

明 細 書

発明の名称：着色材分散液および感光性着色樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は着色材分散液およびそれを用いた感光性着色樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年パーソナルコンピューターや携帯電話などのフラットディスプレイとしてカラー液晶表示装置（LCD）が急速に普及している。例えばLCD用のカラーフィルターでは、通常、ブラックマトリクスを形成したガラス、プラスチックシートなどの透明基板表面に、赤、緑、青の異なる色相を順次、ストライプ状あるいはモザイク状等の色パターンで形成する方法で製造され、着色層、ブラックマトリクスのいずれも着色材分散技術が重要な役割を果たしている。

[0003] また有機EL等の様々な表示装置の台頭や、その表示情報の多様化により、上述したLCD用カラーフィルターの色特性に対する要求が高まっている。とりわけ、広い色再現性範囲への要求が強まっており、カラーフィルター用着色材料としては、高い濃度で着色材を安定に分散する技術が重要となっている。一般に着色材分散液は着色材、溶剤、分散剤、バインダー樹脂から成り立っており、組成物中に分散剤を多量に添加することで着色材を安定に分散することが可能となるが、カラーフィルターを製造するための加熱工程において分散剤が黄変して輝度の低下を招いたり、アルカリ可溶の光硬化性樹脂の濃度が希釈されて感度低下、硬化不良、塗膜強度低下、現像性不良等の問題を招く等の問題を生じることがあった。とりわけ現像性不良は生産上深刻な問題を引き起こす。従って、着色材分散液は出来るだけ少ない量の分散剤で、バインダー樹脂自身に高度な分散安定性を付与させることで顔料分散液の安定性を確保することが課題であった。加えて、近年は色特性の要求が多様化していることから、着色材として、従来の有機顔料のみならず、染

料、無機顔料を用いた着色材料の開発も進んでおり、従来技術では多様化した着色材を高い濃度で分散安定化することが困難な状況となっている。

[0004] また技術革新の著しいタッチパネルディスプレイの分野においても、カラーフィルターと同様に遮光膜としてブラックマトリクスが形成されており、センサー基板に対向するカバーガラスやカバーフィルム上に印刷インクにより形成することが一般的になされている。一方、タッチパネル軽量化への要求が高まっており、カバーガラス上に遮光膜とタッチセンサーを同時に形成する技術開発が進んでいる。そのような場合、カバーガラス上にブラックマトリクスを形成した後に電極等を形成する必要があるため、高温真空下で電極を形成する工程に耐えうる高度な耐熱性が要求されている。

[0005] ブラックマトリクスで用いられる顔料としては、カーボンブラック、低次酸化チタンや酸窒化チタン等のチタンブラック、酸化鉄等の金属酸化物、その他有機顔料混色系が使用されているが、カーボンブラック及び酸窒化チタンが主流となっている。高い絶縁性を有するブラックマトリクスを得るためには、遮光材としてチタンブラックや樹脂等により表面処理したカーボンブラック、あるいは有機顔料を混合したものが使用されている（例えば特許文献1参照）。しかしながら、高い遮光性を得るためには、高い顔料濃度において種々の顔料を安定に分散させる必要があり、従来技術では長期の保存安定性の観点においては不十分であった。

[0006] 少量の分散剤で分散を安定化させる技術として、酸価とアミン価の両方を有する高分子分散剤とイミド基と光硬化性官能基を有する共重合体を用いる技術が開示されているが（例えば特許文献2参照）、分散が困難なチタンブラックやカーボンブラックといった着色材を分散安定化させるには不十分であった。また、高い顔料濃度においても、安定に顔料を分散させるための技術としては、酸価を有する酸価分散剤とアミン価を有するアミン価分散剤を併用する技術（例えば特許文献3参照）や塩基性ブロックと酸性ブロックの両方を有するブロック構造をした樹脂型分散剤を用いる技術（例えば特許文献4参照）が挙げられる。インクジェット塗布用着色液としては有用ではあ

るが、感光性および現像性が必要とされるフォトリソグラフィー用着色液への適用は困難であった。

- [0007] 一方、顔料分散用のアクリル樹脂としては、側鎖にカルボキシル基とアクリロイル基またはメタクリロ基を有するアクリル共重合体（例えば特許文献5参照）や、特定の分子量や水酸基価において酸価又はアミン価を有するアクリル樹脂（例えば特許文献6参照）が挙げられるが、何れも分散安定性、感光性、現像性すべてを両立させるという観点においては不十分であった。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：日本国特開2010-95716号公報
特許文献2：日本国特許第4195323号公報
特許文献3：日本国特許第4544292号公報
特許文献4：日本国特開2009-167303号公報
特許文献5：日本国特許第3120476号公報
特許文献6：日本国特開2003-171605号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

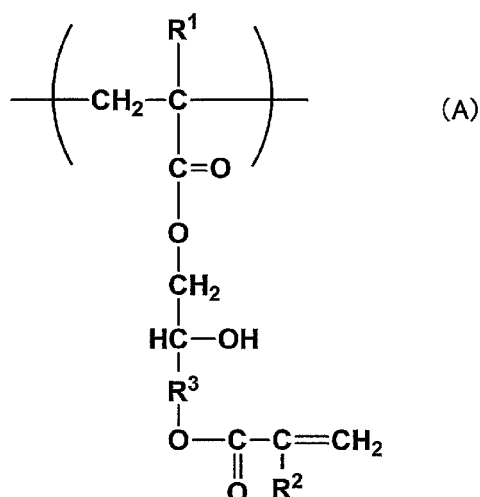
- [0009] 本発明は、かかる従来技術の欠点に鑑み創案されたもので、その目的とするところは、着色材を高濃度に含有する組成においても、分散安定性およびアルカリ現像溶解性に優れた着色材分散液を提供することにある。またこのような着色材分散液を用いることにより、保存安定性および製版特性に優れた感光性着色樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、従来技術の課題を解決するために鋭意検討した結果、着色材を分散する際に以下のように特定の構造を有するアクリル共重合体を用いることにより、本発明の課題を解決できることを見いだした。
- [0011] すなわち、かかる本発明の目的は以下の構成により達成される。

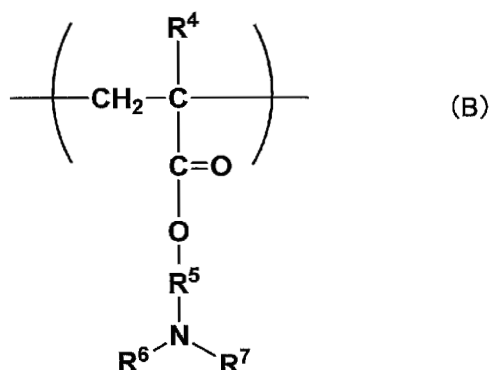
(1) 少なくとも着色材、アクリル共重合体および有機溶剤を含有する着色材分散液であって、前記アクリル共重合体が、少なくとも、側鎖にエチレン性不飽和基を有する下記式 (A) で表される構造と、側鎖に 3 級アミノ基を有する下記式 (B) で表される構造および／または側鎖に 4 級アンモニウム塩を有する下記式 (C) で表される構造と、側鎖にカルボキシル基を有する構造 (D) と、芳香環を有する構造 (E) を有し、塩基価が 5 ～ 70 mmol / 100 g、かつ酸価が 50 ～ 120 mg KOH / g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が、5,000 ～ 30,000 であることを特徴とする着色材分散液。

[化1]



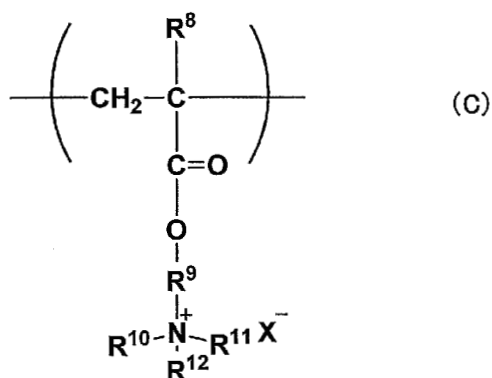
(式中 R¹, R²は互いに独立に水素原子又はメチル基、R³は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれかを表す。)

[化2]



(式中R⁴は水素原子又はメチル基、R⁵は炭素数1～4のアルキレン基、炭素数1～4の2価のアルコキシ基、炭素数3～6の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、R⁶、R⁷は互いに独立に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれかを表す。)

[化3]

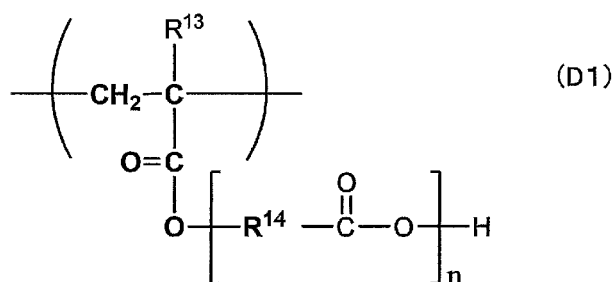


(式中R⁸は水素原子又はメチル基、R⁹は炭素数1～4のアルキレン基、炭素数1～4の2価のアルコキシ基、炭素数3～6の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、R¹⁰、R¹¹、R¹²は互いに独立に炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、Xは臭素、塩素、ヨウ素、硫酸水素塩および水酸化

物のいずれかを表す。)

- [0012] (2) 前記カルボキシル基を有する構造 (D) が下記式 (D 1) で表される (1) に記載の着色材分散液。

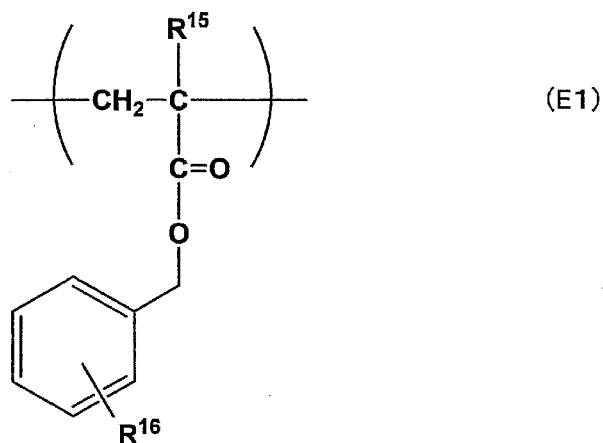
[化4]



(式中 R^{13} は水素原子又はメチル基、 R^{14} は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素鎖、炭素数 6 ～ 10 の 2 価の芳香族炭化水素鎖から選ばれるいずれかを表わし、 n は 0 ～ 6 の整数を表し、単一でも複数の n の混合形でもよい。)

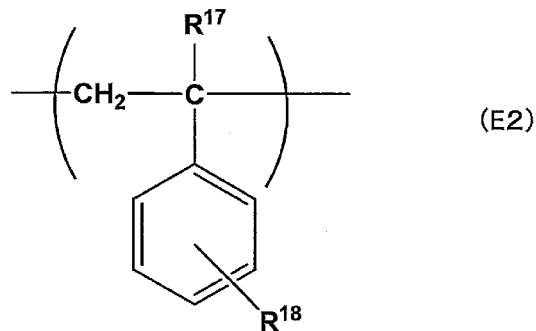
- [0013] (3) 前記芳香環を有する構造 (E) が下記式 (E 1) または (E 2) で表される (1) または (1) に記載の着色材分散液。

[化5]



(式中 R^{15} は水素原子又はメチル基、 R^{16} は、水素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれかを表す。)

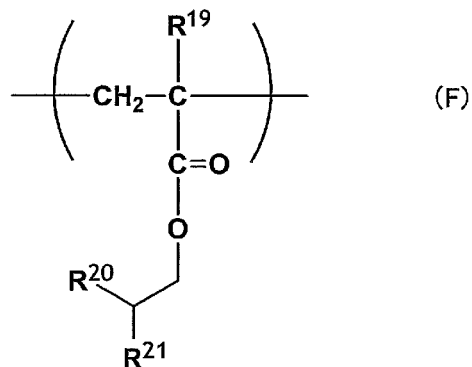
[化6]



(式中 R^{17} は水素原子又はメチル基、 R^{18} は、水素、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれかを表す。)

[0014] (4) 前記アクリル共重合体が、側鎖にカルボン酸エステルを有する下記式 (F) で表される構造をさらに有する (1), (2) または (3) に記載の着色材分散液。

[化7]



(式中 R^{19} は、水素原子またはメチル基、 R^{20} は、水素原子または炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、 R^{21} は、炭素原子数 2 ～ 40 のアルキル基を表す。)

[0015] (5) 前記 R^{20} と R^{21} の合計の炭素数が 4 以上である (4) に記載の着色材分散液。

[0016] (6) 式 (E2) で表される構造を有する (3) ～ (5) の何れか 1 項に記載の着色材分散液。

[0017] (7) 前記アクリル共重合体に加えて、少なくとも3級アミノ基を有する高分子分散剤を含有する請(1)～(6)のいずれか1項に記載の着色材分散液。

[0018] (8) 少なくとも(1)～(7)のいずれかに記載の着色材分散液と、多官能アクリルモノマーおよび光ラジカル重合開始剤を含有する感光性着色樹脂組成物。

発明の効果

[0019] 本発明の着色材分散液は、着色材を高濃度に含有させても、分散安定性およびアルカリ現像溶解性に優れた特性が得られる。この着色材分散液を用いることにより、保存安定性および製版特性に優れた感光性着色樹脂組成物が得られる。

発明を実施するための形態

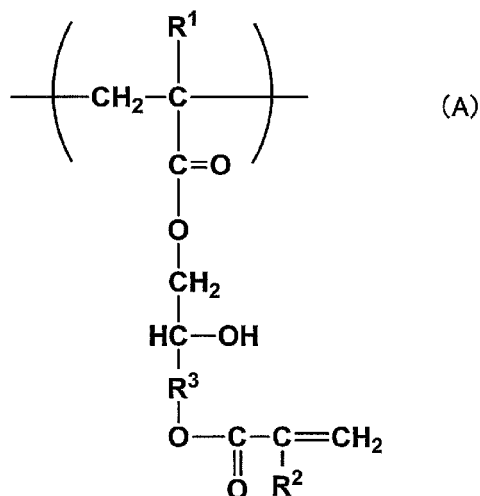
[0020] 以下、本発明を更に詳細に説明する。

[0021] 本発明の着色材分散液は、少なくとも着色材と、特定の構造を有するアクリル共重合体、有機溶剤からなることを特徴とする。

[0022] 本発明で使用するアクリル共重合体は、側鎖に3級アミノ基および／または4級アンモニウム塩、カルボキシ基、芳香環を有し、更にはアクリル共重合体側鎖にエチレン性不飽和結合を含有することを特徴とする。

[0023] 本発明で使用するアクリル共重合体は、感光特性を有すること、すなわち紫外線(UV)などの活性エネルギー線によってラジカルやアニオンまたはカチオンを発生する開始剤を併用した場合に、アクリル共重合体自体が架橋反応に取り込まれる機能を発現するために、その側鎖にエチレン性不飽和基を有する下記式(A)で表されるアクリル単位又はメタクリル単位を必ず有する。

[化8]



(式中 R^1 、 R^2 は互いに独立に水素原子又はメチル基、 R^3 は炭素数1～4のアルキレン基、炭素数3～6の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれかを表す。)

[0024] 上記式(A)において、 R^1 、 R^2 は互いに独立して水素原子又はメチル基であり、 R^1 が水素のときアクリル単位、メチル基のときメタクリル単位になる。 R^3 は炭素数1～4のアルキレン基、炭素数3～6の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基から選ばれ、好ましくは炭素数1～3のアルキレン基、炭素数5～6の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～8の2価の芳香族炭化水素基であるとよい。

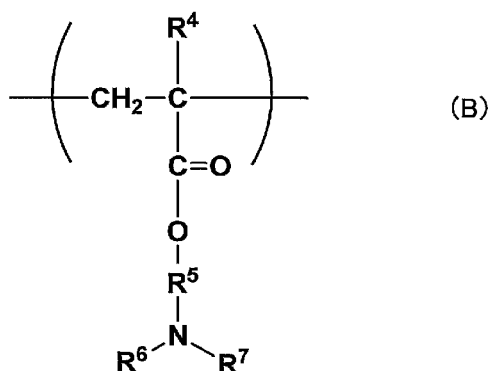
[0025] 上記式(A)で表される(メタ)アクリル単位の導入方法としては特に限定されず、通常の方法で導入することができる。例えば、カルボキシル基含有不飽和単量体を共重合した(メタ)アクリル共重体に、グリシジル基含有重合性不飽和単量体を付加反応させる方法などが挙げられる。この場合、共重合させるカルボキシル基含有不飽和単量体としてはアクリル酸、メタクリル酸などが、グリシジル含有不飽和単量体としてはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどが例示できる。本発明ではこれらのアクリル単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。

[0026] 本発明で使用するアクリル共重合体は、高度な分散安定性を発現するため

、側鎖に３級アミノ基を有する下記式（Ｂ）で表される（メタ）アクリル単位および／または側鎖に４級アンモニウム塩を有する下記式（Ｃ）で表される（メタ）アクリル単位を含有することを必須とする。

[0027] ３級アミノ基を有する式（Ｂ）で表される（メタ）アクリル単位および側鎖に４級アンモニウム塩を有する式（Ｃ）で表される（メタ）アクリル単位は、いずれも着色材との親和性を高くし、分散安定性を向上させるため、どちらか一方、または両方を導入しても良い。本発明のように現像性が必要な用途への適用の場合は、現像性と分散安定性のバランスが取りやすいという観点から、３級アミノ基を有する式（Ｂ）の（メタ）アクリル単位を導入するのが好ましい。

[化9]



（式中 R^4 は水素原子又はメチル基、 R^5 は炭素数１～４のアルキレン基、炭素数１～４の２価のアルコキシ基、炭素数３～６の２価の脂環式炭化水素基、炭素数６～１０の２価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 R^6 、 R^7 は互いに独立に炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、炭素数３～６の脂環式炭化水素基、炭素数６～１０の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれかを表す。）

[0028] 上記式（Ｂ）において、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 R^4 が水素のときアクリル単位、メチル基のときメタクリル単位になる。 R^5 は炭素数１～４のアルキレン基、炭素数１～４の２価のアルコキシ基、炭素数３～６の２価の脂環式炭化水素基、炭素数６～１０の２価の芳香族炭化水素基から選ばれ

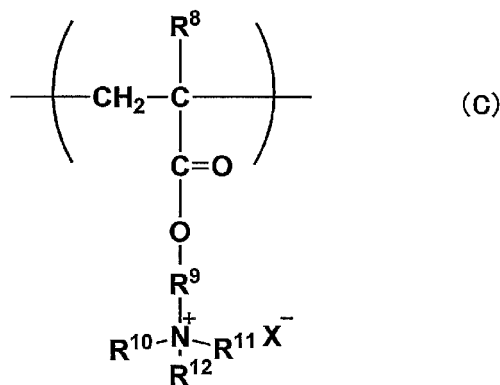
、好ましくは炭素数 1～3 のアルキレン基、炭素数 5～6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～8 の 2 価の芳香族炭化水素基であるとよい。

[0029] R^6 , R^7 は互いに独立し同一であっても異なってもよく、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基から選ばれ、好ましくは炭素数 1～3 のアルキレン基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 5～6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～8 の 2 価の芳香族炭化水素基であるとよい。

[0030] 式 (B) で表される 3 級アミノ基を有する (メタ) アクリル単位を構成する不飽和単量体としては、アクリル酸-2-ジメチルアミノエチル、アクリル酸-2-ジエチルアミノエチル、アクリル酸-2-ジプロピルアミノエチル、アクリル酸-2-ジフェニルアミノエチル、アクリル酸-2-ジベンジルアミノエチル、メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル、メタクリル酸-2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸-2-ジプロピルアミノエチル、メタクリル酸-2-ジフェニルアミノエチル、メタクリル酸-2-ジベンジルアミノエチルなどが例示できるが、特に限定されない。これらの (メタ) アクリル単量体は単独で使用しても、2 種類以上の混合物で使用してもよい。

[0031] 式 (B) で表される 3 級アミノ基を有する (メタ) アクリル単位はアミノ基を含有する不飽和単量体を共重合することにより導入できる。

[0032] [化10]



(式中 R^8 は水素原子又はメチル基、 R^9 は炭素数 1～4 のアルキレン基、炭素

数 1 ～ 4 の 2 価のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は互いに独立に炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 X は臭素、塩素、ヨウ素、硫酸水素塩および水酸化物のいずれかを表す。)

[0033] 上記式 (C) において、 R^8 は水素原子又はメチル基であり、 R^8 が水素のときアクリル単位、メチル基のときメタクリル単位になる。 R^9 は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、炭素数 1 ～ 4 の 2 価のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基から選ばれ、好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 8 の 2 価の芳香族炭化水素基であるとよい。

[0034] R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は互いに独立し同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基から選ばれ、好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基、炭素数 5 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 8 の 2 価の芳香族炭化水素基であるとよい。

[0035] X は臭素、塩素、ヨウ素、硫酸水素塩および水酸化物から選ばれ、好ましくは臭素または塩素であるとよい。

[0036] 式 (C) で表される 4 級アンモニウム塩を有する (メタ) アクリル単位を構成する不飽和単量体としては、アクリル酸ージメチルアミノエチルメチルクロライド塩、アクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩、メタクリル酸ージメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジメチルアミノエチルベンジルクロライド塩などが例示されるが、特に限定されない。これらの (メタ) アクリル単量体は単独で使用しても、2 種類以上の混合物で使用してもよい。

[0037] 式 (C) で表される 4 級アンモニウム塩を有する (メタ) アクリル単位は

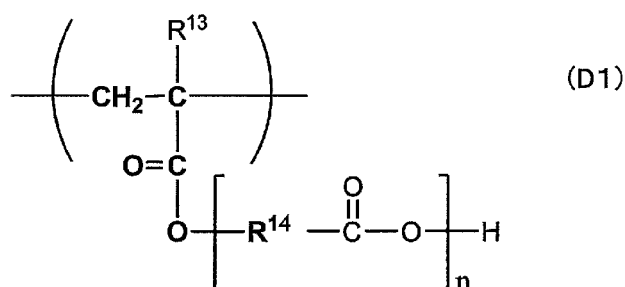
4級アンモニウム塩を含有する不飽和単量体を共重合することにより導入できる。

[0038] 工業的利用の観点からメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチルなどの3級アミンが好ましい。本発明では式(B)および/または(C)で表わされるアクリル単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。

[0039] 本発明で使用するアクリル共重合体は、アルカリ現像性を付与するため、側鎖にカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸性基を有することが必須であり、本発明では分子側鎖にカルボキシル基を有する構造(D)を必ず有する。

[0040] このようなカルボキシル基を有する構造(D)は、カルボキシル基含有不飽和単量体を共重合する事により導入することができる。カルボキシル基含有不飽和単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸、クロトン酸などが例示できる。カルボキシル基を有する構造(D)として、上述した式(A)で表される分子側鎖にエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリル単位を導入することを考慮し、下記式(D1)で表されるカルボキシ基含有不飽和単量体が、反応の制御及び安定性の観点から好ましい。

[化11]



(式中R¹³は水素原子又はメチル基、R¹⁴は炭素数1~4のアルキレン基、炭素数3~6の2価の脂環式炭化水素鎖、炭素数6~10の2価の芳香族炭化水素鎖から選ばれるいずれかを表し、nは0~6の整数を表し、単一でも複

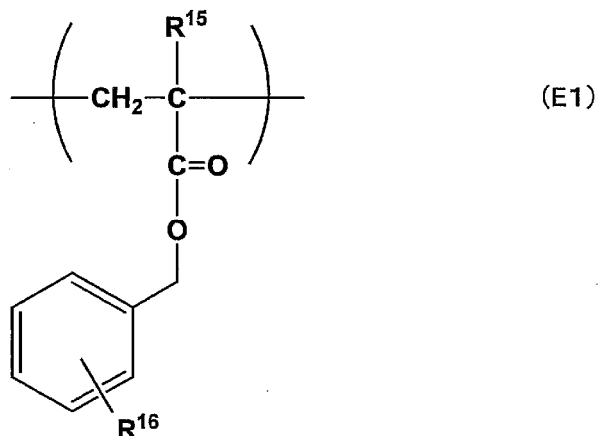
数の n の混合形でもよい。)

[0041] 上記式 (D 1) において、 R^{13} は水素原子又はメチル基であり、 R^{13} が水素のときアクリル酸、メチル基のときメタクリル酸になる。 R^{14} は炭素数 1 ～ 4 のアルキレン基、炭素数 3 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の 2 価の芳香族炭化水素基から選ばれ、好ましくは炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基、炭素数 5 ～ 6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 8 の 2 価の芳香族炭化水素基であるとよい。 n は 0 ～ 6 の整数、好ましくは 0 である。 n は一つの整数でも、0 ～ 6 間の複数の整数でもよい。

[0042] 上記構造で表されるカルボキシ基を含有する不飽和単量体 (D 1) としては、アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシエチルアクリレートオリゴマー、2-カルボキシエチルメタクリレートオリゴマーなどが例示できる。これらの (メタ) アクリル単量体は単独で使用しても、2 種類以上の混合物で使用してもよい。

[0043] 本発明のアクリル共重合体は、高度な耐熱性を発現するため、側鎖に芳香環を有する構造 (E) を必ず有する。側鎖に芳香環を持つ構造 (E) は、芳香環を有する不飽和単量体を共重合することにより導入でき、下記式 (E 1) のようなベンジル基およびベンジル基の誘導体、または (E 2) のようなフェニル基およびフェニル基の誘導体が特に好適であり、より高度な耐熱性向上の効果が得られる。

[化12]

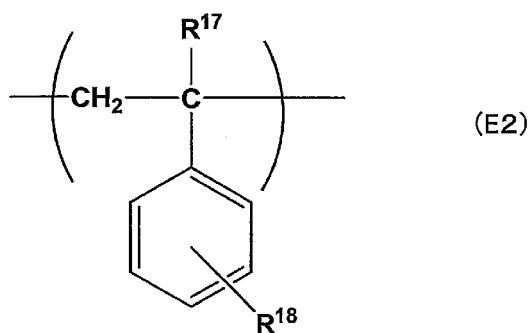


(式中 R^{15} は水素原子又はメチル基、 R^{16} は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれかを表す。)

[0044] 上記式(E1)において、 R^{15} は水素原子又はメチル基であり、 R^{15} が水素のときアクリル単位、メチル基のときメタクリル単位になる。 R^{16} は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれか、好ましくは水素、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数5～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～8の芳香族炭化水素基である。

[0045] 上記式(E1)で表される芳香環を含有する(メタ)アクリル単量体としては、例えばアクリル酸ベンジル、メタクリル酸ベンジルなどが例示されるがこれらに限定されない。本発明ではこれらの(メタ)アクリル単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。

[0046] [化13]



(式中 R^{17} は水素原子又はメチル基、式中 R^{18} は、水素、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、炭素数3～6の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれかを表す。)

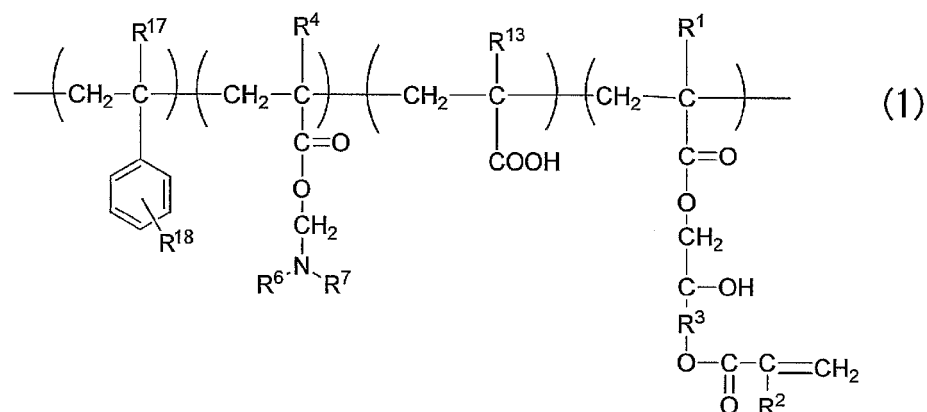
[0047] 上記式(E2)において、 R^{17} は水素原子またはメチル基であり、 R^{17} が水素のときアクリル単位、メチル基のときメタクリル単位になる。 R^{18} は、水素、

炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、炭素数 3 ～ 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれか、好ましくは水素、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基、炭素数 1 ～ 3 のアルコキシ基、炭素数 5 ～ 6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6 ～ 8 の芳香族炭化水素基である。

[0048] 上記式 (E 2) で表される芳香環を含有する不飽和単量体としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、4-ビニルトルエン及びその構造異性体、4-メトキシスチレン及びその構造異性体、4-ブトキシスチレン及びその構造異性体、4-tert-ブトキシスチレン及びその構造異性体、4-ビニルビフェニル、2-ビニルナフタレン及びその構造異性体、9-ビニルアントラセン、9-ビニルカルバゾールなどが例示できるがこれらに限定されない。本発明ではこれらのアクリル単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。

[0049] アクリル共重合体としては、側鎖に重合性不飽和結合、3級アミノ基および／または4級アンモニウム塩、カルボキシル基、芳香環を含有する構造単位からなることを特徴とする。なかでも3級アミノ基を側鎖に含む(メタ)アクリル単位を含むことが好ましく、特に好ましいアクリル共重合体としては下記式(1)で表される構造単位を含むアクリル共重合体が例示され、必要に応じて他の主鎖構成単位を含んでもよい。

[化14]

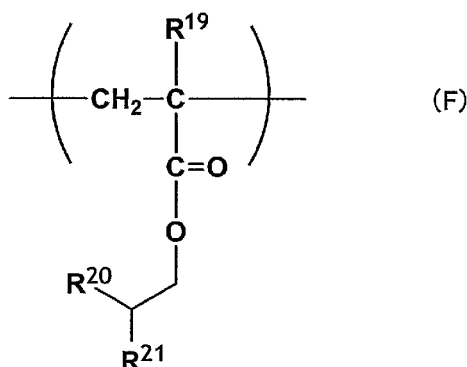


(式中 R^1 , R^2 , R^4 , R^{13} , R^{17} は互いに独立に水素原子又はメチル基、 R^3 は

炭素数 1～4 のアルキレン基、炭素数 3～6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の 2 価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 R^6 、 R^7 は互いに独立に炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 R^{18} は、水素、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれかを表す。)

[0050] 更には、本発明で使用するアクリル共重合体は、高度な分散安定性を達成するため、下記式 (F) で表される側鎖に長鎖アルキル基を有する (メタ) アクリル単量体により共重合されることがより好ましい。

[化15]



(式中 R^{19} は、水素原子またはメチル基、 R^{20} は、水素原子または炭素原子数 1～20 のアルキル基、 R^{21} は、炭素原子数 2～40 のアルキル基を表す。)

[0051] 上記式 (F)において、 R^{19} は水素原子またはメチル基であり、 R^{19} が水素のときアクリル単位、メチル基のときメタクリル単位になる。 R^{20} は、水素または炭素数 1～20 のアルキル基、好ましくは水素または炭素数 2～6 のアルキル基である。 R^{21} は炭素原子数 2～40 のアルキル基、好ましくは炭素数 2～18 のアルキル基である。本発明ではこのアクリル単量体を側鎖にカルボン酸エステルを有する構造と定義する。

[0052] 式 (F)で表されるカルボン酸エステルを含有する不飽和単量体は、 R^{20} お

よび R^{21} の炭素原子数の合計が、好ましくは4以上、より好ましくは4～24であるとよい。なお R^{20} が水素であるときは、 R^{21} が炭素数4以上のアルキル基であればよい。 R^{20} および R^{21} の炭素数の合計を4以上にすることにより、着色材の分散安定性を一層向上することができる。

[0053] 式(F)で表されるカルボン酸エステルを含有する不飽和単量体としては、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなどが例示できるが、特に限定されない。これらのアクリル単量体は単独で使用しても、2種類以上の混合物で使用してもよい。

[0054] 本発明において、側鎖にカルボン酸エステルを有する構造は、長鎖アルキル基含有不飽和単量体を共重合することにより導入できる。長鎖アルキル基含有不飽和単量体としては、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸ドデシルなどが例示できる。なかでも、上記式(F)で表される構造を持つ側鎖にカルボン酸エステルを有する不飽和単量体により高度な分散安定性を発現する傾向があるため、特に好ましい。

[0055] 本発明のアクリル共重合体は必要に応じて上記で挙げた構造単位のほかに任意の(メタ)アクリル酸エステルを単量体として共重合することができる。具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸エステルまたはメタアクリル酸エステルあるいはそれらの(フルオロ)アルキルエステル単量体が例示できるがこれらに限定されない。

[0056] 本発明で使用するアクリル共重合体において、酸価および塩基価を適切な

範囲とすることが重要である。塩基価としては、 $5 \sim 70 \text{ mmol} / 100 \text{ g}$ とすることが必須であり、好ましくは $10 \sim 30 \text{ mmol} / 100 \text{ g}$ となるように共重合するのが望ましい。この範囲より塩基価が低いと顔料分散安定性が悪くなり、塩基価が高いと現像性が悪くなる。塩基価は、アクリル共重合体の構成単位の組成比、特に式 (B) および (C) の構成単位の組成比を調製することにより所定の範囲内にすることができる。なおアクリル共重合体の塩基価は、アクリル共重合体 100 g を中和するのに要した過塩素酸の mol 数と定義する (単位: $\text{mmol} / 100 \text{ g}$)。

[0057] アクリル共重合体の酸価としては、 $50 \sim 120 \text{ mg KOH} / \text{g}$ とすることが必須であり、好ましくは $50 \sim 100 \text{ mg KOH} / \text{g}$ となるように共重合するのが望ましい。この上限を超えると分散安定性が悪化する傾向が見られ、この下限を超えるとアルカリ現像が困難になる傾向が見られる。酸価は、アクリル共重合体の構成単位の組成比を調製することにより所定の範囲内にすることができる。なおアクリル共重合体の酸価は、アクリル共重合体 1 g を中和するのに要した水酸化カリウムの mg 数と定義する (単位: $\text{mg KOH} / \text{g}$)。

[0058] 本発明において、アクリル共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、 $5,000 \sim 30,000$ 、好ましくは $5,000 \sim 20,000$ である。重量平均分子量が $5,000$ よりも小さいと、十分な立体障害を形成できず、着色材同士の相互作用により分散が不安定化する。一方、重量平均分子量が $30,000$ よりも大きいと着色材単位当たりの樹脂吸着確率が低下し分散が不安定化したり、現像性が悪化する問題が生じる。なおアクリル共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、テトラヒドロフランをキャリアーとしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて換算したものとする。

[0059] 本発明で使用するアクリル共重合体において、上述した式 (B) (C) (D1) (E1) (E2) 及び (F) で表わされる構造単位、更に他の任意の (メタ) アクリル酸エステル単位は、溶液重合、乳化重合、塊状重合など通

常のラジカル重合反応によってランダム共重合体やブロック共重合体などの形態で得ることができる。特にランダム共重合体の形態が好ましい。また式 (A) で表される (メタ) アクリル単位は、上記で得られたアクリル共重合体の側鎖官能基に、それと反応しうる官能基を有する単量体を付加反応させることで導入する通常の方法によって導入することができる。

[0060] 本発明の着色材分散液に使用される有機溶剤としては特に限定されるものではなく、具体的には、脂肪族炭化水素、カルボン酸エステル、ケトン、エーテル、アルコール類から選ばれる 1 種以上を挙げることができる。中でも、カルボン酸エステル、ケトン、エーテルから選ばれる 1 種以上を使用することができる。好ましく使用されるカルボン酸エステルとしては、飽和脂肪族カルボン酸および飽和アルコールからなるエステルが挙げることができる。

[0061] 具体的なエステル類としては、ベンジルアセテート、エチルベンゾエート、 γ -ブチロラクトン、メチルベンゾエート、マロン酸ジエチル、2-エチルヘキシルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、シュウ酸ジエチル、アセト酢酸エチル、シクロヘキシルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、アセト酢酸メチル、エチル-3-エトキシプロピオネート、2-エチルブチルアセテート、イソペンチルプロピオネート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸ペンチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどが挙げられるがこれらに限定されない。

[0062] これらの有機溶剤のなかで、酢酸エステル系またはプロピオン酸エステル系の溶剤で、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、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メチルエーテルプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがとくに好ましい。

[0063] また、上記以外の有機溶剤として、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ターシャリーブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのプロピレングリコール誘導体などの脂肪族エーテル類、上記以外の脂肪族エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル、あるいは、ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどの脂肪族アルコール類、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、キシレン、エチルベンゼン、ソルベントナフサなどの有機溶剤を併用することも可能である。

[0064] 本発明の着色材分散液において、着色材としては、有機顔料、無機顔料、染料のいずれも好適に用いることができる。

[0065] 有機顔料としては、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ、ジスアゾ、若しくはポリアゾ等のアゾ系顔料、銅フタロシアニン、ハロゲン化銅フタロシアニン、若しくは無金属フタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、アミノアントラキノン、ジアミノジアントラキノン、アントラピリミジン、フラバントロン、アントアントロン、インドアントロン、ピラントロン、若しくはビオラントロン等のアントラキノン系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、又は金属錯体系顔料等を挙げることができる。

[0066] 無機顔料としては、酸化チタン、亜鉛華、硫化亜鉛、鉛白、炭酸カルシウム、沈降性硫酸バリウム、ホワイトカーボン、アルミナホワイト、カオリンクレー、タルク、ベントナイト、黒色酸化鉄、カドミウムレッド、ベンガラ、モリブデンレッド、モリブデートオレンジ、クロムバーミリオン、黄鉛、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、コバルトグリーン、コバルトクロムグリーン、ピクトリアグリーン、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、コバルトシリカブルー、コバルト亜鉛シリカブルー、マンガンバイオレット、又はコバルトバイオレット等を挙げることができる。

[0067] 染料としては、例えば、アゾ染料、アントラキノン染料、縮合多環芳香族カルボニル染料、インジゴイド染料、カルボニウム染料、フタロシアニン染料、メチン、ポリメチン染料等が挙げられる。

[0068] 代表的な顔料および染料の具体的な例をカラーインデックス（C I）ナンバーで示すと、次のようなものが好ましく使用されるが、いずれもこれらに限定されるものではない。

[0069] 赤色顔料の例としては、ピグメントレッド（以下PRと略す）9、PR 48、PR 97、PR 122、PR 123、PR 144、PR 149、PR 166、PR 168、PR 177、PR 179、PR 180、PR 192、PR 209、PR 215、PR 216、PR 217、PR 220、PR 223、PR 224、PR 226、PR 227、PR 228、PR 240、PR 254などが使用される。

[0070] オレンジ色顔料の例としては、ピグメントオレンジ（以下POと略す）13、PO 36、PO 38、PO 43、PO 51、PO 55、PO 59、PO 61、PO 64、PO 65、PO 71などが使用される。

[0071] 黄色顔料の例としては、ピグメントイエロー（以下PYと略す）PY 12、PY 13、PY 17、PY 20、PY 24、PY 83、PY 86、PY 93、PY 95、PY 109、PY 110、PY 117、PY 125、PY 129、PY 137、PY 138、PY 139、PY 147、PY 148、PY 150、PY 153、PY 154、PY 166、PY 168、PY 185などが使用される。

[0072] また、紫色顔料の例としては、ピグメントバイオレット（以下PVと略す）19、PV 23、PV 29、PV 30、PV 32、PV 37、PV 40、PV 50などが使用される。

[0073] また、青色顔料の例としては、ピグメントブルー（以下PBと略す）15、PB 15 : 3、PB 15 : 4、PB 15 : 6、PB 22、PB 60、PB 64などが使用される。

[0074] また、緑色顔料の例としては、ピグメントグリーン（以下PGと略す）7

、PG10、PG36、PG58などが使用される。

[0075] 黒色顔料の例としては、黒色有機顔料、混色有機顔料、および無機顔料等から用いることができる。黒色有機顔料としては、カーボンブラック、ペリレンブラック、アニリンブラック等が、混色有機顔料としては、赤、青、緑、紫、黄色、マゼンダ、シアン等から選ばれる少なくとも2種類以上の顔料を混合して疑似黒色化されたものが、無機顔料としては、グラファイト、およびチタン、銅、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、銀等の金属微粒子、金属酸化物、複合酸化物、金属硫化物、金属窒化物、金属酸窒化物等が挙げられる。これらは、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。とりわけ、高い遮光性を有することから、カーボンブラックおよびチタン窒化物が好ましく用いられる。

[0076] また、白色顔料の例としては、二酸化チタン、炭酸バリウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナホワイト、二酸化珪素などが挙げられる。

[0077] 染料の例としては、例えば、C. I. ダイレクトレッド2, 4, 9, 23, 26, 28, 31, 39, 62, 63, 72, 75, 76, 79, 80, 81, 83, 84, 89, 92, 95, 111, 173, 184, 207, 211, 212, 214, 218, 221, 223, 224, 225, 226, 227, 232, 233, 240, 241, 242, 243, 247、C. I. アシッドレッド35, 42, 51, 52, 57, 62, 80, 82, 111, 114, 118, 119, 127, 128, 131, 143, 145, 151, 154, 157, 158, 211, 249, 254, 257, 261, 263, 266, 289, 299, 301, 305, 319, 336, 337, 361, 396, 397、C. I. リアクティブレッド3, 13, 17, 19, 21, 22, 23, 24, 29, 35, 37, 40, 41, 43, 45, 49, 55、C. I. ベーシックレッド12, 13, 14, 15, 18, 22, 23, 24, 25, 27, 29, 35, 36, 38, 39, 45, 46、C. I. ダイレクトバイオレット7, 9, 47, 48,

51, 66, 90, 93, 94, 95, 98, 100, 101、C. I. アシッドバイオレット5, 9, 11, 34, 43, 47, 48, 51, 75, 90, 103, 126、C. I. リアクティブバイオレット1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 16, 17, 22, 23, 24, 26, 27, 33, 34、C. I. ベーシックバイオレット1, 2, 3, 7, 10, 15, 16, 20, 21, 25, 27, 28, 35, 37, 39, 40, 48、C. I. ダイレクトイエロー8, 9, 11, 12, 27, 28, 29, 33, 35, 39, 41, 44, 50, 53, 58, 59, 68, 87, 93, 95, 96, 98, 100, 106, 108, 109, 110, 130, 142, 144, 161, 163、C. I. アシッドイエロー17, 19, 23, 25, 39, 40, 42, 44, 49, 50, 61, 64, 76, 79, 110, 127, 135, 143, 151, 159, 169, 174, 190, 195, 196, 197, 199, 218, 219, 222, 227、C. I. リアクティブイエロー2, 3, 13, 14, 15, 17, 18, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 35, 37, 41, 42、C. I. ベーシックイエロー1, 2, 4, 11, 13, 14, 15, 19, 21, 23, 24, 25, 28, 29, 32, 36, 39, 40、C. I. アシッドグリーン16、C. I. アシッドブルー9, 45, 80, 83, 90, 185、C. I. ベーシックオレンジ21, 23等が挙げられる。

[0078] 本発明の着色材分散液において、着色材を樹脂溶液中に均一にかつ安定に分散させるために高分子分散剤を添加することがより好ましい。高分子分散剤としては、ポリエステル系高分子分散剤、アクリル系高分子分散剤、ポリウレタン系高分子分散剤、ポリアリルアミン系高分子分散剤、カルボジイミド系分散剤等が挙げられる。これらの高分子分散剤は、着色材の種類に応じて、適宜選択されて使用される。

[0079] 高分子分散剤には、アミン価のみを有する分散剤、酸価のみを有する分散剤、アミン価および酸価を有する分散剤、およびアミン価も酸価も有さない分散剤の種々の分散剤が存在するが、本発明の効果を顕著なものとするため

には、アミン価を有する分散剤を用いることがより好ましく、より好ましくはアミン価のみを有する高分子分散剤が好ましい。

[0080] アミン価のみを有する分散剤の具体例としては、ディスパービック102、ディスパービック160、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック2163、ディスパービック2164、ディスパービック166、ディスパービック167、ディスパービック168、ディスパービック2000、ディスパービック2050、ディスパービック2150、ディスパービック2155、ディスパービックLPN6919、ディスパービックLPN21116、ディスパービックLPN21234、ディスパービック9075、ディスパービック9077（以上、ビッケミー社製）；EFKA 4015、EFKA 4020、EFKA 4046、EFKA 4047、EFKA 4050、EFKA 4055、EFKA 4060、EFKA 4080、EFKA 4300、EFKA 4330、EFKA 4340、EFKA 4400、EFKA 4401、EFKA 4402、EFKA 4403、EFKA 4800（以上、BASF社製）；アジスパーPB711（味の素ファインテクノ社製）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0081] アミン価のみを有する分散剤においても、とりわけ、少なくとも3級アミノ基を有する高分子分散剤を用いることが、より好ましく、具体例としては、ディスパービックLPN6919、ディスパービックLPN21116等が挙げられる。

[0082] アミン価および酸価を有する高分子分散剤の具体例としては、ディスパービック142、ディスパービック145、ディスパービック2001、ディスパービック2010、ディスパービック2020、ディスパービック2025、ディスパービック9076、Anti-Terra-205（以上、ビッケミー社製）；ソルスパース24000（ルーブリゾール（株）社製）；アジスパーPB821、アジスパーPB880、アジスパーPB881（以上、味の素ファインテクノ社製）等を挙げることができる。

[0083] これらの高分子分散剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上組み合わせ用いてもよい。これらの高分子分散剤は感光性を有していないため、多量に添加すると目的の感光性着色樹脂組成物の感光性能を悪化させる懸念があり、分散安定性、感光性能を加味した適正な添加量にすることが望ましい。着色材に対して1～50（質量％）添加、さらに好ましくは3～30（質量％）添加すると、感光性能を悪化させずに、高度に分散を安定化させる効果があり、より一層好ましい。

[0084] 本発明の着色材分散液において、着色材成分／樹脂成分の重量組成比は、90／10～20／80の範囲であることが好ましく、より好ましくは90／10～40／60となる。ここで、樹脂成分とは、アクリル共重合体に加え、高分子分散剤等の添加剤の合計とする。樹脂成分の量が少なすぎると、着色材の分散安定性が不良となり、逆に着色材成分の量が少なすぎると着色材分散液を用いて着色塗膜を形成した際に、高い着色力を有する塗膜を形成することが困難となり好ましくない。

[0085] 本発明の着色材分散液において樹脂成分と着色材成分をあわせた固形分濃度としては、分散安定性および生産性の観点から2質量％以上60質量％以下が好ましく、更には5質量％以上質量30％以下であることが好ましい。

[0086] 本発明の着色材分散液の製造方法としては特に制限は無いが、分散機を用いてアクリル共重合体溶液中に着色材を分散させる方法が一般的になされている。

[0087] 着色材を分散させる分散機としては、ボールミル、サンドグラインダー、3本ロールミル、高速度衝撃ミルなど、種々の方法を取りうるが、分散効率と微分散化からビーズミルが好ましい。ビーズミルとしては、コボールミル、バスケットミル、ピンミル、ダイノームルなどを用いることができる。ビーズミルのビーズとしては、チタニアビーズ、ジルコニアビーズ、ジルコンビーズなどを用いるのが好ましい。

[0088] 分散に用いるビーズ径としては0.01mm以上5.0mm以下が好ましく、更に好ましくは0.03mm以上1.0mm以下である。着色材の一次

粒子径及び一次粒子が凝集して形成された二次粒子の粒子径が小さい場合には、 0.03 mm 以上 0.10 mm 以下といった微小な分散ビーズを用いる事が好ましい。この場合、微小な分散ビーズと分散液とを分離することが可能な遠心分離方式によるセパレーターを有するビーズミルを用いて分散することが好ましい。一方、サブミクロン程度の粗大な粒子を含む着色材を分散させる際には、 0.10 mm 以上の分散ビーズを用いる事により十分な粉砕力が得られ顔料を微細に分散できるため好ましい。

[0089] 以下に、本発明の着色材分散液を用いた感光性着色樹脂組成物について例示するが、これらに限定されるものではない。

[0090] 本発明の感光性着色樹脂組成物は、本発明の着色材分散液に、少なくともアルカリ可溶性ポリマー、反応性モノマー、光重合開始剤を添加して構成される。これらの量比は、通常、アルカリ可溶性ポリマーと反応性モノマーの重量組成比として $10/90\sim90/10$ であり、光重合開始剤の添加量としてポリマーとモノマーの重量和に対して $1\sim20$ 重量%程度である。ここで、アルカリ可溶性ポリマーの重量として、新たに添加したアルカリ可溶性ポリマーの重量に加えて、着色材分散液に含まれるアクリル共重合体との総和を用いる。

[0091] 本発明の感光性着色樹脂組成物のアルカリ可溶性ポリマーとしては、着色材分散液に用いたアクリル共重合体を用いても、新たなアルカリ可溶性ポリマーを用いてもよい。新たに用いるアルカリ可溶性ポリマーについて、以下に詳細に述べる。

[0092] アルカリ可溶性ポリマーとしては、カルボキシル基を有するアルカリ可溶性ポリマーが好ましく、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物の共重合体を好ましく用いることができる。不飽和カルボン酸の例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸などのモノカルボン酸類、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などのジカルボン酸またはその酸無水物、フタル酸モノ（2-（メタ）アクリロキシエチル）などの多価カルボン酸モノエステル類などがあげられる。特に（メタ）アクリル酸から

導かれる構成単位を含んでなるアクリル系ポリマーが好ましく、さらに、構成単位に含まれるカルボン酸に、エチレン性不飽和基とエポキシ基を含有してなる化合物を反応させて得られたアクリル系ポリマーを用いると、露光、現像の際の感度がよくなるので好ましく用いることができる。エチレン性不飽和基としては、アクリル基、メタクリル基が好ましい。

[0093] これらは単独で用いても良いが、他の共重合可能なエチレン性不飽和化合物と組み合わせて用いても良い。共重合可能なエチレン性不飽和化合物としては、具体的には、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *sec*-ブチル、メタクリル酸 *sec*-ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、メタクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 *n*-ペンチル、メタクリル酸 *n*-ペンチル、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸アルキルエステル、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、トリシクロデカニル（メタ）アクリレートなどの（架橋）環式炭化水素基、アミノエチルアクリレートなどの不飽和カルボン酸アミノアルキルエステル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの不飽和カルボン酸グリシジルエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのカルボン酸ビニルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロルアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、1,3-ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族共役ジエン、それぞれ末端にアクリロイル基、あるいはメタクリロイル基を有するポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレート、ポリブチルメタクリレートなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

- [0094] 特に（メタ）アクリル酸およびベンジル（メタ）アクリレートを含んでなるアクリル系ポリマーは、分散安定性、パターン加工性の各観点から特に好ましい。
- [0095] また、上記記載の構成単位に含まれる（メタ）アクリル酸に、エチレン性不飽和基とエポキシ基を含有してなる化合物を反応させて得られたアクリル系ポリマー以外にも、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル系ポリマーを好ましく用いることができる。具体例としては、日本国特許第3120476号公報、日本国特開平8-262221号公報に記載されている共重合体、あるいは市販のアクリル系ポリマーである光硬化性樹脂「サイクロマー（登録商標）P」（ダイセル化学工業（株））、アルカリ可溶性カルド樹脂などが挙げられる。
- [0096] アルカリ可溶性ポリマーの重量平均分子量（M_w）としては、5千～4万（テトラヒドロフランをキャリアーとしてゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定し、標準ポリスチレンによる検量線を用いて換算したもの）のものが好ましく、さらには平均分子量が8千～4万であり、かつ酸価60～150（mg KOH/g）のポリマーが感光特性、エステル系溶剤に対する溶解性、アルカリ現像液に対する溶解性、残渣抑制の各観点から最も好ましい。
- [0097] 本発明の感光性着色樹脂組成物の反応性モノマーとしては、多官能、単官能のアクリル系モノマーあるいはオリゴマーを用いることができる。なかでも多官能モノマーを含有することが好ましく、多官能モノマーとしては、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アクリレートカルバメート、変性ビスフェノールAエポキシ（メタ）アクリレート、アジピン酸1,6-ヘキサジオール（メタ）アクリル酸エステル、無水フタル酸プロピレンオキサイド（メタ）アクリル酸エステル、トリメリット酸ジエチレングリコール（メタ）アクリル酸エステル、ロジン変性エポキシジ（メタ）アクリレート、アルキッド変性（メタ）アクリレート、日本国特許第3621533号公報や日本国特開平8-278630

号公報に記載されているようなフルオレンジアクリレート系オリゴマー、あるいはトリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（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、トリアクリルホルマール、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート及びその酸変性体、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酸変性体、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酸変性体、2, 2-ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]プロパン、ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]メタン、ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]スルホン、ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]エーテル、4, 4'-ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]シクロヘキサン、9, 9-ビス[4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-メチル-4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-クロロ-4-（3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]フルオレン、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジメタアクリレート、ビスクレゾールフルオレンジアクリレート、ビスクレゾールフルオレンジメタアクリレート、などがあげられる。これらは単独または混合して用いることができる。

[0098] これらの多官能モノマーやオリゴマーの選択と組み合わせにより、レジストの感度や加工性の特性をコントロールすることが可能である。とくに感度を上げるためには、官能基が3以上、より好ましくは5以上ある化合物の使用が望ましく、とくにジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びその酸変性体が好ましい。また、2個のグリシジルエーテル基を有するエポキシ化合物とメ

タアクリル酸との反応物に多塩基酸カルボン酸又はその酸無水物を反応させて得られた不飽和基含有アルカリ可溶性モノマーも現像性、加工性の観点から好ましく用いられる。さらに、分子中に芳香環を多く含み撥水性が高いフルオレン環を有する（メタ）アクリレートの併用が現像時にパターンを望ましい形状にコントロールできるので好ましい。

[0099] 本発明の感光性着色樹脂組成物の光重合開始剤としては、特に制限はないが、好ましくは光ラジカル重合開始剤が好ましく、なかでもアルキルフェノン系および／あるいはオキシムエステル系光重合開始剤を含有することがより好ましい。

[0100] アルキルフェノン系光重合開始剤として、 α -アミノアルキルフェノン系あるいは α -ヒドロキシアルキルフェノン系などがあげられるが、特に α -アミノアルキルフェノン系が高感度の観点から好ましい。例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、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、チバ・スペシャルティ・ケミカル（株）“イルガキュア（登録商標）” 369である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)-ブタノン、チバ・スペシャルティ・ケミカル（株）“イルガキュア（登録商標）” 379である2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホルニル)フェニル]-1-ブタノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどがあげられる。

[0101] オキシムエステル系光重合開始剤の具体例として、チバ・スペシャルティ・ケミカル（株）“イルガキュア（登録商標）” OXE01である1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、チバ・スペシャルティ・ケミカル（株）“イルガキュア（登録商標）” OXE02であるエタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)、旭電化工業（株）製の“アデカ（登録商標）オプトマー” N-18

18、N-1919、“アデカクルーズ”NCI-831などがあげられる。

[0102] また、これらの光重合開始剤に加えて、ベンゾフェノン系化合物、オキサントン系化合物、イミダゾール系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、カルバゾール系化合物、トリアジン系化合物、リン系化合物あるいはチタネート等の無機系光重合開始剤など公知の光重合開始剤を併用して用いることもできる。例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2, 3-ジクロロアントラキノン、3-クロル-2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、1, 2-ベンゾアントラキノン、1, 4-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、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、4-(p-メトキシフェニル)-2, 6-ジ-(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどがあげられる。

[0103] 本発明の感光性着色樹脂組成物に好ましく用いられる有機溶剤としては、特に限定されるものではなく、エステル類、脂肪族アルコール類、ケトン類などが使用できる。

[0104] 具体的なエステル類としては、ベンジルアセテート（沸点214℃）、エチルベンゾエート（沸点213℃）、 γ -ブチロラクトン（沸点204℃）、メチルベンゾエート（沸点200℃）、マロン酸ジエチル（沸点199℃）、2-エチルヘキシルアセテート（沸点199℃）、2-ブトキシエチルアセテート（沸点192℃）、3-メトキシ-3-メチル-ブチルアセテート（沸点188℃）、シュウ酸ジエチル（沸点185℃）、アセト酢酸エチ

ル（沸点 181℃）、シクロヘキシルアセテート（沸点 174℃）、3-メトキシブチルアセテート（沸点 173℃）、アセト酢酸メチル（沸点 172℃）、エチル-3-エトキシプロピオネート（沸点 170℃）、2-エチルブチルアセテート（沸点 162℃）、イソペンチルプロピオネート（沸点 160℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート（沸点 160℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点 158℃）、酢酸ペンチル（沸点 150℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点 146℃）などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0105] これらの溶剤のなかで、酢酸エステル系またはプロピオン酸エステル系の溶剤で、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、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メチルエーテルプロピオネート、3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートがとくに好ましい。

[0106] また、上記以外の溶剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 120℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（沸点 133℃）、プロピレングリコールターシャリーブチルエーテル（沸点 153℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点 188℃）などのプロピレングリコール誘導体などの脂肪族エーテル類、上記以外の脂肪族エステル類、例えば、酢酸エチル（沸点 77℃）、酢酸ブチル（沸点 126℃）、酢酸イソペンチル（沸点 142℃）、あるいは、ブタノール（沸点 118℃）、3-メチル-2-ブタノール（沸点 112℃）、3-メチル-3-メトキシブタノール（沸点 174℃）などの脂肪族アルコール類、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、キシレン（沸点 144℃）、エチルベンゼン（沸点 136℃）、ソルベントナフサ（石油留分：沸点 165～178℃）などの溶剤を併用することも可能である。

[0107] さらに基板の大型化に伴いダイコーティング装置による塗布が主流になってきているので、適度の揮発性、乾燥性を実現するため、2成分以上の混合

溶剤から構成するのが好ましい。該混合溶剤を構成する全ての溶剤の沸点が 150℃以下の場合、膜厚の均一性が得られない、塗布終了部の膜厚が厚くなる、塗液をスリットから吐出する口金部に顔料の凝集物が生じ、塗膜にスジが発生するという多くの問題を生じる。一方、該混合溶剤の沸点が 200℃以上の溶剤を多く含む場合、塗膜表面が粘着性となり、スティッキングを生じる。したがって沸点が 150℃以上 200℃の溶剤を 30～75 質量%含有する混合溶剤が望ましい。

[0108] 本発明の感光性着色樹脂組成物には、塗膜と下地基板との接着性を向上させるため、密着改良剤を着色樹脂組成物に添加することが好ましく、シランカップリング剤が好適に使用される。シランカップリング剤としては、特に制限は無く、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、アミノ基等の官能基を有するシランカップリング剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的には、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トリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、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-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、p-スリチルトリメトキシシランなどが好ましい。

- [0109] 密着改良剤の添加量としては、着色樹脂組成物の固形成分全量、つまり着色材とアクリル共重合体、アルカリ可溶性ポリマーおよび反応性モノマーの総和に対して1～15質量%が好ましく、2～10質量%がより好ましい。1質量%より少ないと接着性改良効果が十分ではなく、15質量%より多いと、アルカリ現像において微細なパターンが欠落し、解像度が低下してしまう。
- [0110] また、本発明の感光性着色樹脂組成物には、塗布性、着色被膜の平滑性やベナードセルを防止する目的で、界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤の添加量は通常、顔料の0.001～10質量%、好ましくは0.01～1質量%である。添加量が少なすぎると塗布性、着色被膜の平滑性やベナードセルを防止効果がなく、多すぎると逆に塗膜物性が不良となる場合がある。
- [0111] 界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸アンモニウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミンなどの陰イオン界面活性剤、ステアリルアミンアセテート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライドなどの陽イオン界面活性剤、ラウリルジメチルアミノオキサイド、ラウリルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリウムベタインなどの両性界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ソルビタンモノステアレートなどの非イオン界面活性剤、ポリジメチルシロキサンなどを主骨格とするシリコーン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などが挙げられる。本発明では、これらに限定されずに、界面活性剤を1種または2種以上用いることができる。
- [0112] 本発明の感光性着色樹脂組成物において、着色材成分／樹脂成分の重量組成比は、80／20～10／90の範囲であることが、十分な着色力を有する被膜を得るために好ましい。ここで、樹脂成分とは、着色材分散液に用いたアクリル共重合体や着色樹脂組成物にて添加したアルカリ可溶性ポリマーに加え、反応性モノマー、オリゴマーや光重合開始剤、高分子分散剤等の添加剤の合計とする。

- [0113] 本発明の感光性着色樹脂組成物において樹脂成分と着色材成分とを合わせた固形分濃度としては、塗工性・乾燥性の観点から２％以上６０％以下が好ましく、更には５％以上３０％以下であることが好ましい。

実施例

- [0114] 以下、実施例および比較例を用いて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

- [0115] <評価方法>

「酸価」

アクリル共重合体１ｇを中和するのに要した水酸化カリウムの量（ｍｇ）を酸価とした（単位：ｍｇＫＯＨ／ｇ）。

- [0116] 「塩基価」

アクリル共重合体１００ｇを中和するのに要した過塩素酸のｍｏｌ数を塩基価とした（単位：ｍｍｏｌ／１００ｇ）。

- [0117] 「分子量」

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）「ＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ」（東ソー（株）の試験装置）を使用し、キャリアーをテトラヒドロフラン、分子量スタンダードとしてポリスチレンを用いて測定した重量平均分子量（ M_w ）の値とする。

- [0118] 「粘度」

粘度計（東機産業製ＲＥ１０５Ｌ）を２５．０±０．２℃に温度設定し、１００ｒｐｍでの値を粘度の値とする。

- [0119] 「分散安定性」

着色材分散液における初期の粘度、１週間後の粘度変化、すなわち１週間後の粘度が初期の粘度に対して増加した百分率（増粘、単位％）により、下記のように分散状態を総合的に評価した。経時増粘は小さい方が望ましいが、微細分散された顔料同士の相互作用が働くことで増粘する場合があります、許容の基準を△として、下記の通り評価した。

○ 分散状態が極めて良好である（作製１週間での増粘が５０％以内である

)

△ 分散状態が良好である（作製１週間での増粘が５０％を超え１００％以内である）

× 分散状態が不安定である（作製１週間での増粘が１００％より大きい）

[0120] 「現像性」

０．０４５％水酸化カリウム水溶液で現像した塗膜の非感光部分の溶解時間について工業的利用の観点から許容の基準を△として、下記の通り評価した。

○ 現像性が極めて良好である（５０秒以内でレジスト塗膜未露光部溶解完了）

△ 現像性が良好である（５０秒を超え１００秒以内でレジスト塗膜未露光部溶解完了）

× 現像性が不良である（レジスト塗膜未露光部溶解完了まで１００秒以上を要する）

[0121] 「耐熱性」

熱重量分析装置（ＴＡインスツルメンツ製Ｑ５０）にてプリベーク１５０℃×３０分行った後、ポストベーク２８０℃×６０分の手順で加熱し、ポストベーク前後の試料重量変化で評価を行う耐熱性について、工業的利用の観点から許容の基準を△として、下記の通り評価した。

○ 耐熱性が極めて良好である（１．５％以下の重量変化）

△ 耐熱性が良好である（１．５％を超え２．０％以下の重量変化）

× 耐熱性が不良である（２．０％を超える重量変化）

[0122] ＜アクリル共重合体の合成＞

以下に本発明におけるアクリル共重合体の合成例を示す。なお、本発明は以下の方法のみに限定されるものではない。本合成例におけるアクリル共重合体の製造方法と特性値について表１に示す。また各合成例における「部」の表記は重量部を表わす。

[0123] 表１で示す（メタ）アクリルモノマーおよび他のモノマーの略称は以下の

通り。

- ・メタクリル酸メチル (MMA)
 - ・メタクリル酸ドデシル (DOMA)
 - ・メタクリル酸ステアリル (SLMA)
- nが0である式(D1)で表される構造；

- ・メタクリル酸 (MAA)
 - ・アクリル酸 (AA)
- 式(E2)で表される構造；

- ・スチレン (St)
- ・4-メチルスチレン (MS t)

式(E1)で表される構造；

- ・メタクリル酸ベンジル (Bz-MA)

式(B)で表される構造；

- ・メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル (MLDA)
- ・アクリル酸-2-ジメチルアミノエチル (ALDA)

式(C)で表される構造；

- ・メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル塩酸塩 (MLDA-Cl)

式(F)で表される構造；

- ・アクリル酸-2-エチルヘキシル (2EHA)、
- ・メタクリル酸-2-エチルヘキシル (2EHMA)

式(D1)で表される構造；

- ・酸性官能基含有単量体混合物 (ローヌ・プーラン (株) 製) (β -CEA)

エチレン性不飽和基を有する構造(A)を導入するための付加反応モノマー；

- ・グリシジルメタクリレート (GMA)

重合開始剤；

- ・アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

・ノルマルドデシルメルカプタン (MDM)

[0124] 表1で示す、塩基価の調整はアミノ基含有モノマー (MLDA、ALDA、MLDA-CI) の仕込量の増減によって、酸価の調整はカルボキシル基含有モノマー (AA、MAA、 β -CEA) の仕込量の増減によってそれぞれ実施した。

[0125] 表1で示す、重量平均分子量の調整は重合開始剤 (AIBN) 及び／またはノルマルドデシルメルカプタン (MDM) の仕込量の増減によって実施した。

[0126] [合成例1]

プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート溶媒200部を攪拌装置、温度計、還流冷却機、滴下用ポンプを備えた耐圧容器に仕込み反応容器内を窒素で満たした後90℃まで昇温を行い、メタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル (MLDA) 1部、メタクリル酸メチル (MMA) 32部、メタクリル酸-2-エチルヘキシル (2EHMA) 20部、スチレン (St) 30部、メタクリル酸 (MAA) を17部、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 2.0部、ノルマルドデシルメルカプタン (MDM) 3.0部を混合したものを滴下用ポンプにて3時間かけて滴下して共重合を行った。その後、反応容器内を空気で置換してグリシジルメタクリレート (GMA) 10部を滴下用ポンプにて1時間かけて滴下して付加反応させ、さらに2時間容器内を攪拌した。その結果、塩基価5mmol/100g、酸価75mg KOH/g、重量平均分子量7000の特性値を有するアクリル共重合体 (P-1) が得られた。

[0127] [合成例2]

MMAとMLDAの仕込量をそれぞれ31部、2部にする以外は合成例1と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体 (P-2) を得た。

[0128] [合成例3]

MMAとMLDAの仕込量をそれぞれ30部、3部にする以外は合成例1

と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-3）を得た。

[0129] 〔合成例 4〕

MMA と MLD A の仕込量をそれぞれ 29 部、4 部にする以外は合成例 1 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-4）を得た。

[0130] 〔合成例 5〕

MMA と MLD A の仕込量をそれぞれ 26 部、7 部にする以外は合成例 1 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-5）を得た。

[0131] 〔合成例 6〕

MLD A を使用せずに MMA の仕込量を 33 部にする以外は合成例 1 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-6）を得た。

[0132] 〔合成例 7〕

MMA と MLD A の仕込量をそれぞれ 17 部と 16 部にする以外は合成例 1 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-7）を得た

 〔合成例 8〕

MLD A を ALD A にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-8）を得た。

[0133] 〔合成例 9〕

MLD A を MLD A-C I にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-9）を得た。

[0134] 〔合成例 10〕

MMA と MAA の仕込量をそれぞれ 37 部、10 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P-10）を得た。

[0135] 〔合成例 1 1〕

MMAとMAAの仕込量をそれぞれ27部、20部にする以外は合成例3と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体（P-11）を得た。

[0136] 〔合成例 1 2〕

MMAとMAAの仕込量をそれぞれ23部、24部にする以外は合成例3と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体（P-12）を得た。

[0137] 〔合成例 1 3〕

MAAを使用せずにMMAの仕込量を47部にする以外は合成例3と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体（P-13）を得た。

[0138] 〔合成例 1 4〕

MMAとMAAの仕込量をそれぞれ40部と7部にする以外は合成例3と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体（P-14）を得た。

[0139] 〔合成例 1 5〕

MMAとMAAの仕込量をそれぞれ15部と32部にする以外は合成例3と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体（P-15）を得た。

[0140] 〔合成例 1 6〕

MAAをAAにする以外は合成例3と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体（P-16）を得た。

[0141] 〔合成例 1 7〕

MMAの仕込量を14部にし、MAA17部を β -CEA33部にする以外は合成例3と同様に作製した。その結果表1に示す特性値のアクリル共重合体（P-17）を得た。

[0142] 〔合成例 1 8〕

2 E H M A を 2 E H A にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－18）を得た。

[0143] 〔合成例 19〕

2 E H M A をメタクリル酸ドデシル（D O M A）にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－19）を得た。

[0144] 〔合成例 20〕

2 E H M A をメタクリル酸ステアリル（S L M A）にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－20）を得た。

[0145] 〔合成例 21〕

2 E H M A を使用せずに M M A の仕込量を 50 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－21）を得た。

[0146] 〔合成例 22〕

M D M の仕込み量を 5.0 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－22）を得た。

[0147] 〔合成例 23〕

M D M の仕込み量を 2.0 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－23）を得た。

[0148] 〔合成例 24〕

M D M の仕込み量を 1.0 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－24）を得た。

[0149] 〔合成例 25〕

M D M を使用しなかった以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体（P－25）を得た。

[0150] 〔合成例 26〕

A I B N 仕込量を 6.0 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その

結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体 (P-26) を得た。

[0151] 〔合成例 27〕

MDMを使用せずに AIBN の仕込量を 0.8 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体 (P-27) を得た。

[0152] 〔合成例 28〕

St を 4MS t にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体 (P-28) を得た。

[0153] 〔合成例 29〕

St を BzMA にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体 (P-29) を得た。

[0154] 〔合成例 30〕

St を使用せずに MMA の仕込量を 60 部にする以外は合成例 3 と同様に作製した。その結果表 1 に示す特性値のアクリル共重合体 (P-30) を得た。

[0155]

[表1]

	アクリル 共重合 体	MM A (部)	St (部)	4M St (部)	Bz- MA (部)	MLD A (部)	ALDA (部)	MLDA -Cl (部)	MA A (部)	AA (部)	β - CEA (部)	2EHM A (部)	2EH A (部)	DO MA (部)	SL MA (部)	GMA (部)	AIBN (部)	MD M (部)	酸価 (mgKOH /g)	塩基価 (mmol /100g)	重量 平均 分子量
合成例1	P-1	32	30	-	-	1	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	75	5	7000
合成例2	P-2	31	30	-	-	2	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	73	11	7000
合成例3	P-3	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	71	18	7000
合成例4	P-4	29	30	-	-	4	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	68	25	7000
合成例5	P-5	26	30	-	-	7	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	67	42	7000
合成例6	P-6	33	30	-	-	-	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	75	0	7000
合成例7	P-7	17	30	-	-	16	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	65	95	7000
合成例8	P-8	30	30	-	-	-	3	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	70	16	7000
合成例9	P-9	30	30	-	-	-	-	3	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	71	15	7000
合成例10	P-10	37	30	-	-	3	-	-	10	-	-	20	-	-	-	10	2	3	65	18	7000
合成例11	P-11	27	30	-	-	3	-	-	20	-	-	20	-	-	-	10	2	3	90	18	7000
合成例12	P-12	23	30	-	-	3	-	-	24	-	-	20	-	-	-	10	2	3	114	17	7000
合成例13	P-13	47	30	-	-	3	-	-	-	-	-	20	-	-	-	10	2	3	0	20	7000
合成例14	P-14	40	30	-	-	3	-	-	7	-	-	20	-	-	-	10	2	3	14	18	7000
合成例15	P-15	15	30	-	-	3	-	-	32	-	-	20	-	-	-	10	2	3	157	17	7000
合成例16	P-16	30	30	-	-	3	-	-	-	17	-	20	-	-	-	10	2	3	89	19	7000
合成例17	P-17	14	30	-	-	3	-	-	-	-	33	20	-	-	-	10	2	3	30	18	7000
合成例18	P-18	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	-	20	-	-	10	2	3	73	20	7000
合成例19	P-19	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	-	-	20	-	10	2	3	70	20	7000
合成例20	P-20	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	-	-	-	20	10	2	3	70	20	7000
合成例21	P-21	50	30	-	-	3	-	-	17	-	-	-	-	-	-	10	2	3	71	20	7000
合成例22	P-22	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	5	72	17	5000
合成例23	P-23	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	2	73	18	11000
合成例24	P-24	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	1	73	18	16000
合成例25	P-25	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	0	73	17	20000
合成例26	P-26	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	6	3	74	18	3000
合成例27	P-27	30	30	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	0.8	0	74	18	39000
合成例28	P-28	30	-	30	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	72	17	7000
合成例29	P-29	30	-	-	30	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	73	18	7000
合成例30	P-30	60	-	-	-	3	-	-	17	-	-	20	-	-	-	10	2	3	73	18	7000

[0156]

＜着色材分散液および感光性着色樹脂組成物の作成＞

〔実施例 1〕

熱プラズマ法により製造したチタン窒化物粒子（Bk-1、日清エンジニアリング（株）製）を200g、アクリル共重合体（P-1）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を114g、高分子分散剤として3級アミノ基と4級アンモニウム塩を有するディスパービックLPN-21116（DP-1、ビックケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート40重量%溶液）を25gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PMA）661gをタンクに仕込み、ホモミキサー（プライミクス製）で20分攪拌し、予備分散液を得た。その後、0.05mmφジルコニアビーズ（ネツレン製、YTZボール）を75%充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアベックスミル（寿工業製）に予備分散液を供給し、回転速度8m/sで3時間分散を行い、固形分濃度25重量%、着色材／樹脂（重量比）＝80／20の着色材分散液1を得た。得られた着色材分散液1は作製直後の粘度が3.4mPa・sであり、1週間経過後の粘度は5.5mPa・sであった。

[0157] この着色材分散液1を33.00gとアクリル共重合体（P-1）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を7.53g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート55.36g、“アデカ（登録商標）オプトマー”N-1919（旭電化工業（株）製）0.99g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬（株）製DHPA）2.64g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.45g、BYK333（ビックケミー（株）製）0.04gを混合した感光性着色樹脂組成物を調製した。

[0158] 得られた感光性着色樹脂組成物を無アルカリガラス（コーニング製“1737材”）基板上にスピンコーターで塗布し、90℃で10分プリベークした。この後、大日本スクリーン（株）製露光機“XG-5000”を用い、グレートーンマスクを介して露光し、0.045%水酸化カリウム水溶液を用いてネガ型レジストの現像を行なった。現像時間は33秒であった。

[0159] また現像した塗膜の非感光部分の溶解時間について、上述した試験方法により測定評価した。その結果を表2に示す。

[0160] なお表2において、着色材分散液を構成する着色材、アクリル共重合体、高分子分散剤および溶媒の種類を略号で記載すると共に、それぞれの配合量(重量)%を記載した。

[0161] [実施例2～実施例22および比較例1～8]

アクリル共重合体(P-1)の代わりに、酸価、塩基価、重量平均分子量の特性値と一部不飽和単量体を変更したアクリル共重合体(P-2～P-30)を用いた以外は実施例1と同様にして着色材分散液および感光性着色樹脂組成物を製造し、評価を行った実施例2～22および比較例1～8までの結果詳細を表2に示す。

[0162] なお、実施例3, 21, 22および比較例8で得られた感光性着色樹脂組成物について、ポストバーク前後の耐熱性を上述した方法で評価した。その結果を表2に示す。

[0163] 実施例にて作製した着色材分散液の分散安定性およびブラックマトリックスの現像性、を両立できており、アクリル共重合体を特定の範囲の塩基価、酸価、重量平均分子量の特性値とすることが必要であることが判る。なおかつ、十分な耐熱性を得るためには、側鎖に芳香環が導入すること必要であることが判る。

[0164] また、側鎖に長鎖のアクリル基を導入することで顔料分散液の安定性はより高度なものになっていることが判る。

[0165]

[表2]

		着色材		アクリル共重合体		高分子分散剤		溶媒		分散安定性			現像性		耐熱性	
		種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	判定	初期粘度 (mPa・s)	経時粘度 (mPa・s)	判定	溶解時間 (秒)	判定	重量変化 率(%)
実施例1	着色材分散液1	Bk-1	20	P-1	4	DP-1	1	PMA	75	△	3.4	5.5	○	25	-	-
実施例2	着色材分散液2	Bk-1	20	P-2	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.5	3.9	○	27	-	-
実施例3	着色材分散液3	Bk-1	20	P-3	4	DP-1	1	PMA	75	○	4.2	4.6	○	33	○	1.1
実施例4	着色材分散液4	Bk-1	20	P-4	4	DP-1	1	PMA	75	○	4.9	5.9	○	40	-	-
実施例5	着色材分散液5	Bk-1	20	P-5	4	DP-1	1	PMA	75	△	5.5	9.1	△	64	-	-
比較例1	着色材分散液6	Bk-1	20	P-6	4	DP-1	1	PMA	75	×	3.4	54.6	○	25	-	-
比較例2	着色材分散液7	Bk-1	20	P-7	4	DP-1	1	PMA	75	×	12.5	88.5	△	94	-	-
実施例6	着色材分散液8	Bk-1	20	P-8	4	DP-1	1	PMA	75	○	4.6	5.3	○	36	-	-
実施例7	着色材分散液9	Bk-1	20	P-9	4	DP-1	1	PMA	75	○	4.5	4.8	△	52	-	-
実施例8	着色材分散液10	Bk-1	20	P-10	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.6	4.5	△	60	-	-
実施例9	着色材分散液11	Bk-1	20	P-11	4	DP-1	1	PMA	75	○	5.2	7.0	○	26	-	-
実施例10	着色材分散液12	Bk-1	20	P-12	4	DP-1	1	PMA	75	△	8.9	15.0	○	21	-	-
比較例3	着色材分散液13	Bk-1	20	P-13	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.1	3.4	×	>240	-	-
比較例4	着色材分散液14	Bk-1	20	P-14	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.6	4.0	×	118	-	-
比較例5	着色材分散液15	Bk-1	20	P-15	4	DP-1	1	PMA	75	×	11.9	>100	○	16	-	-
実施例11	着色材分散液16	Bk-1	20	P-16	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.9	4.7	○	36	-	-
実施例12	着色材分散液17	Bk-1	20	P-17	4	DP-1	1	PMA	75	○	5.8	7.0	○	44	-	-
実施例13	着色材分散液18	Bk-1	20	P-18	4	DP-1	1	PMA	75	○	4.9	5.7	○	35	-	-
実施例14	着色材分散液19	Bk-1	20	P-19	4	DP-1	1	PMA	75	○	5.5	6.5	○	40	-	-
実施例15	着色材分散液20	Bk-1	20	P-20	4	DP-1	1	PMA	75	○	5.5	6.2	○	39	-	-
実施例16	着色材分散液21	Bk-1	20	P-21	4	DP-1	1	PMA	75	△	3.6	6.2	○	34	-	-
実施例17	着色材分散液22	Bk-1	20	P-22	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.5	3.8	○	29	-	-
実施例18	着色材分散液23	Bk-1	20	P-23	4	DP-1	1	PMA	75	○	5.7	7.2	○	44	-	-
実施例19	着色材分散液24	Bk-1	20	P-24	4	DP-1	1	PMA	75	△	7.1	11.9	△	59	-	-
実施例20	着色材分散液25	Bk-1	20	P-25	4	DP-1	1	PMA	75	△	12.8	20.8	△	80	-	-
比較例6	着色材分散液26	Bk-1	20	P-26	4	DP-1	1	PMA	75	×	3.6	測定不可	○	30	-	-
比較例7	着色材分散液27	Bk-1	20	P-27	4	DP-1	1	PMA	75	×	16.9	>100	×	133	-	-
実施例21	着色材分散液28	Bk-1	20	P-28	4	DP-1	1	PMA	75	○	4.9	5.8	○	38	○	1.3
実施例22	着色材分散液29	Bk-1	20	P-29	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.5	3.9	○	35	△	1.8
比較例8	着色材分散液30	Bk-1	20	P-30	4	DP-1	1	PMA	75	○	3.3	3.6	○	33	×	4

[0166]

[実施例23]

熱プレス法により製造したチタン窒化物粒子（Bk-1、日清エソジニ

アリング（株）製）を 175 g、アクリル共重合体（P-3）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 35 重量%溶液を 214 g、高分子分散剤を添加せず、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PMA）を 611 g とした以外は実施例 3 と同様に作製した着色材分散液の分散安定性および感光性着色樹脂組成物の現像性の評価結果を表 3 に示す。

[0167] なお表 3 において、着色材分散液を構成する着色材、アクリル共重合体、高分子分散剤および溶媒の種類を略号で記載すると共に、それぞれの配合量（重量）%を記載した。

[0168] [比較例 9]

アクリル共重合体（P-3）の代わりにアクリル共重合体（P-6）を用いた以外は実施例 23 と同様に作製した着色材分散液の分散安定性および感光性着色樹脂組成物の現像性の評価結果を表 3 に示す。

[0169] [実施例 24]

高分子分散剤として、ディスパービック LPN-21116（DP-1、ビッケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 40 重量%溶液）の代わりに 3 級アミノ基を有するディスパービック LPN-6919（DP-2、ビッケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 40 重量%溶液）を用いた以外は実施例 3 と同様に作製した着色材分散液の分散安定性および感光性着色樹脂組成物の現像性の評価結果を表 3 に示す。

[0170] [実施例 25]

高分子分散剤として、ディスパービック LPN-21116（DP-1、ビッケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 40 重量%溶液）の代わりに 4 級アンモニウム塩およびカルボキシル基を有するディスパービック 2001（DP-3、ビッケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 40 重量%溶液）を用いた以外は実施例 3 と同様に作製した着色材分散液の分散安定性および感光性着色樹脂組成物の現像性の評価結果を表 3 に示す。

脂組成物の現像性の評価結果を表3に示す。

[0171] 実施例23～25および比較例9の結果から、本発明のアクリル共重合体を用いることにより、高分子分散剤を添加することなく分散安定化が可能となるが、より分散を安定化させる上では高分子分散剤を添加することが好ましく、とりわけ、3級アミノ基を有する高分子分散剤を用いることがより好ましいことが判る。

[0172] [実施例26]

熱プラズマ法により製造したチタン窒化物粒子（Bk-1、日清エンジニアリング（株）製）を220g、アクリル共重合体（P-3）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を57g、高分子分散剤としてディスパービックLPN-21116（DP-1、ビッケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート40重量%溶液）を25gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PMA）を698gとした以外は実施例3と同様にして作製した着色材分散液の分散安定性および感光性着色樹脂組成物の現像性の評価結果を表3に示す。

[0173] [実施例27]

熱プラズマ法により製造したチタン窒化物粒子（Bk-1、日清エンジニアリング（株）製）を175g、アクリル共重合体（P-3）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を186g、高分子分散剤としてディスパービックLPN-21116（DP-1、ビッケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート40重量%溶液）を25gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PMA）を614gとした以外は実施例3と同様にして作製した着色材分散液の分散安定性および感光性着色樹脂組成物の現像性の評価結果を表3に示す。

[0174] 実施例3、実施例26～27の結果から、本発明のアクリル共重合体を用い、かつ、着色材成分／樹脂成分の重量組成比としては、90／10よりも樹

脂成分が多いことがより好ましいことが判る。

[0175] 〔実施例 28〕

高抵抗カーボンブラック（Bk-2、キャボット（株）製）を 175 g、アクリル共重合体（P-3）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 35 重量%溶液を 171 g、高分子分散剤としてディスパービック LPN-21116（DP-1、ビックケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 40 重量%溶液）を 38 g およびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PMA）616 g をタンクに仕込み、ホモミキサー（プライミクス製）で 20 分攪拌し、予備分散液を得た。その後、0.05 mm φ ジルコニアビーズ（ネツレン製、YTZ ボール）を 75 % 充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアベックスミル（寿工業製）に予備分散液を供給し、回転速度 8 m/s で 3 時間分散を行い、固形分濃度 25 重量%、着色材／樹脂（重量比）＝70／30 の着色材分散液 37 を得た。

[0176] この着色材分散液 37 を 37.71 g とアクリル共重合体（P-1）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 35 重量%溶液を 4.48 g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 53.80 g、“アデカ（登録商標）オプトマー”N-1919（旭電化工業（株）製）0.96 g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬（株）製 DHPA）2.55 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.45 g、BYK 333（ビックケミー（株）製）0.04 g を混合して感光性着色樹脂組成物を作製し、実施例 1 と同様にして現像性評価を行った。着色材分散液の分散安定性および感光性樹脂組成物の現像性の評価結果を表 3 に示す。

[0177] 〔比較例 10〕

アクリル共重合体として P-3 の代わりに P-6 を用いた以外は実施例 28 と同様にして作製した着色材分散液の分散安定性および感光性樹脂組成物の現像性の評価結果を表 3 に示す。

[0178] [実施例 29]

有機顔料 P R 1 7 7 (R-1、大日精化(株)製)を 120 g、アクリル共重合体(P-3)のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 35 重量%溶液を 114 g、高分子分散剤としてディスパービック L P N-2 1 1 1 6 (D P-1、ビックケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 40 重量%溶液)を 100 g およびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PMA) 666 g をタンクに仕込み、ホモキサー(プライミクス製)で 20 分攪拌し、予備分散液を得た。その後、0.05 mm φ ジルコニアビーズ(ネツレン製、Y T Z ボール)を 75% 充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアベックスミル(寿工業製)に予備分散液を供給し、回転速度 8 m/s で 3 時間分散を行い、固形分濃度 20 重量%、着色材/樹脂(重量比) = 60/40 の着色材分散液 39 を得た。得られた着色材分散液の分散安定性を実施例 1 と同様にして評価した。

[0179] この着色材分散液 39 を 37.50 g とアクリル共重合体(P-1)のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 35 重量%溶液を 7.29 g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート 50.26 g、“アデカ(登録商標)オプトマー”N-1919(旭電化工業(株)製) 0.41 g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)製 D H P A) 4.05 g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン 0.45 g、B Y K 3 3 3 (ビックケミー(株)製) 0.04 g を混合して感光性着色樹脂組成物を作製し、実施例 1 と同様にして現像性評価を行った。

[0180] [比較例 11]

アクリル共重合体として P-3 の代わりに P-6 を用いた以外は実施例 29 と同様にして作製した着色材分散液の分散安定性および感光性樹脂組成物の現像性の評価結果を表 3 に示す。

[0181] [実施例 30]

染料 A R 2 8 9 (R-2、中外化成(株)製)を 50 g、アクリル共重合

体（P-3）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を357g、高分子分散剤としてディスパービックLPN-21116（DP-1、ビックケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート40重量%溶液）を63gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（PMA）530gをタンクに仕込み、ホモミキサー（プライミクス製）で20分攪拌し、予備分散液を得た。その後、0.05mmφジルコニアビーズ（ Netzlen製、YTZボール）を75%充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアペックスミル（寿工業製）に予備分散液を供給し、回転速度8m/sで3時間分散を行い、固形分濃度20重量%、着色材／樹脂（重量比）＝25／75の着色材分散液41を得た。得られた着色材分散液の分散安定性を実施例1と同様にして評価した。

[0182] この着色材分散液41を45.00gとアクリル共重合体（P-1）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を1.03g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート48.33g、“アデカ（登録商標）オプトマー”N-1919（旭電化工業（株）製）0.29g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬（株）製DHPA）4.86g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.45g、BYK333（ビックケミー（株）製）0.04gを混合して感光性着色樹脂組成物を作製し、実施例1と同様にして現像性評価を行った。

[0183] [比較例12]

アクリル共重合体としてP-3の代わりにP-6を用いた以外は実施例30と同様にして作製した着色材分散液の分散安定性および感光性樹脂組成物の現像性の評価結果を表3に示す

[0184] [実施例31]

Agナノ粒子（Ag-1、ダイワ化成（株）製）を160g、アクリル共重合体（P-3）のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を57g、高分子分散剤としてディスパービックLPN-21116（DP-1、ビックケミー社製、プロピレングリコールモノエチルエー

テルアセテート40重量%溶液)を50gおよびプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート(PMA)733gをタンクに仕込み、ホモミキサー(プライミクス製)で20分攪拌し、予備分散液を得た。その後、0.05mmφジルコニアビーズ(Netzlen製、YTZボール)を75%充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアペックスミル(寿工業製)に予備分散液を供給し、回転速度8m/sで3時間分散を行い、固形分濃度20重量%、着色材/樹脂(重量比)=80/20の着色材分散液43を得た。得られた着色材分散液の分散安定性を実施例1と同様にして評価した。

[0185] この着色材分散液43を46.88gとアクリル共重合体(P-1)のプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート35重量%溶液を6.37g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート43.36g、“アデカ(登録商標)オプトマー”N-1919(旭電化工業(株)製)0.79g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬(株)製DHPA)2.11g、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.45g、BYK333(ビックケミー(株)製)0.04gを混合して感光性着色樹脂組成物を作製し、実施例1と同様にして現像性評価を行った。

[0186] [比較例13]

アクリル共重合体としてP-3の代わりにP-6を用いた以外は実施例31と同様にして作製した着色材分散液の分散安定性および感光性樹脂組成物の現像性の評価結果を表3に示す。

[0187] 実施例28～31および比較例10～13の結果から、本発明のアクリル共重合体を用いることにより、無機顔料のみならず、有機顔料や染料、金属微粒子についても分散安定化が可能なが判る。

[0188]

[表3]

		着色材		アクリル共重合体		高分子分散剤		溶媒		分散安定性			現像性	
		種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	判定	初期粘度 (mPa・s)	経時粘度 (mPa・s)	判定	溶解時間 (秒)
実施例23	着色材分散液31	Bk-1	17.5	P-3	7.5	—	—	PMA	75	△	4.5	8.3	○	25
比較例9	着色材分散液32	Bk-1	17.5	P-6	7.5	—	—	PMA	75	×	4.7	>100	○	23
実施例24	着色材分散液33	Bk-1	20	P-3	4	DP-2	1	PMA	75	○	4.3	4.9	○	44
実施例25	着色材分散液34	Bk-1	20	P-3	4	DP-3	1	PMA	75	△	4.1	6.4	○	27
実施例26	着色材分散液35	Bk-1	22	P-3	2	DP-1	1	PMA	75	△	5.0	9.7	○	29
実施例27	着色材分散液36	Bk-1	17.5	P-3	6.5	DP-1	1	PMA	75	○	3.8	3.9	○	35
実施例28	着色材分散液37	Bk-2	17.5	P-3	6	DP-1	1.5	PMA	75	○	3.8	4.1	○	29
比較例10	着色材分散液38	Bk-2	17.5	P-6	6	DP-1	1.5	PMA	75	×	4.6	11.3	○	24
実施例29	着色材分散液39	R-1	12	P-3	4	DP-1	4	PMA	80	○	4.8	5.5	○	41
比較例11	着色材分散液40	R-1	12	P-6	4	DP-1	4	PMA	80	×	5.3	12.1	○	37
実施例30	着色材分散液41	R-2	5	P-3	12.5	DP-1	2.5	PMA	80	○	4.5	4.9	○	36
比較例12	着色材分散液42	R-2	5	P-6	12.5	DP-1	2.5	PMA	80	×	6.5	15.2	○	31
実施例31	着色材分散液43	Ag-1	16	P-3	2	DP-1	2	PMA	80	○	4.5	4.8	○	30
比較例13	着色材分散液44	Ag-1	16	P-6	2	DP-1	2	PMA	80	×	7.3	23.0	○	27

産業上の利用可能性

[0189] 本発明の着色材分散液は、着色材を高濃度に含有する組成においても、分

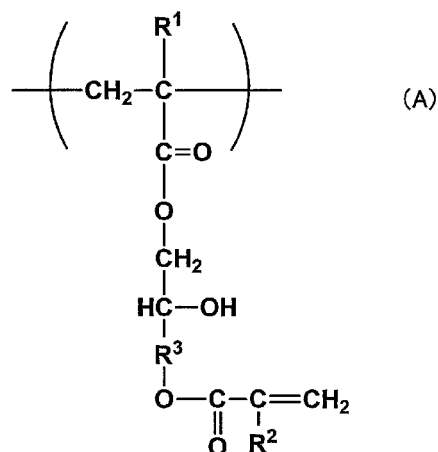
散安定性に優れ、経時での粘度安定性が良好である。更には、本発明の着色材分散液を用いて感光性着色樹脂組成物を調製することで、アルカリ現像溶解性や耐熱性に優れた塗膜を形成することが可能となる。よって、液晶表示装置用カラーフィルター基板やタッチパネル用センサー基板等の、高性能な着色パターンを生産効率よく形成することが可能となる。

請求の範囲

[請求項1]

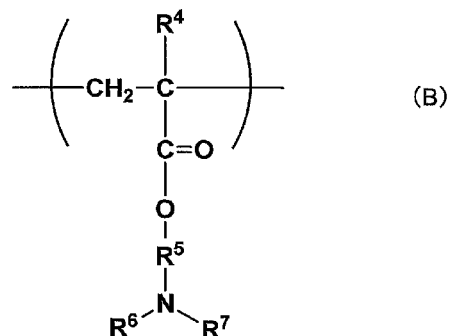
少なくとも着色材、アクリル共重合体および有機溶剤を含有する着色材分散液であって、前記アクリル共重合体が、少なくとも、側鎖にエチレン性不飽和基を有する下記式（A）で表される構造と、側鎖に3級アミノ基を有する下記式（B）で表される構造および／または側鎖に4級アンモニウム塩を有する下記式（C）で表される構造と、側鎖にカルボキシル基を有する構造（D）と、芳香環を有する構造（E）を有し、塩基価が5～70mmol/100g、かつ酸価が50～120mgKOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が、5,000～30,000であることを特徴とする着色材分散液。

[化1]



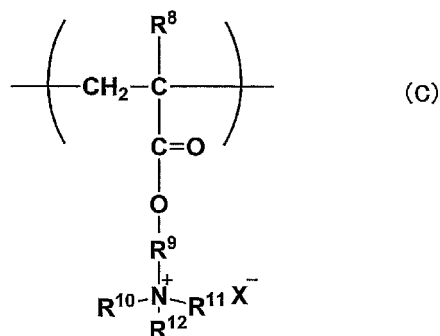
（式中R¹、R²は互いに独立に水素原子又はメチル基、R³は炭素数1～4のアルキレン基、炭素数3～6の2価の脂環式炭化水素基、炭素数6～10の2価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれかを表す。）

[化2]



(式中 R^4 は水素原子又はメチル基、 R^5 は炭素数 1～4 のアルキレン基、炭素数 1～4 の 2 価のアルコキシ基、炭素数 3～6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の 2 価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 R^6 、 R^7 は互いに独立に炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれかを表す。)

[化3]



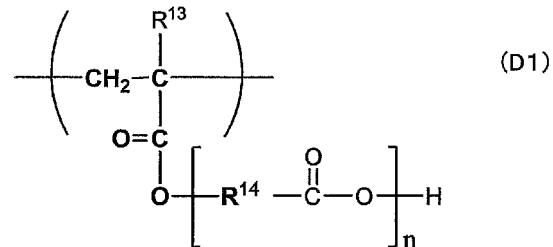
(式中 R^8 は水素原子又はメチル基、 R^9 は炭素数 1～4 のアルキレン基、炭素数 1～4 の 2 価のアルコキシ基、炭素数 3～6 の 2 価の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の 2 価の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は互いに独立に炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基から選ばれるいずれか、 X は臭素、塩素、ヨウ素、硫酸水素塩および水酸化物のいずれかを表す。)

[請求項2]

前記カルボキシル基を有する構造 (D) が下記式 (D1) で表され

る請求項 1 に記載の着色材分散液。

[化4]

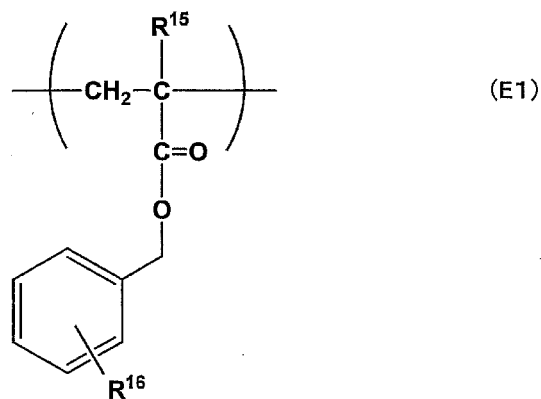


(式中 R¹³は水素原子又はメチル基、R¹⁴は炭素数 1～4 のアルキレン基、炭素数 3～6 の 2 価の脂環式炭化水素鎖、炭素数 6～10 の 2 価の芳香族炭化水素鎖から選ばれるいずれかを表し、n は 0～6 の整数を表し、単一でも複数の n の混合形でもよい。)

[請求項3]

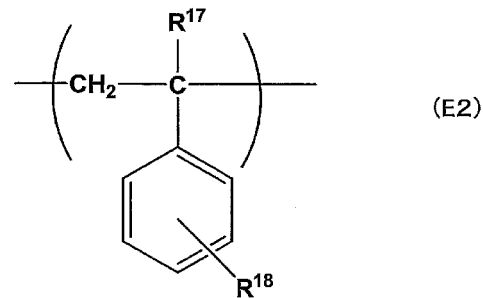
前記芳香環を有する構造 (E) が下記式 (E1) または (E2) で表される請求項 1 または 2 に記載の着色材分散液。

[化5]



(式中 R¹⁵は水素原子又はメチル基、R¹⁶は、水素、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれかを表す。)

[化6]

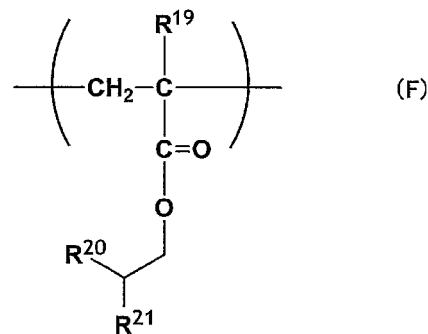


(式中 R^{17} は水素原子又はメチル基、 R^{18} は、水素、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、炭素数 3～6 の脂環式炭化水素基、炭素数 6～10 の芳香族炭化水素基、ハロゲン原子、エステル基、アシル基およびニトロ基から選ばれるいずれかを表す。)

[請求項4]

前記アクリル共重合体が、側鎖にカルボン酸エステルを有する下記式 (F) で表される構造をさらに有する請求項 1, 2 または 3 に記載の着色材分散液。

[化7]



(式中 R^{19} は、水素原子またはメチル基、 R^{20} は、水素原子または炭素原子数 1～20 のアルキル基、 R^{21} は、炭素原子数 2～40 のアルキル基を表す。)

[請求項5]

前記 R^{20} と R^{21} の合計の炭素数が 4 以上である請求項 4 に記載の着色材分散液。

[請求項6]

前記式 (E2) で表される構造を有する請求項 3～5 の何れか 1 項に記載の着色材分散液。

[請求項7] 前記アクリル共重合体に加えて、少なくとも3級アミノ基を有する高分子分散剤を含有する請求項1～6のいずれか1項に記載の着色材分散液。

[請求項8] 少なくとも前記請求項1～7のいずれかに記載の着色材分散液と、多官能アクリルモノマーおよび光ラジカル重合開始剤を含有する感光性着色樹脂組成物。