に示すように、まず透明支持基板 10 上に、着色樹脂組成物により形成されたパターン（すなわち、画素 20、及び隣接する画素 20 の間に設けられたブラックマトリクス（図示せず））が形成されてなるカラーフィルターを作製し、該カラーフィルター上に有機保護層 30 及び無機酸化膜 40 を介して有機発光体 500 を積層することによって、有機 EL 素子 100 を作製することができる。なお、画素 20 及びブラックマトリクスの内、少なくとも一つは本発明の感光性着色組成物を用いて作製されたものである。有機発光体 500 の積層方法としては、カラーフィルター上面へ透明陽極 50、正孔注入層 51、正孔輸送層 52、発光層 53、電子注入層 54、及び陰極 55 を逐次形成していく方法や、別基板上へ形成した有機発光体 500 を無機酸化膜 40 上に貼り合わせる方法などが挙げられる。このようにして作製された有機 EL 素子 100 を用い、例えば「有機 EL ディスプレイ」（オーム社、2004 年 8 月 20 日発光、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載された方法等にて、有機 EL ディスプレイを作製することができる。

なお、本発明のブラックマトリクスは、パッシブ駆動方式の有機 EL ディスプレイにもアクティブ駆動方式の有機 EL ディスプレイにも適用可能である。

実施例

[0274] 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。

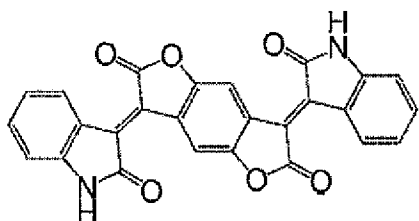
以下の実施例及び比較例で用いた感光性着色組成物の構成成分は次の通りである。

< (A-1) 有機黒色顔料 >

BASF 社製、Irgaphor（登録商標） Black S 0100 CF（下記式（2）で表される化学構造を有する）

[0275]

[化30]



(2)

[0276] <有機黒色顔料：ペリレンブラック>

BASF社製、Lumogen（登録商標） Black FK4281

<有機黒色顔料：アニリンブラック>

BASF社製、Paliotol（登録商標） Black L0080

[0277] <アルカリ可溶性樹脂－I>

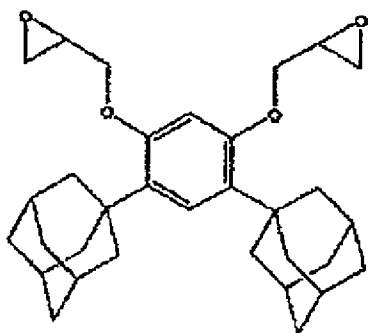
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート145質量部を窒素置換しながら攪拌し、120℃に昇温した。ここにスチレン10質量部、グリシジルメタクリレート85.2質量部およびトリシクロデカン骨格を有するモノアクリレート（日立化成社製FA-513M）66質量部を滴下し、および2,2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル8.47質量部を3時間かけて滴下し、更に90℃で2時間攪拌し続けた。次に反応容器内を空気に置換に変え、アクリル酸43.2質量部にトリスジメチルアミノメチルフェノール0.7質量部およびヒドロキノン0.12質量部を投入し、100℃で12時間反応を続けた。その後、テトラヒドロ無水フタル酸（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80mg KOH/gであった。

[0278] <アルカリ可溶性樹脂－II>

日本化薬（株）製「ZCR-1664H」（重量平均分子量Mw=5000～6000、酸価=約60mg-KOH/g）

<アルカリ可溶性樹脂－III>

[0279] [化31]



[0280] 上記構造のエポキシ化合物（エポキシ当量247）50g、アクリル酸14.3g、メトキシブチルアセテート59.5g、トリフェニルホスフィン1.29g、及びパラメトキシフェノール0.05gを、温度計、攪拌機、冷却管を取り付けたフラスコに入れ、攪拌しながら90℃で酸価が5mg KOH/g以下になるまで反応させた。反応には12時間を要し、エポキシアクリレート溶液を得た。

[0281] 上記エポキシアクリレート溶液25質量部及び、トリメチロールプロパン（TMP）0.8質量部、ビフェニルテトラカルボン酸2無水物（BPDA）4.1質量部、テトラヒドロフタル酸無水物（THPA）2.8質量部を、温度計、攪拌機、冷却管を取り付けたフラスコに入れ、攪拌しながら105℃までゆっくり昇温し反応させた。

樹脂溶液が透明になったところで、メトキシブチルアセテートで希釈し、固形分50質量%となるよう調製し、酸価131mg KOH/g、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）4000のカルボキシル基含有エポキシアクリレート樹脂（c1）を得た。

[0282] <アルカリ可溶性樹脂-IV>

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

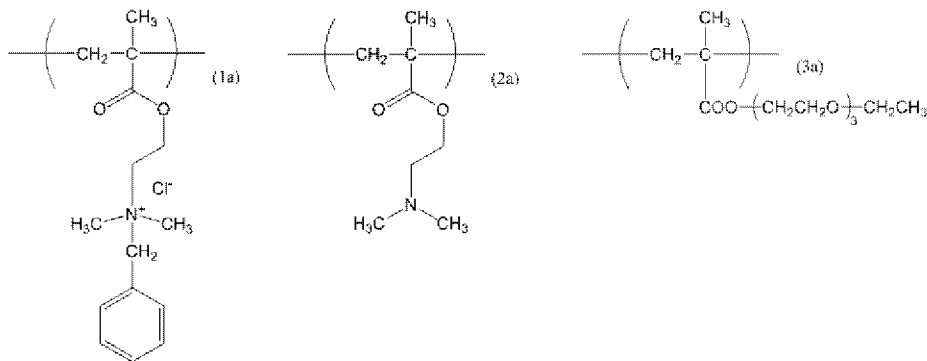
[0283] <分散剤-I>

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

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。

[0284] [化32]



[0285] <分散剤-I-I>

ビックケミー社製「DISPERBYK-2000」(側鎖に4級アンモニウム塩基を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基を有さないBブロックからなる、アクリル系A-Bブロック共重合体)

<分散剤-I-I-I>

E F K A社製「E F K A-4300」(側鎖に3級アミノ基とブチル基を有する、アクリル系高分子分散剤。側鎖に4級アンモニウム塩基を有さない。)

[0286] <顔料誘導体>

ルーブリゾール社製「Solisperse 12000」

<溶剤-I>

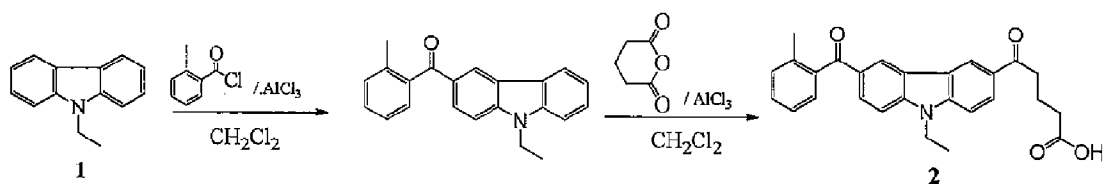
P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

<溶剤-I-I>

M B : 3-メトキシブタノール

<光重合開始剤-I>

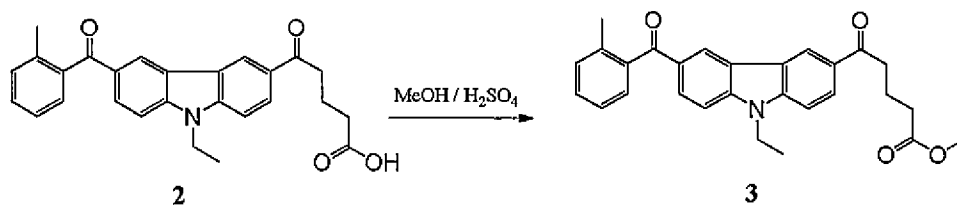
[0287] [化33]



[0288] 窒素雰囲気下、50 mL 三口フラスコに化合物 1 (0.98 g、5 mmol) と塩化メチレン (17 mL) を加えた。これを 3℃ に冷却した後、オートロイルクロリド (0.77 g、5 mmol) を滴下した。この中に 1 時間かけて塩化アルミニウム (0.67 g、5 mmol) をゆっくり添加した。添加終了後、更に 3℃ で 2 時間攪拌し、塩化メチレン (8 mL) を添加した。次に無水グルタル酸 (0.68 g、6 mmol) を 30 分かけて添加した後、30 分かけて塩化アルミニウム (1.90 g、14 mmol) を添加した。

[0289] 添加終了後、更に 3℃ で 2 時間攪拌し、反応溶液を氷水 (400 mL) に少しずつ投入した。水層に塩化ナトリウム (80 g) を加え、塩化メチレン (50 mL) で 5 回抽出作業を行った。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ過した後、エバポレーターにより溶媒を留去し、化合物 2 (2.13 g、粗収率 100%) を得た。これを精製せずに次の反応に用いた。

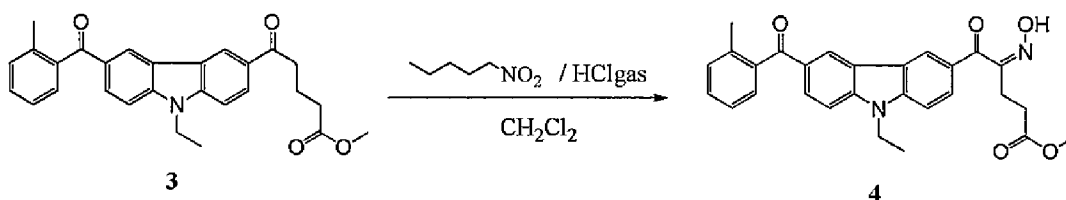
[0290] [化34]



[0291] 窒素雰囲気下、50 mL 三口フラスコに化合物 2 (2.13 g、5 mmol)、メタノール (22 mL) および濃硫酸 (5 mg) を入れ、3 時間加熱還流を行った。冷却後、溶媒を濃縮し、水 (10 mL) および酢酸エチル (30 mL) を加えた。

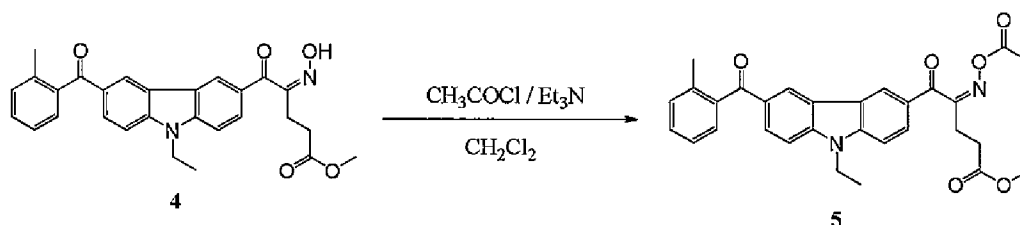
有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ過した後、エバポレーターにより溶媒を留去し、化合物 3 (1.72 g、粗収率 78%) を得た。これを精製せずに、次の反応に用いた。

[0292] [化35]



[0293] 窒素雰囲気下、50 mL 三口フラスコに化合物 3 (1.00 g、2.26 mmol) と塩化メチレン (10 mL) をいれ、10℃に冷却した。これに 1 N 塩化水素のジエチルエーテル溶液 (4.68 mL) を添加した。次に亜硝酸アミル (0.36 g、3.04 mmol) を加え、10℃で 4 時間反応した。水 (10 mL) を加えた後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ過した後、エバポレーターにより溶媒を留去し、淡黄色固体 (0.88 g) を得た。これをトルエン (3.5 mL) で再結精製を行い、化合物 4 (0.45 g、収率 42%) を得た。

[0294] [化36]



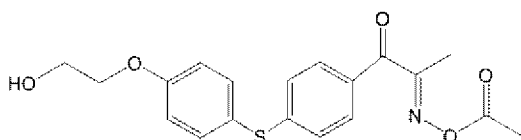
[0295] 窒素雰囲気下、50 mL 三口フラスコに化合物 4 (3.50 g、7.44 mmol) と塩化メチレン (35 mL) をいれ、4℃に冷却した。これにトリエチルアミン (1.50 g、14.9 mmol) を添加した。次に塩化アセチル (0.70 g、8.93 mmol) を添加した後、そのまま 1 時間反応した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 (10 mL) を加えた後、有機層

を分液し、更に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で順に洗浄し、無水硫酸マグネシウムを加えて乾燥した。無水硫酸マグネシウムをろ過した後、エバポレーターにより溶媒を留去し、黄色の油状物（3.65 g）を得た。これをカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／ヘキサン＝1／1）で精製して、化合物5（3.12 g、収率82%、光重合開始剤－I）を得た。以下に化合物5の化学シフトを示す。

[0296] $^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] (CDCl_3) 1.49 (t, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.73 (t, 2H), 3.14 (t, 2H), 3.60 (s, 3H), 4.43 (q, 2H), 7.3~7.5 (m, 6H), 8.06 (dd, 1H), 8.29 (dd, 1H), 8.59 (d, 1H), 8.83 (dd, 1H)

[0297] <光重合開始剤－II>

[0298] [化37]



[0299] <光重合性モノマー－I>

DPHA：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

<光重合性モノマー－II>

DPHA-4OH：日本化薬（株）製 ウレタンアクリレート

<添加剤－I>

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－I>

DIC（株）製 メガファック F-559

[0300] <顔料分散液－1～7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 ～ 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 φ 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、顔料分散液ー 1 ～ 7 を調製した。

[0301] ここで、ペリレンブラックを顔料分散液ー 1 と同じ条件で分散したところ、ペリレンブラックは粘度が大きく増加した。そのため、これらの顔料を分散するには、顔料分散液ー 6 の様に分散剤の量を大きく増やす必要があった。

[0302]

[表1]

顔料分散液配合(質量部)		顔料分散液 -1	顔料分散液 -2	顔料分散液 -3	顔料分散液 -4	顔料分散液 -5	顔料分散液 -6	顔料分散液 -7
顔料	(A-1)有機黒色顔料	100	100	36		36		
	ペリレンブラック						100	
	アニリンブラック							100
	C.I.ピグメントレッド254			36				
	C.I.ピグメントブルー15:6			28				
	C.I.ピグメントブルー60				50	25		
	C.I.ピグメントオレンジ64				33	7		
	C.I.ピグメントバイオレット29				17			
	C.I.ピグメントバイオレット23					32		
	分散剤-I	20	20	20	20	20		20
分散剤 (固形分換算)	分散剤-II						50	
	分散剤-III							
	分散助剤		1					
アルカリ可溶性樹脂 (固形分換算)	樹脂-I	33	33	33	33	33		33
	樹脂-II						33	
溶剤	溶剤-I	367	462	367	367	367	439	367
	溶剤-II	92	0	92	92	92	110	92

[0303] <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。

[0304] 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90質量部に対し、分散剤としてDISPERBYK-167（ビックケミー社製）を20質量部、顔料誘導体としてSolisperse12000（ループリゾール社製）を4.5質量部加え、固形分濃度が25質量%となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を加えた。

[0305] 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。

[0306] [実施例1～8及び比較例1～4]

上記調製した顔料分散液、被覆カーボンブラック分散液を用いて、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17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。実施例1～8及び比較例1、2及び4は固形分中の顔料濃度を40質量%とし、比較例3は固形分中の顔料濃度を30質量%とした。また、全ての感光性着色組成物において、光重合性モノマーに対するアルカリ可溶性樹脂（分散液中の樹脂も含む）の質量比率を3とし、光重合開始剤を

固形分中4質量%、添加剤を0.5質量%、界面活性剤を0.1質量%とした。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。

[0307] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
顔料分散液-1	61.3			30.7		46.0						
感光性		61.7						15.4				
顔料分散液-2												
顔料分散液-3			61.3									
顔料分散液-4				30.7				46.0				
顔料分散液-5					61.3		46.0					
顔料分散液-6									73.3	55.0		
顔料分散液-7												61.3
被覆カーボンブラック分散液						12.7	12.7			12.7	38.2	
アルカリ可溶性樹脂-III	22.2	21.9	22.2	22.2	22.2	25.0	25.0	11.1	13.2	18.3	42.9	22.2
アルカリ可溶性樹脂-IV								11.1				
光重合性モノマー-I	11.9	11.7	11.9	11.9	11.9	11.7	11.7	5.9	8.9	9.4	14.3	11.9
光重合性モノマー-II								5.9				
光重合開始剤-I	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	4.0	4.0	4.0	4.0
光重合開始剤-II								2.0				
添加剤-I	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
界面活性剤-I	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
* 顔料の含有量 [質量%]	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	30	40
アルカリ可溶性樹脂 ／光重合性モノマー(質量比)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

* 固形分としての値

[0308] [1 μm 当たりの光学濃度 (OD) の測定]

調製した感光性着色組成物を最終的な膜厚が2 μm となるようにスピナ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100℃にて90秒間乾燥した。230℃で30分間加熱する事で、レジスト塗工基板(基板-1)を得た。得られた基板の光学濃度(OD)を透過濃度計グレッタグマクベスD200-11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 Vert Scan (R) 2.0により測定した。膜厚1 μm 当たりの光学濃度(OD)を表3に示す。

[0309] [比誘電率の測定]

基板-1の作製方法において、ガラス基板の代わりにクロム蒸着膜を有するガラス基板を用いる以外は同様にして基板(基板-2)を作製した。このサンプルのクロム膜を主電極として、レジスト塗膜上に金の対向電極を蒸着法により形成した。また、HP(現Agilent)社製「LCRメーター4284A」を用いて、1kHz・1Vにおける比誘電率を測定した。結果を表3に示す。

[0310] [製版特性]

基板-1と同様の方法でホットプレートによる乾燥を行った。このサンプルを開口20 μm の直線パターンのあるネガタイプのマスクを通して高圧水銀灯で像露光した(照度30mW/cm²、露光量20mJ/cm²)。この時、サンプルとマスクとの距離は200 μm とした。その後、温度25℃で、KOH濃度0.05質量%の現像液を用いてスプレー現像した。現像時間は未露光部の溶解時間の1.5倍とした。得られた線状パターンの線幅の結果を表3に示す。ただし、比較例1及び2のレジストを用いた場合、10分間現像してもパターンが得られなかった。

[0311]

[表3]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
OD [μm]	1.8	1.8	1.6	1.8	1.6	2.2	2.1	1.7	1.0	1.5	2.0	0.4
比誘電率 [-]	3.7	3.7	3.8	3.9	3.8	5.2	5.3	3.8	4.2	5.2	9.6	4.1
線幅 [μm]	27.5	26.6	25.1	29.1	29.1	19.9	22.5	28.4	-	-	13.4	29.9

[0312] 実施例 1 と比較例 1、2 及び 4 との比較から、同じ顔料濃度であれば、本発明の感光性着色組成物から得られる基板のほうが OD が高く、遮蔽性が高いことが確認された。また、比較例 1、2 は 10 分間現像しても線状パターンが得られなかった。これは、比較例 1、2 は顔料としてペリレンブラックを含むものであるが、ペリレンブラックを分散する際に多くの分散剤を用いる必要があり、それが製版特性に悪影響を及ぼしたと思われる。また、線幅は値が大きい程、感度が高いことを示すが、(A-1) 有機黒色顔料と (A-2) 有機着色顔料を併用する事で、OD を大きく下げることなく、感度を上げる事が出来る事が実施例 4 及び 5 から確認された。

[0313] 比較例 3 は顔料が被覆カーボンブラックのみであり、高い OD を示すが、比誘電率が高くなることが分かる。本発明で用いられる (A-1) 有機黒色顔料と (A-3) カーボンブラックを併用する事で、OD は高く、かつ、比誘電率を低く保つ事が出来る事が実施例 6 及び 7 から確認された。

[0314] [分散性評価]

＜顔料分散液-8～11の調製＞

表 4 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 4 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 φ 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-8～11 を調製した。

[0315]

[表4]

			顔料分散液 -8	顔料分散液 -9	顔料分散液 -10	顔料分散液 -11
顔料分散液配合(質量部)	顔料	(A-1)有機黒色顔料	100	100		
		ペリレンブラック				
		アニリンブラック			100	100
		C.I.ピグメントレッド254				
		C.I.ピグメントブルー15:6				
		C.I.ピグメントブルー60				
		C.I.ピグメントオレンジ64				
		C.I.ピグメントバイオレット29				
		C.I.ピグメントバイオレット23				
	分散剤 (固形分換算)	分散剤-I	20		20	
		分散剤-II				
		分散剤-III		20		20
	分散助剤		0.8	0.8		
	アルカリ可溶性樹脂 (固形分換算)	樹脂-I	33	33	33	33
		樹脂-II				
	溶剤	溶剤-I	286	413	295	413
		溶剤-II	88		92	

[0316] [実施例9及び比較例5～7]

上記調製した顔料分散液を用いて、固形分中の比率が表5の配合割合となるように各成分を加え、さらに固形分が17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。

また、得られた各感光性着色組成物について東機産業株式会社製RC80L型粘度計(測定条件:23℃、50rpm)によりその粘度を測定した。結果を表5に示す。

[0317]

[表5]

		実施例9	比較例5	比較例6	比較例7
* 感光性着色組成物(質量部)	顔料分散液-8	59.1			
	顔料分散液-9		59.1		
	顔料分散液-10			84.3	
	顔料分散液-11				84.3
	アルカリ可溶性樹脂-II	26.7	26.7	4.1	4.1
	光重合性モノマー-I	11.6	11.6	9.0	9.0
	光重合開始剤-II	2.5	2.5	2.5	2.5
	界面活性剤-I	0.1	0.1	0.1	0.1
* 顔料の含有量 [質量%]		55	55	55	55
アルカリ可溶性樹脂 ／光重合性モノマー(質量比)		2.5	2.5	2.5	2.5
粘度 (mPa・s)		4.9	7.9	4.1	3.9

*固形分としての値

[0318] 一般に、有機顔料を感光性着色組成物中に分散させるために、4級アンモニウム塩基を有する塩基性高分子分散剤も、4級アンモニウム塩基を有さない塩基性高分子分散剤も同等に扱われており、同等の分散性を示すことが知られている。実際、表5の比較例6及び7では、有機黒色顔料であるペリレンブラックは分散剤Ⅰを用いた場合も、分散剤ⅠⅠを用いた場合も、感光性着色組成物の粘度に有意差はない。

[0319] 意外なことに(A-1)有機黒色顔料を含む感光性着色組成物においては、表5の実施例9と比較例5との比較から、4級アンモニウム塩基を官能基として有する高分子分散剤(分散剤Ⅰ)を用いることで、4級アンモニウム塩基を官能基として有さない高分子分散剤(分散剤ⅠⅠ)を用いた場合に比較して、感光性着色組成物の粘度が半分程度となり、(A-1)有機黒色顔料が均一に分散したものとなった。

[0320] また、表6に実施例1～8の感光性着色組成物について、実施例9と同じ方法で測定した粘度の値を示す。

[0321] [表6]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
粘度 (mPa・s)	3.2	3.1	2.7	2.9	2.9	3.0	3.0	4.0

[0322] 表6に示すとおり、顔料として（A-1）有機黒色顔料を単独で用いた実施例1及び2だけでなく、（A-1）有機黒色顔料と（A-2）有機着色顔料を併用した実施例3～5、及び8、（A-1）有機黒色顔料と（A-3）カーボンブラックを併用した実施例6、（A-1）有機黒色顔料と（A-2）有機着色顔料と（A-3）カーボンブラックを併用した実施例7のいずれにおいても実施例1及び2と同等の粘度となり、いずれの感光性着色組成物においても顔料が均一に分散したものとなった。

[0323] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2013年9月25日出願の日本特許出願（特願2013-198425）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0324] 10 透明支持基板
 20 画素
 30 有機保護層
 40 無機酸化膜
 50 透明陽極
 51 正孔注入層
 52 正孔輸送層
 53 発光層
 54 電子注入層
 55 陰極
 100 有機EL素子

5 0 0 有機発光体

請求の範囲

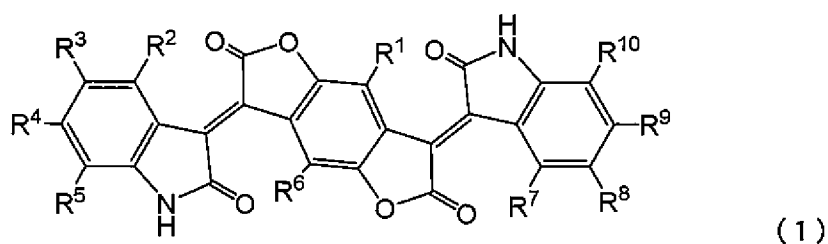
[請求項1] (A) 色材、(B) 分散剤、(C) アルカリ可溶性樹脂、及び (D)

) 光重合開始剤を少なくとも含有する感光性着色組成物であって、

前記 (A) 色材が (A-1) 下記一般式 (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み、かつ、

前記 (B) 分散剤が 4 級アンモニウム塩基を官能基として有する高分子分散剤を含む感光性着色組成物。

[化1]



[式 (1) 中、 R^1 および R^6 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^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} 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^{11} 、 $COOH$ 、 $COOR^{11}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{11}$ 、 $CONR^{11}R^{12}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{11} 、 $COCR^{11}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{11}$ 、 $OOCNR^{11}R^{12}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{11} 、 $NR^{11}R^{12}$ 、 $NHCOR^{12}$ 、 $NR^{11}COR^{12}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{11}$ 、 $N=CR^{11}R^{12}$ 、 SH 、 SR^{11} 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{11} または $SO_2NR^{11}R^{12}$ である；且つ、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、及び R^9 と R^{10} 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^{11} ブリッジによって互いに結合することもできる； R^{11} および R^{12} 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2] 前記一般式(1)において、

式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^9 および R^{10} は互いに独立して水素原子、フッ素原子または塩素原子であり、 R^3 および R^8 は互いに独立して水素原子、 NO_2 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、臭素原子、塩素原子、 CH_3 、 C_2H_5 、 $N(CH_3)_2$ 、 $N(CH_3)(C_2H_5)$ 、 $N(C_2H_5)_2$ 、 α -ナフチル、 β -ナフチル、 SO_3H または SO_3^- であり、 R^1 は R^6 と同一であり、 R^2 は R^7 と同一であり、 R^3 は R^8 と同一であり、 R^4 は R^9 と同一であり、 R^5 は R^{10} と同一である、請求項1に記載の感光性着色組成物。

[請求項3] 前記高分子分散剤が、さらに3級アミンを官能基として有する、請求項1又は請求項2に記載の感光性着色組成物。

[請求項4] 前記(C)アルカリ可溶性樹脂が、下記アルカリ可溶性樹脂(c1)及び下記アルカリ可溶性樹脂(c2)の少なくともいずれかを含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

<アルカリ可溶性樹脂(c1)>

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(c2)>

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、並びに多塩基酸及び／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。

[請求項5] 前記(A)色材が、さらに(A-2)有機着色顔料を含有する、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の感光性着色組成物。

[請求項6] 前記（A－2）有機着色顔料が、以下の顔料のうち少なくとも１種以上を含有する、請求項５に記載の感光性着色組成物。

青：カラーインデックスピグメントブルー６０、又は１５：６

赤：カラーインデックスピグメントレッド１７７、２５４、又は
２７２

紫：カラーインデックスピグメントバイオレット２３、又は２９

橙：カラーインデックスピグメントオレンジ４３、６４、又は
２

[請求項7] 前記（A）色材１００質量％に対する、前記（A－１）有機黒色顔料の含有割合が３０～９０質量％、（A－２）有機着色顔料の含有割合が１０～７０質量％である、請求項５または請求項６に記載の感光性着色組成物。

[請求項8] 前記（A）色材がさらに（A－３）カーボンブラックを含有する、請求項１～請求項７のいずれか１項に記載の感光性着色組成物。

[請求項9] 前記（A）色材１００質量％に対する、前記（A－１）有機黒色顔料の含有割合が５０～９０質量％、（A－３）カーボンブラックの含有割合が１０～５０質量％である、請求項８に記載の感光性着色組成物。

[請求項10] 前記（D）光重合開始剤が、オキシムエステル開始剤、及び／又はケトオキシムエステル開始剤である、請求項１～請求項９のいずれか１項に記載の感光性着色組成物。

[請求項11] 請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載の感光性着色組成物を硬化して得られる硬化物。

[請求項12] 請求項１１に記載の硬化物から形成されるブラックマトリクス。

[請求項13] 請求項１１に記載の硬化物から形成される着色スペーサー。

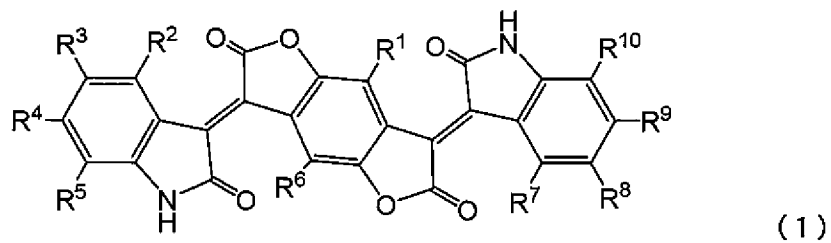
[請求項14] 請求項１２に記載のブラックマトリクス又は請求項１３に記載の着色スペーサーを含む画像表示装置。

[請求項15] （A）色材、及び（B）分散剤を含有する顔料分散液であって、

前記（Ａ）色材が（Ａ－１）下記一般式（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み、かつ、

前記（Ｂ）分散剤が４級アンモニウム塩基を官能基として有する高分子分散剤を含む顔料分散液。

[化2]



[式（１）中、 R^1 および R^6 は互いに独立して水素原子、 CH_3 、 $C F_3$ 、フッ素原子または塩素原子である； R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} 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^{11} 、 $COOH$ 、 $COOR^{11}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{11}$ 、 $CONR^{11}R^{12}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{11} 、 $COCR^{11}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{11}$ 、 $OOCNR^{11}R^{12}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{11} 、 $NR^{11}R^{12}$ 、 $NHCOR^{12}$ 、 $NR^{11}COR^{12}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{11}$ 、 $N=CR^{11}R^{12}$ 、 SH 、 SR^{11} 、 SOR^{11} 、 SO_2R^{11} 、 SO_3R^{11} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{11} または $SO_2NR^{11}R^{12}$ である；且つ、 R^2 と R^3 、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 、 R^7 と R^8 、 R^8 と R^9 、及び R^9 と R^{10} 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^{11} ブリッジによって互いに結合することもある； R^{11} および R^{12} 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。]

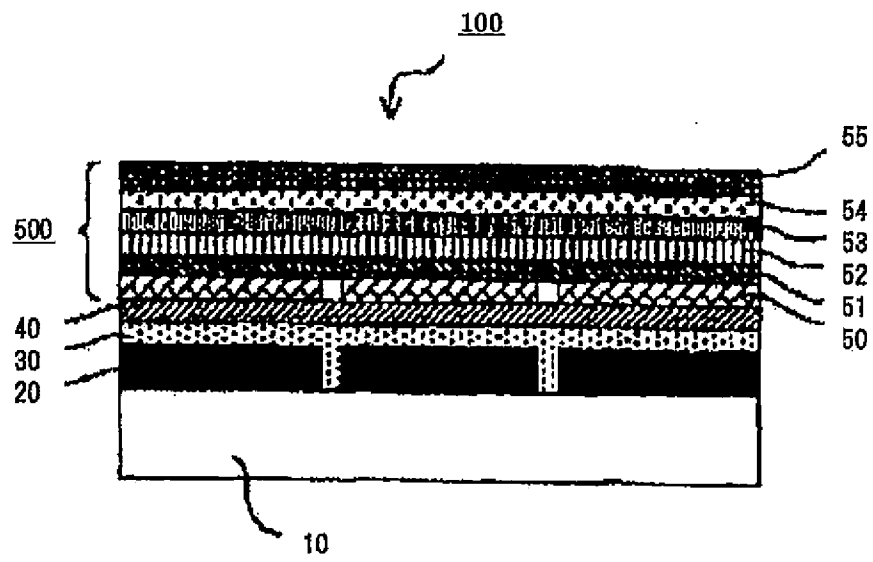
[請求項16]

前記一般式（１）において、

式中、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^7 、 R^9 および R^{10} は互いに独立して水素原子、フッ素原子、または塩素原子であり、 R^3 および R^8 は互いに独立して水素原子、 NO_2 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、臭素原子、塩素原子、 CH_3 、 C_2H_5 、 $N(CH_3)_2$ 、 $N(CH_3)(C_2H_5)$ 、 $N(C_2H_5)_2$ 、 α -ナフチル、 β -ナフチル、 SO_3H または SO_3^- であり、 R^1 は R^6 と同一であり、 R^2 は R^7 と同一であり、 R^3 は R^8 と同一であり、 R^4 は R^9 と同一であり、 R^5 は R^{10} と同一である、請求項15に記載の顔料分散液。

[請求項17] 前記高分子分散剤が、さらに3級アミンを官能基として有する、請求項15又は請求項16に記載の顔料分散液。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(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)

G03F7/004, G02B5/20, G03F7/027, G03F7/031

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y A	WO 2013/115268 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 August 2013 (08.08.2013), claims; paragraphs [0022], [0030], [0303] to [0316] & CN 104081280 A & TW 201337460 A1	1-2, 4-6, 8, 10-16 3, 7, 9, 17
Y A	JP 2012-515233 A (BASF SE), 05 July 2012 (05.07.2012), claims; paragraphs [0019], [0074] to [0078], [0094] to [0096] & US 2011/0294051 A1 & EP 2387598 A & WO 2010/081624 A1 & KR 10-2011-0108397 A & CN 102282215 A	1-2, 4-6, 8, 10-16 3, 7, 9, 17

☒ 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
15 October, 2014 (15.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075144

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-068613 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraph [0038] & CN 102279522 A & KR 10-2011-0134334 A & TW 201209094 A1	8
P,A	WO 2014/103628 A1 (Fujifilm Corp.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0242] to [0268] (Family: none)	1-17
P,A	WO 2013/179237 A1 (BASF SE, BASF SCHWEIZ AG, BASF (CHINA) CO., LTD.), 05 December 2013 (05.12.2013), claims; examples 34 to 38 & TW 201400482 A1	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i,
G03F7/031(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. G03F7/004, G02B5/20, G03F7/027, G03F7/031

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	WO 2013/115268 A1（三菱化学株式会社）2013.08.08, 請求の範囲, [0 0 2 2], [0 0 3 0], [0 3 0 3] - [0 3 1 6] & CN 104081280 A & TW 201337460 A1	1-2, 4-6, 8, 10-16 3, 7, 9, 17
Y A	JP 2012-515233 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ） 2012.07.05, 【特許請求の範囲】, 【0 0 1 9】, 【0 0 7 4】 - 【0 0 7 8】, 【0 0 9 4】 - 【0 0 9 6】 & US 2011/0294051 A1 & EP 2387598 A & WO 2010/081624 A1 & KR 10-2011-0108397 A & CN 102282215 A	1-2, 4-6, 8, 10-16 3, 7, 9, 17

☒ 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

1 5 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

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）

倉持 俊輔

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

2 H

3 2 0 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-068613 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2012. 04. 05, 【特許請求の範囲】, 【0 0 3 8】 & CN 102279522 A & KR 10-2011-0134334 A & TW 201209094 A1	8
P, A	WO 2014/103628 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 07. 03, 請求の範囲, [0 2 4 2] - [0 2 6 8] (ファミリーなし)	1-17
P, A	WO 2013/179237 A1 (BASF SE, BASF SCHWEIZ AG, BASF (CHINA) COMPANY LIMITED) 2013. 12. 05, Claim, EXAMPLE 34-38 & TW 201400482 A1	1-17