

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2008年8月28日 (28.08.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/102834 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 17/00 (2006.01) C09C 3/10 (2006.01)  
B01F 17/52 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)  
C09B 67/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/052927
- (22) 国際出願日: 2008年2月21日 (21.02.2008)
- (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2007-041956 2007年2月22日 (22.02.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷内 健太郎 (YACHI, Kentaro) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社内 Aichi (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(54) Title: CURABLE PIGMENT DISPERSANT

(54) 発明の名称: 硬化型顔料分散剤

(57) Abstract: [PROBLEMS] To provide: (1) a pigment dispersant having excellent dispersing/stabilizing properties; (2) a curable colored composition which contains the pigment dispersant and which, when used as an actinic-energy-ray-curable colored composition, retains intact sensitivity, and which, when used as a pattern-forming composition, is excellent in developability and suitability for patterning, and which, when used as a thermosetting colored composition, gives a cured film having excellent properties; and (3) a composition suitable for use in color filters. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The pigment dispersant, which is curable, contains a compound (a), as an essential component, which has two or more ethylenically unsaturated groups, a tertiary amino group, and an aromatic group and contains no acid group.

(57) 要約: 【課題】(1)分散安定性に優れた顔料分散剤の提供と、(2)当該顔料分散剤を含む硬化型着色組成物が、活性エネルギー線硬化型着色組成物として使用した場合、感度を低下させることなく、さらにパターン形成用組成物として使用した場合において、現像性及びパターンニング性に優れた組成物、さらに又、熱硬化型着色組成物として使用した場合、硬化膜の物性に優れた組成物の提供、さらに(3)カラーフィルター用途に適した組成物の提供。【解決手段】2個以上のエチレン性不飽和基、3級アミノ基及び芳香族基を有し、酸性基を有しない化合物(a)を必須成分として含有する硬化型顔料分散剤。

WO 2008/102834 A1

## 明 細 書

### 硬化型顔料分散剤

### 技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型又は熱硬化型の顔料分散剤に関するものであり、分散剤の技術分野に属する。本発明の顔料分散剤は、特に有機溶媒系における顔料分散安定性に優れており、又、活性エネルギー線や熱に対する反応性を有するため、硬化型塗料やインキ、ソルダーレジスト等の各種レジスト、ポリマーアロイの相溶化剤としても適用でき、これら技術分野にも属する。特に、顔料分散法カラーフィルターにおける着色組成物用の分散剤や遮光層用の分散剤として好適に使用でき、カラーフィルターの技術分野にも属する。

### 背景技術

[0002] 顔料分散レジストを用いフォトリソ法によってカラーフィルターを作製する方法は、顔料を使用するため、光や熱などに安定であると共にフォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度も十分で大画面、高精細カラーディスプレイの作製に好適な方法である。しかしながら、顔料分散法で作製されたカラーフィルターにおいては、顔料の分散性が不十分であると色純度や寸法精度に問題を生じたり、消偏作用のため表示コントラスト比が著しく劣化する。又、顔料の分散安定性の悪いレジスト組成物は、カラーフィルター製造プロセスにおける塗布時の膜厚均一性、露光時の感度、現像時の溶解性に悪影響を及ぼすばかりか、経時によって凝集を起こして粘度が上昇し、ポットライフが極めて短いという問題もある。

[0003] 一般に、顔料は有機溶媒、高分子化合物等の有機媒質中への分散性や混和性が悪いため、顔料の分散性を高める手段として、低分子量界面活性剤、高分子量界面活性剤及び顔料誘導体等の分散剤が用いられている。

[0004] しかし、低分子量界面活性剤は分散安定性が低く、さらにカラーフィルターの使用中に界面活性剤が析出してくるという問題がある。特許文献1では、低分子量イオン性界面活性剤と同極性のイオン性樹脂の組み合わせによる分散安定化が図られたが、満足する結果が得られていないのが実情である。

[0005] 高分子型界面活性剤の場合には、顔料・分散剤・溶剤の3成分系での分散効果は優れるが、レジストの他成分(バインダー樹脂、多官能モノマー等)を添加すると添加成分の種類によっては分散系が破壊され、粘度が上昇するとか、又保存中に顔料が沈降するという欠点を有する。そこで、特許文献2では、側鎖に酸性基を有するグラフト共重合体に分散剤及びバインダー樹脂の両方の役割を果たさせて、感光性着色組成物中の顔料の分散安定性を改善している。

[0006] 又、顔料誘導體は、その他の界面活性剤と併用することによって、顔料の分散性を高めることができるが、そのもの自体に着色能力があり、分光特性が重要視されるカラーフィルターでは使用限界がある。

[0007] 従来の分散剤はいずれにしても、その分子中に感光性基を有しないため、レジスト組成物中に、バインダー樹脂・分散剤等の光硬化性を持たない材料が多量に存在することはレジストの感度を低下させる原因となる。又、分散剤が酸性基を有しアルカリ水溶液に可溶な場合、露光部に存在する分散剤がアルカリ現像時に光硬化部から溶出することにより、塗膜の基材に対する密着性、パターン形状に悪影響を及ぼすという大きな問題を有する。

[0008] 一方、フォトリソ法ではR、G及びBの3色を着色するために、同一の工程を3回繰り返す必要があり、コスト高になるという問題や、同様の工程を繰り返すため歩留まりが低下するという問題点を解決したカラーフィルターの製造方法として、熱硬化型樹脂を含有する着色インキをインクジェット方式で基板上に吹き付け、加熱することにより着色層(画素部)を形成する方法が知られている(特許文献3)。

しかしながら、特許文献3記載の樹脂組成物はエポキシ化合物と酸から構成されているが、汎用的な非反応性の高分子量型分散剤を使用しているため、硬化膜の架橋密度を上げるのには限界がある。

[0009] 特許文献1:特開平4-76062号公報(特許請求の範囲)

特許文献2:特開平9-146272号号公報(特許請求の範囲)

特許文献3:特開2004-220036号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明者らは、上記の従来技術の問題点を解決するため、特許文献4記載に発明を応用することを試みたが、顔料としてカーボンブラックを使用する場合は、不十分である場合があり、さらなる検討を行った。

本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するものであり、その目的は、(1)分散安定性に優れる顔料分散剤の提供と、(2)当該顔料分散剤を含む硬化型着色組成物が、活性エネルギー線硬化型着色組成物として使用した場合、感度を低下させることなく、さらにパターン形成用組成物として使用した場合において、現像性及びパターンニング性に優れた組成物、さらに又、熱硬化型着色組成物として使用した場合、硬化膜の物性に優れた組成物の提供、さらに(3)カラーフィルター用途に適した組成物を提供することにある。

[0011] 特許文献4:国際公開第2006/075754号パンフレット(特許請求の範囲)

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、2個以上のエチレン性不飽和基、3級アミノ基及び芳香族基を有し、酸性基を有しない化合物(a)を必須成分として含有する硬化型顔料分散剤に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

尚、本明細書においては、アクリロイル基又はメタクリロイル基を(メタ)アクリロイル基と表し、アクリレート又はメタクリレートを(メタ)アクリレートと表し、アクリル酸又はメタクリル酸を(メタ)アクリル酸と表す。又、2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートを多官能(メタ)アクリレートと表す。

発明の効果

[0013] 本発明の硬化型顔料分散剤は、顔料分散性に優れ、一般的な高分子量型顔料分散剤と併用した場合、一般的な顔料分散剤量を低減させることができる。又、当該顔料分散剤を使用して硬化型着色組成物を製造した場合には、強度、耐熱性、耐薬品性及び耐水性等に優れる硬化膜を形成することができ、さらに活性エネルギー線硬化型組成物を製造した場合には、感度が向上し、現像性及びパターンニング性に優れたものとなる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 1. (a)成分

本発明において使用される(a)成分としては、2個以上のエチレン性不飽和基、3級アミノ基及び芳香族基を有し、酸性基を有しない化合物であれば、種々の化合物が使用できる。(a)成分としては、3個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物が、硬化性に優れるという理由で好ましい。

(a)成分におけるエチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アリル基及びビニル基等が挙げられ、入手及び製造が容易である点で(メタ)アクリロイル基が好ましい。

(a)成分における芳香族基としては、1価の芳香族基としては、置換基を有しても良いフェニル基、置換基を有しても良いベンジル基及び置換基を有しても良いメチル-アントラセン基等が挙げられる。前記置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びノニル基等のアルキル基、並びにフェニル基及びクミル基等の芳香族基等が挙げられる。2価の芳香族基としては、ビスフェノールA基及びビスフェノールF基等が挙げられる。これらの芳香族基は、エチレンオキサイド基やプロピレンオキサイド基等のアルキレンオキサイド基と結合しているものであっても良い。

(a)成分としては、後記する化合物の複数種からなるものであっても良い。

[0015] 顔料としてカーボンブラックを使用する場合、カーボンブラックは酸性点を有しており、酸性基を有する多官能(メタ)アクリレートの場合には分散性能が不十分となることがあった。

本発明における(a)成分は、酸性基を有しないため、顔料としてカーボンブラックを使用する場合において馴染みが良く、さらに3級アミノ基と芳香族基を有するため分散性にも優れるものとなる。

[0016] (a)成分としては、簡便に製造できるという理由で、下記(a-1)又は(a-2)の化合物から選択される1種以上が好ましい。

[0017] (a-1):3個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸性基を有しない化合物(以下「多官能(メタ)アクリレート(1)」という)と芳香族基を有する1級又は2級アミン(以下「芳香族アミン」という)のマイケル付加反応生成物[以下「(a-1)」という]。

(a-2):2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸性基を有しない化合物(以下「多官能(メタ)アクリレート(2)」という)と芳香族基及び1個以上の(メタ)アクリロイル基を有す

る化合物(以下「芳香族(メタ)アクリレート」という)の混合物と1級アミンのマイケル付加反応生成物[以下「(a-2)」という]。

以下、これら(a-1)及び(a-2)について説明する。

[0018] 1-1. (a-1)

(a-1)における多官能(メタ)アクリレート(1)としては、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸性基を有しない化合物であれば種々の化合物を使用することができる。

多官能(メタ)アクリレートとしては、具体的には、トリメチロールプロパントリ(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、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート;前記ポリオールのアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート;並びにイソシアヌール酸アルキレンオキサイド付加物のジ(メタ)アクリレート及びトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0019] 前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0020] これらの中でも、4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。具体的には、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びヘキサ(メタ)アクリレートが、硬化性に優れるため、特に好ましい。

[0021] 芳香族アミンとしては、芳香族基を有する1級又は2級アミンであれば種々の化合物を使用でき、アニリン、ベンジルアミン、4-フェニルベンジルアミン、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール及びp-アミノフェノール、1-アミノエチルナフタレン、2-アミノエチルナフタレン等の1級アミン、並びにN-メチルベンジルアミン及び9-(メチルアミノメチル)アントラセン等の2級アミンが挙げられる。

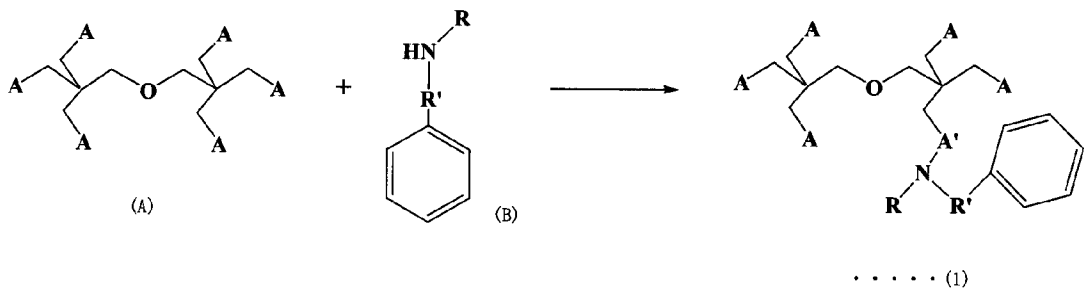
これらの中でも、反応性に優れるため、基 $\text{NH}_2\text{R}'$  ( $\text{R}'$ は2価の脂肪族炭化水素基を表す。)又は基 $\text{R}-\text{NH}_2$  ( $\text{R}$ はアルキル基、 $\text{R}'$ は2価の脂肪族炭化水素基を表す。)を含む芳香族アミンが好ましい。 $\text{R}'$ の2価の脂肪族炭化水素基としては、炭素数1~3のものが好ましく、より好ましくはエチレン基である。 $\text{R}$ のアルキル基とし

ては、炭素数1～3のものが好ましく、より好ましくはメチル基及びエチル基である。当該好ましい化合物としては、1級アミンとしては、ベンジルアミン、4-フェニルベンジルアミン、1-アミノエチルナフタレン及び2-アミノエチルナフタレン等が挙げられ、2級アミンとしては、N-メチルベンジルアミン等が挙げられる。

[0022] (a-1)の具体例の一つを、下記の式(1)に示す。式(1)は、多官能(メタ)アクリレート(1)としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート[(A)]の1モルを使用し、芳香族アミンとして2級アミン[(B)]の1モルを使用する例である。

式(A)において、Aはアクリロイルオキシ基を表し、A'は $-OCOCH_2CH_2-$ を表す。

[0023] [化1]



[0024] 1-2. (a-2)

(a-2)における多官能(メタ)アクリレート(2)としては、(a-1)における多官能(メタ)アクリレート(1)で挙げたものに加えて、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート及びトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレートを使用することができる。

[0025] これらの中でも、4個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。具体的には、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びヘキサ(メタ)アクリレートが、硬化性に優れるため、特に好ましい。

[0026] 芳香族(メタ)アクリレートとしては、具体的には、フェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、パラクミルフェニル(メタ)アクリレート等のフェノール類単官能(メタ)アクリレート;前記単官能アルコールのアルキレンオキサイド付加物の単官能(メタ)アクリレート;フタル酸モノヒドロキシルエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等の官能基含有単官能(メタ)アクリレート;ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等の二官能(メタ)アクリレート;前記二官能アルコールのアルキレンオキサイド付加物の二官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

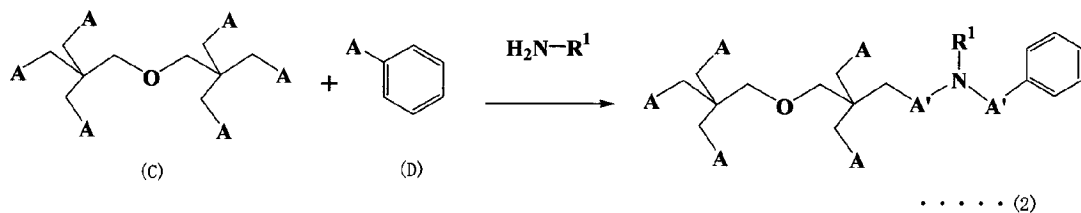
[0027] 前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0028] 1級アミンとしては、具体的には、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、n-ヘキシルアミン及びベンジルアミン、モノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、ベンジルアミン、4-フェニルベンジルアミン、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール等が挙げられる。

[0029] (a-2)の具体例の一つを、下記の式(2)に示す。式(2)は、多官能(メタ)アクリレート(2)としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート[(A)]の1モル、芳香族(メタ)アクリレートとしてはフェニルアクリレートの1モル、1級アミン[(B)]の1モルを使用する例である。

式(A)において、Aはアクリロイルオキシ基を表し、A'は $-OCOCH_2CH_2-$ を表す。

[0030] [化2]



[0031] 1-3. (a-1)及び(a-2)の製造方法

(a-1)及び(a-2)は、それぞれ多官能(メタ)アクリレート(1)と芳香族アミン、多官能(メタ)アクリレート(2)及び芳香族(メタ)アクリレートと1級アミンを、マイケル付加反応に



より得られるものである。

原料成分の好ましい割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良いが、好ましくは以下の通りである。

(a-1):多官能(メタ)アクリレート(1)中の(メタ)アクリロイル基合計量1モルに対して芳香族アミンが1級アミンの場合は0.2~0.45モルが好ましく、2級アミンの場合は0.5~1.0モルが好ましい。

(a-2):多官能(メタ)アクリレート(2)の(メタ)アクリロイル基及び芳香族(メタ)アクリレートの(メタ)アクリロイル基の合計量1モルに対して1級アミンの場合は0.2~0.45モルが好ましい

マイケル付加反応の方法としては、常法に従えば良い。具体的には、例えば、これらの化合物を、常温~50°C程度で1時間以上反応させる方法等が挙げられる。

(a-1)~(a-2)成分の原料である多官能(メタ)アクリレートと芳香族アミン、多官能(メタ)アクリレート及び芳香族(メタ)アクリレートと1級アミンは、それぞれ単独で使用することも、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

## [0032] 2. 硬化型顔料分散剤

本発明は、前記(a)成分を含む硬化型顔料分散剤(以下、単に顔料分散剤ともいう)に関する。

本発明の顔料分散剤は、(a)成分の3級アミノ基を塩化ベンジル等で処理することによって、4級アンモニウム塩化したものが更に好適に使用できる。

[0033] 本発明の顔料分散剤は単独で使用することもできるが、必要に応じて本発明の顔料分散剤以外の顔料分散剤(以下、その他分散剤という)を併用することができる。

その他分散剤としては、一般的な低分子界面活性剤、高分子界面活性剤、顔料誘導体と混合して用いることができる。

[0034] 低分子界面活性剤の具体例としては、ノナノアミド、デカンアミド、ドデカンアミド、N-ドデシルヘキサアミド、N-オクタデシルプロピオアミド、N,N-ジメチルドデカンアミド、N,N-ジヘキシルアセトアミド等のアミド化合物、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジブチルヘキサデシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメタンアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン等のアミン化合物、モノエタノール

アミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N, N', N' - (テトラヒドロキシエチル) - 1, 2-ジアミノエタン、N, N, N' - トリ(ヒドロキシエチル) - 1, 2-ジアミノエタン、N, N, N', N' - テトラ(ヒドロキシエチルポリオキシエチレン) - 1, 2-ジアミノエタン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1 - (2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のヒドロキシ基を有するアミン等を挙げることができる。その他に、ニペコタミド、イソニペコタミド、ニコチン酸アミド等の化合物も使用できる。

[0035] 高分子界面活性剤の具体例としては、さらに、ポリアクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルの(共)重合体類、ポリアクリル酸等の不飽和カルボン酸エステルの(共)重合体の(部分)アミン塩、(部分)アンモニウム塩や(部分)アルキルアミン塩類、水酸基含有ポリアクリル酸エステル等の水酸基含有不飽和カルボン酸エステルの(共)重合体やそれらの変性物、ポリウレタン類、飽和ポリアミド類、ポリシロキサン類、長鎖ポリアミノアミドリン酸塩類、ポリ(低級アルキレンイミン)と遊離カルボキシル基含有ポリエステルとの反応により得られるアミドやそれらの塩類等の1種又は以上を使用することができる。

[0036] 更に、高分子界面活性剤の市販品としては、ハッコールケミカル社製「シゲノックス-1055」、ビックケミー・ジャパン(株)製の「Disperbyk-101」、「同-130」、「同-140」、「同-170」、「同-171」、「同-182」、「同-2001」、EFKA CHEMICALS社製の「EFKA-49」、「同-4010」、「同-9009」、ゼネカ(株)製の「ソルスパース12000」、「同13240」、「同13940」、「同17000」、「同20000」、「同24000GR」、「同24000SC」、「同27000」、「同28000」、「同33500」、味の素(株)製の「PB821」、「PB822」等が使用できる。

[0037] 本発明の顔料分散剤は、エチレン性不飽和基を含有しているため、活性エネルギー線硬化性や熱硬化性を有しており、例えば顔料分散レジストに使用した場合、レジストの感度を向上させる。又、活性エネルギー線硬化性のない分散剤の欠点であった、アルカリ現像による塗膜の基材密着性の低下、パターン形状の悪化を改善することが出来る。

[0038] 本発明の顔料分散剤は、種々の有機顔料及び無機顔料に適用できる。顔料の種類は特に限定されず、種々の有機顔料及び無機顔料の1種又は2種以上を用いるこ

とができる。

[0039] 有機顔料の具体例としては、カーボンブラックやカラーインデックス(C.I.; The Society of Dyers and Colourists社発行)においてピグメント(Pigment)に分類されている化合物、すなわち、下記のようなカラーインデックス(C.I.)番号が付されているものを挙げることができる。

C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー83、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー139、C.I.ピグメントイエロー150、C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185等のイエロー系ピグメント;C.I.ピグメントレッド1、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド177、C.I.ピグメントレッド254等のレッド系ピグメント;C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15:3、C.I.ピグメントブルー15:4、C.I.ピグメントブルー15:6等のブルー系ピグメント;C.I.ピグメントグリーン7、C.I.ピグメントグリーン36等のグリーン系ピグメント;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23:19等。

又、従来分散困難であった臭素化率の高いフタロシアニン、例えば、モナストラルグリーン6YC、9YC(アビシア株式会社製)の高輝度G顔料、中心金属が銅以外の金属、例

えば、Mg、Al、Si、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Sn等の異種金属フタロシアン顔料からなる高色純度G顔料を用いることができる。

カーボンブラックとしては、従来知られているものの他、カーボンナノチューブも挙げることができる。

[0040] 又、無機顔料の具体例としては、チタンブラック、合成鉄黒、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら[赤色酸化鉄(III)]、カドミウム赤、群青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー等を挙げることができる。

[0041] 本発明の顔料分散剤は、これらの中でもカーボンブラックにより好ましく適用することができる。

[0042] 3. 硬化型着色組成物

本発明の顔料分散剤は、顔料分散の用途であれば種々の使用することができ、特

に活性エネルギー線硬化型着色組成物や熱硬化型着色組成物といった硬化型着色組成物の顔料分散に好ましく使用することができる。

- [0043] 本発明の硬化型着色組成物の製造方法としては、本発明の顔料分散剤、顔料、有機溶剤及び必要に応じてその他分散剤からなる着色分散液を予め調製し、これと後記するその他成分を混合する方法(方法1)、顔料、有機溶剤及びその他分散剤からなる分散液と、本発明の顔料分散剤と、後記するその他成分とを混合する方法(方法2)、及び本発明の顔料分散剤と、顔料、有機溶剤、必要に応じてその他分散剤及び後記するその他成分を混合する方法(方法3)等が挙げられる。

顔料は通常凝集体を形成しており、顔料を微粒子化するのは容易ではないため、前記した方法1で硬化型着色組成物を製造することが好ましい。

- [0044] 前記方法1における着色分散液の製造方法としては、常法に従えば良く、有機溶剤、(a)成分、顔料及び必要に応じてその他分散剤を、分散機を使用して混合して製造する方法が挙げられる。

着色分散液中の有機溶剤、(a)成分、顔料及びその他分散剤の割合としては、最終的に得られる組成物中のこれら成分の割合に基づけば良いが、好ましい割合は、着色分散液中に有機溶剤が50～90重量%、(a)成分が1～15重量%、顔料が5～40重量%及びその他分散剤が1～15重量%である。

- [0045] 分散機としては、種々の機械が使用でき、例えば、ボールミル、サンドミル(ビーズミル)、ビスコミル、ロールミル、ニーダー、アトライター、ハイスピードミキサー及びホモミキサー等が挙げられる

- [0046] 顔料としては、前記した顔料の1種又は2種以上を含有することができる。本発明では、前記した中でもカーボンブラックが好ましい。

顔料の組成物中の割合としては、目的に応じて適宜設定すれば良いが、組成物に10～60重量%が好ましく、より好ましくは20～50重量%である。

- [0047] 顔料分散剤の組成物中の割合としては、使用する顔料の合計量に対して、2～80重量%が好ましく、より好ましくは2～40重量%である。2重量%より少ないと分散安定性が不十分であり、経時的に粘度上昇や顔料の沈降が生じる。但し、分散剤の最適な添加量は、使用する顔料、溶剤、レジスト成分の組み合わせにより変動する。

又、本発明の顔料分散剤は、上述したように、単独で用いても、前記したその他分散剤と併用してもよい。この場合のその他分散剤は、本発明の顔料分散剤量に対して0～80重量%用いることができる。80重量%を越えて使用すると、本発明の目的である感度が低下する。

[0048] 有機溶剤[以下「(b)成分」という]としては、組成物の塗布適性、後記する光重合開始剤、熱重合開始剤、エチレン不飽和基含有化合物及びアルカリ可溶性樹脂等に対する溶解性、ならびに顔料の分散性を考慮して、下記に示す1種又は2種以上の溶剤を適宜選択して用いることができるが、好ましくは多価アルコール又はその誘導体を1種以上含むことが望ましい。特に、顔料の分散性を考慮すると、20℃で水100重量部に対して20重量部以上の溶解性を持つ多価アルコール又はその誘導体が有効である。

[0049] (b)成分の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノ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、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プロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、メトキシメトキシエーテル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコール、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、1-ブトキシエトキシプロパノール、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、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチル- $\alpha$ -ヒドロキシイソブチレート、メチル- $\beta$ -メトキシイソブチレート等が挙げられる。

(b)成分は、単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

(b)成分の配合割合としては、組成物の固形分濃度が10～50重量%となる割合が好ましい。

[0050] 本発明の硬化型着色組成物は、本発明の顔料分散剤、顔料及び有機溶剤を必須とするものであるが、必要に応じてその他の成分を配合することができる。

具体的には、光重合開始剤、熱重合開始剤、エチレン性不飽和基含有化合物、染料、消泡剤、レベリング剤、無機フィラー及び有機フィラー等を配合することもできる。又、必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤及び重合禁止剤等を少量添加してもよい。

以下、光重合開始剤、熱重合開始剤、エチレン不飽和基含有化合物、及びアルカリ可溶性樹脂について詳細に説明する。

#### [0051] 3-1. 光重合開始剤

本発明の組成物は、活性エネルギー線の照射により硬化するものであるが、この場合活性エネルギー線としては、電子線、可視光線及び紫外線等が挙げられる。これらの中でも、特別な装置を必要とせず、簡便であるため、可視光線又は紫外線が好ましい。可視光線又は紫外線硬化型組成物とする場合、組成物に光重合開始剤を配合する。尚、電子線硬化型組成物とする場合は、光重合開始剤を必ずしも配合する必要はない。

[0052] 光重合開始剤〔以下「(c-1)成分」という〕としては、例えば、ビイミダゾール系化合物、ベンゾイン系化合物、アセトフェノン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド系化合物、 $\alpha$ -ケトオキシムエステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、 $\alpha$ -ジケトン系化合物、多核キノン系化合物、キサントン系化合物、チオキサントン系化合物、トリアジン系化合物及びケタール系等を挙げるることができる。

[0053] ビイミダゾール系化合物の具体例としては、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル

)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-ブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール及び2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリブロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール等を挙げることができる。

[0054] (c-1)成分としてビイミダゾール系化合物を用いる場合、水素供与体を併用することが、更に感度を改良することができる点で好ましい。ここでいう「水素供与体」とは、露光によりビイミダゾール系化合物から発生したラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味する。

水素供与体としては、メルカプタン系水素供与体及びアミン系水素供与体等が好ましい。

[0055] メルカプタン系水素供与体は、ベンゼン環又は複素環を母核とし、該母核に直接結合したメルカプト基を1個以上、好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個有する化合物からなる。メルカプタン系水素供与体の具体例としては、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、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール及び2-メルカプト-2, 5-ジメチルアミノピリジン等を挙げることができる。これらのメルカプタン系水素供与体のうち、2-メルカプトベンゾチアゾール及び2-メルカプトベンゾオキサゾールが好ましく、特に、2-メルカプトベンゾチアゾールが好ましい。

[0056] アミン系水素供与体は、ベンゼン環又は複素環を母核とし、該母核に直接結合したアミノ基を1個以上、好ましくは1~3個、さらに好ましくは1~2個有する化合物からなる。アミン系水素供与体の具体例としては、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-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、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、4-ジメチルアミノ安息香酸及び4-ジメチルアミノベンズニトリル等を挙げることができる。

[0057] 水素供与体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、1種以上のメルカプタン系水素供与体と1種以上のアミン系水素供与体とを組み合わせ使用

用することが、形成されたスペーサー又は画素が現像時に基板から脱落し難く、スペーサー又は画素の強度及び感度も高い点で好ましい。又、メルカプト基とアミノ基とを同時に有する水素供与体も好適に使用できる。

- [0058] ベンゾイン系化合物の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン $i$ -プロピルエーテル、ベンゾイン $i$ -ブチルエーテル及び2-ベンゾイル安息香酸メチル等を挙げることができる。
- [0059] アセトフェノン系化合物の具体例としては、2, 2-ジメトキシアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4- $i$ -プロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-メチルチオフェニル)-2-メチル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-メチル-2-ヒドロキシプロパン-1-オン、1-(4-モルフォリノフェニル)-2-ベンジル-2-ジメチルアミノブタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン及び2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等を挙げることができる。
- [0060] アシルフォスフィンオキシド系化合物の具体例としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等を挙げることができる。
- [0061]  $\alpha$ -ケトオキシムエステル系化合物の具体例としては、1-(4-フェニルスルファニルフェニル)-オクタン-1, 2-ジオン-2-オキシム- $o$ -ベンゾエート[チバスペシヤルティケミカルズ社製、イルガキュアOXE01]等を挙げることができる。
- [0062] ベンゾフェノン系化合物の具体例としては、ベンジルジメチルケトン、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルベンゾフェノン)及び4, 4'-ビス(ジエチルベンゾフェノン)等を挙げることができる。
- [0063]  $\alpha$ -ジケトン系化合物の具体例としては、ジアセチル、ジベンゾイル、メチルベンゾイルホルメート等を挙げることができる。
- [0064] 多核キノン系化合物の具体例としては、アントラキノ、2-エチルアントラキノ、2



-*t*-ブチルアントラキノン及び1, 4-ナフトキノン等を挙げることができる。

[0065] キサントン系化合物の具体例としてが、キサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン等を挙げることができる。

[0066] トリアジン系化合物の具体例としては、1, 3, 5-トリス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-クロロフェニル)-*s*-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-クロロフェニル)-*s*-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(2'-メトキシフェニル)-*s*-トリアジン、1, 3-ビス(トリクロロメチル)-5-(4'-メトキシフェニル)-*s*-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4'-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、2-(4-エトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン及び2-(4-*n*-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等を挙げることができる。

[0067] これらのうちでも、1-(4-メチルチオフェニル)-2-メチル-2-モルフォリノプロパン-1-オン、1-(4-モルフォリノフェニル)-2-ベンジル-2-ジメチルアミノブタン-1-オンは、少量でも活性エネルギー線の照射による重合反応を開始し促進するので、発明において好ましく用いられる。

(c-1)成分は、単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

[0068] (c-1)成分の配合割合としては、組成物中の光重合開始剤以外の固形分100重量部に対して、0.5~20重量部が好ましい。0.5重量部未満では光硬化性が不十分となることがあり、一方20重量部を超えると、アルカリ現像の際に露光部分が壊れやすくなることがある。さらに、(c-1)成分の割合としては5~15重量%が、精度の高いパターンを得ることができる点でより好ましい。

### [0069] 3-2. 熱重合開始剤

本発明の組成物を熱硬化型着色組成物とする場合、組成物に熱重合開始剤〔以下「(c-2)成分」という〕を配合することもできる。

[0070] (c-2)成分の例としては、熱によりラジカル種を発生する、過酸化物、過硫酸塩化合物、アゾ化合物及びレドックス開始剤等が挙げられる。過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオ

キシド及びジクミルペルオキシド等が挙げられる。過硫酸塩化合物の例としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等が挙げられる。アゾ化合物の例としては、アゾビスイソブチロニトリル及びアゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等が挙げられる。レドックス開始剤の例としては、過酸化水素-鉄(II)塩、ペルオキシ二硫酸塩-亜硫酸水素ナトリウム及びクメンヒドロペルオキシド-鉄(II)塩等が挙げられる。

[0071] (c-2)成分の配合割合としては、組成物中の熱重合開始剤以外の固形分100重量部に対して、0~10重量部が好ましい。10重量部を超えると、貯蔵安定性が低下することがある。

[0072] 3-3. エチレン性不飽和基含有化合物

本発明の組成物には、必要に応じて、エチレン性不飽和基含有化合物〔以下「(d)成分」という〕を配合することができる。

[0073] (d)成分としては、一つの分子中に2個以上の二重結合官能基を持つ多官能(メタ)アクリレートが好ましい。多官能(メタ)アクリレートにおいて、官能基数が6を越えると、膜自身が固くなる反面、脆くなるため十分な強度が発現し得ず、4未満では効果が不十分で、この場合も強度が不十分となることが考えられるが、実使用上は2個以上の二重結合基を有していればよい。特に、5個の二重結合基を持つジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びその誘導体や6個の二重結合基を持つジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート及びその誘導体が好ましい。

[0074] その他にも、例えば、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート;前記ポリオールのアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート;ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の水酸基含有ポリ(

メタ)アクリレートの酸無水物付加物; イソシアヌール酸アルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート及びトリ(メタ)アクリレート等; ポリエステル(メタ)アクリレート類; ウレタン(メタ)アクリレート類; 並びにエポキシ(メタ)アクリレート類が挙げられる。

[0075] 前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0076] 前記酸無水物としては、無水コハク酸、無水1-ドデセニルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水テトラブromoフタル酸、無水トリメリット酸等の同一分子内に1個の酸無水物基を有する化合物、又は無水ピロメリット酸、無水フタル酸二量体、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物、無水トリメリット酸・エチレングリコールエステル等が挙げられる。

[0077] (d)成分は、2種以上を併用することもできる。(d)成分の含有量は、着色組成物中の全固形分の1~40重量%が好ましく、より好ましくは5~30重量%である。

[0078] 3-4. アルカリ可溶性樹脂

本発明の組成物には、必要に応じてアルカリ可溶性樹脂[以下「(e)成分」という]を配合することができ、アルカリ可溶性を有する樹脂であれば、種々の化合物が使用できる。

(e)成分は、(a)成分や(d)成分に対してバインダーとして作用し、現像処理工程において用いられる現像液、特に好ましくはアルカリ現像液に対して可溶性を有するものである。

(e)成分としては、付加重合体、ポリエステル、エポキシ樹脂及びポリエーテル等が挙げられ、エチレン性不飽和単量体を重合して得られる付加重合体が好ましい。

(e)成分としては、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく、特に、1

個以上のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(以下「カルボキシル基含有不飽和単量体」という)とこれと共重合可能なエチレン性不飽和単量体(以下「共重合性不飽和単量体」という)との共重合体(以下「カルボキシル基含有共重合体」という)が好ましい。

[0079] カルボキシル基含有不飽和単量体の例としては、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -クロルアクリル酸及びけい皮酸等の不飽和モノカルボン酸類;マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸及びメサコン酸等の不飽和ジカルボン酸又はその無水物類;3価以上の不飽和多価カルボン酸又はその無水物類;コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)及びフタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)等の2価以上の多価カルボン酸のモノ[(メタ)アクリロイロキシアルキル]エステル類;並びに $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。これらのカルボキシル基含有不飽和単量体のうち、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート及びフタル酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)は、それぞれアロニックスM-5300及びM-5400[東亜合成(株)]の商品名で市販されている。

カルボキシル基含有不飽和単量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0080] 又、共重合性不飽和単量体としては、カルボキシル基含有不飽和単量体と共重合するものであれば良く、芳香族ビニル化合物、不飽和カルボン酸エステル類、不飽和イミド類及び末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー類等が好ましい。

[0081] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、2-ビニルベンジルメチルエーテル、3-ビニルベンジルメチルエーテル、4-ビニルベンジルメチルエーテル、2-ビニルベンジルグリシジルエーテル、3-ビニルベンジルグリシジルエーテル及び4-ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。

- [0082] 不飽和カルボン酸エステル類としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングルコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングルコール(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2</sup>,6]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート及びグリセロールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。
- [0083] 不飽和イミド類としては、マレイミド、N-フェニルマレイミド及びN-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。
- [0084] 末端にモノ(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー類としては、ポリスチレン、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリ-n-ブチル(メタ)アクリレート及びポリシロキサン等の重合体分子鎖を有するもの等を挙げることができる。
- [0085] 共重合性不飽和単量体としては、前記以外にも、2-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド)エチル(メタ)アクリレート、2-(2,3-ジメチルマレイミド)エチル(メタ)アクリレート等のイミド(メタ)アクリレート類;2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノプロピルアクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート及び3-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル類;グリシジル(メタ)アクリレート等の不飽和カルボン酸グリシジルエステル類;インデン及び1-メチルインデン等のインデン類;酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル及び安息香酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル類;ビニルメチルエーテル、ビニルエチル

エーテル及びアリルグリシジルエーテル等の不飽和エーテル類；(メタ)アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル及びシアン化ビニリデン等のシアン化ビニル化合物；(メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -クロロアクリルアミド及びN-2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミド等の不飽和アミド類；並びに1,3-ブタジエン、イソプレン及びクロロプレン等の脂肪族共役ジエン類等が挙げられる。

これらの共重合性不飽和単量体は、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0086] カルボキシル基含有共重合体としては、(メタ)アクリル酸を必須成分とし、場合により、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)、 $\omega$ -カルボキシポリカプロラク톤モノ(メタ)アクリレートの群から選ばれる少なくとも1種の化合物をさらに含有するカルボキシル基含有不飽和単量体成分と、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、N-フェニルマレイミド、ポリスチレンマクロモノマー及びポリメチルメタクリレートマクロモノマーの群から選ばれる少なくとも1種との共重合体(以下「カルボキシル基含有共重合体( $\alpha$ )」という。)が好ましい。

[0087] カルボキシル基含有共重合体( $\alpha$ )の具体例としては、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、(メタ)アクリル酸/グリシジル(メタ)アクリレート/スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/メチル(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー共重合体、(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/ベンジル(メタ)アクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー共重合体、メタクリル酸/スチレン/ベンジル(メタ)アクリレート/N-フェニルマレイミド

共重合体、(メタ)アクリル酸／コハク酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]／スチレン／ベンジル(メタ)アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸／コハク酸モノ[2-(メタ)アクリロイロキシエチル]／スチレン／アリル(メタ)アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸／スチレン／ベンジル(メタ)アクリレート／グリセロールモノ(メタ)アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体、(メタ)アクリル酸／ $\omega$ -カルボキシポリカクロラクトンモノ(メタ)アクリレート／スチレン／ベンジル(メタ)アクリレート／グリセロールモノ(メタ)アクリレート／N-フェニルマレイミド共重合体等を挙げることができる。

[0088] カルボキシル基含有共重合体におけるカルボキシル基含有不飽和単量体の共重合割合は、通常5～50重量%であり、好ましくは10～40重量%である。この場合、前記共重合割合が5重量%未満では、得られる組成物のアルカリ現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、一方50重量%を超えると、アルカリ現像液に対する溶解性が過大となり、アルカリ現像液により現像する際に、基板からの画素脱落や画素表面の膜荒れを来たしやすくなる傾向がある。

[0089] 本発明における(e)成分としては、エチレン性不飽和基を側鎖に有するアルカリ可溶性樹脂が、得られる硬化膜の架橋密度が向上し、塗膜強度、耐熱性及び耐薬品性が向上するという点で優れたものとなるため好ましい。

[0090] エチレン性不飽和基を側鎖に有するアルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。当該樹脂としては、前記したカルボキシル基含有共重合体に、エポキシ基を有する不飽和化合物(以下「エポキシ系不飽和化合物」という)を付加したもの等が挙げられる。

エポキシ系不飽和化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート及びシクロヘキセンオキサイド含有(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート等が挙げられる。

付加反応の方法としては、常法に従えば良く、有機溶媒中又は無溶剤で、カルボキシル基含有共重合体にエポキシ系不飽和化合物を付加することにより製造することができる。付加反応の条件としては、各反応に応じて反応温度、反応時間及び触媒を適宜選択すれば良い。

[0091] (e)成分の重量平均分子量(以下「Mw」という。)は、通常、3,000～300,000、好ましくは5,000～100,000である。又、数平均分子量(以下「Mn」という。)は、通常、3,000～60,000、好ましくは5,000～25,000である。

尚、本発明においてMw及びMnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC、溶出溶媒:テトラヒドロフラン)で測定した分子量をポリスチレン換算した値を意味する。

本発明においては、このような特定のMw及びMnを有する(e)成分を使用することによって、現像性に優れた感光性樹脂組成物が得られ、それにより、シャープなパターンエッジを有するパターンを形成することができるとともに、現像時に未露光部の基板上及び遮光層上に残渣、地汚れ、膜残り等が発生し難くなる。又、(e)成分のMwとMnの比(Mw/Mn)は、通常、1～5、好ましくは1～4である。

(e)成分は、単独で又は2種以上を併用して使用することができる。

[0092] (e)成分の配合割合としては、着色組成物の固形分100重量部に対して1～50重量部が好ましい。1重量部未満では現像性やパターンニングが低下することがあり、一方50重量部を超えると、組成物の粘度が高くなり過ぎ塗工性が不良となったり、アルカリ現像の際に露光部分が壊れやすくなることがある。さらに、(e)成分の割合としては5～30重量部が、精度の高いパターンを得ることができる点でより好ましい。

[0093] 着色組成物には、さらに必要に応じて、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤及び重合禁止剤、表面調整剤(レベリング剤)及びその他の成分を配合しても良い。

#### [0094] 4. 用途

本発明の硬化型顔料分散剤からなる硬化型着色組成物は、活性エネルギー線硬化型又は熱硬化型の組成物として、種々の用途に使用することができ、例えば、レジスト等のパターン形成用組成物、インキ、塗料等のコーティング材等として用いることができる。

本発明の組成物は、硬化物が強度、耐熱性及び耐薬品性の優れるパターンを形成でき、さらに活性エネルギー線硬化型着色組成物の場合は露光感度が高いため、パターン形成用組成物として好ましく使用することができる。

[0095] アルカリ可溶性樹脂を含有する場合には、上記した用途のうちでも、アルカリ現像



性が要求されるパターン形成用組成物として好ましく使用することができる。

パターン形成用組成物として用いる場合は、該パターン形成用組成物は、光重合開始剤及び有機溶剤を含有していることが好ましい。光重合開始剤及び有機溶剤としては上記したものをを用いればよい。

[0096] 本発明にかかるパターン形成用組成物は、エッチングレジストやソルダーレジスト等のレジスト、液晶パネル製造における、カラーフィルターにおけるRGB画素やブラックマトリクス等を形成するための着色組成物等として有効に用いることができる。

前記した用途のうちでも、本発明にかかるパターン形成用組成物は、液晶パネル製造における、カラーフィルター用着色組成物の用途により好ましく使用できる。

[0097] 本発明の組成物をカラーフィルター用着色組成物の形成に使用する場合には、塗工性を改良するため、又活性エネルギー線硬化型着色組成物の場合は現像性を改良するために、組成物にポリオキシエチレンラウリルエーテル等のノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤等の界面活性剤を添加することもできる。又、必要に応じて接着助剤、保存安定剤、消泡剤等を適宜含有していてもよい。

[0098] 4-1. 活性エネルギー線硬化型着色組成物

本発明の組成物を活性エネルギー線硬化型着色組成物として使用する場合、電子線を照射して硬化させる場合には、重合開始剤は必ずしも必要でないが、可視光線及び／又は紫外線を照射して硬化させる用途に用いる場合は、光重合開始剤を配合する。

[0099] 活性エネルギー線硬化型着色組成物を、好ましいカラーフィルター用途に使用する場合について説明する。

この場合、組成物として、さらにアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物が好ましい。

使用方法としては、組成物を支持体に塗布して塗膜を形成し、乾燥させた後、当該塗膜に光線を所定のパターン状に照射することにより塗膜の一部を選択的に硬化させた後、アルカリ液で現像後、ポストベークを行い、更に熱硬化することにより、所定パターンの着色層が得られる。

[0100] 使用する光は紫外線や可視光線が好ましく、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等から得られる240nm～450nmの波長光を使用する。硬化に必要な

照射エネルギーは、通常、 $10\sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度である。露光工程においては、塗膜の表面にレーザー光を照射するか、又は、マスクを介して光線を照射することによって、塗膜の所定位置を選択的に露光、硬化させることができる。

[0101] 又、熱硬化は、通常、真空乾燥機、オーブン、ホットプレート、或いはその他の熱を与えられる装置を用いて $50\sim 200^\circ\text{C}$ で乾燥し、その後 $120\sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で加熱して硬化させる。

[0102] 塗膜中の硬化した部分は、上記本発明に係る光硬化反応及び熱硬化反応により形成された架橋結合のネットワークによって形成されたマトリックス中に、顔料が均一に分散された構造を有している。

[0103] この組成物は硬化性に優れ、架橋密度が上がって内部まで均一に良く固まるため、現像時に逆テーパーになり難く、順テーパー状でエッジがシャープで且つ表面平滑性が良好なパターンが形成される。

[0104] 又、本発明の組成物は、硬化時に内部まで良く固まった架橋密度に高いマトリックス中内に不純物が閉じ込められて液晶層に溶出し難いため、電気信頼性が高い着色硬化膜が得られる。特に、この着色組成物を用いて液晶パネルの着色層を作製する場合には、表示部の電圧を安定して保持することが可能であり、電気信頼性が高い。

[0105] 又、上記組成物は、高濃度の顔料を微細且つ均一に分散させることができ、着色性が高いため、薄くても着色濃度が大きい着色パターンを形成することができ、色再現域が広い。

[0106] 着色組成物は、種々の着色塗膜を形成するのに利用できるが、特にカラーフィルターの細部を構成する着色層や遮光層、すなわち、RGB画素やブラックマトリックスを形成するのに適している。

#### [0107] 4-2. 熱硬化型着色組成物

本発明の組成物を熱硬化型着色組成物として使用する場合、必要に応じて、熱重合開始剤を配合する。尚、加熱温度及び加熱時間が、(a)成分又は／及び(d)成分の硬化に十分な場合は、必ずしも熱重合開始剤を配合する必要はない。

熱硬化型着色組成物は、例えば、液晶パネル用カラーフィルター製造において、イ

ンクジェット法によるRGB画素やブラックマトリックス形成用として好適に使用できる。

本発明の熱硬化型着色組成物は、液晶パネル製造における、カラーフィルター上に様々なパターンを形成することができるが、画素部を形成するのに好適に用いられる。

[0108] 熱硬化型着色組成物は、インクジェット塗布用の組成物として好ましく使用できる。この場合の使用方法の例について説明する。

まず、R、G又はB等の所望の着色剤を配合した、画素部形成用インキを調製する。これを使用して、カラーフィルターの透明基板上の所定領域にインクジェット方式により選択的に付着させ、加熱して硬化させることによって、画素部を形成することができる。

この場合の加熱温度としては、使用する成分の種類・割合や目的に応じて適宜設定すれば良く、好ましくは120～250℃である。

[0109] 次に、より具体的なカラーフィルター製造方法の一例について説明する。

まず、透明基板の一面側の画素部間の境界となる領域に遮光部(ブラックマトリックス)を形成する。

透明基板としては、従来よりカラーフィルターに用いられているものが使用でき、例えば石英ガラス、パイレックス(登録商標)ガラス及び合成石英板等の可とう性のない透明なリジット材、並びに透明樹脂フィルム及び光学用樹脂板等の可とう性を有する透明なフレキシブル材が挙げられる。

遮光部は、スパッタリング法、真空蒸着法等により厚み1000～2000 Å程度のクロム等の金属薄膜を形成し、この薄膜をパターンニングすることにより形成することができる。又、遮光部としては、樹脂バインダー中にカーボン微粒子、金属酸化物、無機顔料、有機顔料等の遮光性粒子を含有させた層であってもよい。

[0110] 次に、遮光部のパターンの幅方向中央に、遮光部よりも幅の狭い撥インク性凸部を必要に応じて形成する。このような撥インク性凸部の組成は、撥インク性を有する組成物であれば良い。又、特に透明である必要はなく、着色されたものであっても良い。撥インク性樹脂組成物としては、遮光部に用いられる材料であって、黒色の材料を混入しない材料等を用いることができる。

撥インク性凸部のパターンニングは、撥インク性樹脂組成物の塗工液を用いる印刷や、光硬化性塗工液を用いるフォトリソグラフィーにより行うことができる。

[0111] 次に、本発明の組成物を使用して、透明基板の表面に、遮光層のパターンにより画成された各色の画素部形成領域に対応する色の画素部形成用組成物をインクジェット方式により吹き付けてインキ層を形成する。

次に、加熱して各色の組成物層を硬化させる。この場合の加熱温度としては、上記と同様の温度で良い。

画素部を形成した後、画素側に透明保護層を形成する。保護層は、カラーフィルタを平坦化するとともに、画素部等に含有される成分が、液晶表示装置の液晶層へ溶出するのを防止するために設けられる。

#### 実施例

[0112] 以下、実施例及び比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

尚、以下において、「部」とは重量部を意味し、「%」とは重量%を意味する。

[0113] 《製造例1》[化合物(a1)の製造]

攪拌装置、温度計、水冷コンデンサーを備えた1Lのガラス製フラスコに、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートをほぼ30:70の重量比で含むアクリレート混合物[水酸基価36mgKOH/g;以下、化合物(a')という]300g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート[(株)クラレ製「PGM-Ac」、以下PGM-Acという]と140gを入れ、常温でベンジルアミン22.9gを滴下した。酸素/窒素の混合雰囲気下(酸素:窒素=5:95の容量比。以下、同様。)で、80°Cで6時間反応を行い、付加反応生成物(a1)を含む反応液A(固形分濃度70%)を得た。

[0114] 《製造例2》[化合物(a2)の製造]

攪拌装置、温度計、水冷コンデンサーを備えた1Lのガラス製フラスコに、(a')150g、パラクミルフェノールエチレンオキサイド1モル変性アクリレート150g、PGM-Acの133gを入れ、常温でエタノールアミン18.0gを滴下した。酸素/窒素の混合雰囲気下で、50°Cで6時間反応を行い、付加反応生成物(a2)を含む反応液B(固形分

濃度70%)を得た。

[0115] 《製造例3》[化合物(a3)の製造]

攪拌装置、温度計、水冷コンデンサーを備えた1Lのガラス製フラスコに、(a')100g、PGM-Acの48.8gを入れ、常温で4-フェニルベンジルアミン13.1gを滴下した。酸素/窒素の混合雰囲気下で、80°Cで5時間反応を行い、付加反応生成物(a4)を含む反応液C(固形分濃度70%)を得た。

[0116] 《製造例4》[化合物(a4)の製造]

攪拌装置、温度計、水冷コンデンサーを備えた1Lのガラス製フラスコに、ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートをほぼ90:10の重量比で含むアクリレート混合物300g、PGM-Ac142.1gを入れ、常温でベンジルアミン36.5gを滴下した。酸素/窒素の混合雰囲気下で、80°Cで5時間反応を行い、付加反応生成物(a4)を含む反応液D(固形分濃度70%)を得た。

[0117] 《製造例5》[化合物(a'')の製造]

攪拌装置、温度計、水冷コンデンサーを備えた1Lのガラス製フラスコに、(a'')300g、PGM-Ac134gを入れ、常温でモノエタノールアミン13.0gを滴下した。酸素/窒素の混合雰囲気下で、50°Cで6時間反応を行い、付加反応生成物(a'')を含む反応液E(固形分濃度70%)を得た。

[0118] 《製造例6》[アルカリ可溶性樹脂(e1)の製造]

(1)攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えたセパラブルフラスコに、メタクリル酸メチルを52.9部、ベンジルメタクリレートを22.5部、アクリル酸を24.6部、PGM-Ac230部及びジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)を11.0部の割合で投入して均一に溶解させた。その後、窒素気流下で、85°Cで4.5時間攪拌し、さらに110°Cで1時間反応させた。

(2)上記(1)で得られた溶液に、グリシジルメタクリレートを26.25部、PGM-Acを22.5部、及びハイドロキノンモノメチルエーテルを0.2部の割合で投入した後、100°Cで5時間攪拌し、アルカリ可溶性樹脂(e1)を含む反応液F(固形分濃度31.5%)を得た。

このアルカリ可溶性樹脂(e1)の重量平均分子量(Mw)は7,400で、酸価は76m

gKOH/g(固形分換算)であった。

[0119] 《実施例1~4及び比較例1~3》[硬化型着色組成物(黒色顔料分散液)の調製]

(1)顔料(スペシャルブラック250;デグサ製。以下、SB250という。)、顔料分散剤[ビッケミー・ジャパン(株)製Disperbyk-2001(固形分46%)。主溶剤:メキシプロピルアセテート、メキシプロパノール、ブチルセロソルブ。以下、DSPという。]、反応液A~反応液E、(a')、及びPGM-Acを表1及び表2に記載の割合となるよう混合した。この中に、これら総重量の同量のジルコニアビーズ(0.3mm径)を混合した後、ステンレス容器に充填し、ペイントシェーカーにて6時間分散させ、その後ビーズを取り除き、硬化型着色組成物(黒色顔料分散液)を得た。

(2)上記(1)で得られたそれぞれの組成物について、その分散安定性を初期粒子径及び70°C×24時間後の粒子径で評価したところ、下記の表1及び表2に示す通りであった。尚、粒子径は、顔料分散液0.1重量部をPGM-Ac12重量部で希釈し、マイクロトラック粒度分布計(日機装(株)製)を用いて測定した。

[0120] [表1]

			実施例			
			1	2	3	4
組成物	(a)	(a 1)	3.0			
		(a 2)		3.0		
		(a 3)			1.5	
		(a 4)				3.0
	その他分散剤	DSP	3.0	3.0	4.5	3.0
	顔料	SB250	20	20	20	20
	(b)	PGM-Ac	70.5	70.5	70.5	70.5
		その他	3.5	3.5	3.5	3.5
	合計	100	100	100	100	
	固形分濃度 (%)	26	26	26	26	
評価	初期粒子径 (nm)		175	190	150	200
	熱安後粒子径 (nm) ※70°C×24時間後		160	180	130	220
	分散安定性		○	○	○	○

[0121] [表2]

			比較例		
			1	2	3
組成物		(a'')	3.0		
		(a')		3.0	
	その他分散剤	DSP	3.0	3.0	6.0
	顔料	SB250	2.0	2.0	2.0
	(b)	PGM-Ac	70.5	70.5	70.5
		その他	3.5	3.5	7.0
		合計	100	100	100
	固形分濃度 (%)	26	26	26	
評価	初期粒子径 (nm)		分散不可	分散不可	170
	熱安後粒子径 (nm) ※70°C×24時間後		—	—	160
	分散安定性		x	x	O

[0122] 上記表1及び表2の結果から明らかな通り、実施例1～同4の組成物は、それぞれ(a1)～(a4)成分が顔料吸着点である芳香族基を有するため、分散安定性に優れた。

これに対して、比較例1及び同2の組成物は、(a'')及び(a')成分が芳香族基を含有しないために、一般的な高分子量型顔料分散剤であるDSPを併用しても、分散不可能であった。

[0123] 《実施例5～7及び比較例4～6》[活性エネルギー線硬化型着色組成物(遮光層用硬化型組成物)の調製]

(1)表1及び表2で調製した組成物(顔料分散液)と反応液D、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(東亜合成(株)製「アロニックスM-450」)、1-(4-モルフォリノフェニル)-2-ベンジル-2-ジメチルアミノブタン-1-オン(チバスペシャルティケミカルズ社製「イルガキュア369」。以下、Irg369という。)及びPGM-Acを下記の表3に示す量(部)で室温下に混合して、遮光層用光硬化性樹脂組成物を調製した。

(2)上記(1)で得られたそれぞれの組成物について、アルカリ現像性、残渣及びパターンニング性を下記した方法で評価したところ、下記の表3に示す通りであった。

[0124] (I)アルカリ現像性:

10cm角のクロムマスクガラス基板上に、下記の表1及び表2に記載した組成物をス

ピンコーターにより塗布し、この塗布膜を100°Cのホットプレートで3分間乾燥させ、乾燥膜厚1.2  $\mu$ mの塗布膜を形成した。得られた塗膜を液温23°Cの0.05%水酸化カリウム水溶液でスプレー現像して、完全に溶解するまでの時間を測定した。

[0125] (II) 残渣:

上記(I)のアルカリ現像性の評価後の基板表面の溶け残りの有無を目視により観察し、下記基準で評価した。

○:溶け残りが全くなく、良好。

△:溶け残りがわずかにあり、やや不良。

×:溶け残りが非常に多く、不良。

[0126] (III) パターンニング性:

10cm角のクロムマスクガラス基板上に、下記の表1及び表2に記載した組成物をスピンコーターにより塗布し、この塗布膜を100°Cのホットプレートで3分間乾燥させ、乾燥膜厚1.2  $\mu$ mの塗布膜を形成した。この塗膜から100  $\mu$ mの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより超高压水銀灯によって500mJ/cm<sup>2</sup>の強度(365nm照度換算)で紫外線を照射した。次いで、液温23°Cの0.05%水酸化カリウム水溶液で60秒間スプレー現像し、塗膜の未硬化部分のみを除去し、下記基準で評価した。

○:パターン欠損が全くなく、良好。

△:パターン欠損がわずかにあり、やや不良。

×:パターン欠損が非常に多く、不良。

[0127] [表3]



		実施例			比較例				
		5	6	7	4	5	6		
配合	実施例 1	200							
	実施例 2		200						
	実施例 3			200					
	比較例 1				分散不可				
	比較例 2					分散不可			
	DSP						200		
	反応液 F	48	48	48	—	—	48		
	M-450	18	18	18	—	—	18		
	Irg369	15	15	15	—	—	15		
	PGM-Ac	119	119	119	—	—	119		
組成物	(a)	(a1)	6.0		1)	1)			
		(a2)		6.0					
		(a3)					6.0		
		(a')							
		(a'')							
	その他分散剤	DSP	6.0	6.0			6.0		12.0
	顔料	SB250	40	40			40		40
	(e)	e1	15	15			15		15
	(d)	M-450	18	18			15		18
	(c-1)	Irg369	15	15			15		15
	(b)	PGM-Ac	293	293			293		293
		その他	7.0	7.0			7.0		7.0
		合計	400	400			400		400
	固形分濃度 (%)	25	25	25		25			
評価	現像性 (秒)	59	58	65		59			
	残渣	○	○	○		○			
	パターンニング性	○	○	○		x			

1) 顔料分散液得られず未評価

[0128] 上記表3の結果から明らかな通り、実施例5~同7の組成物は、それぞれ(a1)~(a3)成分がアクリロイル基を有するため、露光感度が高くパターンニング性に優れた。

これに対して、比較例4及び同5では、比較例1及び同2の段階で顔料分散することができなかつたため、使用できなかつた。比較例6の組成物は、一般的な高分子量型顔料分散剤DSPがアクリロイル基を含有しないために硬化性が劣り、露光部分もアルカリ現像液に溶解しパターン欠損が非常に多かつた。

産業上の利用可能性

[0129] 本発明の硬化型顔料分散剤は、顔料分散性に優れるため種々の顔料分散用途に

使用することができる。さらに、当該顔料分散剤を含む硬化型着色組成物は、優れた硬化膜物性を利用して、インキ、塗料、パターン形成用組成物等として使用でき、特にカラーフィルター用着色層等のパターン形成用組成物として好適に使用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 2個以上のエチレン性不飽和基、3級アミノ基及び芳香族基を有し、酸性基を有しない化合物(a)を必須成分として含有する硬化型顔料分散剤。
- [2] 前記(a)成分が、下記(a-1)又は(a-2)の化合物から選択される1種以上である請求項1に記載の硬化型顔料分散剤。  
(a-1):3個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸性基を有しない化合物と芳香族基を有する1級又は2級アミンのマイケル付加反応生成物。  
(a-2):2個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、酸性基を有しない化合物と芳香族基及び1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物の混合物への1級アミンのマイケル付加反応生成物。
- [3] 請求項1又は2のいずれかに記載の顔料分散剤、顔料及び有機溶剤を含む硬化型着色組成物。
- [4] 顔料の合計量に対して、顔料分散剤を2～80重量%含有する請求項3記載の硬化型着色組成物。
- [5] 顔料がカーボンブラックである請求項3又は請求項4に記載の硬化型着色組成物。
- [6] エチレン性不飽和基含有化合物をさらに含有する請求項3～請求項5のいずれかに記載の硬化型着色組成物。
- [7] アルカリ可溶性樹脂をさらに含有する請求項3～請求項6のいずれかに記載の硬化型着色組成物。
- [8] 光重合開始剤をさらに含有する請求項3～請求項7のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型着色組成物。
- [9] 請求項8に記載の組成物からなる活性エネルギー線硬化型着色パターン形成用組成物。
- [10] 請求項9に記載の組成物からなる活性エネルギー線硬化型カラーフィルター用着色組成物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2008/052927

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09D17/00(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, G02B5/20(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)  
C09D17/00, B01F17/52, C09B67/20, C09C3/10, G02B5/20

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-711 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 11 January, 2007 (11.01.07), Claims; Par. Nos. [0012], [0030] (Family: none)	1-6, 8 7, 9, 10
Y	JP 2006-145753 A (Sakata INX Corp.), 08 June, 2006 (08.06.06), Claims (Family: none)	7, 9, 10
Y	JP 2000-95992 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claims (Family: none)	7, 9, 10

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 March, 2008 (07.03.08)	Date of mailing of the international search report 18 March, 2008 (18.03.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/052927

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 11-209558 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 03 August, 1999 (03.08.99), Claims (Family: none)	7, 9, 10
A	JP 9-157374 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), (Family: none)	1-10
A	JP 9-125018 A (Lintec Corp.), 13 May, 1997 (13.05.97), & EP 770654 A                      & AU 9648121 A & CA 2174153 A                      & US 5683805 A & KR 97021161 A                      & DE 69605008 E & IL 117559 A	1-10
A	JP 2004-344795 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C09D17/00(2006.01)i, B01F17/52(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i, C09C3/10(2006.01)i, G02B5/20(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 (IPC))  
 Int.Cl. C09D17/00, B01F17/52, C09B67/20, C09C3/10, G02B5/20

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2008年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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)

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2007-711 A (東洋インキ製造株式会社) 2007.01.11, 特許請求の範囲、【0012】、【0030】(ファミリーなし)	1-6, 8 7, 9, 10
Y	JP 2006-145753 A (サカタインクス株式会社) 2006.06.08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 9, 10
Y	JP 2000-95992 A (大日本印刷株式会社) 2000.04.04, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 9, 10

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、一般的な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 07.03.2008	国際調査報告の発送日 18.03.2008
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 中島 庸子	4V	8416
	電話番号 03-3581-1101 内線 3483		

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 請求の範囲の番号
Y	JP 11-209558 A (大日本印刷株式会社) 1999. 8. 03, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 9, 10
A	JP 9-157374 A (ダイセル化学工業株式会社) 1997. 06. 17 (ファミリー なし)	1-10
A	JP 9-125018 A (リンテック株式会社) 1997. 05. 13 & EP 770654 A & AU 9648121 A & CA 2174153 A & US 5683805 A & KR 97021161 A & DE 69605008 E & IL 117559 A	1-10
A	JP 2004-344795 A (東洋インキ製造株式会社) 2004. 12. 09 (ファミ リーなし)	1-10