



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108026402 A

(43)申请公布日 2018.05.11

(21)申请号 201680051980.5

(22)申请日 2016.09.26

(30)优先权数据

2015-193529 2015.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.03.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2016/078165 2016.09.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/057222 JA 2017.04.06

(71)申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72)发明人 久保田诚

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

代理人 曹阳

(51)Int.Cl.

G09D 17/00(2006.01)

G08F 2/44(2006.01)

G09B 67/20(2006.01)

G09B 67/46(2006.01)

G09D 4/00(2006.01)

G09D 7/63(2018.01)

G09D 201/00(2006.01)

G02B 5/20(2006.01)

H01L 27/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书54页 附图4页

(54)发明名称

颜料分散物的制造方法、固化性组合物的制造方法、固化膜的制造方法、具备固化膜的固体摄像元件的制造方法、具备固化膜的滤色器的制造方法及具备固化膜的图像显示装置的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种能够制造处理时间短且保存稳定性优异的颜料分散物的制造方法、固化性组合物的制造方法、固化膜的制造方法、具备固化膜的固体摄像元件的制造方法、具备固化膜的滤色器的制造方法、具备固化膜的图像显示装置的制造方法。本发明的颜料分散物的制造方法具有：工序1，将包含颜料、分散剂及有机溶剂且在25℃下的粘度为3~20mPa·s的前体组合物进行预热；及工序2，将被预热的前体组合物的液体温度保持为40℃以上且小于60℃，并对前体组合物实施基于珠磨机的分散处理。

1. 一种颜料分散物的制造方法,其具有:

工序1,将包含颜料、分散剂及有机溶剂且25℃下的粘度为3~20mPa·s的前体组合物进行预热;及

工序2,将被预热的所述前体组合物的液体温度保持为40℃以上且小于60℃,且利用珠磨机对所述前体组合物实施分散处理。

2. 根据权利要求1所述的颜料分散物的制造方法,其中,所述颜料的一次粒径小于55nm。

3. 根据权利要求1或2所述的颜料分散物的制造方法,其中,所述分散剂的酸值为30~100mgKOH/g。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的颜料分散物的制造方法,其中,在所述珠磨机中使用直径为0.05mm以下的珠子。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的颜料分散物的制造方法,其中,在所述工序1中,所述前体组合物的液体温度被预热为40~60℃。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的颜料分散物的制造方法,其中,所述工序2中的所述前体组合物的液体温度保持为超过40℃且小于57℃。

7. 一种固化性组合物的制造方法,其具有:

通过权利要求1至6中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;及

将通过所述工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序。

8. 一种固化膜的制造方法,其具有:

通过权利要求1至6中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;

将通过所述工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及

使通过所述工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。

9. 一种具备固化膜的固体摄像元件的制造方法,其具有:

通过权利要求1至6中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;

将通过所述工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及

使通过所述工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。

10. 一种具备固化膜的滤色器的制造方法,其具有:

通过权利要求1至6中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;

将通过所述工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及

使通过所述工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。

11. 一种具备固化膜的图像显示装置的制造方法,其具有:

通过权利要求1至6中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;

将通过所述工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及

使通过所述工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。

颜料分散物的制造方法、固化性组合物的制造方法、固化膜的制造方法、具备固化膜的固体摄像元件的制造方法、具备固化膜的滤色器的制造方法及具备固化膜的图像显示装置的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种颜料分散物的制造方法、固化性组合物的制造方法、固化膜的制造方法、具备固化膜的固体摄像元件的制造方法、具备固化膜的滤色器的制造方法及具备固化膜的图像显示装置的制造方法。

背景技术

[0002] 从耐光性等牢固性优异的观点考虑,颜料可以适当地用作着色剂。在使用颜料的情况下,通常,颜料作为凝聚物而存在,因此为了分解该凝聚物而进行规定的分散处理,制备出颜料微细地分散的颜料分散物而使用。

[0003] 例如,在专利文献1中公开了以下方法,即,对包含颜料和聚合物(分散剂)的组合物实施使用了珠子的分散处理,从而得到颜料分散物。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2006-182885号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 近年来,要求颜料浓度更高的颜料分散物,然而,为了得到这种颜料分散物,需要提高实施分散处理的前体组合物中所包含的所装入颜料浓度。另一方面,若试图提高前体组合物中的颜料浓度,则会导致前体组合物的粘度增加。

[0009] 本发明人等发现,在制备粘度高的前体组合物,并对前体组合物实施了如专利文献1中所记载的使用了珠子的分散处理(所谓的珠磨机)的情况下,无法达到颜料的充分的微分散,或者,若试图达到颜料的充分的分散,则处理时间延长,生产率变差。

[0010] 并且也发现,若将所得到的颜料分散物保管规定时间,则产生颜料分散物的粘度的增加和/或颜料的沉淀等,在所谓的保存稳定性这一点上需要进一步改进。

[0011] 鉴于上述实际情况,本发明的目的在于提供一种颜料分散物的制造方法,其能够制造处理时间短且保存稳定性优异的颜料分散物。

[0012] 并且,本发明的另一目的在于还提供一种固化性组合物的制造方法、固化膜的制造方法、具备固化膜的固体摄像元件的制造方法、具备固化膜的滤色器的制造方法及具备固化膜的图像显示装置的制造方法。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述课题而进行深入研究的结果,发现通过设置将包含规定的成分的前体组合物进行预热的工序而能够解决上述课题,并完成了本发明。

- [0015] 即,本发明人等发现通过以下结构能够解决上述课题。
- [0016] (1) 一种颜料分散物的制造方法,其具有:
- [0017] 工序1,将包含颜料、分散剂及有机溶剂且25℃下的粘度为3~20mPa·s的前体组合物进行预热;及
- [0018] 工序2,将被预热的前体组合物的液体温度保持为40℃以上且小于60℃,且对前体组合物实施基于珠磨机的分散处理。
- [0019] (2) 根据(1)所述的颜料分散物的制造方法,其中,颜料的一次粒径小于55nm。
- [0020] (3) 根据(1)或(2)所述的颜料分散物的制造方法,其中,分散剂的酸值为30~100mgKOH/g。
- [0021] (4) 根据(1)至(3)中任一项所述的颜料分散物的制造方法,其中,在珠磨机中使用直径为0.05mm以下的珠子。
- [0022] (5) 根据(1)至(4)中任一项所述的颜料分散物的制造方法,其中,在工序1中,前体组合物的液体温度被预热为40~60℃。
- [0023] (6) 根据(1)至(5)中任一项所述的颜料分散物的制造方法,其中,工序2中的前体组合物的液体温度保持为超过40℃且小于57℃。
- [0024] (7) 一种固化性组合物的制造方法,其具有:
- [0025] 通过(1)至(6)中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;及
- [0026] 将通过工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序。
- [0027] (8) 一种固化膜的制造方法,其具有:
- [0028] 通过(1)至(6)中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;
- [0029] 将通过工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及
- [0030] 使通过工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。
- [0031] (9) 一种具备固化膜的固体摄像元件的制造方法,其具有:
- [0032] 通过(1)至(6)中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;
- [0033] 将通过工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及
- [0034] 使通过工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。
- [0035] (10) 一种具备固化膜的滤色器的制造方法,其具有:
- [0036] 通过(1)至(6)中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;
- [0037] 将通过工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及
- [0038] 使通过工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。
- [0039] (11) 一种具备固化膜的图像显示装置的制造方法,其具有:
- [0040] 通过(1)至(6)中任一项所述的制造方法而得到颜料分散物的工序;
- [0041] 将通过工序而得到的颜料分散物、聚合引发剂、聚合性化合物及碱溶性树脂进行混合而得到固化性组合物的工序;及
- [0042] 使通过工序而得到的固化性组合物固化而得到固化膜的工序。

[0043] 发明效果

[0044] 根据本发明,能够提供一种能够制造处理时间短且保存稳定性优异的颜料分散物的颜料分散物的制造方法。

[0045] 并且,根据本发明,还能够提供一种固化性组合物的制造方法、固化膜的制造方法、具备固化膜的固体摄像元件的制造方法、具备固化膜的滤色器的制造方法及具备固化膜的图像显示装置的制造方法。

附图说明

[0046] 图1是示意地表示用于实施本发明的制造方法的一实施方式的概略图。

[0047] 图2是表示第1实施方式的固体成像装置的立体图。

[0048] 图3是第1实施方式的固体成像装置的分解立体图。

[0049] 图4是表示第1实施方式的固体成像装置的剖视图。

[0050] 图5是表示第2实施方式的固体成像装置的剖视图。

[0051] 图6是表示第3实施方式的固体成像装置的剖视图。

[0052] 图7是表示第4实施方式的固体成像装置的剖视图。

具体实施方式

[0053] 以下,关于用于实施本发明的方式进行说明。

[0054] 另外,在本说明书中的基团(原子团)的表述中,未记载取代及未取代的表述也包含不具有取代基的基团和具有取代基的基团。例如,“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未取代烷基),而且也包括具有取代基的烷基(取代烷基)。

[0055] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基。

[0056] 本发明中的颜料是指例如不溶解于溶剂中的不溶解性色素化合物。在此,关于溶剂,可以举出在后述溶剂的章节中例示的溶剂。从而,不溶解于这些溶剂中的色素化合物相当于本发明中的颜料。

[0057] 在本说明书中“~”以将记载于其前后的数值作为下限值及上限值所包括的含义而使用。

[0058] 另外,在本说明书中,“结构单元”与“重复单元”的含义相同。

[0059] 作为本发明的特征点之一,可以举出以下特征点:首先,在对包含规定的成分的前体组合物实施基于珠磨机的分散处理之前,实施将前体组合物进行预热的处理。最初前体组合物的粘度高的情况下,即使实施基于珠磨机的分散处理,对前体组合物的分散力也难以被传递,不易进行颜料的微分散。在专利文献1中,一边将前体组合物加热为规定温度,一边实施分散处理,然而,经本发明人进行研究的結果,即使通过这种处理也无法获得充分的效果。于是,发现了以下情况:在预先加热(预热)前体组合物以使其粘度充分降低之后,保持规定温度且实施基于珠磨机的分散处理,由此可获得所希望的效果。

[0060] 并且,作为本发明的优选方式,也发现了以下特征点:关于所使用的成分,优选使用小于规定大小的颜料及规定的酸值的分散剂。尤其,若使用这种成分,则将前体组合物调整为规定温度时,分散剂对颜料的吸附性得到提高,其结果,可推测可得到保存稳定性更优

异的颜料分散物。

[0061] 本发明的颜料分散物的制造方法至少具有以下两个工序。

[0062] 工序1:将包含颜料、分散剂及有机溶剂且25℃下的粘度为3~20mPa·s的前体组合物进行预热的工序

[0063] 工序2:将被预热的前体组合物的液体温度保持为40℃以上且小于60℃,且对前体组合物实施基于珠磨机的分散处理的工序

[0064] 以下,关于各工序进行详述。另外,关于本制造方法中所使用的材料的详细内容,后面将一并进行详述。

[0065] <工序1(预热工序)>

[0066] 工序1为将包含颜料、分散剂及有机溶剂且25℃下的粘度为3~20mPa·s的前体组合物进行预热的工序。在实施后述分散处理之前,通过充分地预热前体组合物,分散处理中的分散力充分地被传递,处理时间缩短,并且,所得到的颜料分散物的保存稳定性也得到提高。

[0067] 本工序中所使用的前体组合物中至少包含颜料、分散剂及有机溶剂。关于包含于前体组合物中的各成分,后面进行详述。

[0068] 本工序中所使用的前体组合物在25℃下的粘度为3~20mPa·s,从满足分散处理的处理时间进一步缩短的观点、及颜料分散物的保存稳定性更优异的观点中的至少一点(以下,也简称为“本发明的效果更优异的观点”)考虑,所述粘度优选为3~17mPa·s,更优选为3~15mPa·s。

[0069] 将前体组合物调整为25℃,并使用粘度计RE-85L(TOKI SANGYO CO.,LTD.制造)来测定上述粘度。

[0070] 本工序中将前体组合物进行预热(加热)。通过预热前体组合物,除了有机溶剂对颜料表面的润湿性得到提高以外,分散剂的溶解和分散剂的均匀化得到促进。并且,由于分散剂对颜料的吸附有效地产生,因此处理时间缩短,颜料分散物的保存稳定性优异。

[0071] 而且,分散剂对颜料的吸附从分散处理初期开始有效地进行,因此未吸附的分散剂的量减少,由此可知可抑制随着时间的经过而产生异物(颜料粒子、未吸附的分散剂等凝聚物)。尤其,当使用黑色颜料时,其效果显著。

[0072] 并且,可设想通过进行预热而降低前体组合物的粘度,认为剪切力通过后面进行详述的珠子而变得容易传递,分散的进行被加速。

[0073] 从可获得显著的上述效果的观点考虑,优选将前体组合物的液体温度预热为40℃以上。其中,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选将上述液体温度预热为40~60℃,更优选预热为超过40℃且小于57℃,进一步优选预热为42~50℃。

[0074] 从可获得显著的上述效果的观点考虑,优选将前体组合物的液体温度预热为40℃以上。其中,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选将上述液体温度预热为40~60℃,更优选预热为超过40℃且小于57℃,进一步优选预热为42~50℃。

[0075] 并且,预热时间优选为5分钟~3小时,更优选为10分钟~2小时,进一步优选为15分钟~1.5小时。若为上述范围,则分散剂对颜料的吸附从分散处理的初期开始有效地进行,因此可获得显著的上述效果,并且,除了防止过热以外,作业时间上也不存在问题。

[0076] 预热前体组合物的方法并无特别的限制,能够采用公知的方法。

[0077] 另外,预热前体组合物的该工序为不同于后述工序2(分散处理工序)的工序。如后面详细叙述,在工序2中使用用于实施珠磨机的珠磨机分散机,但工序1为在前体组合物被供给到珠磨机分散机的粉碎室内之前实施的处理。即为在将前体组合物供给到珠磨机分散机的粉碎室内之前对其进行预热的处理。

[0078] 另外,粉碎室是指配置转子(旋转转子)且填充珠子,并通过转子的旋转而搅拌珠子,由被搅拌的珠子对前体组合物中的颜料赋予剪切力的腔室。

[0079] <工序2(分散处理工序)>

[0080] 工序2为如下工序,即,将被预热的前体组合物的液体温度保持为40℃以上且小于60℃,且对前体组合物实施基于珠磨机的分散处理的工序。通过实施该工序,颜料被分解,从而能够得到颜料的分散稳定性高的颜料分散物。

[0081] 工序2中,将在工序1中被预热的前体组合物的液体温度保持为40℃以上且小于60℃,并且实施后述分散处理。即,对液体温度被调整为40℃以上且小于60℃的前体组合物实施分散处理。其中,从本发明的效果更优异的观点考虑,前体组合物的液体温度优选保持为超过40℃且小于57℃,更优选保持为42~50℃。

[0082] 通过在上述温度条件下进行处理,分散剂对颜料的吸附有效地产生,因此处理时间缩短,颜料分散物的保存稳定性优异。

[0083] 并且,维持来自预热处理(工序1)的温度,或者设为比其高的温度,由此分散剂对颜料的吸附从分散处理的初期开始有效地进行,因此未吸附的分散剂的量减少,由此可知,可抑制随着时间的经过而产生异物(颜料粒子、未吸附的分散剂等凝聚物)。尤其,当使用了黑色颜料及白色颜料时,与彩色颜料相比,颜料表面的活性高,因此颜料彼此容易凝聚,其效果显著。

[0084] 后面将进行详述,工序2的分散处理使用公知的珠磨机分散机而实施。将工序1中被预热的前体组合物供给到珠磨机分散机的粉碎室内的方法并无特别的限制,例如,如图1所示,将被预热为规定温度的前体组合物W放入罐200中,使用未图示的泵,能够从罐200经由配管300连续供给到珠磨机分散机500的粉碎室。另外,配管300本身也可以加热为规定温度,以免前体组合物W的温度发生变化。

[0085] 另外,图1中示出被预热为规定温度的前体组合物W连续供给到珠磨机粉碎机的粉碎室中的方式,但并不限于该方式,例如,可以一边使前体组合物循环,一边实施分散处理,以便在将被预热为规定温度的前体组合物供给到珠磨机粉碎机而实施处理之后,进而,被实施了处理的前体组合物再次供给到再度珠磨机粉碎机。

[0086] 另外,将被预热的前体组合物供给到珠磨机分散机(珠磨机分散机中的粉碎室)时的供给量(处理液体量)并无特别的限制,从生产率的观点考虑,所述供给量优选为3~500kg/分钟,更优选为10~100kg/分钟。

[0087] 在工序2中,通过使用公知的珠磨机分散机而实施基于珠磨机的分散处理。

[0088] 作为珠磨机分散机,可以举出超微磨机(Ultra Visco Mill)、搅拌磨机(Agitator Mill)、超级爱派司磨机(Ultra Apex Mill)、迪诺磨机(Dyno Mill)、微细磨机(Fine Mill)、环形间隙式磨机(Annular gap type mill)及MSC磨机等,能够适当地使用。

[0089] 并且,珠子分离方式中有离心分离方式、筛分方法及狭缝方式,当使用0.1mm以下的珠子时,优选为离心分离方式。

[0090] 并且,如后面进行详述,在使用更微小珠子的情况下,从珠子分离的观点考虑,更优选用于使珠子移动的转子和分离器(离心分离机构)单独被驱动。作为这种装置,Shinmaru Enterprises Corporation.制造的NPM-Pilot、ASADA IRON WORKS.CO.,LTD.制造的ECOMILL及KOTOBUKI KOGYOU.CO.,LTD.制造的双轴磨机(Dual Apex Mill)等无筛网装置能够进一步避免液体堵塞,因此优选。

[0091] 在珠磨机分散机内设置有粉碎室。如上所述,通常,在粉碎室内设置有转子。该转子例如呈圆盘状、棒状或叶片状等,并连接在通过驱动装置被旋转驱动的旋转轴。因此,转子被设置成伴随旋转轴的旋转能够向周向旋转。而且,也可以在转子的端部附近形成有突起,以便通过转子的旋转能够有效地搅拌珠子。

[0092] 粉碎室内填充有珠子。

[0093] 珠子的种类并无特别的限制,可以举出玻璃珠、氧化铝珠、氧化锆硅酸盐珠及氧化锆珠等。

[0094] 珠子的直径并无特别的限制,通常,多数情况下为3mm以下,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选为1mm以下,更优选为0.3mm以下,进一步优选为0.05mm以下。下限并无特别的限制,通常,多数情况下为0.01mm以上。

[0095] 上述珠子的直径为平均值,具体而言,所述直径为测定任意100个珠子的直径,并将其进行算术平均的值。另外,在珠子不是正圆状的情况下,将长径作为直径进行测定。

[0096] 粉碎室中的珠子的填充率并无特别的限制,优选为40体积%以上,更优选为50体积%以上,进一步优选为60体积%以上。作为上限,优选为98体积%以下,更优选为95体积%以下,进一步优选为90体积%以下。通过将填充率设为上述下限值以上,能够使颜料有效地分散。并且,通过设为上限值以下,能够确保珠子在粉碎室内四处移动的空间。在此,通过珠子的重量除以珠子的堆积密度而计算珠子的填充体积,该填充体积除以粉碎室的容积,由此求出珠子的填充率。

[0097] 在粉碎室内,通过转子及珠子进行颜料的分散处理。即,通过转子的旋转而搅拌珠子。通过被搅拌的珠子,对颜料赋予剪切力。通过该剪切力,颜料的二次粒子被分解而成为一次粒子。并且,这些颜料通过珠子而被搅拌,因此均匀地分散于有机溶剂等溶剂中。

[0098] 转子旋转时转子的圆周速度并无特别的限制,通常,优选0.1m/秒以上,更优选1m/秒以上,进一步优选5m/秒以上。上限并无特别的限制,多数情况下为15m/秒以下。在此,转子的圆周速度是指转子外缘部的速度。

[0099] 另外,如上所述,根据珠磨机分散机的种类有以下装置,即,其使上述转子和将被分解的颜料及珠子进行分离的分离器(分离部。尤其离心分离部)通过各自的驱动系统而移动。在这种装置的情况下,分离器也与上述转子同样地进行旋转,由此进行颜料与珠子的分离。该情况下,分离器的圆周速度并无特别的限制,通常,优选0.1m/秒以上,更优选1m/秒以上,进一步优选5m/秒以上。上限并无特别的限制,多数情况下为15m/秒以下。在此,分离器的圆周速度是指分离器外缘部的速度。

[0100] 分散处理的处理时间并无特别的限制,从本发明的效果更优异的观点考虑,当处理液的装入量设为15kg时,所述处理时间优选为1~10小时,更优选为5~9.0小时。虽然处理时间的长度并不严格,但是优选其长度与液体量大致成比例。

[0101] 而且,若转子进行旋转,则因珠子的摩擦而产生热。因此,在粉碎室的周围配置

配管,通过使制冷剂在配管内流动,能够调整粉碎室内的前体组合物的液体温度。

[0102] 在粉碎室内被分解的颜料通过过滤器等被分离成珠子并被回收。另外,如上所述,在分离器进行旋转的情况下,通过离心分离而被分离成颜料和珠子。

[0103] 被实施上述分散处理的颜料(微粉末状颜料)的平均粒径(即,颜料分散物中的颜料的平均粒径)并无特别的限制,根据所使用的颜料的一次粒径而不同,但从本发明的效果更优异的观点考虑,优选为(颜料的一次粒径)以上(颜料的一次粒径 \times 10倍)以下的范围,更优选为(颜料的一次粒径)以上(颜料的一次粒径 \times 6倍)以下的范围。

[0104] 作为颜料分散物中的颜料的平均粒径的测定方法,已知有动态光散射法(FFT(Fast Fourier Transform:快速傅里叶变换)功率谱法)。更具体而言,将通过Micro Trac EX-150(Nikkiso Co.,Ltd.制造)而求出的D90设为上述颜料的平均粒径。

[0105] 以下,关于在本制造方法中所使用的各种材料进行详述。

[0106] <颜料>

[0107] 颜料能够使用现有公知的各种无机颜料或有机颜料。

[0108] 并且,本发明中所使用的颜料的一次粒径优选小于55nm。分散处理的初期,与分散剂的吸附-解吸有关的颜料粒子的表面积增大,本发明的效果更优异。而且,更优选50nm以下,进一步优选40nm以下。下限并无特别的限制,多数情况下为5nm以上。

[0109] 颜料的一次粒径为平均值,其为通过电子显微镜来测定任意400个颜料的一次粒径,并将这些一次粒径进行算术平均的值。另外,在颜料不是正圆状的情况下,使用当量圆直径。另外,当量圆直径是指相当于与所观察颜料的二维图像的面积(投影面积)相同面积的圆的直径。

[0110] 作为无机颜料,可以举出金属氧化物及金属络合物盐等金属化合物。具体而言,可以举出铁、钴、铝、镉、铅、铜、钛、镁、铬、锌及铈等金属氧化物、以及上述金属的复合氧化物。

[0111] 作为有机颜料,可以举出例如以下颜料。

[0112] C.I.Pigment YELLOW(颜料黄)1,2,3,4,5,6,10,11,12,13,14,15,16,17,18,20,24,31,32,34,35,35:1,36,36:1,37,37:1,40,42,43,53,55,60,61,62,63,65,73,74,77,81,83,86,93,94,95,97,98,100,101,104,106,108,109,110,113,114,115,116,117,118,119,120,123,125,126,127,128,129,137,138,139,147,148,150,151,152,153,154,155,156,161,162,164,166,167,168,169,170,171,172,173,174,175,176,177,179,180,181,182,185,187,188,193,194,199,213,214等,

[0113] C.I.Pigment Orange(颜料橙)2,5,13,16,17:1,31,34,36,38,43,46,48,49,51,52,55,59,60,61,62,64,71,73等,

[0114] C.I.Pigment Red(颜料红)1,2,3,4,5,6,7,9,10,14,17,22,23,31,38,41,48:1,48:2,48:3,48:4,49,49:1,49:2,52:1,52:2,53:1,57:1,60:1,63:1,66,67,81:1,81:2,81:3,83,88,90,105,112,119,122,123,144,146,149,150,155,166,168,169,170,171,172,175,176,177,178,179,184,185,187,188,190,200,202,206,207,208,209,210,216,220,224,226,242,246,254,255,264,270,272,279

[0115] C.I.Pigment Green(颜料绿)7,10,36,37,58,59

[0116] C.I.Pigment Violet(颜料紫)1,19,23,27,32,37,42

[0117] C.I.Pigment Blue(颜料蓝)1,2,15,15:1,15:2,15:3,15:4,15:6,16,22,60,64,

66,79,80

[0118] C.I.Pigment Black (颜料黑) 1

[0119] 这些有机颜料能够单独使用,或者为了提高色纯度而能够组合各种有机颜料而使用。

[0120] 其中,作为颜料,优选可以举出黑色颜料。

[0121] 黑色颜料能够使用各种公知的黑色颜料。尤其,从以少量便能够实现高的光学浓度的观点考虑,优选炭黑、钛黑、氧化钛、氧化钨及铈氧化钨等氧化钨化合物、金属硼化物、氧化铁、氧化锰、石墨、碳化钛、碳化锆、硼化锆、碳化硼及硼化硅,更优选炭黑或钛黑,进一步优选钛黑。

[0122] 钛黑是含有钛原子的黑色粒子。优选为低价氧化钛或氮氧化钛。钛黑以提高分散性以及抑制凝聚性等为目的,根据需要,可以对表面进行改性。具体而言,钛黑的表面能够用氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化镁或氧化锆来进行包覆。并且,钛黑的表面也能够用如日本特开2007-302836号公报所表示的拒水性物质进行处理。

[0123] 钛黑典型地为粒子状,优选各个粒子的一次粒径小。

[0124] 钛黑的比表面积并无特别的限制,通常,通过BET法测定的值为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $150\text{m}^2/\text{g}$ 以下左右,优选为 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $120\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0125] 作为钛黑的市售品的例子,可以举出钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T(商品名称:以上,Mitsubishi Materials Corporation制造)及Tilack D(商品名称:Ako Kasei Co.,Ltd.制造)等。

[0126] 而且,也优选作为包含钛黑及Si原子的被分散体而含有钛黑。

[0127] 该方式中,在组合中作为被分散体而含有钛黑,被分散体中的Si原子与Ti原子的含有比例(Si/Ti)以质量换算优选为0.05以上。

[0128] 在此,上述被分散体包含钛黑为一次粒子的状态及凝聚体(二次粒子)的状态两者。

[0129] 另外,若被分散体中的Si原子与Ti原子的含有比例(Si/Ti)为0.5以下,则使用了被分散体的颜料分散物的制造变得更容易,因此其上限优选为0.5。

[0130] 并且,在通过光刻等对使用了被分散体的遮光膜形成了图案时,在去除部不易残留残渣,从遮光能力优异的观点考虑,被分散体的Si/Ti更优选为0.05以上且0.5以下,进一步优选为0.07以上且0.4以下。

[0131] 为了变更(例如,设为0.05以上)被分散体的Si/Ti,能够利用如下方法。

[0132] 首先,通过使用分散机使氧化钛和二氧化硅粒子进行分散而得到混合物,将该混合物在高温(例如,850~1000℃)下进行还原处理,由此能够得到将钛黑粒子作为主要成分、且含有Si和Ti的被分散体。

[0133] 在此,关于用于变更被分散体的Si/Ti的具体方式进行说明。

[0134] Si/Ti被调整为例如0.05以上等的钛黑,能够通过例如在日本特开2008-266045公报的(0005)段及(0016)~(0021)段中所记载的方法而制作。

[0135] 以下,将Si原子导入到被分散体中时,只要使用二氧化硅等含Si物质即可。

[0136] 作为可使用的二氧化硅,可以举出沉淀二氧化硅、气相二氧化硅、胶体二氧化硅及合成二氧化硅等,只要适当地选择这些物质进行使用即可。

- [0137] 钛黑可以仅使用1种,也可以使用2种以上。
- [0138] 前体组合物中的颜料的含量并无特别的限制,从本发明的效果更优异的观点考虑,相对于前体组合物总质量,优选为5~50质量%,更优选为10~40质量%,进一步优选为15~35质量%。
- [0139] <分散剂>
- [0140] 分散剂有助于提高上述颜料的分散性。
- [0141] 分散剂的酸值优选为30~100mgKOH/g,从本发明的效果更优异的观点考虑,更优选为30~90mgKOH/g。若为上述范围,则能够进一步减少未吸附分散剂的量,除了有利地获得本发明的效果以外,与预热处理(工序1)及分散时的加热处理(工序2)的效果相结合,随着时间的经过,异物(颜料粒子、未吸附分散剂等凝聚物)不易产生。
- [0142] 作为分散剂的酸值的计算方法,可以举出电位差滴定法。即,使分散剂溶解于滴定溶剂(例如,丙二醇单甲醚和水为9比1的混合溶剂),用0.1摩尔/L的氢氧化钾水溶液进行滴定,由直至滴定曲线上的拐点的滴定量能够算出酸值。
- [0143] 分散剂的酸值也能够由例如分散剂中的酸基的平均含量来算出。
- [0144] 分散剂的重均分子量并无特别的限制,作为基于GPC(凝胶渗透色谱)法的聚苯乙烯换算值,优选为4,000以上且300,000以下,更优选为5,000以上且200,000以下,进一步优选为6,000以上且100,000以下,尤其优选为10,000以上且50,000以下。
- [0145] GPC法基于以下方法:使用HLC-8020GPC(TOSOH CORPORATION制造),作为柱而使用TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000(TOSOH CORPORATION制造、4.6mmID×15cm),作为洗脱液而使用THF(四氢呋喃)。
- [0146] 作为分散剂,能够适当地选择公知的颜料分散剂而使用。其中,优选高分子化合物。
- [0147] 作为分散剂,可以举出高分子分散剂(例如,聚酰胺-胺或其盐、聚羧酸或其盐、高分子量不饱和酸酯、改性聚氨酯、改性聚酯、改性聚(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸类共聚物、萘磺酸福尔马林稠合物)及聚氧乙烯烷基磷酸酯、聚氧乙烯烷基胺等。
- [0148] 高分子化合物由其结构能够进一步分类为直链状高分子、末端改性型高分子、接枝型高分子及嵌段型高分子。
- [0149] 高分子化合物吸附于颜料等被分散体的表面,起到防止它们再凝聚的作用。因此,作为高分子化合物,优选具有对颜料表面的锚定部位的末端改性型高分子、接枝型高分子或嵌段型高分子。
- [0150] 另一方面,通过对颜料的表面进行改性,也能够促进高分子化合物对所述颜料表面的吸附性。
- [0151] 高分子化合物优选具备具有接枝链的结构单元。
- [0152] 具备具有这种接枝链的结构单元的高分子化合物通过接枝链而与溶剂的亲水性得到提高,因此颜料的分散性及经时的分散稳定性优异。
- [0153] 若接枝链变长,则立体排斥效应得到提高,颜料的分散性得到提高,然而,若接枝链过长,则高分子化合物对颜料的吸附力降低,颜料的分散性呈降低的倾向。因此,接枝链优选除了氢原子以外的原子数为40~10,000的范围,更优选除了氢原子以外的原子数为50~2,000,进一步优选除了氢原子以外的原子数为60~500。

[0154] 在此,接枝链表示从共聚物的主链的根部(在从主链分支的基团中,与主链键合的原子)至从主链分支的基团的末端。

[0155] 接枝链优选具有聚合物结构,作为这种聚合物结构,可以举出例如聚(甲基)丙烯酸酯结构(例如,聚(甲基)丙烯酸结构)、聚酯结构、聚氨酯结构、聚脲结构、聚酰胺结构及聚醚结构等。

[0156] 为了提高接枝链和溶剂的相互作用性而提高颜料的分散性,接枝链优选为具有选自包括聚酯结构、聚醚结构及聚(甲基)丙烯酸酯结构的组中的至少1种的接枝链,更优选为具有聚酯结构及聚醚结构中的至少一种的接枝链。

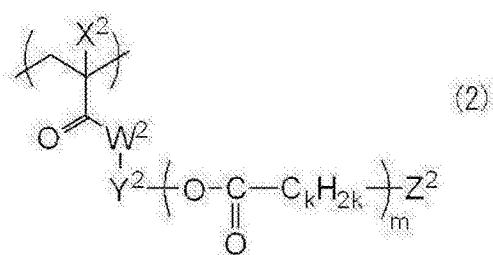
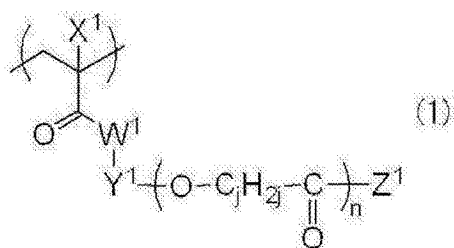
[0157] 作为将这种聚合物结构设为接枝链而具有的大分子单体并无特别的限制,优选为具有反应性双键基团的大分子单体。

[0158] 作为与具有高分子化合物所具有的接枝链的结构单元对应,并适当地使用于高分子化合物的合成中的市售的大分子单体,优选AA-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.)、AA-10(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AB-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AS-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.)、AN-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AW-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AA-714(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AY-707(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AY-714(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AK-5(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AK-30(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AK-32(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、BLEMMER PP-100(商品名称,NOF CORPORATION制造)、BLEMMER PP-500(商品名称,NOF CORPORATION制造)、BLEMMER PP-800(商品名称,NOF CORPORATION制造)、BLEMMER PP-1000(商品名称,NOF CORPORATION制造)、BLEMMER 55-PET-800(商品名称,NOF CORPORATION制造)、BLEMMER PME-4000(商品名称,NOF CORPORATION制造)、BLEMMER PSE-400(商品名称,NOF CORPORATION制造)、BLEMMER PSE-1300(商品名称,NOF CORPORATION制造)及BLEMMER 43PAPE-600B(商品名称,NOF CORPORATION制造)等。其中,优选AA-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AA-10(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.)、AB-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、AS-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.)、AN-6(商品名称,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)或BLEMMER PME-4000(商品名称,NOF CORPORATION制造)等。

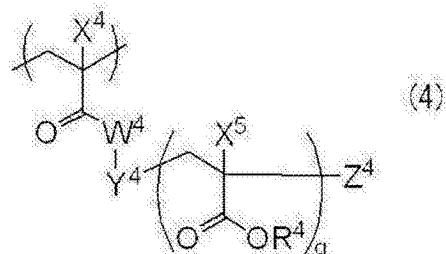
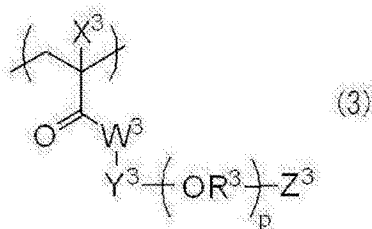
[0159] (优选方式1)

[0160] 高分子化合物(分散剂)优选包含由下述式(1)~式(4)中的任一个表示的结构单元作为具有接枝链的结构单元,更优选包含由下述式(1A)、下述式(2A)、下述式(3A)、下述式(3B)及下述(4)中的任一个表示的结构单元。

[0161] [化学式1]



[0162]



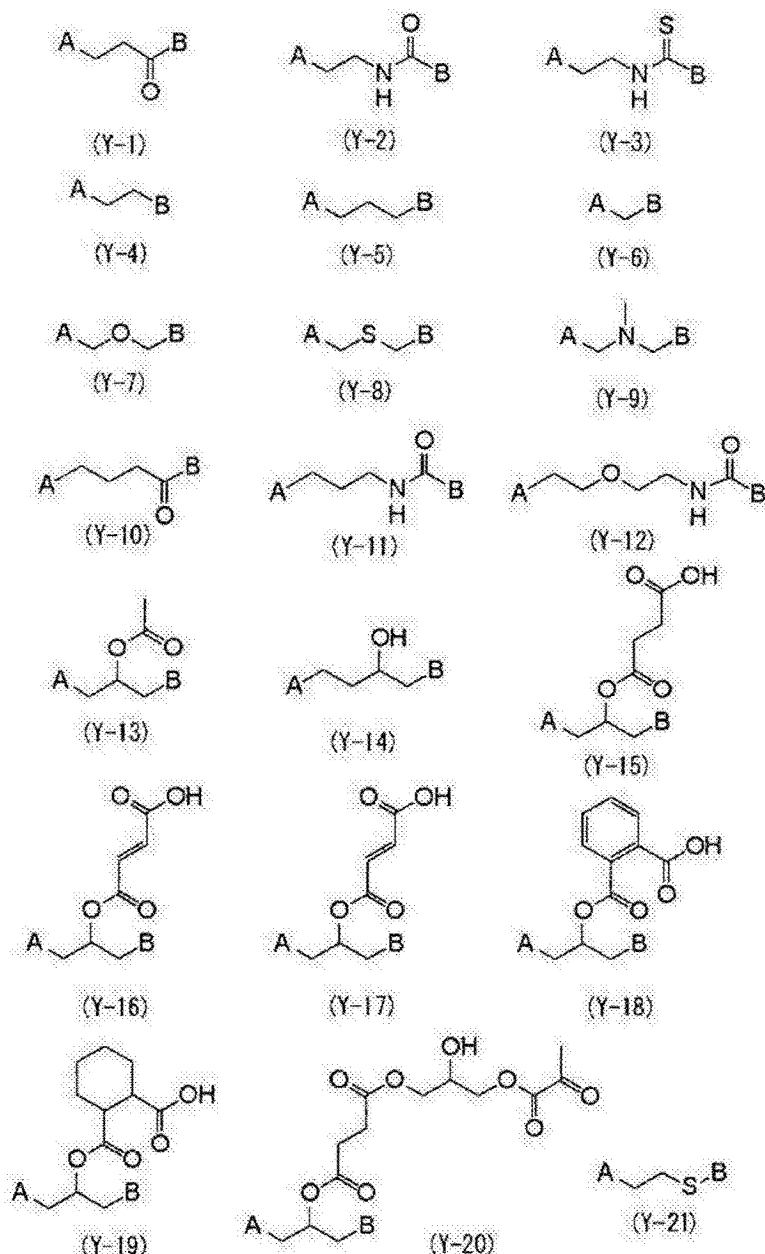
[0163] 在式(1)~式(4)中, W^1 、 W^2 、 W^3 及 W^4 分别独立地表示氧原子或NH。 W^1 、 W^2 、 W^3 及 W^4 优选为氧原子。

[0164] 在式(1)~式(4)中, X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及 X^5 分别独立地表示氢原子或1价的有机基团。作为 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 及 X^5 ,从合成上限制的观点考虑,优选分别独立地为氢原子或碳原子数为1~12的烷基,更优选分别独立地为氢原子或甲基,进一步优选为甲基。

[0165] 在式(1)~式(4)中, Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 分别独立地表示2价连接基团,连接基团在结构上并无特别的限制。作为由 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 及 Y^4 表示的2价连接基团,具体而言,可以举出下述(Y-1)~(Y-21)的连接基团等。在下述所示结构中,A及B分别是指与式(1)~式(4)中的左末端基及右末端基的键合部位。在下述所示结构中,从合成的简便性考虑,优选(Y-2)或(Y-13)的连接基团。

[0166] [化学式2]

[0167]



[0168] 在式(1)~式(4)中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 分别独立地表示1价的有机基团。有机基团的种类并无特别的限制,具体而言,可以举出烷基、羟基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、杂芳基硫醚基及氨基等。其中,作为用 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 及 Z^4 来表示的有机基团,从尤其提高颜料的分散性的观点考虑,优选为具有立体排斥效应的有机基团,分别独立地优选碳原子数为5至24的烷基或烷氧基,更优选碳原子数为5至24的分支状烷基,更优选为碳原子数为5至24的环状烷基,或者碳原子数为5至24的烷氧基。另外,烷氧基中所包含的烷基可以是直链状、分支状及环状中的任一种。

[0169] 在式(1)~式(4)中, n 、 m 、 p 及 q 分别独立地为1~500的整数。

[0170] 并且,在式(1)及式(2)中, j 及 k 分别独立地表示2~8的整数。从颜料的分散稳定性的观点考虑,式(1)及式(2)中的 j 及 k 优选为4~6的整数,更优选为5。

[0171] 在式(3)中, R^3 表示分支或直链的亚烷基,优选碳原子数为1~10的亚烷基,更优选碳原子数为2或3的亚烷基。当 p 为2~500时,存在多个的 R^3 彼此可以相同,也可以不同。

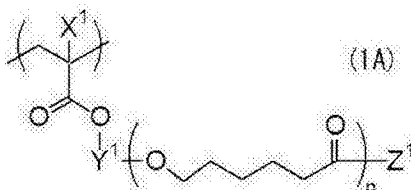
[0172] 在式(4)中, R^4 表示氢原子或1价的有机基团, 该1价的有机基团的种类并无特别的限制。作为 R^4 , 优选氢原子、烷基、芳基或杂芳基, 更优选氢原子或烷基。 R^4 为烷基的情况下, 作为烷基, 优选碳原子数为1~20的直链状烷基、碳原子数为3~20的分支状烷基, 或者碳原子数为5~20的环状烷基, 更优选碳原子数为1~20的直链状烷基, 进一步优选碳原子数为1~6的直链状烷基。在式(4)中, 当 q 为2~500时, 在接枝共聚物中存在多个的 X^5 及 R^4 彼此可以相同, 也可以不同。

[0173] 并且, 高分子化合物能够具有2种以上的结构不同的、具有接枝链的结构单元。即, 在分子中, 可以包含结构彼此不同的由式(1)~式(4)表示的结构单元, 并且, 在式(1)~式(4)中, n 、 m 、 p 及 q 分别表示2以上的整数的情况下, 在式(1)及式(2)中, 侧链中可以包含 j 及 k 彼此不同的结构, 在式(3)及式(4)中, 分子内存在多个的 R^3 、 R^4 及 X^5 彼此可以相同, 也可以不同。

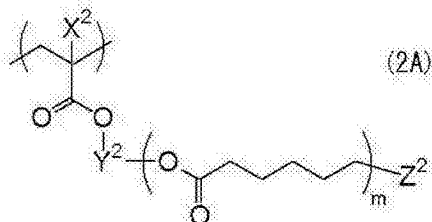
[0174] 作为由式(1)表示的结构单元, 从颜料的分散稳定性的观点考虑, 优选由下述式(1A)表示的结构单元。

[0175] 并且, 作为由式(2)表示的结构单元, 从颜料的分散稳定性的观点考虑, 优选由下述式(2A)表示的结构单元。

[0176] [化学式3]



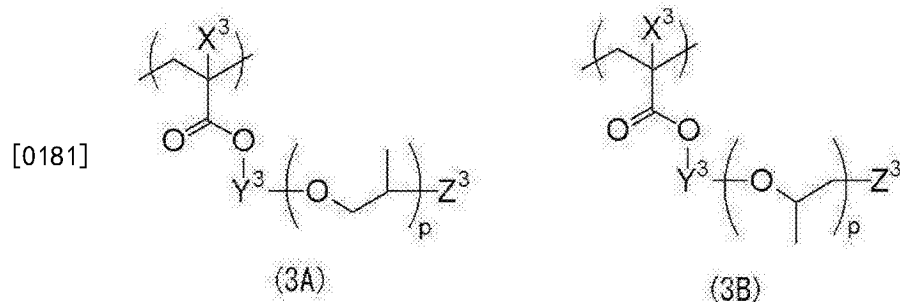
[0177]



[0178] 在式(1A)中, X^1 、 Y^1 、 Z^1 及 n 与式(1)中的 X^1 、 Y^1 、 Z^1 及 n 含义相同, 优选范围也相同。在式(2A)中, X^2 、 Y^2 、 Z^2 及 m 与式(2)中的 X^2 、 Y^2 、 Z^2 及 m 含义相同, 优选范围也相同。

[0179] 并且, 作为由式(3)表示的结构单元, 从颜料的分散稳定性的观点考虑, 优选由下述式(3A)或式(3B)表示的结构单元。

[0180] [化学式4]



[0182] 在式(3A)或(3B)中, X^3 、 Y^3 、 Z^3 及 p 与式(3)中的 X^3 、 Y^3 、 Z^3 及 p 含义相同, 优选范围也相

同。

[0183] 高分子化合物更优选具有由式(1A)表示的结构单元作为具有接枝链的结构单元。

[0184] 在 高 分 子 化 合 物 中, 具 有 接 枝 链 的 结 构 单 元 (例 如, 由 上 述 式 (1) ~ 式 (4) 表 示 的 结 构 单 元) 在 质 量 换 算 中, 相 对 于 高 分 子 化 合 物 的 总 质 量, 优 选 以 2~90% 的 范 围 而 包 含, 更 优 选 以 5~30% 的 范 围 而 包 含。若 在 该 范 围 内 包 含 具 有 接 枝 链 的 结 构 单 元, 则 颜 料 (尤 其 钛 黑) 的 分 散 性 高。

[0185] 并且, 高 分 子 化 合 物 优 选 具 有 与 具 有 接 枝 链 的 结 构 单 元 不 同 的 (即, 不 相 当 于 具 有 接 枝 链 的 结 构 单 元) 疏 水 性 结 构 单 元。然 而, 在 本 发 明 中, 疏 水 性 结 构 单 元 为 不 具 有 酸 基 (例 如, 羧 酸 基、磺 酸 基、磷 酸 基 或 酚 性 羟 基 等) 的 结 构 单 元。

[0186] 疏 水 性 结 构 单 元 优 选 为 源 自 ClogP 值 为 1.2 以 上 的 化 合 物 (单 体) 的 (所 对 应 的) 结 构 单 元, 更 优 选 为 源 自 ClogP 值 为 1.2~8 的 化 合 物 的 结 构 单 元。由 此, 能 够 更 可 靠 地 显 现 本 发 明 的 效 果。

[0187] ClogP 值 为 通 过 能 够 从 Daylight Chemical Information System, Inc. 获 得 的 程 序 “CLOGP” 来 计 算 的 值。该 程 序 提 供 由 Hansch, Leo 的 片 段 法 (参 考 下 述 文 献) 算 出 的 “计 算 logP” 的 值。片 段 法 基 于 化 合 物 的 化 学 结 构, 并 将 化 学 结 构 划 分 成 部 分 结 构 (片 段), 对 该 片 段 相 加 被 分 配 的 logP 贡 献 量, 由 此 推 算 出 化 合 物 的 logP 值。其 详 细 内 容 记 载 于 以 下 文 献 中。在 本 发 明 中, 使 用 通 过 程 序 CLOGP v4.82 而 计 算 的 ClogP 值。

[0188] A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990
C. Hansch & A. J. Leo. Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons. A. J. Leo. Calculating logPoct from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

[0189] logP 是 指 分 配 系 数 P (Partition Coefficient: 分 配 系 数) 的 常 用 对 数, 是 作 为 定 量 的 数 值 表 示 某 一 有 机 化 合 物 在 油 (通 常 为 1-辛 醇) 和 水 2 相 系 统 的 平 衡 中 如 何 分 配 的 物 性 值, 由 下 式 表 示。

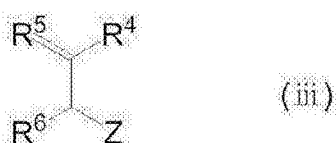
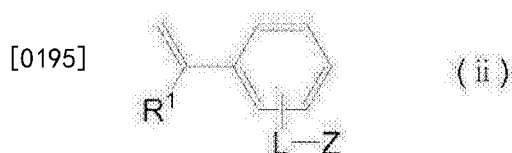
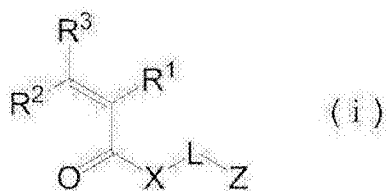
[0190] $\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$

[0191] 式 中, C_{oil} 表 示 油 相 中 的 化 合 物 的 摩 尔 浓 度, C_{water} 表 示 水 相 中 的 化 合 物 的 摩 尔 浓 度。

[0192] 若 logP 值 隔 着 0 以 正 值 增 大, 则 是 指 油 溶 性 增 加, 若 以 负 值 绝 对 值 增 大, 则 是 指 水 溶 性 增 加, 与 有 机 化 合 物 的 水 溶 性 呈 负 相 关, 作 为 评 估 有 机 化 合 物 的 亲 水 性 / 疏 水 性 的 参 数 被 广 泛 利 用。

[0193] 高 分 子 化 合 物 优 选 具 有 选 自 源 自 下 述 通 式 (i) ~ (iii) 的 单 体 的 结 构 单 元 的 1 种 以 上 的 结 构 单 元 作 为 疏 水 性 结 构 单 元。

[0194] [化学式5]



[0196] 在上述通式 (i) ~ (iii) 中, R^1 、 R^2 及 R^3 分别独立地表示氢原子、卤素原子 (例如, 氟原子、氯原子及溴原子等) 或碳原子数为 1~6 的烷基 (例如, 甲基、乙基、丙基等)。

[0197] R^1 、 R^2 及 R^3 优选为氢原子或碳原子数为 1~3 的烷基, 更优选为氢原子或甲基。 R^2 及 R^3 进一步优选为氢原子。

[0198] X 表示氧原子 (-O-) 或亚氨基 (-NH-), 优选为氧原子。

[0199] L 为单键或 2 价连接基团。作为 2 价连接基团, 可以举出 2 价脂肪族基 (例如, 亚烷基、取代亚烷基、亚烯基、取代亚烯基、亚炔基及取代亚炔基)、2 价芳香族基 (例如, 亚芳基及取代亚芳基)、2 价杂环基、氧原子 (-O-)、硫原子 (-S-)、亚氨基 (-NH-)、取代亚氨基 (-NR³¹-), 在此, R^{31} 为脂肪族基、芳香族基或杂环基)、羰基 (-CO-) 或它们的组合等。

[0200] 2 价脂肪族基可以是分支状。脂肪族基的碳原子数优选为 1~20, 更优选为 1~15, 进一步优选为 1~10。脂肪族基可以是不饱和脂肪族基, 也可以是饱和脂肪族基, 但优选为饱和脂肪族基。并且, 脂肪族基可以具有取代基。作为取代基, 可以举出卤素原子、芳香族基及杂环基等。

[0201] 2 价芳香族基的碳原子数优选为 6~20, 更优选为 6~15, 进一步优选为 6~10。并且, 芳香族基可以具有取代基。作为取代基, 可以举出卤素原子、脂肪族基、芳香族基及杂环基等。

[0202] 2 价杂环基优选具有 5 员环或 6 员环作为杂环。杂环上可以稠合有其他杂环、脂肪族环或芳香族环。并且, 杂环基可以具有取代基。作为取代基, 可以举出卤素原子、羟基、氧代基 (=O)、硫代基 (=S)、亚氨基 (=NH)、取代亚氨基 (=N-R³²), 在此, R^{32} 为脂肪族基、芳香族基或杂环基)、脂肪族基、芳香族基及杂环基。

[0203] L 优选为包含单键、亚烷基或氧化烯结构的 2 价连接基团。氧化烯结构为氧乙烯结构或氧丙烯结构。并且, L 可以包含重复包含 2 个以上的氧化烯结构的聚氧化烯结构。作为聚氧化烯结构, 优选为聚氧乙烯结构或聚氧丙烯结构。聚氧乙烯结构由 -(OCH₂CH₂)_n- 来表示, n 优选为 2 以上的整数, 更优选为 2~10 的整数。

[0204] 作为 Z, 可以举出脂肪族基 (例如, 烷基、取代烷基、不饱和烷基及取代不饱和烷

基)、芳香族基(例如,芳基及取代芳基)或者将组合这些基团的基团。另外,上述各个基团中可以包含杂环基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、亚氨基(-NH-)、取代亚氨基(-NR³¹-,在此,R³¹表示脂肪族基、芳香族基或杂环基。)或羰基(-CO-)。

[0205] 脂肪族基可以是分支状,也可以是环状。脂肪族基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为1~10。在脂肪族基中包含环集合烃基及交联环式烃基,作为环集合烃基,可以举出二环己基、全氢萘基、联苯基及4-环己基苯基等。作为交联环式烃基,可以举出蒎烷、蒎烷、降蒎烷、降蒎烷、双环辛烷环(二环[2.2.2]辛烷环及二环[3.2.1]辛烷环等)等2环式烃基、均布雷烷(homobledane)、金刚烷、三环[5.2.1.0^{2,6}]癸烷及三环[4.3.1.1^{2,5}]十一烷环等3环式烃基、及四环[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]十二烷及全氢-1,4-亚甲基-5,8-亚甲基萘环等4环式烃基等。并且,交联环式烃基中也可以包含稠环式烃基,例如全氢萘(十氢萘)、全氢蒎、全氢菲、全氢萘、全氢茛、全氢茛及全氢甾环等5~8员环烷烃环稠合多个的稠环。

[0206] 关于脂肪族基,相比不饱和脂肪族基更优选为饱和脂肪族基。并且,脂肪族基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、芳香族基及杂环基。然而,脂肪族基不具有酸基作为取代基。

[0207] 芳香族基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~15,进一步优选为6~10。并且,芳香族基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、脂肪族基、芳香族基及杂环基。然而,芳香族基不具有酸基作为取代基。

[0208] 杂环基优选具有5员环或6员环作为杂环。杂环上也可以稠合有其他杂环、脂肪族环或芳香族环。并且,杂环基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、氧代基(=O)、硫代基(=S)、亚氨基(=NH)、取代亚氨基(=N-R³²,在此,R³²为脂肪族基、芳香族基或杂环基)、脂肪族基、芳香族基及杂环基。然而,杂环基不具有酸基作为取代基。

[0209] 上述式(iii)中,R⁴、R⁵及R⁶分别独立地表示氢原子、卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子等)、碳原子数为1~6的烷基(例如,甲基、乙基、丙基等)、Z或-L-Z。在此,L及Z与上述中的L及Z含义相同。作为R⁴、R⁵及R⁶,优选为氢原子或碳原子数为1~3的烷基,更优选为氢原子。

[0210] 在本发明中,作为由上述通式(i)表示的单体,优选R¹、R²及R³为氢原子或甲基、L为单键或亚烷基或者包含氧化烯结构的2价连接基团、X为氧原子或亚氨基、Z为脂肪族基、杂环基或芳香族基的化合物。

[0211] 并且,作为由上述通式(ii)表示的单体,优选R¹为氢原子或甲基、L为亚烷基、Z为脂肪族基、杂环基或芳香族基的化合物。

[0212] 并且,作为由上述通式(iii)表示的单体,优选R⁴、R⁵及R⁶为氢原子或甲基、Z为脂肪族基、杂环基或芳香族基的化合物。

[0213] 作为由通式(i)~(iii)表示的代表性化合物,可以举出选自丙烯酸酯类、甲基丙烯酸酯类及苯乙烯类等的自由基聚合性化合物。

[0214] 另外,作为由通式(i)~(iii)表示的代表性化合物,能够参考在日本特开2013-249417号公报的0089~0093段中记载的化合物,这些内容并入本说明书中。

[0215] 在分子化合物中,疏水性结构单元在质量换算中,相对于分子化合物的总质量,优选以10~90%的范围而包含,更优选以20~80%的范围而包含。含量在上述范围内可

形成充分的图案。

[0216] 高分子化合物能够具有与颜料(尤其钛黑)能够形成相互作用的官能团。在此,高分子化合物优选还具有具备与颜料能够形成相互作用的官能团的结构单元。

[0217] 作为与该颜料能够形成相互作用的官能团,可以举出例如酸基、碱性基、配位性基及具有反应性的官能团等。

[0218] 高分子化合物具备酸基、碱性基、配位性基或具有反应性的官能团的情况下,优选分别具有:具有酸基的结构单元、具有碱性基的结构单元、具有配位性基的结构单元或具有反应性的结构单元。

[0219] 并且,由于高分子化合物具备具有酸基的结构单元,因此高分子化合物容易与溶剂融合,涂布性也呈提高的倾向。

[0220] 可推测其理由为,具有酸基的结构单元中的酸基容易与颜料相互作用,高分子化合物使颜料稳定地分散,并且使颜料分散的高分子化合物的粘度降低,高分子化合物本身也容易稳定地分散。

[0221] 然而,具有作为酸基的碱溶性基的结构单元可以是与上述具有接枝链的结构单元相同的结构单元,也可以是不同的结构单元,但是具有作为酸基的碱溶性基的结构单元是与上述疏水性结构单元不同的结构单元(即,不相当于上述疏水性结构单元)。

[0222] 作为与颜料能够形成相互作用的官能团的酸基,有例如羧酸基、磺酸基、磷酸基或酚性羟基等,优选羧酸基、磺酸基及磷酸基中的至少1种,从对颜料的吸附力良好且颜料的分散性高的观点考虑,更优选羧酸基。

[0223] 即,高分子化合物优选还具有具备羧酸基、磺酸基及磷酸基中的至少1种的结构单元。

[0224] 高分子化合物可以具有1种或2种以上具有酸基的结构单元。

[0225] 高分子化合物可以含有也可以不含有具有酸基的结构单元,在含有该结构单元的情况下,具有酸基的结构单元的含量在质量换算中,相对于高分子化合物的总质量优选为5~80%,从抑制因碱性显影而产生的图像强度损伤观点考虑,更优选为10~60%。

[0226] 作为与颜料能够形成相互作用的官能团即碱性基,有例如伯氨基、仲氨基、叔氨基、包含N原子的杂环及酰胺基等,从对颜料的吸附力良好且颜料的分散性高的观点考虑,优选叔氨基。高分子化合物能够具有1种或2种以上这些碱性基。

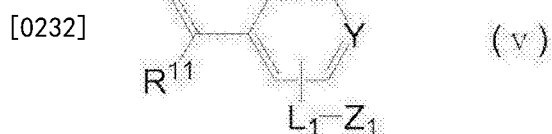
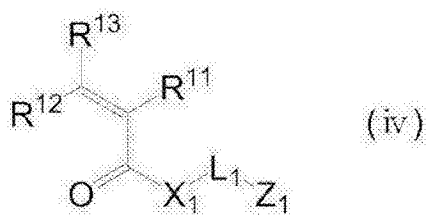
[0227] 高分子化合物可以含有也可以不含有具有碱性基的结构单元,在含有该结构单元的情况下,具有碱性基的结构单元的含量在质量换算中,相对于高分子化合物的总质量优选为0.01~50%,从抑制显影性阻碍的观点考虑,更优选为0.01~30%。

[0228] 作为与颜料能够形成相互作用的官能团即配位性基及具有反应性的官能团,可以举出例如乙酰乙酰氧基、三烷氧基甲硅烷基、异氰酸酯基、酸酐及酰氯等。其中,从对颜料的吸力良好且颜料的分散性高的观点考虑,优选乙酰乙酰氧基。高分子化合物可以具有1种或2种以上这些基。

[0229] 高分子化合物可以含有也可以不含有具有配位性基的结构单元、或具备具有反应性的官能团的结构单元,在含有所述构成单位的情况下,这些结构单元的含量在质量换算中,相对于高分子化合物的总质量优选为10~80%以下,从抑制显影性阻碍的观点考虑,更优选为20~60%。

[0230] 在分子化合物除了具有接枝链以外,还具有与颜料能够形成相互作用的官能团的情况下,优选具有选自源自下述通式(iv)~(vi)表示的单体的结构单元的1种以上的结构单元。

[0231] [化学式6]



[0233] 在通式(iv)~通式(vi)中, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分别独立地表示氢原子、卤素原子(例如,氟原子、氯原子及溴原子等)或碳原子数为1~6的烷基(例如,甲基、乙基及丙基等)。

[0234] 在通式(iv)~通式(vi)中, R^{11} 、 R^{12} 及 R^{13} 分别独立地表示氢原子或碳原子数为1~3的烷基,更优选分别独立地为氢原子或甲基。在通式(iv)中, R^{12} 及 R^{13} 进一步优选分别为氢原子。

[0235] 通式(iv)中的 X_1 表示氧原子(-O-)或亚氨基(-NH-),优选为氧原子。

[0236] 并且,通式(v)中的Y表示次甲基或氮原子。

[0237] 并且,通式(iv)~通式(v)中的 L_1 表示单键或2价连接基团。作为2价连接基团,可以举出2价脂肪族基(例如,亚烷基、取代亚烷基、亚烯基、取代亚烯基、亚炔基及取代亚炔基)、2价芳香族基(例如,亚芳基及取代亚芳基)、2价杂环基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、亚氨基(-NH-)、取代亚氨基键(- NR^{31} -),在此, R^{31} 为脂肪族基、芳香族基或杂环基)、羰基键(-CO-)或它们的组合等。

[0238] 2价脂肪族基可以是分支状,也可以是环状。脂肪族基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为1~10。关于脂肪族基,相比不饱和脂肪族基更优选为饱和脂肪族基。并且,脂肪族基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、芳香族基及杂环基。

[0239] 2价芳香族基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~15,进一步优选为6~10。并且,芳香族基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、脂肪族基、芳香族基及杂环基。

[0240] 2价杂环基优选具有5员环或6员环作为杂环。杂环上可以稠合其他杂环、脂肪族环

或芳香族环中的1个以上。并且,杂环基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、氧代基(=O)、硫代基(=S)、亚氨基(=NH)、取代亚氨基(=N-R³²,在此,R³²为脂肪族基、芳香族基或杂环基)、脂肪族基、芳香族基及杂环基。

[0241] L₁优选为单键、亚烷基或包含氧化烯结构的2价连接基团。氧化烯结构优选为氧乙烯结构或氧丙烯结构。并且,L₁可以包含重复包含2个以上的氧化烯结构的聚氧化烯结构。作为聚氧化烯结构,优选聚氧乙烯结构或聚氧丙烯结构。聚氧乙烯结构由-(OCH₂CH₂)_n-来表示,n优选为2以上的整数,更优选为2~10的整数。

[0242] 在通式(iv)~通式(vi)中,Z₁除了表示接枝链以外,还表示与颜料能够形成相互作用的官能团,优选为羧酸基或叔氨基,更优选为羧酸基。

[0243] 在通式(vi)中,R¹⁴、R¹⁵及R¹⁶分别独立地表示氢原子、卤素原子(例如,氟原子、氯原子及溴原子等)、碳原子数为1~6的烷基(例如,甲基、乙基及丙基等)、-Z₁或-L₁-Z₁。在此,L₁及Z₁与上述中的L₁及Z₁含义相同,优选例也相同。作为R¹⁴、R¹⁵及R¹⁶,优选分别独立地为氢原子或碳原子数为1~3的烷基,更优选为氢原子。

[0244] 作为由通式(iv)表示的单体,优选为R¹¹、R¹²及R¹³分别独立地为氢原子或甲基、L₁为亚烷基或包含氧化烯结构的2价连接基团、X为氧原子或亚氨基、Z为羧酸基的化合物。

[0245] 并且,作为由通式(v)表示的单体,优选为R¹¹为氢原子或甲基、L₁为亚烷基、Z₁为羧酸基、Y为次甲基的化合物。

[0246] 而且,作为由通式(vi)表示的单体,优选为R¹⁴、R¹⁵及R¹⁶分别独立地为氢原子或甲基、L为单键或亚烷基、Z为羧酸基的化合物。

[0247] 以下,示出由通式(iv)~通式(vi)表示的单体(化合物)的代表性例子。

[0248] 作为单体的例子,可以举出甲基丙烯酸、巴豆酸、异巴豆酸、分子内具有加成聚合性双键及羟基的化合物(例如,甲基丙烯酸2-羟乙基)与琥珀酸酐的反应物、分子内具有加成聚合性双键及羟基的化合物与邻苯二甲酸酐的反应物、分子内具有加成聚合性双键及羟基的化合物与四羟基邻苯二甲酸酐的反应物、分子内具有加成聚合性双键及羟基的化合物与偏苯三酸的反应物、分子内具有加成聚合性双键及羟基的化合物与均苯四甲酸酐的反应物、丙烯酸、丙烯酸二聚物、丙烯酸低聚物、马来酸、衣康酸、富马酸、4-乙烯基苯甲酸、乙烯基苯酚及4-羟苯基甲基丙烯酸酰胺等。

[0249] 从颜料的分散稳定性的观点考虑,具有与颜料能够形成相互作用的官能团的结构单元的含量相对于高分子化合物的总质量,优选为0.05~90质量%,更优选为1.0~80质量%,进一步优选为10~70质量%。

[0250] 而且,高分子化合物以提高多种性能作为目的,只要不损伤本发明的效果,则还可以具备与具有接枝链的结构单元、疏水性结构单元及具有与颜料能够形成相互作用的官能团的结构单元不同的、具有各种功能的其他结构单元(例如,具有官能团等的结构单元,所述官能团具有与使用于分散物中的分散剂的亲和性)。

[0251] 作为这种其他结构单元,可以举出例如源自选自丙烯腈类及甲基丙烯腈类等的自由基聚合性化合物的结构单元。

[0252] 高分子化合物可以包含1种或2种以上的这些其他结构单元,其含量在质量换算中,相对于高分子化合物的总质量优选为0~80%,更优选为10~60%。

[0253] (优选方式2)

[0254] 作为分散剂的其他优选方式,可以举出由通式(X)表示的高分子化合物X。

[0255] 以下,关于通式(X)中的各个基团进行详细说明。

[0256] 另外,高分子化合物X所具有的取代基 A^1 能够与颜料相互作用,因此高分子化合物X具有n个(1~9个)取代基 A^1 ,由此能够与颜料强烈地相互作用。并且,高分子化合物X具有m个的聚合物链 P^1 作为立体排斥基而发挥功能,通过具有m个而发挥良好的立体排斥力,从而能够使颜料均匀地分散。

[0257] [化学式7]



[0259] 在上述通式(X)中, A^1 表示酸基、具有碱性氮原子的基、脲基、氨基甲酸酯基、具有配位性氧原子的基、酚基、烷基、芳基、具有亚烷基氧基链的基、酰亚胺基、烷氧基羰基、烷胺基羰基、羧酸盐基、磺酰胺基、烷氧基甲硅烷基、环氧基、异氰酸酯基、羟基,或者如杂环基一样对颜料具有吸附能力的官能团。

[0260] 另外,以下,将该颜料具有吸附能力的部位(上述官能团)适当地统称为“吸附部位”并进行说明。

[0261] 吸附部位在1个 A^1 中至少包含1个即可,也可以包含2个以上。

[0262] 作为在1个 A^1 中包含2个以上的吸附部位的方式,可以举出例如经由链状饱和烃基(可以是直链状,也可以是分支状,优选碳原子数为1~10)、环状饱和烃基(优选碳原子数为3~10)、芳香族基(优选碳原子数为5~10,例如,亚苯基)等键合2个以上的吸附部位,并形成1价的取代基 A^1 的方式等,优选经由链状饱和烃基键合2个以上的吸附部位,并形成1价的取代基 A^1 的方式。

[0263] 另外,在吸附部位本身构成1价的取代基的情况下,吸附部位本身可以是由 A^1 表示的1价的取代基。

[0264] 首先,关于构成 A^1 的吸附部位,以下进行说明。

[0265] 作为“酸基”,优选羧酸基、磺酸基、单硫酸酯基、磷酸基、单磷酸酯基、膦酸基、次膦酸基或硼酸基,更优选羧酸基、磺酸基、单硫酸酯基、磷酸基、单磷酸酯基、膦酸基或次膦酸基,进一步优选羧酸基。

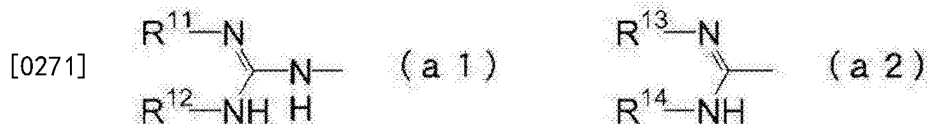
[0266] 作为“脲基”,优选例如 $-NR^{15}CONR^{16}R^{17}$ (在此, R^{15} 、 R^{16} 及 R^{17} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。),更优选 $-NR^{15}CONHR^{17}$ (在此, R^{15} 及 R^{17} 分别独立地表示氢原子、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。),进一步优选 $-NHCONHR^{17}$ (在此, R^{17} 表示氢原子、碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。))。

[0267] 作为“氨基甲酸酯基”,优选例如 $-NHCOOR^{18}$ 、 $-NR^{19}COOR^{20}$ 、 $-OCONHR^{21}$ 或 $-OCONR^{22}R^{23}$ (在此, R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。),更优选 $-NHCOOR^{18}$ 或 $-OCONHR^{21}$ (在此, R^{18} 、 R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。),进一步优选 $-NHCOOR^{18}$ 或 $-OCONHR^{21}$ (在此, R^{18} 、 R^{21} 分别独立地表示碳原子数为1~10的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。))。

[0268] 作为“具有配位性氧原子的基团”，可以举出例如乙酰丙酮基及冠醚。

[0269] 作为“具有碱性氮原子的基团”，优选例如氨基(-NH₂)、取代亚氨基(-NHR⁸、-NR⁹R¹⁰、在此，R⁸、R⁹及R¹⁰分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。)、由下述式(a1)表示的胍基或由下述式(a2)表示的脒基等。

[0270] [化学式8]



[0272] 式(a1)中，R¹¹及R¹²分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。

[0273] 式(a2)中，R¹³及R¹⁴分别独立地表示碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6以上的芳基或碳原子数为7以上的芳烷基。

[0274] 其中，更优选氨基(-NH₂)、取代亚氨基(-NHR⁸、-NR⁹R¹⁰、在此，R⁸、R⁹及R¹⁰分别独立地表示碳原子数为1~10的烷基、苯基或苄基。)、由式(a1)表示的胍基(式(a1)中，R¹¹及R¹²分别独立地表示碳原子数为1~10的烷基、苯基或苄基。))或由式(a2)表示的脒基(式(a2)中，R¹³及R¹⁴分别独立地表示碳原子数为1~10的烷基、苯基或苄基。))。

[0275] 尤其，进一步优选氨基(-NH₂)、取代亚氨基(-NHR⁸、-NR⁹R¹⁰、在此，R⁸、R⁹及R¹⁰分别独立地表示碳原子数为1~5的烷基、苯基或苄基。)、由式(a1)表示的胍基(式(a1)中，R¹¹及R¹²分别独立地表示碳原子数为1~5的烷基、苯基或苄基。))或由式(a2)表示的脒基(式(a2)中，R¹³及R¹⁴分别独立地表示碳原子数为1~5的烷基、苯基或苄基。))等。

[0276] 作为“烷基”，可以是直链状，也可以是分支状，优选为碳原子数为1~40的烷基，更优选为碳原子数为4~30的烷基，进一步优选为碳原子数为10~18的烷基。

[0277] 作为“芳基”，优选为碳原子数为6~10的芳基。

[0278] 作为“具有亚烷基氧基链的基团”，优选末端形成有烷氧基或羟基，更优选碳原子数为1~20的烷氧基。并且，作为亚烷基氧基链，只要具有至少1个亚烷基氧基就无特别的限制，但优选包括碳原子数为1~6的亚烷基氧基。作为亚烷基氧基，可以举出例如-CH₂CH₂O-及-CH₂CH₂CH₂O-等。

[0279] 作为“烷氧基羰基”中的烷基部分，优选碳原子数为1~20的烷基。

[0280] 作为“烷胺基羰基”中的烷基部分，优选碳原子数为1~20的烷基。

[0281] 作为“羧酸盐基”，可以举出由羧酸的铵盐构成的基团。

[0282] 作为“磺酰胺基”，与氮原子键合的氢原子被烷基(甲基等)或酰基(乙酰基、三氟乙酰基等)等取代。

[0283] 作为“杂环基”，可以举出例如噻吩基、呋喃基、咕哝基、吡咯基、吡咯啉基、吡咯烷基、二氧戊环基、吡唑基、吡唑啉基、吡唑啉基、咪唑基、噁唑基、噁唑啉基、噁二唑基、三唑基、噻二唑基、吡喃基、吡啶基、哌啶基、二噁烷基、吗啉基、哒嗪基、嘧啶基、哌嗪基、三嗪基、三噻基、异吡啶基、异吡啶酮基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、乙内酰脲基、吡啶基、喹啉基、咪唑基、吡啶基、吡啶酮基及葱醌基。

[0284] 作为“酰亚胺基”，可以举出琥珀酰亚胺基、邻苯二甲酰亚胺基及萘二甲酰亚胺基等酰亚胺基。

[0285] 另外,“杂环基”及“酰亚胺基”还可以具有取代基,作为取代基,可以举出例如碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~16的芳基、羟基、氨基、羧酸基、磺酰胺基、N-磺酰胺基、乙酰氧基等碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为1~20的烷氧基、卤素原子、甲氧基羰基、乙氧基羰基及环己氧基羰基等碳原子数为2~7的烷氧基羰基、氰基及叔丁基碳酸酯等碳酸酯基。

[0286] 作为“烷氧基甲硅烷基”,可以是单烷氧基甲硅烷基、二烷氧基甲硅烷基及三烷氧基甲硅烷基中的任一个,但优选三烷氧基甲硅烷基,可以举出例如三甲氧基甲硅烷基及三乙氧基甲硅烷基等。

[0287] 作为“环氧基”,可以举出取代或未取代的环氧乙基(环氧乙烷基)。

[0288] 尤其, A^1 优选为具有至少1种 pK_a5 以上的官能团的1价的取代基,更优选为具有至少1种 $pK_a5\sim 14$ 的官能团的1价的取代基。

[0289] 在此,所谓“ pK_a ”是在化学手册(II)(修订4版、1993年、日本化学会编著、Maruzen inc.)中记载的定义。

[0290] 作为上述 pK_a5 以上的官能团,可以举出具有配位性氧原子的基团、具有碱性氮原子的基团、酚基、脲基、氨基甲酸酯基、烷基、芳基、烷氧基羰基、烷胺基羰基、具有亚烷基氧基链的基团、酰亚胺基、羧酸盐基、磺酰胺基、羟基及杂环基。

[0291] 作为 pK_a5 以上的官能团,具体而言,可以举出例如酚基($pK_a\ 8\sim 10$ 左右)、烷基($pK_a\ 46\sim 53$ 左右)、芳基($pK_a\ 40\sim 43$ 左右)、脲基($pK_a\ 12\sim 14$ 左右)、氨基甲酸酯基($pK_a\ 11\sim 13$ 程度)、作为配位性氧原子的 $-COCH_2CO-$ ($pK_a\ 8\sim 10$ 左右)、磺酰胺基($pK_a\ 9\sim 11$ 左右)、羟基($pK_a\ 15\sim 17$ 左右)及杂环基($pK_a\ 12\sim 30$ 左右)。

[0292] 上述中,作为 A^1 ,优选为具有至少1种选自酸基、酚基、烷基、芳基、具有亚烷基氧基链的基团、羟基、脲基、氨基甲酸酯基、磺酰胺基、酰亚胺基及具有配位性氧原子的基团的组中的基团的1价的取代基。

[0293] 通式(X)中, R^2 表示单键或2价连接基团。 n 个 R^2 可以相同,也可以不同。

[0294] 作为由 R^2 表示的2价连接基团,包含由1~100个碳原子、0~10个氮原子、0~50个氧原子、1~200个氢原子及0~20个硫原子组成的基团,可以未取代,还可以具有取代基。

[0295] 作为 R^2 ,优选单键,或者由1~10个碳原子、0~5个氮原子、0~10个氧原子、1~30个氢原子及0~5个硫原子组成的2价连接基团。

[0296] 作为 R^2 ,更优选选自包括链状饱和烃基(可以是直链状,也可以是分支状,优选碳原子数为1~20)、环状饱和烃基(优选碳原子数为3~20)、芳香族基(优选碳原子数为5~20,例如,亚苯基)、硫醚键、酯键、酰胺键、醚键及由氮原子及羰基构成的组中的基,或者组合了2个以上的这些基团的基团,进一步优选选自包括链状饱和烃基、环状饱和烃基、芳香族基、硫醚键、酯键、醚键及酰胺键的组中的基,或者组合2个以上的这些基团的基团,尤其优选选自包括链状饱和烃基、硫醚键、酯键、醚键及酰胺键的组中的基团,或者组合了2个以上这些基团的基团。

[0297] 上述中,由 R^2 表示的2价连接基团具有取代基的情况下,作为取代基,可以举出例如碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为6~16的芳基、羟基、氨基、羧酸基、磺酰胺基、N-磺酰胺基、乙酰氧基等碳原子数为1~6的酰氧基、碳原子数为1~6的烷氧基、氯原子及溴原子等卤素原子、甲氧基羰基、乙氧基羰基及环己氧基羰基等碳原子数为2~7的烷氧基羰基、氰

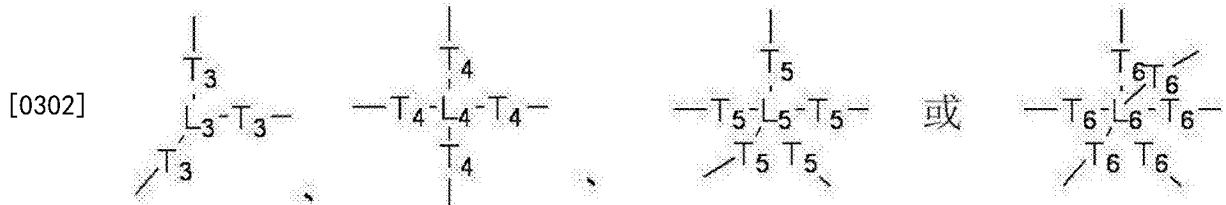
基及叔丁基碳酸酯等碳酸酯基等。

[0298] 通式(X)中, R^1 表示(m+n)价的连接基团。m+n满足3~10。

[0299] 作为由 R^1 表示的(m+n)价的连接基团, 包含由1~100个碳原子、0~10个氮原子、0~50个氧原子、1~200个氢原子及0~20个硫原子组成的基团, 可以未取代, 还可以具有取代基。

[0300] 由 R^1 表示的(m+n)价的连接基团优选为由下述通式中的任一个表示的基团。

[0301] [化学式9]



[0303] 上述通式中,

[0304] L_3 表示3价的基团。 T_3 表示单键或2价连接基团, 存在3个的 T_3 彼此可以相同, 也可以不同。

[0305] L_4 表示4价的基团。 T_4 表示单键或2价连接基团, 存在4个的 T_4 彼此可以相同, 也可以不同。

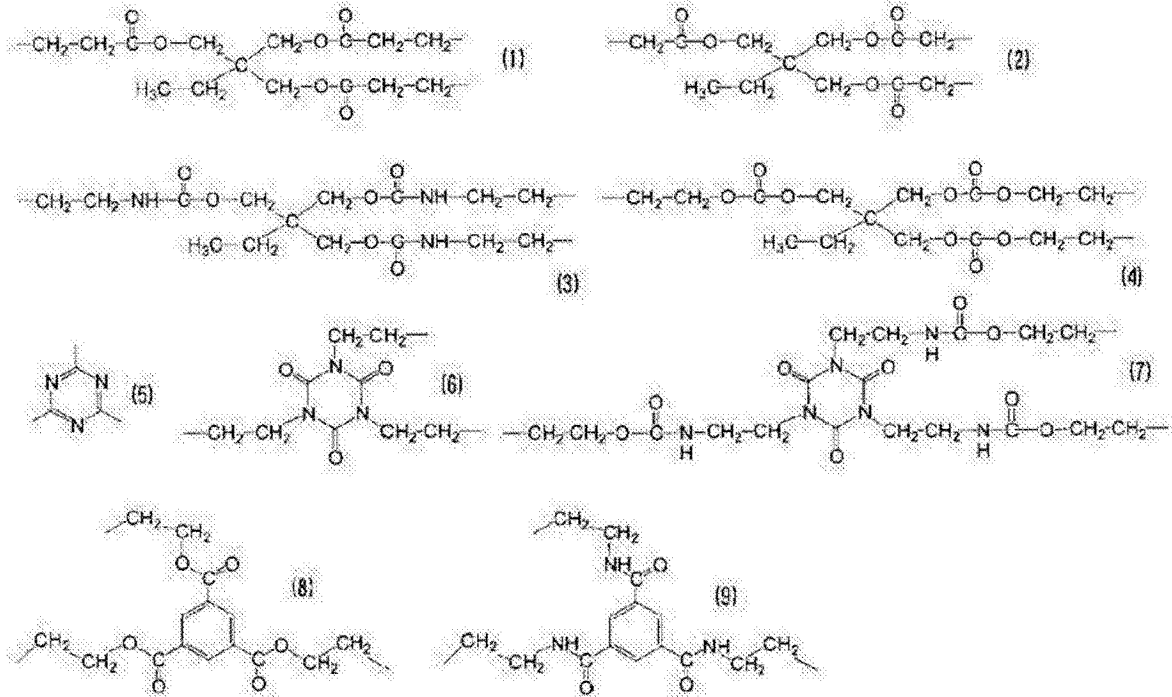
[0306] L_5 表示5价的基团。 T_5 表示单键或2价连接基团, 存在5个的 T_5 彼此可以相同, 也可以不同。

[0307] L_6 表示6价的基团。 T_6 表示单键或2价连接基团, 存在6个的 T_6 彼此可以相同, 也可以不同。

[0308] 以下示出由 R^1 表示的(m+n)价的连接基团的具体例子(具体例(1)~(17))。但并不限于这些。

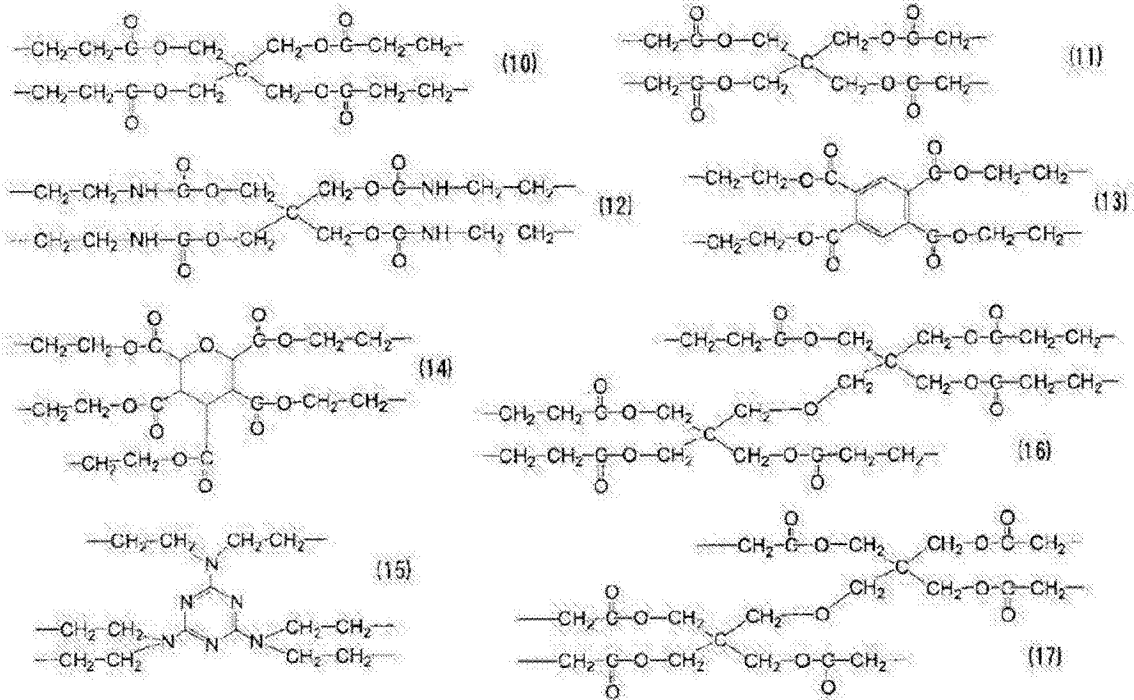
[0309] [化学式10]

[0310]



[0311] [化学式11]

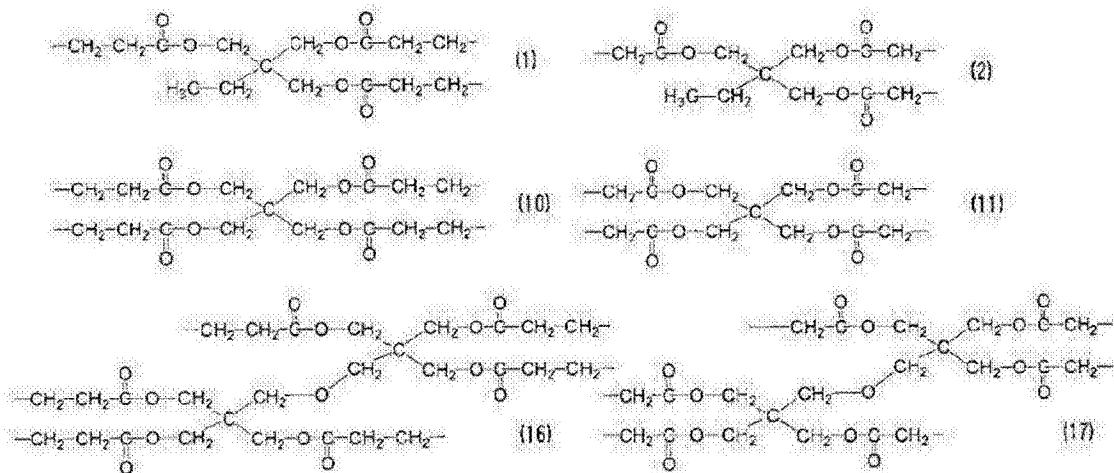
[0312]



[0313] 上述具体例中,从原料的易获性、合成的容易度及对各种溶剂的溶解性的观点考虑,作为(m+n)价的连接基团,优选下述(1)、(2)、(10)、(11)、(16)或(17)的基团。

[0314] [化学式12]

[0315]



[0316] 通式(X)中,m表示8以下的正数。作为m,优选为0.5~5,更优选为1~4,进一步优选为1~3。

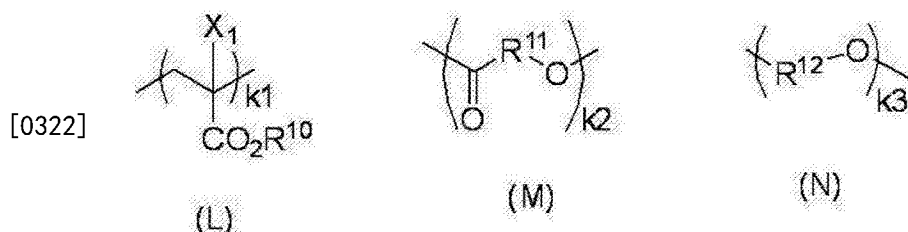
[0317] 并且,通式(X)中,n表示1~9。作为n,优选为2~8,更优选为2~7,进一步优选为3~6。

[0318] 通式(X)中,P¹表示聚合物链,能够从公知的聚合物等根据目的等进行选择。m个P¹可以相同,也可以不同。

[0319] 在聚合物中,优选乙烯基单体的聚合物或共聚物、酯类聚合物、醚类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物、酰胺类聚合物、环氧类聚合物、硅酮类聚合物及它们的改性物或它们的共聚物(例如,包含聚醚/聚氨酯共聚物、聚醚/乙烯基单体的聚合物的共聚物等(可以是无规共聚物、嵌段共聚物及接枝共聚物中的任一个。)),更优选选自包括乙烯基单体的聚合物或共聚物、酯类聚合物、醚类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物及它们的改性物或共聚物构成的组中的至少一种,进一步优选乙烯基单体的聚合物或共聚物。

[0320] 聚合物链P¹可以具有的乙烯基单体的聚合物或共聚物、酯类聚合物及醚类聚合物优选分别具有由下述通式(L)、(M)或(N)表示的结构。

[0321] [化学式13]



[0323] 上述通式中,

[0324] X¹表示氢原子或1价的有机基团。从合成上的限制的观点考虑,X¹优选为氢原子或碳原子数为1~12的烷基,更优选为氢原子或甲基,进一步优选为甲基。

[0325] R¹⁰表示氢原子或1价的有机基团。R¹⁰优选为氢原子、烷基、芳基或杂芳基,更优选为氢原子或烷基。R¹⁰为烷基的情况下,作为烷基,优选碳原子数为1~20的直链状烷基、碳原子数为3~20的分支状烷基或碳原子数为5~20的环状烷基,更优选碳原子数为1~20的直链状烷基,进一步优选碳原子数为1~6的直链状烷基。聚合物链可以具有通式(L)中的R¹⁰不

同的2种以上的重复单元。

[0326] R^{11} 及 R^{12} 表示直链或支链的亚烷基(碳原子数优选为1~10,更优选为2~8,进一步优选为3~6.)。聚合物链可以具有各通式中的 R^{11} 或 R^{12} 不同的2种以上的重复单元。

[0327] k_1 、 k_2 及 k_3 分别独立地表示5~140的数。

[0328] 聚合物链 P^1 优选含有至少1种重复单元。

[0329] 从发挥立体排斥力并提高分散稳定性的观点考虑,聚合物链 P^1 中的至少1种重复单元的重复单元数 k 优选为5以上,更优选为7以上。

[0330] 并且,从实现抑制高分子化合物X的体积增大,且使颜料紧密地存在于膜中的观点考虑,至少1种重复单元的重复单元数 k 优选为140以下,更优选为130以下,进一步优选为60以下。

[0331] 另外,聚合物优选能够溶解于有机溶剂中。若与有机溶剂的亲合性高,则与分散剂的亲合性增强。

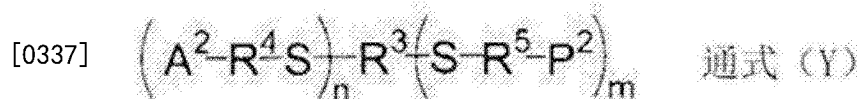
[0332] 作为上述乙烯基单体并无特别的限制,优选例如(甲基)丙烯酸酯类、巴豆酸酯类、乙烯基酯类、具有酸基的乙烯基单体、马来酸二酯类、富马酸二酯类、衣康酸二酯类、(甲基)丙烯酰胺类、苯乙烯类、乙烯基醚类、乙烯基酮类、烯炔类、马来酰亚胺类或(甲基)丙烯腈,更优选(甲基)丙烯酸酯类、巴豆酸酯类、乙烯基酯类或具有酸基的乙烯基单体,进一步优选(甲基)丙烯酸酯类或巴豆酸酯类。

[0333] 作为乙烯基单体的优选例,可以举出在日本特开2007-277514号公报的0089~0094、0096及0097(在对应的美国专利申请公开第2010/233595号说明书中为0105~0117及0119~0120段)段中记载的乙烯基单体,这些内容并入本申请说明书中。

[0334] 除了上述化合物以外,还能够使用具有例如氨基甲酸酯基、脲基、磺酰胺基、酚基及酰亚胺基等官能团的乙烯基单体。作为具有这种氨基甲酸酯基或脲基的单体,能够利用例如异氰酸酯基与羟基或氨基的加成反应适当的合成。具体而言,能够通过含异氰酸酯基的单体与具有1个羟基的化合物或含有1个伯氨基或仲氨基的化合物的加成反应而合成。

[0335] 在由通式(X)表示的高分子化合物中,优选由下述通式(Y)表示的高分子化合物。

[0336] [化学式14]



[0338] 通式(Y)中, A^2 与通式(X)中的 A^1 含义相同,优选方式也相同。

[0339] 通式(Y)中, R^4 、 R^5 分别独立地表示单键或2价连接基团。 n 个 R^4 可以相同,也可以不同。并且, m 个 R^5 可以相同,也可以不同。

[0340] 作为由 R^4 、 R^5 表示的2价连接基团,可以使用与作为由通式(X)的 R^2 表示的2价连接基团例举的相同的基团,优选方式也相同。

[0341] 其中,作为由 R^4 、 R^5 表示的2价连接基团,优选为链状饱和烃基(可以是直链状,也可以是分支状,优选碳原子数为1~20)、环状饱和烃基(优选碳原子数为3~20)、芳香族基(优选碳原子数为5~20,例如,亚苯基)、酯键、酰胺键、醚键、氮原子、羰基或组合了2个以上这些基团的基团,更优选链状饱和烃基、环状饱和烃基、芳香族基、酯键、醚键、酰胺键或组合了2个以上这些基团的基团,进一步优选链状饱和烃基、酯键、醚键、酰胺键或组合了2个以

上这些基团的基团。

[0342] 通式(Y)中, R^3 表示(m+n)价的连接基团。m+n满足3~10。

[0343] 作为由 R^3 表示的(m+n)价的连接基团,还可以具有取代基,可以使用与作为由通式(X)的 R^1 表示的(m+n)价的连接基团例举的相同的基团,优选方式也相同。

[0344] 通式(Y)中,m、n分别与通式(X)中的m、n含义相同,优选方式也相同。

[0345] 并且,通式(Y)中的 P^2 与通式(X)中的 P^1 含义相同,优选方式也相同。m个 P^2 可以相同,也可以不同。

[0346] 由通式(Y)表示的高分子化合物中,最优选全部满足以下所示的 R^3 、 R^4 、 R^5 、 P^2 、m及n的化合物。

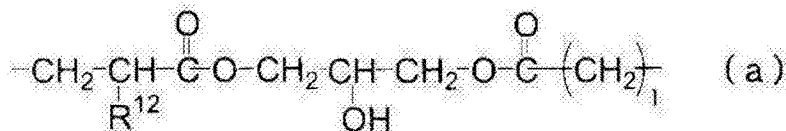
[0347] R^3 :上述具体例(1)、(2)、(10)、(11)、(16)或(17)

[0348] R^4 :单键、链状饱和烃基、环状饱和烃基、芳香族基、酯键、酰胺键、醚键、氮原子、羰基或组合了2个以上这些基团的基团

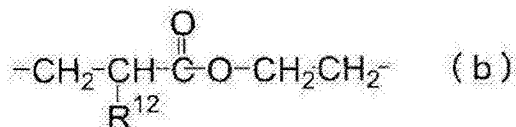
[0349] R^5 :单键、乙烯基、丙烯基、下述基(a)或下述基(b)

[0350] 另外,下述基中, R^{12} 表示氢原子或甲基,1表示1或2。

[0351] [化学式15]



[0352]



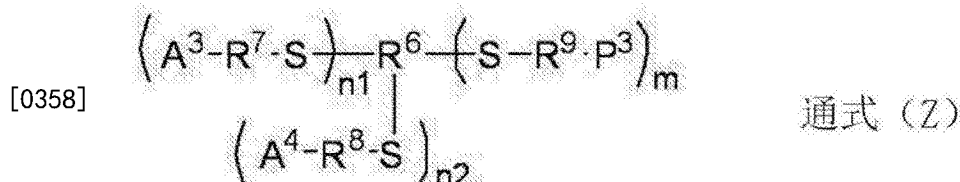
[0353] P^2 :乙烯基单体的聚合物或共聚物、酯类聚合物、醚类聚合物、氨基甲酸酯类聚合物或它们的改性物

[0354] m:1~3

[0355] n:3~6

[0356] 在由通式(X)或(Y)表示的高分子化合物中,从颜料的分散稳定性的观点考虑,优选由下述通式(Z)表示的高分子化合物。

[0357] [化学式16]



[0359] 上述通式(Z)中,

[0360] R^6 表示(m+n1+n2)价的连接基团, R^7 ~ R^9 分别独立地表示单键或2价连接基团。

[0361] A^3 表示具有至少1种酸基的1价的取代基。 A^4 表示不同于 A^3 的1价的取代基。n1个 A^3 及 R^7 分别可以相同,也可以不同。n2个 A^4 及 R^8 分别可以相同,也可以不同。

[0362] m与通式(X)中的m含义相同,优选方式也相同。

[0363] n1表示1~8,n2表示1~8,m+n1+n2满足3~10。

[0364] P^3 与通式(Y)中的 P^2 含义相同,优选方式也相同。 m 个 P^3 及 R^9 分别可以相同,也可以不同。

[0365] 作为关于 R^6 的 $(m+n1+n2)$ 价的连接基团,可以使用作为由通式(X)的 R^1 或通式(Y)的 R^3 表示的 $(m+n)$ 价的连接基团列举的相同的基团,优选方式也相同。

[0366] 作为关于 $R^7\sim R^9$ 的2价连接基团,可以使用作为由通式(Y)的 R^4 及 R^5 表示的2价连接基团列举的相同的基团,优选方式也相同。

[0367] 作为上述取代基 A^3 可以具有的酸基的具体例及优选例,可以举出与关于通式(X)中的酸基已叙述的具体例及优选例。

[0368] 上述取代基 A^3 优选为具有至少1种 pK_a 小于5的酸基的1价的取代基,更优选为具有至少1种选自包括磺酸基、羧酸基、磷酸基、膦酸基及次膦酸基的组中的基团的1价的取代基,进一步优选为羧酸基。

[0369] 作为不同于 A^3 的1价的取代基 A^4 的具体例及优选例,可以举出与关于通式(X)中的 A^1 已叙述的具体例及优选例中的除了酸基以外的基团相同的取代基。其中,上述取代基 A^4 更优选为具有至少1种 pK_a 5以上的官能团的1价的取代基,优选为具有至少1种选自包括具有配位性氧原子的基团、具有碱性氮原子的基团、酚基、脲基、氨基甲酸酯基、烷基、芳基、烷氧基羰基、烷胺基羰基、具有亚烷基氧基链的基团、酰亚胺基、羧酸盐基、磺酰胺基、羟基及杂环基的组中的基团的1价的取代基,更优选为烷基、芳基、具有配位性氧原子的基团、具有碱性氮原子的基团、脲基或氨基甲酸酯基。

[0370] 作为取代基 A^3 和取代基 A^4 的组合,优选取代基 A^3 为具有至少1种 pK_a 小于5的官能团的1价的取代基,且取代基 A^4 为具有至少1种 pK_a 5以上的官能团的1价的取代基。

[0371] 更优选取代基 A^3 为具有至少1种选自包括羧酸基、磺酸基、磷酸基、膦酸基及次膦酸基的组中的基团的1价的取代基,且取代基 A^4 为具有至少1种选自包括具有配位性氧原子的基团、具有碱性氮原子的基团、酚基、脲基、氨基甲酸酯基、烷基、芳基、烷氧基羰基、烷胺基羰基、具有亚烷基氧基链的基团、酰亚胺基、羧酸盐基、磺酰胺基、羟基及杂环基的组中的基团的1价的取代基。

[0372] 进一步优选取代基 A^3 为具有羧酸基的1价的取代基,且取代基 A^4 为烷基、芳基、具有配位性氧原子的基团、具有碱性氮原子的基团、脲基或氨基甲酸酯基。

[0373] 从颜料与取代基 A^3 的烷基的吸附良好的观点考虑,尤其优选取代基 A^3 为羧酸基,且取代基 A^4 为烷基。

[0374] 作为分散剂的具体例,可以举出例如BYK Chemie GmbH制造“Disperbyk-161、162、163、164、165、166、170、190(商品名称,高分子共聚物)”及EFKA公司制造的“EFKA4047、4050、4010、4165(商品名称,聚氨酯类)、EFKA4330、4340(商品名称,嵌段共聚物)”等。

[0375] 并且,作为分散剂的具体例,能够参考在日本特开2013-249417号公报的0127~0129段中记载的高分子化合物,这些内容并入本说明书中。

[0376] 并且,作为分散剂,能够使用日本特开2010-106268号公报的0037~0115(对应的US2011/0124824的0075~0133段)段的接枝共聚物,这些内容能够引用且并入本说明书。

[0377] 并且,除了上述共聚物以外,还能够使用包含具有侧链结构的构成成分的高分子化合物,所述侧链结构通过日本特开2011-153283号公报的0028~0084(对应的US2011/0279759的0075~0133段)段的酸性基经由连接基团键合而成,这些内容能够引用且并入本

说明书中。

[0378] 分散剂可以单独使用,也可以组合2种以上而使用。

[0379] 前体组合物中的分散剂的含量并无特别的限制,本发明的效果更优异的观点考虑,相对于组合物的总固体成分优选为1~30质量%,更优选为1~20质量%,进一步优选为1~15质量%。

[0380] 并且,从分散液的经时粘度及固体成分稳定性更优异、且涂布膜的膜厚面内均匀性良好的观点考虑,前体组合物中的分散剂(D)的质量与颜料(P)的质量之比(D/P比)优选为0.1~0.45,更优选为0.12~0.4,进一步优选为0.14~0.35。

[0381] <有机溶剂>

[0382] 前体组合物含有有机溶剂。

[0383] 作为有机溶剂的例子,可以举出例如丙酮、甲乙酮、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰丙酮、环己酮、二丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯及乳酸乙酯等,但并不限定于这些。

[0384] 有机溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0385] 将有机溶剂组合2种以上而使用的情况下,优选由选自3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯的2种以上构成的混合溶液。

[0386] 前体组合物中的有机溶剂的含量并无特别的限制,从本发明的效果更优异的观点考虑,相对于组合物总质量优选为10~95质量%,更优选为50~95质量%,进一步优选为55~90质量%。

[0387] (其他添加剂)

[0388] 前体组合物根据需要在不损伤本发明的效果的范围内能够含有其他添加剂。作为其他添加剂,可以举出例如抗干燥剂(湿润剂)、防褪色剂、乳化稳定剂、浸透促进剂、紫外线吸收剂、防腐剂、防霉剂、pH调整剂、表面张力调整剂、消泡剂、粘度调整剂、防锈剂、螯合剂、抗氧化剂、密合助剂、表面活性剂、树脂涂层剂及颜料衍生物等公知的添加剂。

[0389] <颜料分散物>

[0390] 根据上述顺序制造的颜料分散物中包含颜料、分散剂及有机溶剂。颜料分散物中的颜料的平均粒径的优选范围如上所述。

[0391] 在所得到的颜料分散物中,可以添加聚合引发剂、聚合性化合物、碱溶性树脂等各主要成分而形成固化性组合物。

[0392] 作为固化性组合物,能够应用于各种用途,例如,作为颜料而使用了黑色颜料的情况下,能够应用于遮光膜形成用途中。

[0393] 并且,由上述固化性组合物形成的固化膜能够应用于各种用途中,可以举出例如滤色器等。

[0394] 并且,上述固化膜能够应用于各种装置,可以举出例如固体摄像元件、图像显示装置等。

[0395] 以下,对使用本发明的颜料分散物来形成固化性组合物(以下,也表述为“组合物”)的情况的详细内容进行说明。

[0396] (聚合引发剂)

[0397] 本发明的组合物可以含有聚合引发剂。

[0398] 作为聚合引发剂并无特别的限制,能够从公知的聚合引发剂中适当地进行选择,优选例如具有感光性的聚合引发剂(所谓的光聚合引发剂)。

[0399] 作为光聚合引发剂,只要具有引发聚合聚合性化合物的能力就无特别的限制,能够从公知的光聚合引发剂中适当地进行选择。例如,优选对紫外线区域至可见光区域具有感光性的聚合引发剂。并且,也可以是与被光激发的增感剂产生某些作用,并生成活性自由基的活性剂。并且,也可以是根据单体的种类引发阳离子聚合的引发剂。

[0400] 并且,光聚合引发剂在约300nm~800nm(更优选为330nm~500nm。)的范围内,优选含有至少1种具有至少约50的摩尔吸光系数的化合物。

[0401] 作为光聚合引发剂,可以举出例如卤代烃衍生物(例如,具有三嗪骨架的卤代烃衍生物、具有噁二唑骨架的卤代烃衍生物等)、酰基膦氧化物等酰基膦化合物、六芳基联咪唑、脲衍生物等脲化合物、有机过氧化物、硫化物、酮化合物、芳香族鎓盐、酮脲醚、氨基苯乙酮化合物及羟基苯乙酮等。作为具有上述三嗪骨架的卤代烃化合物,可以举出例如若林等人著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924 (1969) 记载的化合物、英国专利1388492号说明书记载的化合物、日本特开昭53-133428号公报记载的化合物、德国专利3337024号说明书记载的化合物、根据F. C. Schaefer等的J. Org. Chem. ; 29、1527 (1964) 记载的化合物、日本特开昭62-58241号公报记载的化合物、日本特开平5-281728号公报记载的化合物、日本特开平5-34920号公报记载的化合物及美国专利第4212976号说明书中所记载的化合物等。

[0402] 并且,从曝光灵敏度的观点考虑,优选选自包括三卤甲基三嗪化合物、苄基二甲基缩酮化合物、 α -羟基酮化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脲化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物及其衍生物、环戊二烯-苯-铁络合物及其盐、卤甲基噁二唑化合物、3-芳基取代的香豆素化合物的组中的化合物。

[0403] 其中,更优选三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、脲化合物、三芳基咪唑二聚体、鎓化合物、二苯甲酮化合物或苯乙酮化合物,进一步优选三卤甲基三嗪化合物、 α -氨基酮化合物、脲化合物、三芳基咪唑二聚体或二苯甲酮化合物。

[0404] 尤其,在固体摄像元件的遮光膜的制作中使用固化性组合物的情况下,需要以尖细的形状形成微细的图案,因此重要的是固化性和在未曝光部上以无残渣的方式进行显影。从这种观点考虑,作为光聚合引发剂,优选脲化合物。尤其,在固体摄像元件中形成微细的图案的情况下,在固化用曝光中使用步进曝光,有时该曝光机因卤素而会受到损伤,也需要将光聚合引发剂的添加量抑制得较低,因此若考虑这几点,则在形成如固体摄像元件一样的微细图案时,作为光聚合引发剂,尤其优选使用脲化合物。并且,通过使用脲化合物而能够进一步优化色移性。

[0405] 作为光聚合引发剂的具体例,能够参考例如日本特开2013-29760号公报的0265~

0268段,该内容并入本申请说明书中。

[0406] 作为光聚合引发剂,也优选羟基苯乙酮化合物、氨基苯乙酮化合物及酰基膦化合物。更具体而言,也可以举出例如日本特开平10-291969号公报中所记载的氨基苯乙酮类引发剂、日本专利第4225898号公报中所记载的酰基膦类引发剂。

[0407] 作为羟基苯乙酮类引发剂,可以举出IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959,IRGACURE-127(商品名称:均由BASF公司制造)。

[0408] 作为氨基苯乙酮类引发剂,可以举出作为市售品的IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379及IRGACURE-379EG(商品名称:均由BASF公司制造)。作为氨基苯乙酮类引发剂,也可以举出在365nm或405nm等长波光源中匹配有吸收波长的日本特开2009-191179号公报中所记载的化合物。

[0409] 作为酰基膦类引发剂,可以举出作为市售品的IRGACURE-819和DAROCUR-TPO(商品名称:均由BASF公司制造)。

[0410] 作为光聚合引发剂,优选脞化合物(脞类引发剂)。脞化合物为高灵敏度且聚合效率高,与色材浓度无关而能够固化,且容易将色材的浓度设为较高,因此优选。

[0411] 作为脞化合物的具体例,可以举出日本特开2001-233842号公报记载的化合物、日本特开2000-80068号公报记载的化合物及日本特开2006-342166号公报记载的化合物。

[0412] 作为脞化合物的优选方式,可以举出例如3-苯甲酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-丙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁烷-2-酮及2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮等。

[0413] 并且,也可以举出J.C.S.Perkin II(1979年)pp.1653-1660、J.C.S.Perkin II(1979年)pp.156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年)pp.202-232、日本特开2000-66385号公报、日本特开2000-80068号公报、日本特表2004-534797号公报、日本特开2006-342166号公报的各公报中所记载的化合物等。

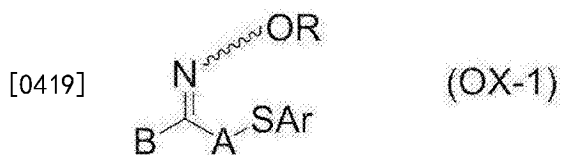
[0414] 作为市售品,也优选使用IRGACURE-OXE01(BASF公司制造)、IRGACURE-OXE02(BASF公司制造)。并且,也能够使用TR-PBG-304(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co.,Ltd制造)、ADEKA ARKLS NCI-831、ADEKA ARKLS NCI-930(ADEKA CORPORATION制造)。

[0415] 并且,作为除了上述记载以外的脞化合物,可以使用在咪唑N位上连接有脞的日本特表2009-519904号公报中所记载的化合物、在二苯甲酮部位导入有杂取代基的美国专利第7626957号公报中所记载的化合物、在色素部位导入有硝基的日本特开2010-15025号公报及美国专利公开2009-292039号记载的化合物、国际公开专利2009-131189号公报中所记载的脞化合物、同一分子内含有三嗪骨架和脞骨架的美国专利7556910号公报中所记载的化合物、以及在405nm中具有极大吸收,且对g射线光源具有良好的灵敏度的日本特开2009-221114号公报中所记载的化合物等。

[0416] 并且,作为脞化合物,能够参考例如日本特开2013-29760号公报的0274~0275段,该内容并入本申请说明书中。

[0417] 具体而言,作为脞化合物,优选由下述式(OX-1)表示的化合物。另外,脞的N-O键可以是(E)体的脞化合物,可以是(Z)体的脞化合物,也可以是(E)体和(Z)体的混合物。

[0418] [化学式17]



[0420] 通式 (OX-1) 中, R 及 B 分别独立地表示一价取代基, A 表示二价有机基团, Ar 表示芳基。

[0421] 通式 (OX-1) 中, 作为由 R 表示的一价取代基, 优选为一价非金属原子团。

[0422] 作为一价非金属原子团, 可以举出烷基、芳基、酰基、烷氧基羰基、芳氧羰基、杂环基、烷硫羰基及芳硫羰基。并且, 这些基团可以具有 1 个以上的取代基。并且, 所述取代基还可以被其他取代基取代。

[0423] 作为取代基, 可以举出卤素原子、芳氧基、烷氧基羰基、芳氧羰基、酰氧基、酰基、烷基及芳基。

[0424] 通式 (OX-1) 中, 作为由 B 表示的一价取代基, 优选芳基、杂环基、芳羰基或杂环羰基。这些基团可以具有 1 个以上的取代基。作为取代基, 能够例示出所述取代基。

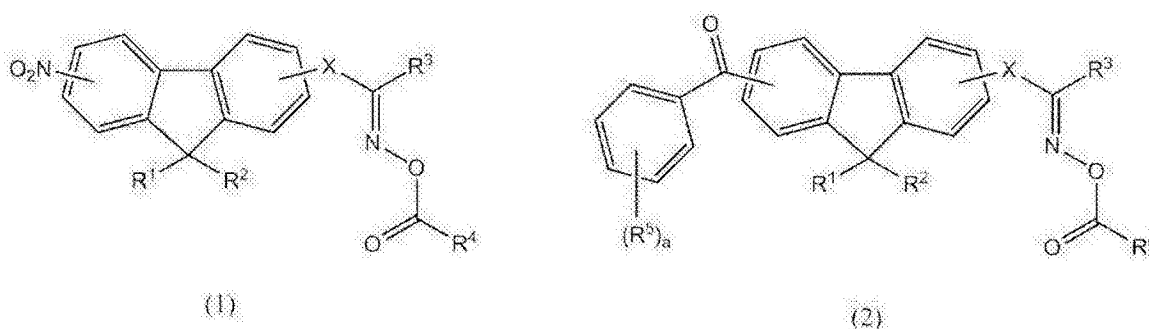
[0425] 通式 (OX-1) 中, 作为由 A 表示的二价有机基团, 优选碳原子数为 1~12 的亚烷基、亚环烷基或亚炔基。这些基团可以具有 1 个以上的取代基。作为取代基, 能够例示出所述取代基。

[0426] 作为光聚合引发剂, 也能够使用具有氟原子的胍化合物。作为具有氟原子的胍化合物的具体例, 可以举出在日本特开 2010-262028 号公报中所记载的化合物、日本特表 2014-500852 号公报中所记载的化合物 24、36~40、日本特开 2013-164471 号公报中所记载的化合物 (C-3) 等。该内容并入本说明书中。

[0427] 作为光聚合引发剂, 也能够使用由下述通式 (1) 或 (2) 表示的化合物。

[0428] [化学式 18]

[0429]



[0430] 式 (1) 中, R^1 及 R^2 分别独立地表示碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 4~20 的脂环式烃基、碳原子数为 6~30 的芳基或碳原子数为 7~30 的芳烷基, 在 R^1 及 R^2 为苯基的情况下, 苯基彼此键合而可以形成茱基, R^3 及 R^4 分别独立地表示氢原子, 碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 6~30 的芳基、碳原子数为 7~30 的芳烷基或碳原子数为 4~20 的杂环基, X 表示直接键或羰基。

[0431] 式 (2) 中, R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 与式 (1) 中的 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 含义相同, R^5 表示 $-R^6$ 、 $-OR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-COR^6$ 、 $-CONR^6R^6$ 、 $-NR^6COR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^6$ 、 $-SCOR^6$ 、 $-OCSR^6$ 、 $-COSR^6$ 、 $-CSOR^6$ 、 $-CN$ 、卤素原子或羟基, R^6 表示碳原子数为 1~20 的烷基、碳原子数为 6~30 的芳基、碳原子数为 7~30 的芳烷基

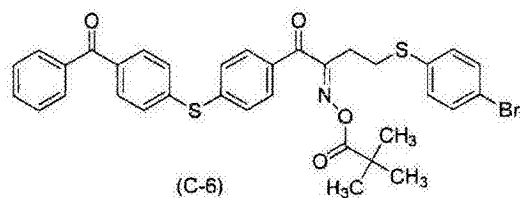
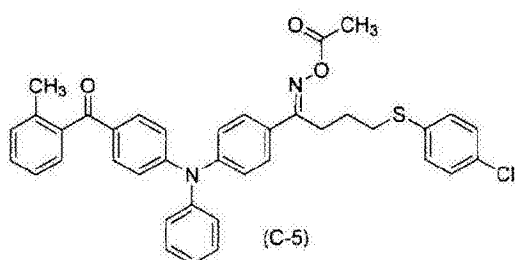
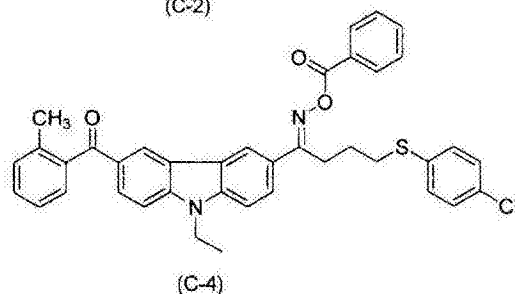
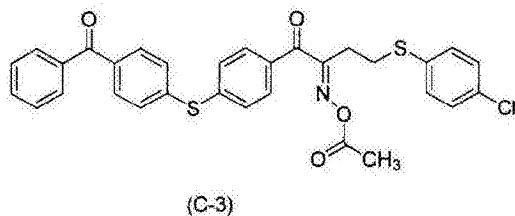
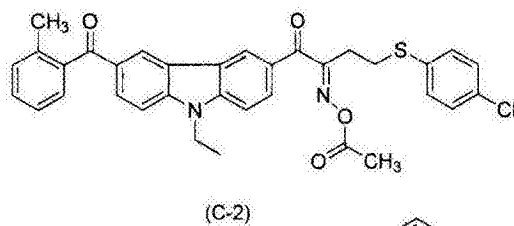
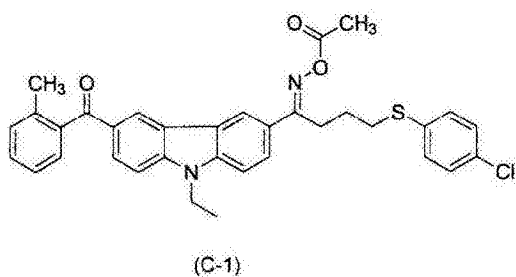
或碳原子数为4~20的杂环基,X表示直接键或羰基,a表示0~4的整数。

[0432] 上述式(1)及式(2)中, R^1 及 R^2 优选分别独立地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、环己基或苯基。 R^3 优选为甲基、乙基、苯基、甲苯基或二甲苯基。 R^4 优选碳原子数为1~6的烷基或苯基。 R^5 优选甲基、乙基、苯基、甲苯基或萘基。X优选为直接键。

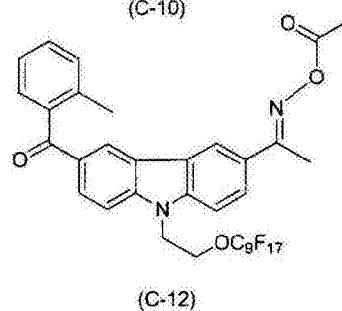
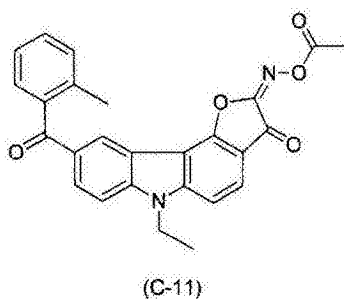
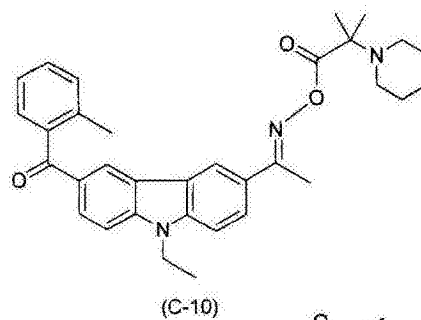
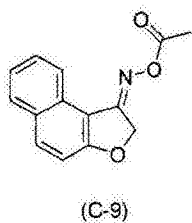
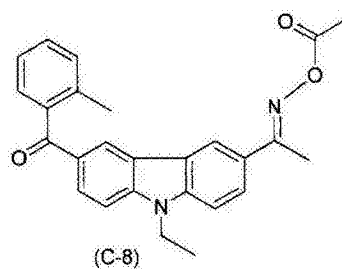
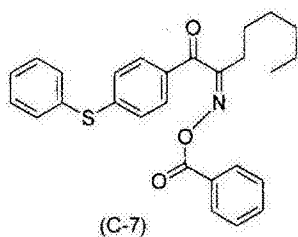
[0433] 作为由式(1)及式(2)表示的化合物的具体例,可以举出例如在日本特开2014-137466号公报的0076~0079段中记载的化合物。该内容并入本说明书中。

[0434] 以下示出本发明中优选使用的脲化合物的具体例,但并不限于这些具体例。

[0435] [化学式19]



[0436]



[0437] 脞化合物优选为在350nm~500nm的波长区域具有极大吸收波长的化合物,更优选为在360nm~480nm的波长区域具有极大吸收波长的化合物,进一步优选为在365nm及405nm

的吸光度高的化合物。

[0438] 从灵敏度的观点考虑,脞化合物在365nm或405nm中的摩尔吸光系数优选为1,000~300,000,更优选为2,000~300,000,进一步优选为5,000~200,000。

[0439] 化合物的摩尔吸光系数能够通过公知的方法而测定,例如优选通过紫外可见分光光度计(Varian公司制造的Cary-5 spectrophotometer(分光光度计)),并使用乙酸乙酯溶剂,以0.01g/L的浓度进行测定。

[0440] 聚合引发剂根据需要组合2种以上而使用。

[0441] 聚合引发剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选为0.1~50质量%,更优选为0.5~30质量%,进一步优选为1~20质量%。在该范围内,可以得到更良好的灵敏度和图案形成性。本发明的固化性组合物可以仅包含1种聚合引发剂,也可以包含2种以上的聚合引发剂。在包含2种以上的情况下,优选其总量成为上述范围。

[0442] (b) 聚合性化合物

[0443] 聚合性化合物优选为具有至少1个能够加成聚合的烯属不饱和基,且沸点在常压下为100℃以上的化合物。尤其,在聚合性化合物中优选包含2~10个烯属不饱和基,优选为所谓的多官能聚合性化合物。

[0444] 作为具有至少1个能够加成聚合的烯属不饱和基,且沸点在常压下为100℃以上的化合物,可以举出例如聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、苯氧乙基(甲基)丙烯酸酯等单官能的丙烯酸酯或丙烯酸甲酯;聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酸酰氧基丙基)醚、三(丙烯酸酰氧基乙基)异氰脲酸酯、在丙三醇或三羟甲基乙烷等多官能醇中加成了环氧乙烷或环氧丙烷之后进行(甲基)丙烯酸酯化的化合物、季戊四醇或二季戊四醇的聚(甲基)丙烯酸酯化的化合物、日本特公昭48-41708号、日本特公昭50-6034号、日本特开昭51-37193号的各公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特开昭48-64183号、日本特公昭49-43191号、日本特公昭52-30490号的各公报中所记载的聚酯丙烯酸酯类、环氧树脂与(甲基)丙烯酸酯的反应产物即环氧丙烯酸酯类等多官能的丙烯酸酯或丙烯酸甲酯。还能够使用在日本接着协会志(Journal of the Adhesion Society of Japan) Vol. 20, No. 7, 300~308页中作为光固化性单体及低聚物而介绍的化合物。

[0445] 并且,也能够使用在日本特开平10-62986号公报中作为通式(1)及通式(2)而与其具体例一同记载的多官能醇中加成环氧乙烷或环氧丙烷之后进行了(甲基)丙烯酸酯化的化合物。

[0446] 其中,优选二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯及这些丙烯酸基经由乙二醇及丙二醇残基连接于二季戊四醇的结构。也能够使用这些低聚物类型。

[0447] 并且,也优选如日本特公昭48-41708号、日本特开昭51-37193号、日本特公平2-32293号及日本特公平2-16765号的各公报中所记载的氨基甲酸酯丙烯酸酯类或日本特公昭58-49860号、日本特公昭56-17654号、日本特公昭62-39417号及日本特公昭62-39418号的各公报所记载的具有环氧乙烷类骨架的氨基甲酸酯化合物类。而且,也优选在日本特开昭63-277653号、日本特开昭63-260909号及日本特开平1-105238号的各公报中记载的、分

子内具有氨基结构或硫醚结构的加成聚合性化合物类。

[0448] 作为市售品,可以举出氨基甲酸酯低聚物UAS-10、UAB-140(商品名称,NIPPON PAPER Chemicals CO.,LTD.制造)、UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造)、DPHA-40H(商品名称,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600及AI-600(商品名称,KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)等。

[0449] 并且,也优选具有酸基的烯属不饱和化合物类,作为市售品,可以举出例如TOAGOSEI CO.,LTD.制造的含有羧酸基的3官能丙烯酸酯即T0-756及含有羧酸基的5官能丙烯酸酯即T0-1382等。作为使用于本发明中的聚合性化合物,更优选4官能以上的丙烯酸酯化合物。作为4官能以上的丙烯酸酯化合物,可以举出例如KAYARD DPHA(商品名称,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等。

[0450] 聚合性化合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0451] 组合2种以上的聚合性化合物而使用的情况下,其组合方式能够根据对组合物所要求的物性等适当地设定。作为聚合性化合物的优选组合方式之一,可以举出例如选自上述多官能的丙烯酸酯化合物的2种以上的聚合性化合物,作为其一例,可以举出二季戊四醇六丙烯酸酯及季戊四醇三丙烯酸酯的组合。

[0452] 聚合性化合物的含量相对于固化性组合物中的总固体成分优选为3~55质量%,更优选为10~50质量%。

[0453] (硅烷偶联剂)

[0454] 本发明的组合物可以含有硅烷偶联剂。

[0455] 硅烷偶联剂是指分子中具有和水解性基团和除此以外的官能团的化合物。另外,烷氧基等水解性基团与硅原子键合。

[0456] 水解性基团是指直接与硅原子键合,并通过水解反应和/或稠合反应可以生成硅氧烷键的取代基。作为水解性基团,可以举出例如卤素原子、烷氧基、酰氧基及烯氧基。水解性基团具有碳原子的情况下,该碳原子数优选为6以下,更优选为4以下。尤其优选碳原子数为4以下的烷氧基,或者碳原子数为4以下的烯氧基。

[0457] 并且,为了提高基板与固化膜之间的密合性,硅烷偶联剂优选不包含氟原子及硅原子(但键合有水解性基团的硅原子排除在外),理想的是不包含氟原子、硅原子(但键合有水解性基团的硅原子排除在外)、被硅原子取代的亚烷基、碳原子数为8以上的直链状烷基及碳原子数为3以上的分链烷基。

[0458] 硅烷偶联剂优选具有由下式(Z)表示的基团。*表示键合位置。

[0459] 式(Z)*-Si-(R_{Z1})₃

[0460] 式(Z)中,R_{Z1}表示水解性基团,其定义如上所述。

[0461] 硅烷偶联剂优选具有选自包括(甲基)丙烯酰氧基、环氧基及氧杂环丁基的组中的1种以上的固化性官能团。固化性官能团可以直接与硅原子键合,也可以经由连接基团与硅原子键合。

[0462] 另外,作为上述硅烷偶联剂中所包含的固化性官能团的优选方式,也可以举出自由基聚合性基。

[0463] 硅烷偶联剂的分子量并无特别的限制,从操作性的观点考虑,多数情况下为100~1,000,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选为270以上,更优选为270~1,000。

[0464] 作为硅烷偶联剂的优选方式之一,可以举出由式(W)表示的硅烷偶联剂X。

[0465] 式(W) $R_{z2}-Lz-Si-(R_{z1})_3$

[0466] R_{z1} 表示水解性基团,定义如上所述。

[0467] R_{z2} 表示固化性官能团,定义如上所述,优选范围也如上所述。

[0468] Lz 表示单键或2价连接基团。 Lz 表示2价连接基团的情况下,作为2价连接基团,可以举出可以被卤素原子取代的亚烷基、可以被卤素原子取代的亚芳基、 $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 或它们的组合。其中,优选选自碳原子数为2~10的可以被卤素原子取代的亚烷基及碳原子数为6~12的可以被卤素原子取代的亚芳基的组中的至少1种,或者这些基团和由选自包括 $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 及 $-SO_2-$ 的组中的至少1种基团的组合构成的基团,更优选碳原子数为2~10的可以被卤素原子取代的亚烷基、 $-CO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR^{12}-$,或者由这些基团的组合构成的基团。在此,上述 R^{12} 表示氢原子或甲基。

[0469] 作为硅烷偶联剂X,可以举出N-β-氨乙基-γ-氨丙基-甲基二甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造商品名称KBM-602)、N-β-氨乙基-γ-氨丙基-三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造商品名称KBM-603)、N-β-氨乙基-γ-氨丙基-三乙氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造商品名称KBE-602)、γ-氨丙基-三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造商品名称KBM-903)、γ-氨丙基-三乙氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造商品名称KBE-903)、3-甲基丙烯酰丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造商品名称KBM-503)及环氧丙氧基辛基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造商品名称KBM-4803)等。

[0470] 作为硅烷偶联剂的其他优选方式,可以举出分子内至少具有硅原子、氮原子及固化性官能团,且具有与硅原子键合的水解性基团的硅烷偶联剂Y。

[0471] 该硅烷偶联剂Y在分子内具有至少1个硅原子即可,硅原子能够与以下原子或取代基键合。能够键合的原子或取代基可以举出氢原子、卤素原子、羟基、碳原子数为1~20的烷基、烯基、炔基、芳基、能够被烷基和/或芳基取代的氨基、硅烷基、碳原子数为1~20的烷氧基、芳氧基等。这些取代基还可以被硅烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、芳氧基、硫代烷氧基、能够被烷基和/或芳基取代的氨基、卤素原子、磺酰胺基、烷氧基羰基、酰胺基、脲基、铵基、烷基铵基、羧酸基或其盐及磺基或其盐等取代。

[0472] 另外,硅原子中至少一个键合有水解性基团。水解性基团的定义如上所述。

[0473] 硅烷偶联剂Y中可以包含由式(Z)表示的基团。

[0474] 硅烷偶联剂Y在分子内具有至少1个以上的氮原子,氮原子优选以仲氨基或叔氨基的形式存在,即氮原子优选具有至少1个有机基团作为取代基。另外,作为氨基的结构,可以以含氮杂环的部分结构的形式存在于分子内,也可以作为苯胺等取代氨基而存在。

[0475] 在此,作为有机基团,可以举出烷基、烯基、炔基、芳基或它们的组合等。这些基还可以具有取代基,作为能够导入的取代基,可以举出硅烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、芳氧基、硫代烷氧基、氨基、卤素原子、磺酰胺基、烷氧基羰基、羰氧基、酰胺基、脲基、亚烷基氧基铵基、烷基铵基、羧酸基或其盐及磺基等。

[0476] 并且,氮原子优选经由任意的有机连接基团与固化性官能团键合。作为优选的有机连接基团,可以举出能够导入于上述氮原子及与其键合的有机基团的取代基。

[0477] 硅烷偶联剂Y中所包含的固化性官能团的定义如上所述,优选范围也如上所述。

[0478] 在硅烷偶联剂Y中,在分子内具有至少1个以上的固化性官能团即可,也可以采用具有2个以上的固化性官能团的方式,从灵敏度及稳定性的观点考虑,优选具有2~20个有固化性官能团,更优选具有4~15个,进一步优选具有6~10个。

[0479] 硅烷偶联剂X及硅烷偶联剂Y的分子量并无特别的限制,可以举出上述范围(优选270以上)。

[0480] 本发明的组合物中的硅烷偶联剂的含量相对于组合物中的总固体成分优选为0.1~10质量%,更优选为0.5~8质量%,进一步优选为1.0~6质量%。

[0481] 本发明的组合物可以单独包含1种硅烷偶联剂,也可以包含2种以上。在组合物包含2种以上的硅烷偶联剂的情况下,其合计含量在上述范围内即可。

[0482] (碱溶性树脂)

[0483] 本发明的组合物可以含有碱溶性树脂。

[0484] 作为碱溶性树脂,优选使用线状有机聚合物。作为这种线状有机聚合物,能够任意使用公知的线状有机聚合物。为了能够进行水显影或弱碱性水显影,优选可以举出对水或弱碱性水为可溶解性或溶胀性的线状有机聚合物。

[0485] 作为碱溶性树脂,优选为线状有机聚合物且在分子(优选为将丙烯酸类共聚物、苯乙烯类共聚物作为主链的分子)中具有至少1个促进碱溶性的基团的碱溶性树脂。

[0486] 从耐热性的观点考虑,优选聚羟基苯乙烯类树脂、聚硅氧烷类树脂、丙烯酸类树脂、丙烯酰胺类树脂或丙烯酸/丙烯酰胺共聚物树脂,从控制显影性的观点考虑,丙烯酸类树脂、丙烯酰胺类树脂或丙烯酸/丙烯酰胺共聚物树脂。

[0487] 作为促进碱溶性的基团(以下,也称作酸基),可以举出例如羧酸基、磷酸基、磺酸基及酚性羟基等,但优选可溶解于有机溶剂且通过弱碱性水溶液能够显影的基团,更优选羧酸基。这些酸基可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0488] 作为碱溶性树脂,可以举出例如在侧链上具有羧酸基的自由基聚合物,例如在日本特开昭59-44615号、日本特公昭54-34327号、日本特公昭58-12577号、日本特公昭54-25957号、日本特开昭54-92723号、日本特开昭59-53836号、日本特开昭59-71048中记载的树脂,即,使具有羧酸基的单体单独聚合或共聚的树脂、使具有酸酐的单体单独聚合或共聚并将酸酐单元进行水解、半酯化或半酰胺化的树脂、使环氧树脂通过不饱和单羧酸及酸酐而改性的环氧丙烯酸酯等。作为具有羧酸基单体的例子,可以举出丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、巴豆酸、马来酸、富马酸及4-羧基苯乙烯等,作为具有酸酐的单体,可以据预测马来酸酐。并且,也可以举出同样在侧链上具有羧酸基的酸性纤维素衍生物。此外,在具有羟基的聚合物中加成了环状酸酐的单体等有效。

[0489] 并且,欧州专利第993966号、欧州专利第1204000号、日本特开2001-318463号等各公报中记载的具有酸基的缩醛改性聚乙烯醇类粘合剂聚合物的膜强度及显影性的平衡优异,因此优选。

[0490] 而且,此外,作为水溶性线状有机聚合物,聚乙烯吡咯烷酮或聚环氧乙烷等有用。

[0491] 尤其,其中,(苯基(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸/根据需要其他加成聚合性乙烯基单体)共聚物及(烯丙基(甲基)丙烯酸酯/(甲基)丙烯酸/根据需要其他加成聚合性乙烯基单体)共聚物的膜强度、灵敏度及显影性的平衡优异,因此优选。

[0492] 作为市售品,可以举出例如ACRYLIC BASE FF-187、FF-426 (FUJIKURA KASEI CO., LTD. 制造)、ACRYCURE-RD-F8 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 及DAICEL-ALLNEX LTD. 制造的CYCLOMER P (ACA) 230AA等。

[0493] 在碱性树脂的制造中,能够应用例如基于公知的自由基聚合法的方法。对于本领域技术人员来讲,能够容易设定通过自由基聚合法制造碱性树脂时的温度、压力、自由基引发剂的种类及其量、溶剂的种类等聚合条件,也能够实验性地确定条件。

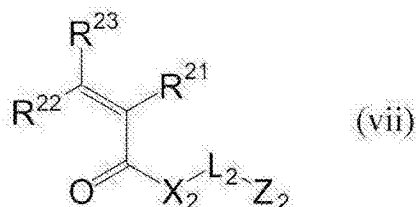
[0494] 并且,作为碱性树脂,也优选使用具备具有接枝链的结构单元、具有酸基(碱性基)的结构单元的聚合物。

[0495] 具有接枝链的结构单元的定义与上述分散剂所具有的具有接枝链的结构单元含义相同,并且优选范围也相同。

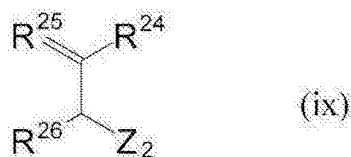
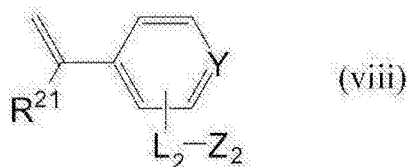
[0496] 作为酸基,可以举出例如羧酸基、磺酸基、磷酸基及酚性羟基等,优选羧酸基、磺酸基及磷酸基中的至少1种,更优选羧酸基。

[0497] 作为具有酸基的结构单元,优选选自源自自由下述通式(vii)~通式(ix)表示的单体的结构单元的1种以上的结构单元。

[0498] [化学式20]



[0499]



[0500] 通式(vii)~通式(ix)中, R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 分别独立地表示氢原子、卤素原子(例如,氟原子、氯原子、溴原子等)或碳原子数为1~6的烷基(例如,甲基、乙基、丙基等)。

[0501] 通式(vii)~通式(ix)中, R^{21} 、 R^{22} 及 R^{23} 更优选分别独立地为氢原子、或碳原子数为1~3的烷基,进一步优选分别独立地为氢原子或甲基。通式(vii)中, R^{21} 及 R^{23} 尤其优选分别为氢原子。

[0502] 通式(vii)中的 X_2 表示氧原子(-O-)或亚氨基(-NH-),优选为氧原子。

[0503] 并且,通式(viii)中的Y表示次甲基或氮原子。

[0504] 并且,通式(vii)~通式(ix)中的 L_2 表示单键或2价连接基团。作为2价连接基团,可以举出2价脂肪族基(例如亚烷基、取代亚烷基、亚烯基、取代亚烯基、亚炔基及取代亚炔

基)、2价芳香族基(例如,亚芳基及取代亚芳基)、2价杂环基、氧原子(-O-)、硫原子(-S-)、亚氨基(-NH-)、取代亚氨基键(-NR^{41'}-,在此R^{41'}为脂肪族基、芳香族基或杂环基)、羰基键(-CO-)或它们的组合等。

[0505] 2价脂肪族基可以是分支状,也可以是环状。脂肪族基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~15,进一步优选为1~10。关于脂肪族基,相比不饱和脂肪族基更优选为饱和脂肪族基。并且,脂肪族基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、芳香族基及杂环基。

[0506] 2价芳香族基的碳原子数优选为6~20,更优选为6~15,进一步优选为6~10。并且,芳香族基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、脂肪族基、芳香族基及杂环基。

[0507] 2价杂环基优选具有5员环或6员环作为杂环。在杂环上可以稠合有其他杂环、脂肪族环或芳香族环中的1个以上。并且,杂环基可以具有取代基。作为取代基,可以举出卤素原子、羟基、氧代基(=O)、硫代基(=S)、亚氨基(=NH)、取代亚氨基(=N-R⁴²,在此,R⁴²为脂肪族基、芳香族基或杂环基)、脂肪族基、芳香族基及杂环基。

[0508] L₂优选为单键、亚烷基或包含氧化烯结构的2价连接基团。氧化烯结构更优选为氧乙烯结构或氧丙烯结构。并且,L₂可以包含重复包含2个以上的氧化烯结构的聚氧化烯结构。作为聚氧化烯结构,优选聚氧乙烯结构或聚氧丙烯结构。聚氧乙烯结构由-(OCH₂CH₂)_n-表示,n优选为2以上的整数,更优选为2~10的整数。

[0509] 通式(vii)~通式(ix)中,Z₂为酸基,更优选为羧酸基。

[0510] 通式(ix)中,R²⁴、R²⁵及R²⁶分别独立地表示氢原子、卤素原子(例如,氟原子、氯原子及溴原子等)、碳原子数为1~6的烷基(例如,甲基、乙基及丙基等)、-Z₂、或-L₂-Z₂。在此,L₂及Z₂与上述中的L₂及Z₂含义相同,优选例也相同。作为R²⁴、R²⁵及R²⁶,分别独立地优选为氢原子或碳原子数为1~3的烷基,更优选为氢原子。

[0511] 作为由通式(vii)表示的单体,优选R²¹、R²²及R²³分别独立为氢原子或甲基、L₂为亚烷基或包含氧化烯结构的2价连接基团、X₂为氧原子或亚氨基、Z₂为羧酸基的化合物。

[0512] 并且,作为由通式(vii)表示的单体,优选R²¹为氢原子或甲基、L₂为亚烷基、Z₂为羧酸基、Y为次甲基的化合物。

[0513] 而且,作为由通式(ix)表示的单体,优选R²⁴、R²⁵及R²⁶分别独立地为氢原子或甲基、Z₂为羧酸基的化合物。

[0514] 上述碱溶性树脂能够通过公知的方法合成。

[0515] 上述碱溶性树脂可以具有1种或2种以上的具有酸基的结构单元。

[0516] 具有酸基的结构单元的含量在质量换算中相对于上述碱溶性树脂的总质量优选为5~95%,从抑制因碱性显影而产生的图像强度损伤的观点考虑,更优选10~90%。

[0517] 本发明的组合物中的碱溶性树脂的含量相对于组合物的总固体成分优选为0.1~30质量%,更优选为0.3~25质量%。

[0518] (溶剂)

[0519] 本发明的组合物可以含有溶剂。

[0520] 作为溶剂,可以举出水或有机溶剂。

[0521] 作为有机溶剂,可以举出例如丙酮、甲乙酮、环己烷、乙酸乙酯、二氯乙烷、四氢呋

喃、甲苯、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇二甲醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、乙酰丙酮、环己酮、环戊酮、二丙酮醇、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇乙醚乙酸酯、乙二醇单异丙醚、乙二醇单丁醚乙酸酯、3-甲氧基丙醇、甲氧基甲氧基乙醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、3-甲氧基丙基乙酸酯、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、 γ -丁内酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯及乳酸乙酯等。

[0522] 溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0523] 将溶剂组合2种以上而使用的情况下,优选由选自包括3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、环戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚及丙二醇甲醚乙酸酯的组中的2种以上构成。

[0524] 作为本发明的组合物中所包含的溶剂的量,相对于组合物的总质量优选为10~90质量%,更优选为20~85质量%。

[0525] (其他)

[0526] 本发明的组合物中可以包含紫外线吸收剂。由此,能够使图案的形状更优异(精细)。

[0527] 作为紫外线吸收剂,可以举出水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、取代丙烯腈类及三嗪类紫外线吸收剂。作为它们的具体例,能够使用在日本特开2012-068418号公报的0137~0142段(所对应的US2012/0068292的0251~0254段)的化合物,这些内容能够引用且并入本说明书中。

[0528] 此外,也可以举出二乙氨基-苯基磺酰基类紫外线吸收剂(DAITO CHEMICAL CO., LTD.制造、商品名称:UV-503)等。

[0529] 作为紫外线吸收剂,也可以举出在日本特开2012-32556号公报的0134~0148段中例示的化合物。

[0530] 本发明的组合物可以包含也可以不包含紫外线吸收剂,但包含紫外线吸收剂的情况下,紫外线吸收剂的含量相对于组合物的总固体成分优选为0.001~15质量%,更优选为0.01~10质量%,进一步优选为0.1~5质量%。

[0531] 从进一步提高涂布性的观点考虑,本发明的组合物中可以包含各种表面活性剂。作为表面活性剂,能够使用氟类表面活性剂、非离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂及硅酮类表面活性剂等各种表面活性剂。尤其,本发明的组合物通过含有氟类表面活性剂而能够进一步提高液特性(尤其流动性),由此能够进一步改善涂布厚度的均匀性或节省液体性。

[0532] 作为氟类表面活性剂,可以举出例如MEGAFACE F171、MEGAFACE F172、MEGAFACE F173、MEGAFACE F176、MEGAFACE F177、MEGAFACE F141、MEGAFACE F142、MEGAFACE F143、MEGAFACE F144、MEGAFACE R30、MEGAFACE F437、MEGAFACE F475、MEGAFACE F479、MEGAFACE F482、MEGAFACE F554、MEGAFACE F780、MEGAFACE F781F(以上,DIC Corporation.制造)、Fluorad FC430、Fluorad FC431、Fluorad FC171(以上,Sumitomo 3M Limited制造)、Surflon S-382、Surflon SC-101、Surflon SC-103、Surflon SC-104、Surflon SC-105、Surflon SC1068、Surflon SC-381、Surflon SC-383、Surflon S393、Surflon KH-40(以上,

ASAHI GLASS CO.,LTD.制造)等。

[0533] 作为其他表面活性剂的具体例,可以举出例如在日本特开2013-249417号公报的0174~0177中记载的表面活性剂,这些内容并入本说明书中。

[0534] 表面活性剂可以仅使用1种,也可组合2种以上。

[0535] 表面活性剂的添加量相对于组合物的总质量优选为0.001~2.0质量%,更优选为0.005~1.0质量%。

[0536] 除了上述成分以外,本发明的组合物还可以包含以下成分。可以举出例如增感剂、共增感剂、交联剂、固化促进剂、填料、热固化促进剂、阻聚剂、可塑剂、稀释剂、感脂化剂、密合促进剂及其他助剂类(例如导电颗粒、填充剂、消泡剂、阻燃剂、均化剂、剥离促进剂、抗氧化剂、香料、表面张力调整剂、链转移剂等)等公知的添加剂。

[0537] 这些成分能够参考例如日本特开2012-003225号公报的0183~0228段(所对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的[0237]~[0309])、日本特开2008-250074号公报的0101~0102段、0103~0104段、0107~0109段、日本特开2013-195480号公报的0159~0184段等的记载,这些内容并入本申请说明书中。

[0538] 本发明的组合物的固体成分浓度优选为5~50质量%,从所形成的着色层的厚度遮光性的平衡的观点考虑,更优选为15~40质量%。

[0539] <组合物的制备方法>

[0540] 本发明的组合物能够通过公知的混合方法(例如,搅拌机、均质器、高压乳化装置、湿式粉碎机、湿式分散机)来混合上述各种成分而制备。

[0541] 本发明的组合物以去除异物或减少缺陷等为目的,优选用过滤器进行过滤。作为过滤器,只要是以往使用于过滤用途等的过滤器,就无特别的限制。可以举出例如基于PTFE(聚四氟乙烯)等氟树脂、尼龙等聚酰胺类树脂、聚乙烯及聚丙烯(PP)等聚烯烃树脂(包含高密度、超高分子量)等的过滤器。这些原材料中,优选聚丙烯(包含高密度聚丙烯)或尼龙。

[0542] 过滤器的孔径适宜为0.1~7.0 μm 左右,优选为0.2~2.5 μm ,更优选为0.2~1.5 μm ,进一步优选为0.3~0.7 μm 。若为上述范围,则能够抑制颜料的过滤堵塞,并且能够可靠地去除颜料中包含的杂质或凝聚物等微细的异物。

[0543] 在使用过滤器时,可以组合不同的过滤器。此时,第1过滤器中的过滤可以仅进行1次,也可以进行2次以上。在组合不同的过滤器进行2次以上的过滤的情况下,与第1次过滤的孔径相比,优选第2次以后的孔径相同或更大。并且,在上述范围内,可以组合不同孔径的第1过滤器。在此,孔径能够参考过滤器生产商的公称值。作为市售的过滤器,能够从例如Pall Corporation、Advantec Toyo Kaisha,Ltd.、Nihon Entegris K.K.(原Nippon squirrel co.,Ltd.)或KITZ MICRO FILTER Corporation等所提供的各种过滤器中进行选择。

[0544] 第2过滤器能够使用由与上述第1过滤器相同的材料等形成的过滤器。

[0545] 第2过滤器的孔径适宜为0.2~10.0 μm 左右,优选为0.2~7.0 μm ,更优选为0.3~6.0 μm 。

[0546] <固化膜及其制造方法>

[0547] 通过使用上述组合物而能够形成固化膜。

[0548] 固化膜的厚度并无特别的限制,从本发明的效果更优异的观点考虑,优选为0.2~

25 μm ,更优选为1.0~10 μm 。

[0549] 上述厚度为平均厚度,是测定固化膜的任意5点以上的厚度并将其进行了算术平均的值。

[0550] 固化膜的制造方法并无特别的限制,可以举出在基板上涂布上述固化性组合物而形成涂膜,并对涂膜实施固化处理而制造固化膜的方法。

[0551] 固化处理的方法并无特别的限制,可以举出光固化处理或热固化处理,从容易形成图案的观点考虑,优选光固化处理(尤其,通过照射活化光线或放射线而进行的固化处理)。

[0552] 另外,所使用的基板的种类并无特别的限制。其中,在固体成像装置内配置固化膜的情况下,作为基板,优选固体成像装置内的各种部件(例如,红外光截止滤光片、固体摄像元件的外周部、晶片级透镜外周部及固体摄像元件背面等)等。

[0553] 作为制造图案形状的固化膜时的优选方式,可以举出以下方式,其包括:通过旋涂法在基板上涂布本发明的组合物,从而形成组合物层的工序(以下,适当地简称为“组合物层形成工序”);通过对组合物层照射活化光线或放射线而进行曝光的工序(以下,适当地简称为“曝光工序”);及对曝光后的组合物层进行碱性显影,从而形成固化膜的工序(以下,适当地简称为“显影工序”)。

[0554] 具体而言,通过旋涂法直接或经由其他层在基板上涂布本发明的组合物,从而形成组合物层(组合物层形成工序),通过经由规定的掩模图案照射活化光线或放射线而进行曝光,仅使被照射光的涂布膜部分固化(曝光工序),利用碱性显影液进行显影(显影工序),由此能够制造图案形状的固化膜。

[0555] 以下,关于上述方式中的各工序进行说明。

[0556] (组合物层形成工序)

[0557] 在组合物层形成工序中,在基板上涂布本发明的组合物而形成组合物层。

[0558] 基板的种类并无特别的限制,在固体成像装置内配置固化膜的情况下,可以举出例如固体成像装置内的各种部件(例如,红外光截止滤光片、固体摄像元件的外周部、晶片级透镜外周部及固体摄像元件背面等)等。

[0559] 作为对基板上的本发明的组合物的涂布方法,能够应用旋涂法(Spin coat)、狭缝涂布法、喷墨法、喷涂法、旋转涂布法、流延涂布法、辊涂法及丝网印刷法等各种涂布方法,优选旋涂法。

[0560] 通常,涂布于基板上的组合物在70~110 $^{\circ}\text{C}$ 且2~4分钟左右的条件下被进行干燥,从而形成组合物层。

[0561] (曝光工序)

[0562] 在曝光工序中,经由掩模对组合物层形成工序中所形成的组合物层照射活化光线或放射线进行曝光,仅使被照射光的涂布膜部分固化。

[0563] 曝光优选通过放射线的照射而进行,作为曝光时能够使用的放射线,优选g射线、h射线及i射线等紫外线,作为光源,优选高压汞灯。照射强度优选为5~1,500 mJ/cm^2 ,更优选为10~1,000 mJ/cm^2 。

[0564] (显影工序)

[0565] 紧接着,曝光工序进行显影处理(显影工序),使曝光工序中的光未照射部分洗提

到显影液。由此,仅残留光固化部分。

[0566] 作为显影液,理想的是使用有机碱性显影液。通常,显影温度为20~30℃,通常,显影时间为20~90秒。

[0567] 作为碱性水溶液,可以举出例如包含氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠及偏硅酸钠等碱性化合物的无机类显影液、以及包含氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、胆碱、吡咯、哌啶及1,8-二氮杂双环-[5,4,0]-7-十一碳烯等碱性化合物的有机碱性显影液。

[0568] 上述碱性化合物的浓度优选为0.001~10质量%,更优选为0.005~0.5质量%。

[0569] 在碱性水溶液中能够适量添加例如甲醇及乙醇等水溶性有机溶剂或表面活性剂等。另外,在使用了由这种碱性水溶液构成的显影液的情况下,通常,在显影之后,用纯水进行清洗(冲洗)。

[0570] 另外,在进行了组合物层形成工序、曝光工序及显影工序之后,根据需要可以实施通过加热和/或曝光将所形成的图案形状的遮光膜进行固化的固化工序。

[0571] <带遮光膜的红外光截止滤光片、固体成像装置>

[0572] 作为着色剂而使用了黑色颜料的情况下,上述固化膜能够作为所谓的遮光膜而优选应用。并且,这种遮光膜能够优选应用于固体成像装置中。

[0573] 以下,首先,关于具有本发明的遮光膜的固体成像装置的第1实施方式进行详述。

[0574] 如图2及图3所示,固体成像装置2具备作为固体摄像元件的CMOS(互补金属氧化物半导体)传感器3、装配该CMOS传感器3的电路板4、保持电路板4的陶瓷制陶瓷基板5。并且,固体成像装置2具备保持于陶瓷基板5且阻断朝向CMOS传感器3的红外光(IR)的IR截止滤光片6、摄影透镜7、保持该摄影透镜7的透镜支架8、移动自如地保持该透镜支架8的保持筒9。并且,可以设置CCD(电荷耦合器件)传感器或有机CMOS传感器来代替CMOS传感器3。

[0575] 陶瓷基板5上形成有供CMOS传感器3插入的开口5a,其呈框状并包围CMOS传感器3的侧面。该状态下,装配有CMOS传感器3的电路板4通过粘接剂(例如环氧类粘接剂,下同)而固定于陶瓷基板5。电路板4上形成有各种电路图案。

[0576] IR截止滤光片6在板状玻璃或蓝色玻璃上形成有反射红外光的反射膜,形成有该反射膜的面的成为入射面6a。IR截止滤光片6以比开口5a大一圈的尺寸形成,并以覆盖开口5a的方式通过粘接剂而固定于陶瓷基板5上。

[0577] 摄影透镜7的后部(图3及图4中的下方)配置有CMOS传感器3,在摄影透镜7与CMOS传感器3之间配置有IR截止滤光片6。被摄体光通过摄影透镜7、IR截止滤光片6之后入射于CMOS传感器3的受光面。此时,红外光如果IR截止滤光片6而被阻断。

[0578] 电路板4与设置有搭载固体成像装置2的电子设备(例如,数码相机)的控制部连接,从电子设备对固体成像装置2进行供电。CMOS传感器3在受光面上以二维方式排列有多个彩色像素,各彩色像素将入射光进行光电转换,并蓄积所产生的信号电荷。

[0579] 如图3及图4所示,在IR截止滤光片6的入射面6a的端部,遍及整周配置有上述遮光膜(遮光层)11,形成有带遮光膜的红外光截止滤光片。从摄影透镜7出射且在陶瓷基板5的前表面(图3及图4中的上表面)反射的反射光R1在装置内反复反射或折射之后入射于CMOS传感器3的情况下、以及从摄影透镜7出射的在透镜支架8的内壁面反射的反射光R2入射于

CMOS传感器3的情况下,构成在摄影图像上产生光斑的原因。遮光膜11遮挡朝向CMOS传感器3的反射光R1及R2等有害光线。遮光膜11通过例如旋涂法及喷涂法而被涂布。另外,在图3及图4中,放大绘制了遮光膜11的厚度。

[0580] 图5中示出第2实施方式的固体成像装置20。另外,对于与第1实施方式相同的构成部件标注相同的符号,并省略其详细的说明。

[0581] 固体成像装置20具备CMOS传感器3、电路板4、陶瓷基板5、IR截止滤光片6、摄影透镜7、透镜支架8及保持筒9。在IR截止滤光片6的侧端面,遍及整周形成有上述遮光膜(遮光层)21。从摄影透镜7出射且在陶瓷基板5的前表面反射的反射光R3在装置内反复反射或折射之后入射于CMOS传感器3的情况下,构成在摄影图像上产生光斑的原因。遮光膜21阻挡朝向CMOS传感器3的反射光R3等有害光线。

[0582] 图6中示出第3实施方式的固体成像装置30。另外,对于与第1实施方式相同的构成部件标注相同的符号,并省略其详细的说明。

[0583] 固体成像装置30具备CMOS传感器3、电路板4、陶瓷基板5、IR截止滤光片6、摄影透镜7、透镜支架8及保持筒9。在IR截止滤光片6的入射面6a的端部及侧端面遍及整周形成有上述遮光膜(遮光层)31。即,成为将第1实施方式及第2实施方式进行了组合的方式。该实施方式中,由于遮光性能比第1实施方式及第2实施方式高,因此可靠地抑制光斑的产生。

[0584] 图7中示出第4实施方式的固体成像装置40。另外,对于与第1实施方式相同的构成部件标注相同的符号,并省略其详细的说明。

[0585] 固体成像装置40具备CMOS传感器3、电路板4、陶瓷基板5、IR截止滤光片6、摄影透镜7、透镜支架8及保持筒9。在IR截止滤光片6的入射面6a的端部及侧端面遍及整周形成有上述遮光膜(遮光层)31。

[0586] 并且,在陶瓷基板5的内壁面形成有遮光膜(遮光层)41。从摄影透镜7出射且通过IR截止滤光片6之后在陶瓷基板5的内壁面反射的反射光入射于CMOS传感器3的情况下,构成摄影图像的光斑产生的原因。遮光膜41的遮光性能比陶瓷基板5的内壁面高,因此可靠地抑制光斑的产生。

[0587] <滤色器>

[0588] 并且,本发明的固化膜也能够应用于滤色器中。即,能够用作本发明的具备固化膜的滤色器。

[0589] 滤色器能够优选使用于CCD或CMOS等固体摄像元件中,尤其适合于超过100万像素的高分辨率的CCD或CMOS等。滤色器能够配置于构成例如CCD或CMOS的各像素的受光部与用于聚光的微透镜之间而使用。

[0590] 并且,滤色器能够作为有机电致发光(有机EL)元件用途而使用。作为有机EL元件,优选白色有机EL元件。有机EL元件优选为串联结构。关于有机EL元件的串联结构,记载于日本特开2003-45676号公报、三上明义主编、“有机EL技术开发的最前沿-高亮度/高精度/长寿命化/专有技术集-”,技术信息协会,326-328页,2008年等中。作为有机EL元件的串联结构,可以举出例如在基板的一面,在具备光反射性的下部电极与具备透光性的上部电极之间设置有有机EL层的结构等。下部电极优选由在可见光波长区域具有充分的反射率的材料构成。有机EL层包括多个发光层,优选具有层叠有这些多个发光层的层叠结构(串联结构)。有机EL层例如多个发光层中能够包括红色发光层、绿色发光层及蓝色发光层。而且,与多个

发光层一同,优选一并具有用于使发光层发光的多个发光辅助层。有机EL层能够设为例如发光层和发光辅助层交替层叠的层叠结构。具有这种结构的有机EL层的有机EL元件能够发出白光。该情况下,有机EL元件发出的白光的光谱优选在蓝色区域(430nm-485nm)、绿色区域(530nm-580nm)及黄色区域(580nm-620nm)具有强大的极大发光峰值。更优选除了这些发光峰值以外,在红色区域(650nm-700nm)还具有极大发光峰值。通过将发出白光的有机EL元件(白色有机EL元件)和本发明的滤色器进行组合,可以得到颜色再现性上优异的光谱,并能够显示更鲜明的影像或图像。

[0591] 滤色器上的着色图案(着色像素)的膜厚优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.7\mu\text{m}$ 以下。下限能够设为例如 $0.1\mu\text{m}$ 以上,也能够设为 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

[0592] 并且,着色图案(着色像素)的尺寸(图案宽度),优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.7\mu\text{m}$ 以下。下限能够设为例如 $0.1\mu\text{m}$ 以上,也能够设为 $0.2\mu\text{m}$ 以上。

[0593] <图像显示装置>

[0594] 本发明的固化膜(滤色器、遮光膜等)能够使用于液晶显示装置或有机电致发光显示装置等图像显示装置。

[0595] 关于显示装置的定义或各显示装置的详细内容,例如在“电子显示设备(佐佐木昭夫著,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1990年发行)”、“显示设备(伊吹顺章著,Sangyo Tosho Publishing Co.,Ltd.1989年发行)”等中。并且,关于液晶显示装置,记载于例如“下一代液晶显示器技术(内田龙男编辑,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1994年发行)”中。本发明能够应用的液晶显示装置中并无特别的限制,能够应用于例如在上述“下一代液晶显示器技术”中记载的各种方式的液晶显示装置。

[0596] 本发明中的滤色器可以使用于彩色TFT(Thin Film Transistor:薄膜晶体管)方式的液晶显示装置中。关于彩色TFT方式的液晶显示装置,记载于例如“彩色TFT液晶显示器(KYORITSU SHUPPAN CO.,LTD.1996年发行)”。进而,本发明还能够应用于IPS(In Plane Switching:平面转换)等横向电场驱动方式、MVA(Multi-domain Vertical Alignment:多畴垂直取向)等像素分割方式等视角扩大的液晶显示装置、STN(Super-Twist Nematic:超扭曲向列型)、TN(Twisted Nematic:扭曲向列型)、VA(Vertical Alignment:垂直取向)、OCS(on-chip spacer:片上间隔物)、FFS(fringe field switching:广视角技术)及R-OCB(Reflective Optically Compensated Bend:反射光学补偿弯曲)等。

[0597] 并且,本发明中的滤色器也能够提供于命令且高精度的COA(Color-filter On Array:滤色器阵列)方式。在COA方式的液晶显示装置中,关于对滤色器的要求特性,如上所述,除了通常的要求特性以外,还需要对层间绝缘膜的要求特性,即低介电常数及剥离液耐性。本发明的滤色器的耐光性等优异,因此能够提供分辨率高且长期耐久性优异的COA方式的液晶显示装置。另外,为了满足低介电常数的要求特性,也可以在滤色器上设置树脂覆膜。

[0598] 关于这些图像显示方式,记载于例如“EL、PDP、LCD显示器技术和市场的最新动向-(Toray Research Center,Inc.调查研究部门2001年发行)”的43页等。

[0599] 除了本发明中的滤色器以外,液晶显示装置还通过电极基板、偏振膜、相位差薄膜、背光、间隔物及视角保障薄膜等各种部件构成。本发明的滤色器能够应用于由这些公知的部件构成的液晶显示装置中。关于这些部件,记载于例如“94液晶显示器周边材料/化学

品的市场(岛健太郎CMC corporation,1994年发行)”,“2003液晶相关市场的现状和未来展望(下卷)(表良吉Fuji Chimera Research Institute,Inc.,2003年发行)”中。

[0600] 关于背光记载于SID meeting Digest 1380(2005)(A.Konno et.al)或月刊显示器2005年12月号的18~24页(岛康裕)、2005年12月号的25~30页(八木隆明)等中。

[0601] 实施例

[0602] 以下,例举实施例对本发明进一步具体地进行说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容及处理顺序等只要不脱离本发明的主旨就能够适当地进行变更。从而,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。另外,若无特别的说明,则“份”、“%”是质量基准。

[0603] <前体组合物的制备>

[0604] 将后述表1中记载的颜料、分散剂及溶剂分别混合规定量,从而制备出前体组合物。

[0605] 另外,表1中,“D/P”表示分散剂的质量/颜料的质量。

[0606] 并且,表1中,“前体组合物”一栏的“粘度(25℃)(mPa·s)”是指25℃下的前体组合物的粘度。

[0607] 并且,表1中,“处理条件”一栏的“工序1液体温度”是指工序1中的前体组合物的液体温度(被预热的前体组合物的液体温度)。

[0608] 并且,表1中,“处理条件”一栏的“工序2液体温度”是指工序2中的前体组合物的液体温度(被实施分散处理的前体组合物的液体温度)。

[0609]

[表 1]

表1	颜料		分散剂		溶剂	前体混合物			处理条件		颜料分散物		评价		
	种类	一次粒径 (nm)	种类	分散剂浓度 (mg/KOH/g)		D/P	粘度 (mPa·s)	工序1 液体温度	工序2 液体温度	处理时间 (h)	粘度 (25°C) (mPa·s)	粒径 D50 (nm)	23°C、1个月时的增稠率	7°C、1个月时的增稠率	9个月时的增稠率
实施例1	颜料1	22nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.2	40°C	30°C	8	9.81	0.391	3.1%	3.2%	1.4%
实施例2	颜料1	22nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.2	45°C	45°C	7.4	9.21	0.384	1.5%	1.6%	0.1%
实施例3	颜料1	22nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.2	50°C	50°C	7.4	9.54	0.395	3.5%	3.2%	3.5%
实施例4	颜料2	18nm	分散剂2	95	PGMEA	0.27	5.8	40°C	40°C	9.5	6.4	0.381	2.1%	2.2%	1.2%
实施例5	颜料2	18nm	分散剂2	35	PGMEA	0.27	5.8	45°C	45°C	9.1	6.2	0.374	1.1%	1.1%	0.7%
实施例6	颜料2	18nm	分散剂2	35	PGMEA	0.27	5.8	50°C	50°C	9.1	6.7	0.379	3.5%	3.4%	1.2%
实施例7	颜料2	19nm	分散剂3	80	PGMEA/PGME	0.22	4.5	40°C	40°C	8.2	6.4	0.371	2.1%	2.2%	2.2%
实施例8	颜料2	16nm	分散剂3	80	PGMEA/PGME	0.22	4.5	45°C	45°C	7.2	6.2	0.367	1.1%	1.1%	0.5%
实施例9	颜料3	16nm	分散剂3	80	PGMEA/PGME	0.22	4.5	50°C	50°C	7.2	6.7	0.375	3.2%	3.6%	1.2%
实施例10	颜料1	22nm	分散剂4	110	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	6.5	45°C	45°C	8.2	8.54	0.384	2.1%	7.5%	4.2%
实施例11	颜料1	22nm	分散剂5	120	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	6.3	45°C	45°C	8.2	7.23	0.381	3.5%	7.9%	4.9%
实施例12	颜料1	22nm	分散剂6	25	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	8.2	45°C	45°C	8.2	10.21	0.425	2.2%	4.2%	7.1%
实施例13	颜料1	22nm	分散剂7	20	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	8.4	45°C	45°C	8.2	12.54	0.471	3.5%	4.9%	8.5%
实施例14	颜料3	52nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.2	45°C	45°C	9.8	9.91	0.424	1.5%	1.8%	8.1%
实施例15	颜料4	63nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.3	45°C	45°C	9.8	9.14	0.452	1.5%	1.4%	8.9%
比较例1	颜料1	22nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.2	17°C	17°C	20	9.71	0.401	5.4%	13.2%	13.5%
比较例2	颜料2	16nm	分散剂2	35	PGMEA	0.27	5.9	19°C	19°C	30	6.1	0.394	10.4%	12.2%	12.5%
比较例3	颜料2	16nm	分散剂3	80	PGMEA/PGME	0.22	4.5	19°C	19°C	25	6.1	0.387	15.2%	18.2%	12.1%
比较例4	颜料1	22nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.3	65°C	65°C	9.3	9.44	0.411	10.4%	15.4%	13.8%
比较例5	颜料2	16nm	分散剂2	35	PGMEA	0.27	5.8	65°C	65°C	11.5	6.9	0.421	24.0%	32.0%	20.2%
比较例6	颜料2	16nm	分散剂3	80	PGMEA/PGME	0.22	4.5	65°C	65°C	13.5	6.8	0.401	18.0%	24.0%	19.2%
比较例7	颜料1	22nm	分散剂1	75	PGMEA/乙酸丁酯 (=60/40wt%)	0.3	7.2	23°C (室温)	23°C (室温)	17	9.71	0.391	2.8%	5.5%	14.4%

[0610] 以下,对表1所示的各成分进行详述。

[0611] (颜料1的制作)

[0612] 将BET比表面积为 $110\text{m}^2/\text{g}$ 的氧化钛TTO-51N(商品名称:ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.制造)120g、BET表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅粒子AEROSIL300(注册商标)300/30(EVONIK公司制造)25g及分散剂Disperbyk190(商品名称:BYK Japan K.K.制造)100g进行了称量。对混合这些物质的混合物中添加了离子交换水71g。然后,使用KURABO制造的MAZERSTAR KK-400W,以公转转速1360rpm、自转转速1047rpm进行30分钟的处理,由此得到均匀的混合物水溶液。将该水溶液填充于石英容器中,使用小型旋转窑(Motoyama Co., Ltd.制造),在氧气环境气体中加热为 920°C 之后,用氮气来取代环境气体,在相同的温度下,使氮气以 $100\text{mL}/\text{min}$ 流过5小时,由此实施了氮化还原处理。结束之后,用乳钵粉碎回收的粉末,得到了包含Si原子且呈粉末状的比表面积为 $85\text{m}^2/\text{g}$ 的钛黑(颜料1)(包含钛黑粒子及Si原子的被分散体)。

[0613] 颜料2:ISHIHARA SANGYO KAISHA,LTD.制造的TTO-51(C)(氧化钛)

[0614] 颜料3:Mitsubishi Materials Corporation制造的13M-T(钛黑)

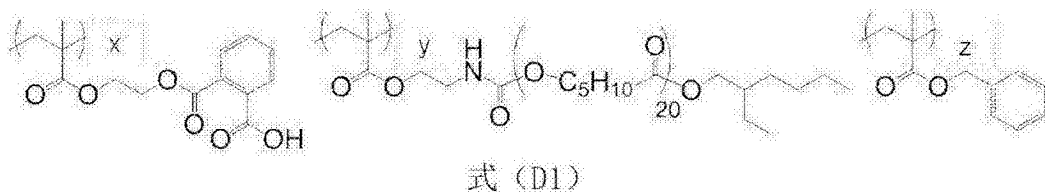
[0615] 颜料4:Mitsubishi Materials Corporation制造的12S(钛黑)

[0616] (分散剂1~2及4~7的合成)

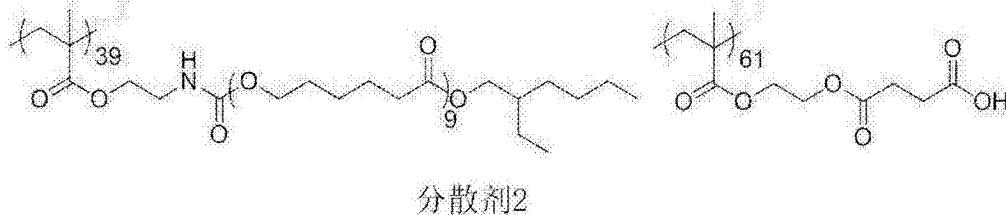
[0617] 以下记载的分散剂1~2及4~7参考日本特开2013-249417号公报的记载而合成。

[0618] 另外,分散剂1是式(D1)中的 $x/y/z$ (摩尔%)为43/8/49的化合物(酸值: $75\text{mgKOH}/\text{g}$),分散剂4是式(D1)中的 $x/y/z$ (摩尔%)为63/8/29的化合物(酸值: $110\text{mgKOH}/\text{g}$),分散剂5是式(D1)中的 $x/y/z$ (摩尔%)为69/8/23的化合物(酸值: $120\text{mgKOH}/\text{g}$),分散剂6是式(D1)中的 $x/y/z$ (摩尔%)为14/8/78的化合物(酸值: $25\text{mgKOH}/\text{g}$),分散剂7是式(D1)中的 $x/y/z$ (摩尔%)为11/8/81的化合物(酸值: $20\text{mgKOH}/\text{g}$)。

[0619] [化学式21]



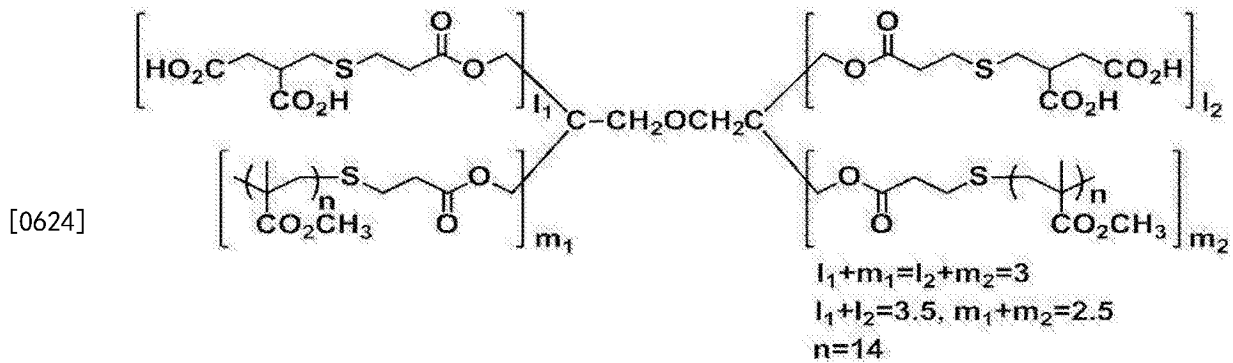
[0620]



[0621] (分散剂3的合成)

[0622] 以下记载的分散剂3参考日本特开2014-62221号公报的记载而合成。另外,以下结构式中的数字表示各重复单元的摩尔%。

[0623] [化学式22]



分散剂3

[0625] PGMEA: 丙二醇单甲醚乙酸酯

[0626] PGME: 丙二醇单甲醚

[0627] <工序1及工序2>

[0628] 将各实施例及比较例的前体组合物,以成为表1中记载的液体温度(工序1液体温度)的方式进行预热处理,将预热成规定温度的前体组合物供给到珠磨机分散机(NPM-Pilot(Shinmaru Enterprises Corporation.制造)),并通过珠磨机而实施分散处理,制造出颜料分散物。另外,珠磨机的条件为如下。

[0629] 珠子的种类:氧化锆珠、直径0.05mm(YSZ,NIKKATO CORPORATION制造)

[0630] 主体圆周速度:12m/s

[0631] 分离器圆周速度:13m/s

[0632] 珠子填充率:65体积%

[0633] 供给量:90kg/分钟

[0634] 处理液体量:15kg

[0635] 制冷剂种类:NYBRINE Z-1型(TOKYO RIKAKIKAI CO.,LTD.)

[0636] 另外,在比较例1~3中,以成为表1中记载的液体温度的方式实施前体组合物的冷却处理,在比较例7中未实施前体组合物的预热处理。

[0637] 并且,在通过珠磨机进行处理期间,以前体组合物的液体温度成为表1中记载的(工序2液体温度)所示温度的方式进行调整,同时实施了分散处理。

[0638] 另外,关于分散处理的结束,按照以下基准进行。各实施例及比较例中的处理时间一并表示于表1中。

[0639] 另外,如下确定各实施例及比较例的分散处理的结束时刻。

[0640] 在进行分散处理的中途,每隔10分钟采样0.063mL的处理液,加工采样的试样混合于10g的丙二醇单甲醚乙酸酯而制备测定试样,并通过Micro Trac EX-150(Nikkiso Co., Ltd.制造)而测定颜料的平均粒径(D90)。将每隔10分钟采样的试样的平均粒径(D90)的变化成为10nm以下的状态连续4次持续的时刻设为分散处理的终点。

[0641] <颜料的一次粒径评价>

[0642] 使用丙二醇单甲醚乙酸酯将各颜料分散物稀释成500倍,将被稀释的颜料分散物滴加于碳薄膜上并使其干燥,并通过TEM(透射型电子显微镜)(Hitachi High-Technologies Corporation.制造)对包含于各颜料分散物中的颜料粒子(被分散体)的形态观察照片进行了摄影。由所得到的照片,关于颜料400个粒子求出外表面的投影面积,并

算出相当于该面积的圆的直径,作为其平均值,求出了颜料的一次粒径。

[0643] <前体组合物的粘度测定>

[0644] 使用粘度计RE-85 (TOKI SANGYO CO.,LTD.制造),进行了各实施例及比较例的前体组合物的粘度(25℃)的测定。

[0645] <颜料分散物中的颜料的平均粒径的测定>

[0646] 使用丙二醇单甲醚乙酸酯,将颜料分散物稀释成500倍,并通过Micro Trac EX-150 (Nikkiso Co.,Ltd.制造)测定了平均粒径(D90)。

[0647] <颜料分散物的粘度测定>

[0648] 将在各实施例及比较例中所得到的颜料分散物在规定温度下保管规定时间之后,测定出粘度的增稠率。

[0649] 具体而言,分别测定经时前(保管前)的颜料分散物的粘度及经时后(规定时间保管后)的颜料分散物的粘度,并根据下式求出了增稠率。

[0650] 另外,作为保管条件,关于在23℃下保管1个月的方式和在7℃下保管1个月的方式这两种方式进行了研究。

[0651]
$$\text{增稠率} = (\text{经时后的颜料分散物的粘度} - \text{经时前的颜料分散物的粘度}) / (\text{经时前的颜料分散物的粘度}) \times 100$$

[0652] <评价(沉淀性实验)>

[0653] 沉淀性实验中,求出相对于规定时间经时前的颜料分散物的固体成分浓度的、规定时间经时后的颜料分散物的固体成分浓度,将其作为指标而评价了粒子的沉淀性。

[0654] 具体而言,关于固体成分浓度的测定,称量1g的颜料分散物,在165℃的烘箱中加热60分钟,并测定加热后的分散物量,算出固体分量[质量%]=加热后的分散物量/加热前的分散物量×100。此时,为了测定经时后的固体成分浓度,使用将分散液放入内径为5cm、容量为1L的玻璃制容器中在23℃的环境下静放9个月时间的分散液,从液面上部采集至1cm深度为止的5g上澄液进行了固体分量[质量%]的测定。

[0655] 接着,根据下式算出沉淀率。

[0656]
$$\text{沉淀率} = (\text{经时后的固体分量[质量%]} - \text{经时前的固体分量[质量%]}) / (\text{经时前的固体分量[质量%]}) \times 100$$

[0657] 如表1所示,确认到如下情况:根据本发明的制造方法,制造颜料分散物的处理时间缩短,而且,所得到的颜料分散物的保存稳定性更优异。尤其,在工序2中的前体组合物的液体温度超过40℃且小于50℃的情况下,确认到效果更优异。

[0658] 并且,由实施例2和实施例10~13的比较确认到,在分散剂的酸值为30~100mgKOH/g的情况下效果更优异。

[0659] 并且,由实施例2和实施例14~15的比较确认到,在颜料的一次粒径小于55nm的情况下效果更优异。

[0660] 另一方面,在工序1的温度并非是规定范围的比较例1~7中,无法获得所希望的效果。

[0661] (实施例16)

[0662] 在实施例5中,将颜料变更为炭黑(Degussa公司制造、商品名称Color Black S170平均一次粒径为17nm),除此以外,以相同的方式得到了颜料分散物。经进行与实施例5相同

的评价的结果,得到了与实施例5相同的结果。由该结果确认了关于上述其他颜料也能够获得本申请的效果。

[0663] (实施例17)

[0664] 在实施例5中,将颜料变更为颜料红254(Ciba Specialty Chemicals Inc.制造、商品名称BK-CF平均一次粒径30nm),除此以外,以相同的方式得到了颜料分散物。经进行与实施例5相同的评价的结果,得到了与实施例5相同的结果。由该结果确认了关于上述其他颜料也能够获得本申请的效果。

[0665] (实施例18)

[0666] 在实施例5中,将分散剂改变为Disperbyk110(商品名称,BYK Japan KK.制造、酸值53mgKOH/g),除此以外,以相同的方式得到了颜料分散物。经进行与实施例5相同的评价的结果,得到了与实施例5相同的结果。由该结果确认了关于其他分散剂也能够获得本申请的效果。

[0667] (实施例19)

[0668] 在实施例1中,提高固体成分浓度并进行调整,以使前体组合物的粘度(25℃)成为17mPa·s,并进行了分散处理。与实施例1相比,分散的处理时间更长,但能得到了大致相同的评价结果。

[0669] (实施例20)

[0670] 在分散处理中,使用了直径为0.1mm的氧化锆珠,除此以外,以与实施例1相同的方式进行了分散处理。除了分散的时间比实施例1更长以外,颜料分散物的产率降低。经进行各种评价的结果,与实施例1相比,除了经过9个月后的固体成分沉淀量成为3.0%以外,得到了与实施例1相同的评价结果。

[0671] (比较例8)

[0672] 在实施例1中,提高固体成分浓度并进行调整,以使前体组合物的粘度(25℃)成为23mPa·s,并进行了分散处理。可知经过9个月后的固体成分沉淀量成为11.2%,保存稳定性差。

[0673] (比较例9)

[0674] 在实施例1中,降低固体成分浓度并进行调整,以使前体组合物的粘度(25℃)成为2mPa·s,并进行了分散处理。处理时间超过20小时,分散时间长。

[0675] (粘合剂溶液1的制备)

[0676] 在1,000mL的三颈烧瓶中放入1-甲氧基-2-丙醇159g,在氮气流下加热至85℃。对此经2小时滴加了将甲基丙烯酸苄酯63.4g、甲基丙烯酸72.3g、V-601(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.制造)4.15g添加到1-甲氧基-2-丙醇159g而制备的溶液。滴加结束之后,进而,加热5小时使其反应。

[0677] 接着,停止加热,得到了包含甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸(30/70mol比)共聚物的溶液。

[0678] 接着,在所得到的共聚物溶液中,将120.0g转移到300mL的三颈烧瓶中,添加甲基丙烯酸缩水甘油酯16.6g、对甲氧基苯酚0.16g进行搅拌使其溶解。溶解之后,添加三苯基膦3.0g,加热为100℃而进行了加成反应。通过气相色谱法来确认甲基丙烯酸缩水甘油酯已消失,并停止了加热。反应液中添加1-甲氧基-2-丙醇184g,制备出重均分子量12,000(通过

GPC法求出的聚苯乙烯换算值)、酸值为35mgKOH/g、固体成分为30质量%的粘合剂溶液1。

[0679] (固化性组合物A的制备)

[0680] 用搅拌机来混合下述组成的成分,并通过过滤器进行过滤,从而制备出固化性组合物A。另外,以下“份”是指质量份。

[0681] (组成)

[0682]

- (A) 实施例 1 的颜料分散物 50 份
- (F-1) 碱溶性树脂: 粘合剂溶液 1 17.0 份
- (B) 聚合性化合物: KAYARAD DPHA (Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造) 5.0 份
- (C) 聚合引发剂: IRGACURE-0XE02 (BASF 公司制造) 2.5

份

- (F-4) 阻聚剂: 对甲氧基苯酚 0.003 份
- (F-6) 表面活性剂: MEGAFACEF781 (氟类表面活性剂、Dainippon Ink and Chemicals, Inc. 制造) 0.01 份
- 有机溶剂: 丙二醇单甲醚乙酸酯 10 份

[0683]

- 有机溶剂: 环己酮 10 份

[0684] 刚调液后的固化性组合物A放入喷涂装置的溶液杯中,在以下涂布及加热条件下涂布于玻璃基板上,进而,实施固化处理而形成了固化膜1。

[0685] 喷涂装置:GSI Creos Corporation制造PS-268

[0686] 喷涂空气压力条件:3,000cc/分钟

[0687] 涂布量:0.2cc/分钟

[0688] 喷嘴直径:0.4mm

[0689] 喷雾的吐出口与玻璃基板涂布面以垂直方向设置。

[0690] 喷雾的吐出口与玻璃基板的距离:3cm

[0691] 喷雾的喷洒角度*:90度

[0692] (*从喷雾的吐出口对玻璃基板的法线向左右两个方向的角度)

[0693] 直至涂布部分的平均膜厚成为2.5 μ m为止实施喷涂,在涂布之后,通过热板在120 $^{\circ}$ C下加热了2分钟。

[0694] (喷涂堵塞的评价)

[0695] 关于固化性组合物A,在以下条件下进行喷涂,对堵塞进行了评价。

[0696] 喷涂装置:GSI Creos Corporation制造的PS-268

[0697] 在喷涂装置的溶液杯中放入进行评价的固化性组合物A,在25 $^{\circ}$ C下放置96小时之后,通过上述喷涂装置在以下条件下进行涂布,在评价为不发生堵塞时,能够无堵塞地进行涂布。

[0698] 喷涂空气压力条件:3,000cc/分钟

[0699] 涂布量:0.2cc/分钟

[0700] 喷嘴直径:0.4mm

[0701] (表面反射率的测定)

[0702] 通过Hitachi High-Technologies Corporation.制造的分光光度计U-4100,在波长450nm下对上述所得到的固化膜1测定表面反射率(入射角度5度),以%测定了反射率。

[0703] 尤其,在固体摄像元件用途的情况下,若成为4%以下的表面反射率,则判断为具有实用性。以下为所得到的结果。

[0704] 表面反射率:0.38%

[0705] (遮光性)

[0706] 通过Hitachi High-Technologies Corporation.制造的分光光度计U-4100,对上述所得到的固化膜1测定波长550nm下的透射率,并设为遮光率的指标。尤其,在固体摄像元件用途的情况下,若成为1%以下的透射率,则判断为具有实用性。以下为所得到的结果。

[0707] 透射率:0.004%

[0708] 从这些结果可知,本发明的固化膜的喷涂适性良好且遮光性及防反射性能优异。

[0709] 并且,根据该结果,由于使用本申请的颜料分散物而制造的固化膜的遮光性、防反射性能优异,因此能够优选使用于具备遮光层的固体摄像元件、滤色器及黑矩阵中,进而,优选使用于具备所述部分的图像显示装置的制造中。

[0710] 符号说明

[0711] 2、20、30、40-固体成像装置,3-CMOS传感器,4-电路基板,5-陶瓷基板,5a-开口,5b-内壁面,6-IR截止滤光片,7-摄影透镜,8-透镜支架,9-保持筒,10、11、21、31、41-遮光膜(遮光层),12-黑色层,14-包覆层,100-基板,200-罐,300-配管,500-珠磨机分散机。

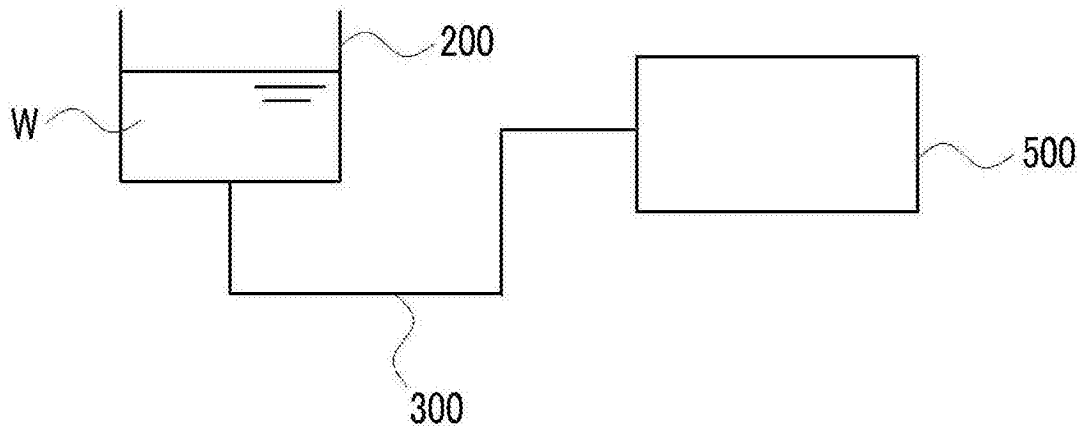


图1

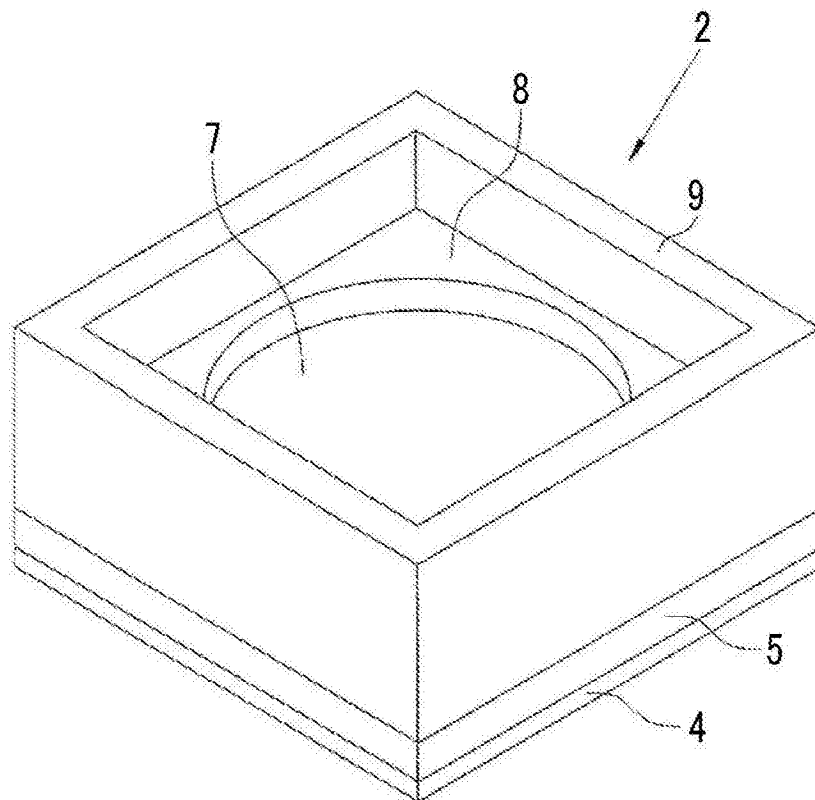


图2

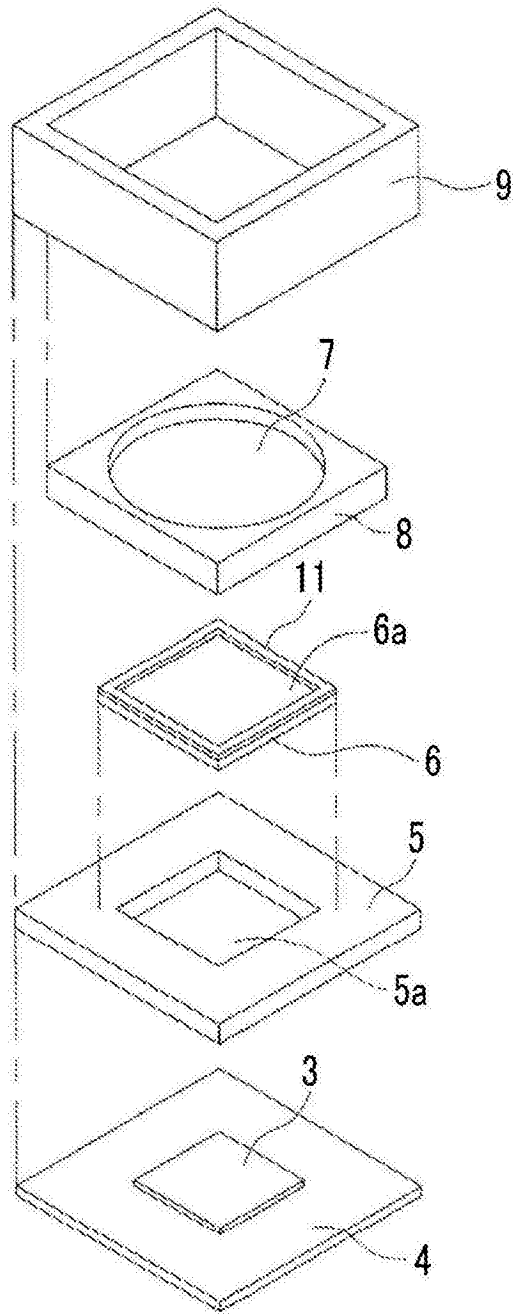


图3

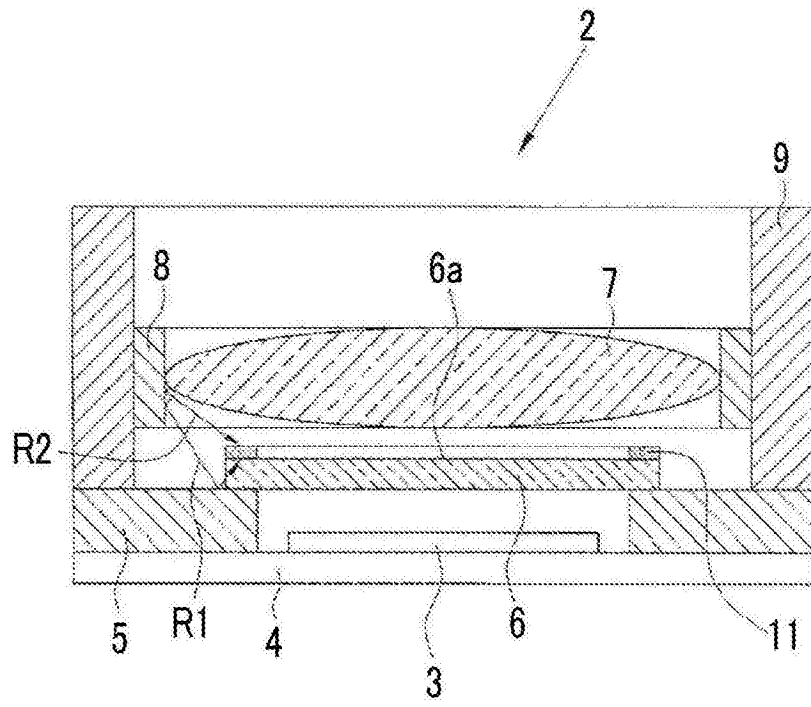


图4

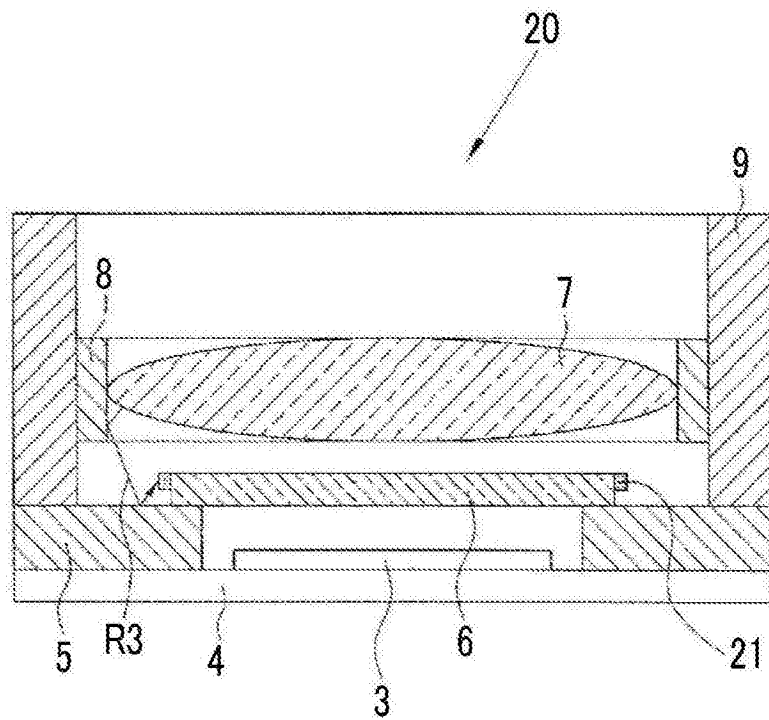


图5

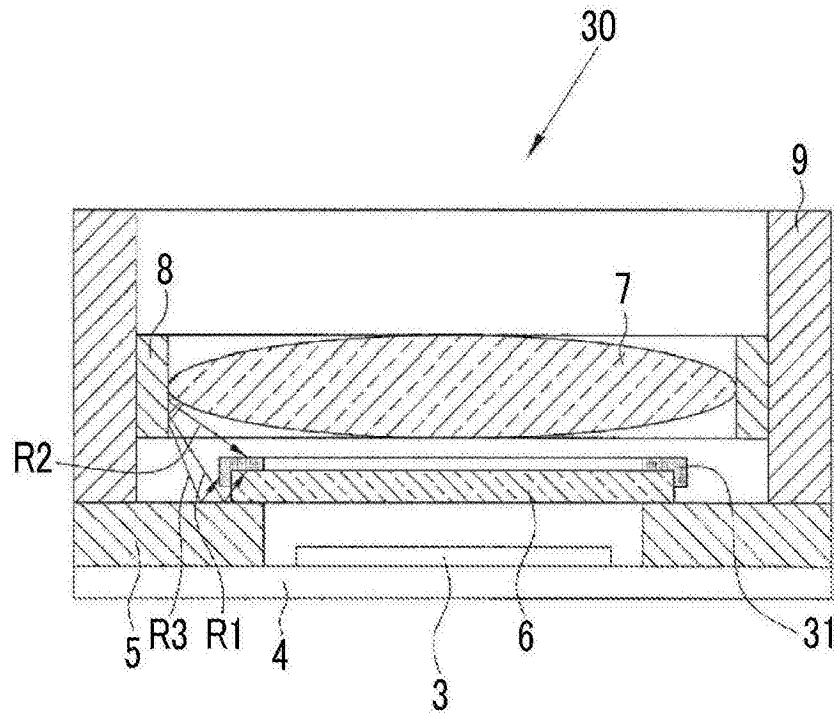


图6

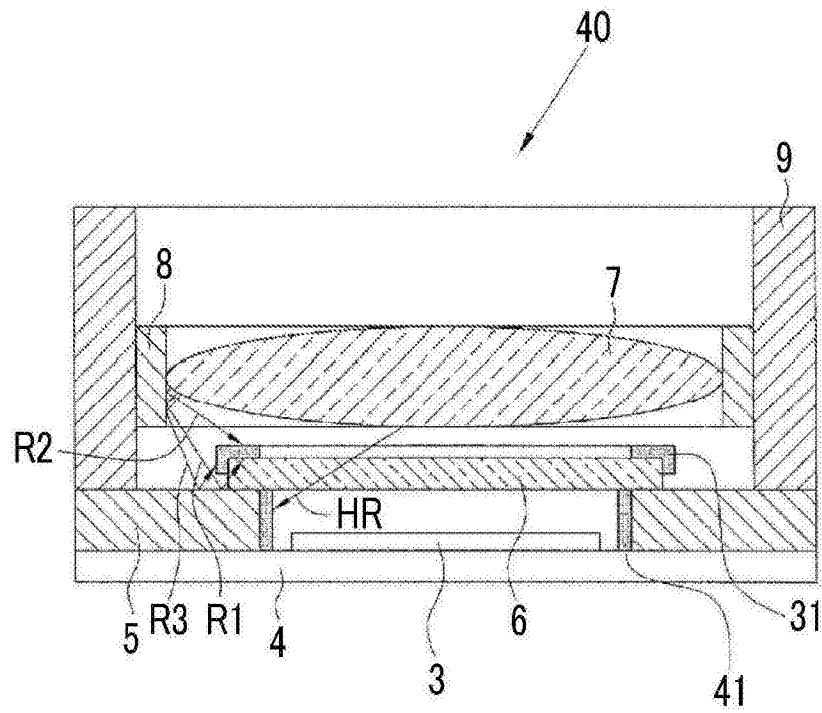


图7