

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6644803号
(P6644803)

(45) 発行日 令和2年2月12日(2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月10日(2020.1.10)

(51) Int.Cl.		F I
C09D 17/00	(2006.01)	C09D 17/00
C09D 201/00	(2006.01)	C09D 201/00
C09D 7/61	(2018.01)	C09D 7/61
C09D 4/00	(2006.01)	C09D 4/00
C09D 7/65	(2018.01)	C09D 7/65

請求項の数 13 (全 61 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-543229 (P2017-543229)	(73) 特許権者	306037311 富士フイルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(86) (22) 出願日	平成28年9月26日 (2016.9.26)	(74) 代理人	100152984 弁理士 伊東 秀明
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/078165	(74) 代理人	100148080 弁理士 三橋 史生
(87) 国際公開番号	W02017/057222	(72) 発明者	久保田 誠 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内
(87) 国際公開日	平成29年4月6日 (2017.4.6)		
審査請求日	平成30年3月2日 (2018.3.2)	審査官	仁科 努
(31) 優先権主張番号	特願2015-193529 (P2015-193529)		
(32) 優先日	平成27年9月30日 (2015.9.30)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 顔料分散物の製造方法、硬化性組成物の製造方法、硬化膜の製造方法、硬化膜を具備する固体撮像素子の製造方法、硬化膜を具備するカラーフィルタの製造方法、及び、硬化膜を具備する画像

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

顔料と、分散剤と、有機溶媒とを含み、25における粘度が3~20 mPa・sである前駆体組成物を予熱する工程1と、

予熱された前記前駆体組成物の液温を40以上60未満に保ちつつ、前記前駆体組成物に対してビーズミルによる分散処理を施す工程2と、を有する顔料分散物の製造方法であって、

前記顔料分散物中での顔料の平均粒子径が、(前記工程1で使用される前記顔料の一次粒子径)以上(前記工程1で使用される前記顔料の一次粒子径×10倍)以下の範囲である、顔料分散物の製造方法であって、

前記分散剤の酸価が30~100 mg KOH/gであり、

前記顔料が、黒色顔料または無機顔料であり、

前記工程1は、前記前駆体組成物がビーズミル分散機の粉碎室内に供給される前に実施される処理である、顔料分散物の製造方法。

【請求項2】

前記顔料の一次粒子径が55 nm未満である、請求項1に記載の顔料分散物の製造方法

【請求項3】

顔料と、分散剤と、有機溶媒とを含み、25における粘度が3~20 mPa・sである前駆体組成物を予熱する工程1と、

予熱された前記前駆体組成物の液温を40以上60未満に保ちつつ、前記前駆体組成物に対してビーズミルによる分散処理を施す工程2と、を有する顔料分散物の製造方法であって、

前記顔料の一次粒子径が55nm未満であり、

前記分散剤の酸価が30~100mg KOH/gであり、

前記顔料が、黒色顔料である、顔料分散物の製造方法であって、

前記工程1は、前記前駆体組成物がビーズミル分散機の粉碎室内に供給される前に実施される処理である、顔料分散物の製造方法。

【請求項4】

顔料と、分散剤と、有機溶媒とを含み、25における粘度が3~20mPa・sである前駆体組成物を予熱する工程1と、

予熱された前記前駆体組成物の液温を40以上60未満に保ちつつ、前記前駆体組成物に対してビーズミルによる分散処理を施す工程2と、を有する顔料分散物の製造方法であって、

前記顔料の一次粒子径が55nm未満であり、

前記分散剤の酸価が30~100mg KOH/gであり、

前記顔料が、無機顔料である、顔料分散物の製造方法であって、

前記工程1は、前記前駆体組成物がビーズミル分散機の粉碎室内に供給される前に実施される処理である、顔料分散物の製造方法。

【請求項5】

顔料と、分散剤と、有機溶媒とを含み、25における粘度が3~20mPa・sである前駆体組成物を予熱する工程1と、

予熱された前記前駆体組成物の液温を40以上60未満に保ちつつ、前記前駆体組成物に対してビーズミルによる分散処理を施す工程2と、を有する顔料分散物の製造方法であって、

前記工程1は、前記前駆体組成物がビーズミル分散機の粉碎室内に供給される前に実施される処理であり、

前記工程2は、前記工程1からの温度を維持又はそれより高い温度にする、顔料分散物の製造方法であって、

前記顔料が、黒色顔料または無機顔料である、顔料分散物の製造方法。

【請求項6】

前記ビーズミルにて、直径0.05mm以下のビーズを用いる、請求項1~5のいずれか1項に記載の顔料分散物の製造方法。

【請求項7】

前記工程1において、前記前駆体組成物の液温が40~60に予熱される、請求項1~6のいずれか1項に記載の顔料分散物の製造方法。

【請求項8】

前記工程2での前記前駆体組成物の液温が40超57未満に保たれる、請求項1~7のいずれか1項に記載の顔料分散物の製造方法。

【請求項9】

請求項1~8のいずれか1項に記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、前記工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、を有する硬化性組成物の製造方法。

【請求項10】

請求項1~8のいずれか1項に記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、前記工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、

前記工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜の製造方法。

【請求項11】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、
前記工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、
前記工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜を具備する固体撮像素子の製造方法。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、
前記工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、
前記工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜を具備するカラーフィルタの製造方法。

10

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、
前記工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、
前記工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜を具備する画像表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、顔料分散物の製造方法、硬化性組成物の製造方法、硬化膜の製造方法、硬化膜を具備する固体撮像素子の製造方法、硬化膜を具備するカラーフィルタの製造方法、及び、硬化膜を具備する画像表示装置の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

顔料は耐光性などの堅牢性が優れるという点から、着色剤として好適に用いられている。顔料を用いる場合、通常、顔料は凝集物として存在しているため、その凝集物を解すために所定の分散処理を行い、顔料が微細に分散した顔料分散物を調製して、使用する。

例えば、特許文献 1 においては、顔料とポリマー（分散剤）とを含む組成物に対してビーズを用いた分散処理に施し、顔料分散物を得る方法が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006 - 182885 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

近年、顔料濃度がより高い顔料分散物が求められているが、このような顔料分散物を得るためには、分散処理を施す前駆体組成物に含まれる仕込みの顔料濃度を高くする必要がある。一方で、前駆体組成物中での顔料濃度を高めようとする、前駆体組成物の粘度が増加してしまう。

40

本発明者らは、粘度が高い前駆体組成物を調製し、特許文献 1 に記載されるようなビーズを用いた分散処理（いわゆる、ビーズミル）を前駆体組成物に施した場合、顔料の十分な微分散が達成されない、又は、顔料の十分な分散を達成しようとする、処理時間が長くなり生産性が劣ることを知見している。

また、得られた顔料分散物を所定時間保管すると、顔料分散物の粘度の増加、及び/又は、顔料の沈降などが生じ、いわゆる保存安定性の点で更なる改良が必要であることも知見している。

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みて、処理時間が短く、かつ、保存安定性に優れる顔料分散物

50

を製造できる、顔料分散物の製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、硬化性組成物の製造方法、硬化膜の製造方法、硬化膜を具備する固体撮像素子の製造方法、硬化膜を具備するカラーフィルタの製造方法、及び、硬化膜を具備する画像表示装置の製造方法を提供することも目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、所定の成分を含む前駆体組成物を予熱する工程を設けることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

10

【0007】

(1) 顔料と、分散剤と、有機溶媒とを含み、25における粘度が3~20mPa・sである前駆体組成物を予熱する工程1と、

予熱された前駆体組成物の液温を40以上60未満に保ちつつ、前駆体組成物に対してビーズミルによる分散処理を施す工程2と、を有する顔料分散物の製造方法。

(2) 顔料の一次粒子径が55nm未満である、(1)に記載の顔料分散物の製造方法。

(3) 分散剤の酸価が30~100mgKOH/gである、(1)又は(2)に記載の顔料分散物の製造方法。

(4) ビーズミルにて、直径0.05mm以下のビーズを用いる、(1)~(3)のいずれかに記載の顔料分散物の製造方法。

20

(5) 工程1において、前駆体組成物の液温が40~60に予熱される、(1)~(4)のいずれかに記載の顔料分散物の製造方法。

(6) 工程2での前駆体組成物の液温が40超57未満に保たれる、(1)~(5)のいずれかに記載の顔料分散物の製造方法。

(7) (1)~(6)のいずれかに記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、

工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、を有する硬化性組成物の製造方法。

(8) (1)~(6)のいずれかに記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、

工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、

30

工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜の製造方法。

(9) (1)~(6)のいずれかに記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、

工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、

工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜を具備する固体撮像素子の製造方法。

(10) (1)~(6)のいずれかに記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、

工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、

40

工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜を具備するカラーフィルタの製造方法。

(11) (1)~(6)のいずれかに記載の製造方法で顔料分散物を得る工程と、

工程で得られた顔料分散物と、重合開始剤と、重合性化合物と、アルカリ可溶性樹脂とを混合し、硬化性組成物を得る工程と、

工程で得られた硬化性組成物を硬化させ、硬化膜を得る工程と、を有する硬化膜を具備する画像表示装置の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

50

本発明によれば、処理時間が短く、かつ、保存安定性に優れた顔料分散物を製造できる、顔料分散物の製造方法を提供できる。

また、本発明によれば、硬化性組成物の製造方法、硬化膜の製造方法、硬化膜を具備する固体撮像素子の製造方法、硬化膜を具備するカラーフィルタの製造方法、及び、硬化膜を具備する画像表示装置の製造方法を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の製造方法を実施するための一実施態様を模式的に示す概略図である

【図2】第1実施形態の固体撮像装置を示す斜視図である。

【図3】第1実施形態の固体撮像装置の分解斜視図である。

【図4】第1実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

【図5】第2実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

【図6】第3実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

【図7】第4実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

本発明における顔料とは、例えば、溶剤に溶解しない不溶性の色素化合物を意味する。ここで、溶剤とは、後述する溶剤の欄で例示する溶剤が挙げられる。したがって、これらの溶剤に溶解しない色素化合物が本発明における顔料に該当する。

本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

なお、本明細書において、「構造単位」とは「繰り返し単位」と同義である。

【0011】

本発明の特徴点の一つとしては、まず、所定の成分を含む前駆体組成物にビーズミルによる分散処理を施す前に、前駆体組成物を予熱する処理を実施している点が挙げられる。そもそも、前駆体組成物の粘度が高い場合、ビーズミルによる分散処理を実施しても、前駆体組成物への分散力は伝わりにくく、顔料の微分散が困難であった。特許文献1では前駆体組成物を所定の温度に加熱しながら分散処理を実施しているが、本発明者が検討を行った結果、このような処理でも必ずしも十分な効果が得られなかった。そこで、前駆体組成物を予め加熱（予熱）してその粘度を十分に低下させた後に、所定の温度を保ちつつビーズミルによる分散処理を実施することにより、所望の効果が得られることを見出している。

また、本発明の好適態様として、使用される成分に関して、所定の大きさ未満の顔料、及び、所定の酸価の分散剤を用いることが好ましい点も見出している。特に、このような成分を使用すると、所定の温度に前駆体組成物を調整する際に、分散剤の顔料への吸着性が向上し、結果として、保存安定性がより優れた顔料分散物が得られると推測される。

【0012】

本発明の顔料分散物の製造方法は、少なくとも以下の2つの工程を有する。

工程1：顔料と、分散剤と、有機溶媒とを含み、25 における粘度が3～20 mPa・sである前駆体組成物を予熱する工程

工程2：予熱された前駆体組成物の液温を40 以上60 未満に保ちつつ、前駆体組成物に対してビーズミルによる分散処理を施す工程

以下、各工程について詳述する。なお、本製造方法で使用される材料の詳細については、後段でまとめて詳述する。

【0013】

<工程1(予熱工程)>

工程1は、顔料と、分散剤と、有機溶媒とを含み、25における粘度が3~20 mPa・sである前駆体組成物を予熱する工程である。後述する分散処理を施す前に、前駆体組成物を十分に予熱することにより、分散処理での分散力が十分に伝達され、処理時間の短縮と共に、得られる顔料分散物の保存安定性も向上する。

【0014】

本工程で使用される前駆体組成物には、顔料と、分散剤と、有機溶媒とが少なくとも含まれる。前駆体組成物に含まれる各成分に関しては、後段で詳述する。

本工程で使用される前駆体組成物の25における粘度は、3~20 mPa・sであり、分散処理の処理時間がより短縮される点、及び、顔料分散物の保存安定性がより優れる点の少なくとも一方が満たされる点(以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する)で、3~17 mPa・sが好ましく、3~15 mPa・sがより好ましい。

上記粘度は、前駆体組成物を25に調整して、粘度計RE-85L(東機産業(株)製)を用いて測定する。

【0015】

本工程では前駆体組成物を予熱(加熱)する。前駆体組成物を予熱することで、顔料表面に対する有機溶媒の濡れが向上するほか、分散剤の溶解と分散媒の均一化が進む。また、顔料への分散剤の吸着が効率的に起こるため、処理時間が短くなり、顔料分散物の保存安定性に優れる。

更には、顔料への分散剤の吸着が分散処理の初期から効率的に進むため、未吸着の分散剤の量が低減することにより、経時での異物(顔料粒子、未吸着の分散剤などの凝集物)の発生が抑制されることが分かった。特に、黒色顔料を使用した際に、その効果は顕著である。

また、予熱することにより前駆体組成物の粘度が低下することが予想され、後段で詳述するピーズによるせん断力が伝わりやすくなり、分散進行が速まると考えられる。

上記の効果が顕著に得られる観点から、前駆体組成物の液温を40以上に予熱することが好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、上記液温を40~60に予熱することが好ましく、40超57未満に予熱することがより好ましく、42~50に予熱することが更に好ましい。

上記の効果が顕著に得られる観点から、前駆体組成物の液温を40以上に予熱することが好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、上記液温を40~60に予熱することが好ましく、40超57未満に予熱することがより好ましく、42~50に予熱することが更に好ましい。

また、予熱時間は5分~3時間であることが好ましく、10分~2時間であることがより好ましく、15分~1.5時間であることが更に好ましい。上記の範囲であると、顔料への分散剤の吸着が分散処理の初期から効率的に進み、上記の効果が顕著に得られ、また、オーバーヒートが防げる他、作業時間としても問題がない。

前駆体組成物を予熱する方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。

なお、前駆体組成物を予熱する本工程は、後述する工程2(分散処理工程)とは別の工程である。後段で詳述するように工程2ではピーズミルを実施するためのピーズミル分散機が使用されるが、工程1は前駆体組成物がピーズミル分散機の粉碎室内に供給される前に実施される処理である。つまり、ピーズミル分散機の粉碎室内に供給される前に、前駆体組成物を予熱する処理である。

なお、粉碎室とは、ローター(回転ローター)が配置されると共にピーズが充填され、ローターの回転によって、ピーズが攪拌され、攪拌されたピーズにより前駆体組成物中の顔料にせん断力が与えられる部屋である。

【0016】

< 工程 2 (分散処理工程) >

工程 2 は、予熱された前駆体組成物の液温を 40 以上 60 未満に保ちつつ、前駆体組成物に対してビーズミルによる分散処理を施す工程である。本工程を実施することにより、顔料が解されて、顔料の分散安定性が高い顔料分散物を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

工程 2 では、工程 1 で予熱された前駆体組成物の液温を 40 以上 60 未満に保ちつつ、後述する分散処理を実施する。つまり、液温が 40 以上 60 未満に調整された前駆体組成物に対して分散処理を施す。なかでも、本発明の効果がより優れる点、前駆体組成物の液温は、40 超 57 未満に保たれることが好ましく、42 ~ 50 に保たれることがより好ましい。

上記温度条件で処理することにより、顔料への分散剤の吸着が効率的に起こるため、処理時間が短くなり、顔料分散物の保存安定性に優れる。

また、予熱処理 (工程 1) からの温度を維持又はそれより高い温度にすることにより、顔料への分散剤の吸着が分散処理の初期から効率的に進むため、未吸着の分散剤の量が低減することにより、経時での異物 (顔料粒子、未吸着の分散剤などの凝集物) の発生が抑制されることが分かった。特に、黒色顔料及び白色顔料を使用した際には、有彩色顔料に比べ、顔料表面の活性が高いため、顔料同士が凝集しやすく、その効果は顕著である。

【 0 0 1 8 】

後段で詳述するが、工程 2 の分散処理は、公知のビーズミル分散機を用いて実施される。工程 1 で予熱された前駆体組成物をビーズミル分散機の粉碎室内に供給する方法は特に制限されず、例えば、図 1 に示すように、所定の温度に予熱された前駆体組成物 W をタンク 200 に入れて、図示しないポンプを用いて、タンク 200 から配管 300 を介してビーズミル分散機 500 の粉碎室に連続的に供給できる。なお、前駆体組成物 W の温度が変化しないように、配管 300 自体も所定の温度に加熱してもよい。

なお、図 1 では、所定の温度に予熱された前駆体組成物 W がビーズミル分散機の粉碎室に連続的に供給する態様を示したが、この態様に制限されず、例えば、所定の温度に予熱された前駆体組成物がビーズミル分散機に供給されて処理が施された後、更に処理が施された前駆体組成物が再度ビーズミル分散機に供給されるように、前駆体組成物を循環させながら分散処理を施してもよい。

【 0 0 1 9 】

なお、予熱された前駆体組成物をビーズミル分散機 (ビーズミル分散機中の粉碎室) に供給する際の供給量 (処理液量) は特に制限されないが、生産性の点から、3 ~ 500 kg / 分が好ましく、10 ~ 100 kg / 分がより好ましい。

【 0 0 2 0 】

工程 2 では、公知のビーズミル分散機を用いることにより、ビーズミルによる分散処理が実施される。

ビーズミル分散機としては、ウルトラビスコムル、アジテータミル、スーパーアベックスミル、ウルトラアベックスミル、ダイノーミル、ファインミル、アニュラーギャップ型ミル、及び、MSC ミル等が挙げられ、好適に用いることができる。

また、ビーズ分離方式には遠心分離方式、スクリーン方式、及び、スリット方式があるが、0.1 mm 以下のビーズを使用する際は、遠心分離方式が好ましい。

また、後段で詳述するように、より微小なビーズを使用する場合には、ビーズを動かすためのローターと、セパレーター (遠心分離機構) とが別駆動であることが、ビーズ分離の観点でより好ましい。このような装置としては、シンマルエンタープライゼス製 NPM Pilot、浅田鉄工製エコミル、及び、寿工業製デュアルアベックスミルなどスクリーンレスの装置が、液詰まりをより回避できるため好適である。

【 0 0 2 1 】

ビーズミル分散機内には、粉碎室が設けられている。上述したように、粉碎室内には、通常、ローターが設けられている。このローターは、例えば、円盤状、棒状、又は、羽根状などになっていて、駆動装置によって回転駆動される回転軸に接続されている。このた

10

20

30

40

50

め、ローターは、回転軸の回転に伴って周方向に回転可能に設けられている。更に、ローターの端部近傍には、ローターの回転によってビーズを効率よく攪拌できるようにするために、突起が形成されていてもよい。

【0022】

粉碎室内には、ビーズが充填されている。

ビーズの種類は特に制限されず、ガラスビーズ、アルミナビーズ、ジルコニアシリケートビーズ、及び、ジルコニアビーズなどが挙げられる。

ビーズの直径は特に制限されないが、通常、3 mm以下の場合多く、本発明の効果がより優れる点で、1 mm以下が好ましく、0.3 mm以下がより好ましく、0.05 mm以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、通常、0.01 mm以上の場合が多い。

上記ビーズの直径は平均値であり、具体的には、任意の100個のビーズの直径を測定し、それらを算術平均した値である。なお、ビーズが真円状でない場合は、長径を直径として測定を行う。

【0023】

粉碎室におけるビーズの充填率は特に制限されないが、40体積%以上が好ましく、50体積%以上がより好ましく、60体積%以上が更に好ましい。上限としては、98体積%以下が好ましく、95体積%以下がより好ましく、90体積%以下が更に好ましい。充填率を上記下限値以上にすることにより、効率的に顔料を分散させることができる。また、上限値以下にすることにより、粉碎室内でビーズが動き回る十分な空間を確保できる。ここで、ビーズの充填率は、ビーズの重量をビーズのかさ密度で割ることによりビーズの充填体積を計算し、その充填体積を粉碎室の容積で割ることにより求める。

【0024】

粉碎室内では、ローター及びビーズにより、顔料の分散処理が行われる。すなわち、ローターの回転によってビーズが攪拌される。攪拌されたビーズにより、顔料にせん断力を与えられる。このせん断力によって顔料の二次粒子は解されて、一次粒子となる。また、これらの顔料はビーズにより攪拌されるので、有機溶媒などの溶媒に均一に分散する。

【0025】

ローターの回転時におけるローターの周速は特に制限されず、通常、0.1 m/秒以上が好ましく、1 m/秒以上がより好ましく、5 m/秒以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、15 m/秒以下の場合が多い。ここでローターの周速とは、ローターの外縁部の速度のことをいう。

なお、上述したように、ビーズミル分散機の種類によっては、上記ローターと、解された顔料及びビーズを分離するセパレーター（分離部。特に、遠心分離部）と、が別々の駆動系によって動かされる装置がある。そのような装置の場合、セパレーターも上記ローターと同様に回転することにより顔料とビーズとの分離を行っている。この場合、セパレーターの周速は特に制限されず、通常、0.1 m/秒以上が好ましく、1 m/秒以上がより好ましく、5 m/秒以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、15 m/秒以下の場合が多い。ここでセパレーターの周速とは、セパレーターの外縁部の速度のことをいう。

【0026】

分散処理の処理時間は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、処理液の仕込み量を15 kgとした際に1~10時間が好ましく、5~9.0時間がより好ましい。処理時間の長さは、厳密ではないが、液量にほぼ比例して長くすることが好ましい。

【0027】

更に、ローターの回転を行うと、ビーズの摩擦により、熱が生じることがある。そのため、粉碎室の周りに配管を配置して、配管内に冷媒を流すことにより、粉碎室内の前駆体組成物の液温を調整できる。

【0028】

粉碎室内で解された顔料は、フィルタなどによりビーズと分離され、回収される。なお、上述したように、セパレーターが回転する場合は、遠心分離により顔料とビーズとが分

10

20

30

40

50

離される。

【0029】

上記分散処理が施された顔料（微粉末状顔料）の平均粒子径（つまり、顔料分散物中の顔料の平均粒子径）は特に制限されず、使用される顔料の一次粒子径によって異なるが、本発明の効果がより優れる点で、（顔料の一次粒子径）以上（顔料の一次粒子径×10倍）以下の範囲であることが好ましく、（顔料の一次粒子径）以上（顔料の一次粒子径×6倍）以下の範囲であることがより好ましい。

顔料分散物中の顔料の平均粒子径の測定方法としては、動的光散乱法（FFT（Fast Fourier Transform）パワースペクトル法）が知られている。より具体的には、マイクロトラックEX-150（日機装製）により求められるD90を、上記顔料の平均粒子径とする。

10

【0030】

以下、本製造方法で使用される各種材料について詳述する。

【0031】

<顔料>

顔料は、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を用いることができる。

また、本発明で用いられる顔料の一次粒子径は、55nm未満であることが好ましい。分散処理の初期に、分散剤の吸脱着に關与する顔料粒子の表面積が大きくなり、本発明の効果がより優れる。更に、50nm以下がより好ましく、40nm以下が更に好ましい。下限は特に制限されないが、5nm以上の場合が多い。

20

顔料の一次粒子径は平均値であり、電子顕微鏡にて任意の400個の顔料の一次粒子径を測定して、それらを算術平均したものである。なお、顔料が真円状でない場合は、円相当径を用いる。なお、円相当径とは、観察される顔料の2次元画像の面積（投影面積）と同じ面積に相当する円の直径を意味する。

【0032】

無機顔料としては、金属酸化物及び金属錯塩などの金属化合物が挙げられる。具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、及び、アンチモン等の金属酸化物、並びに、上記金属の複合酸化物が挙げられる。

【0033】

有機顔料としては、例えば、以下が挙げられる。

C. I. Pigment YELLOW 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、

30

C. I. Pigment Orange 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、

C. I. Pigment Red 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, 16

40

50

9, 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

C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58, 59

C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42

C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80

C. I. Pigment Black 1

これら有機顔料は、単独又は色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。

10

【0034】

なかでも、顔料としては黒色顔料が好適に挙げられる。

黒色顔料は、各種公知の黒色顔料を用いることができる。特に、少量で高い光学濃度を実現できる観点から、カーボンブラック、チタンブラック、酸化チタン、酸化タングステン、及び、セシウム酸化タングステンなどの酸化タングステン化合物、金属ホウ化物、酸化鉄、酸化マンガン、グラファイト、炭化チタン、炭化ジルコニウム、ホウ化ジルコニウム、炭化ホウ素、並びに、ホウ化ケイ素が好ましく、カーボンブラック又はチタンブラックがより好ましく、チタンブラックが更に好ましい。

【0035】

チタンブラックとは、チタン原子を含有する黒色粒子である。好ましくは低次酸化チタン又は酸窒化チタンである。チタンブラックは、分散性向上及び凝集性抑制などの目的で必要に応じ、表面を修飾することが可能である。具体的には、チタンブラックの表面は、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、又は、酸化ジルコニウムで被覆することが可能である。また、チタンブラックの表面は、特開2007-302836号公報に表されるような撥水性物質での処理も可能である。

20

チタンブラックは、典型的には、粒子状であり、個々の粒子の一次粒子径が小さいものが好ましい。

【0036】

チタンブラックの比表面積は特に制限されないが、BET法にて測定した値が通常 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下程度であり、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

30

チタンブラックの市販品の例としては、チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T（商品名：以上、三菱マテリアル（株）製）、及び、ティラック（Tilack）D（商品名：赤穂化成（株）製）などが挙げられる。

【0037】

更に、チタンブラックを、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体として含有することも好ましい。

この形態において、チタンブラックは、組成物中において被分散体として含有されるものであり、被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）が質量換算で0.05以上であることが好ましい。

40

ここで、上記被分散体は、チタンブラックが一次粒子の状態であるもの、凝集体（二次粒子）の状態であるものの双方を包含する。

なお、被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）は、0.5以下であると被分散体を使用した顔料分散物の製造がより容易となるため、その上限は0.5であることが好ましい。

また、被分散体を使用した遮光膜を光リソグラフィー等によりパターンニングした際に、除去部に残渣が残りにくく、遮光能が優れる点で、被分散体のSi/Tiは、0.05以上0.5以下であることがより好ましく、0.07以上0.4以下であることが更に好ましい。

50

被分散体の S_i / T_i を変更する（例えば、0.05以上とする）ためには、以下のよう
な手段を用いることができる。

先ず、酸化チタンとシリカ粒子とを分散機を用いて分散することにより混合物を得て、
この混合物を高温（例えば、850～1000）にて還元処理することにより、チタン
ブラック粒子を主成分とし、 S_i と T_i とを含有する被分散体を得ることができる。

ここで、被分散体の S_i / T_i を変更するための具体的な態様について説明する。

S_i / T_i が、例えば、0.05以上等に調整されたチタンブラックは、例えば、特開
2008-266045公報の段落番号〔0005〕及び段落番号〔0016〕～〔00
21〕に記載の方法により作製できる。

【0038】

以下、被分散体に S_i 原子を導入する際には、シリカなどの S_i 含有物質を用いればよ
い。

用いうるシリカとしては、沈降シリカ、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、及び、
合成シリカなどが挙げられ、これらを適宜選択して使用すればよい。

チタンブラックは、1種のみを使用してもよく、2種以上を使用してもよい。

【0039】

前駆体組成物中における顔料の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れ
る点で、前駆体組成物全質量に対して、5～50質量%が好ましく、10～40質量%が
より好ましく、15～35質量%が更に好ましい。

【0040】

<分散剤>

分散剤は、上述した顔料の分散性向上に寄与する。

分散剤の酸価は、30～100mg KOH/g が好ましく、本発明の効果がより優れる
点で、30～90mg KOH/g がより好ましい。上記範囲であると、未吸着の分散剤の
量をより低減でき、本発明の効果が有利に得られるほか、予熱処理（工程1）、及び、分
散時の加熱処理（工程2）の効果とあいまって、経時での異物（顔料粒子、未吸着の分散
剤などの凝集物）の発生しにくくなる。

分散剤の酸価の算出方法としては、電位差滴定法が挙げられる。すなわち、分散剤を滴
定溶剤（例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルと水との9対1混合溶剤）に
溶かし、0.1モル/Lの水酸化カリウム水溶液で滴定し、滴定曲線上の変曲点までの滴
定量から、酸価を算出できる。

分散剤の酸価は、例えば、分散剤中における酸基の平均含有量から算出することもでき
る。

【0041】

分散剤の重量平均分子量は特に制限されないが、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）
法によるポリスチレン換算値として、4,000以上300,000以下であることが
好ましく、5,000以上200,000以下であることがより好ましく、6,000以
上100,000以下であることが更に好ましく、10,000以上50,000以下で
あることが特に好ましい。

GPC法は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK
gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel
SuperHZ2000（東ソー（株）製、4.6mm ID×15cm）を、溶離液と
してTHF（テトラヒドロフラン）を用いる方法に基づく。

【0042】

分散剤としては、公知の顔料分散剤を適宜選択して用いることができる。なかでも、高
分子化合物が好ましい。

分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミン又はその塩、ポリカルボン
酸又はその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性
ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマ
リン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレン

10

20

30

40

50

アルキルアミン等が挙げられる。

高分子化合物は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及び、ブロック型高分子に分類できる。

【0043】

高分子化合物は、顔料等の被分散体の表面に吸着し、これらの再凝集を防止するように作用する。そのため、高分子化合物としては、顔料表面へのアンカー部位を有する、末端変性型高分子、グラフト型高分子、又は、ブロック型高分子が好ましい。

一方で、顔料の表面を改質することにより、これらに対する高分子化合物の吸着性を促進させることもできる。

【0044】

高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位を有することが好ましい。

このようなグラフト鎖を有する構造単位を有する高分子化合物は、グラフト鎖によって溶剤との親和性が向上するため、顔料の分散性、及び、経時後の分散安定性に優れる。

グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり顔料の分散性は向上するが、グラフト鎖が長すぎると高分子化合物の顔料への吸着力が低下して顔料の分散性は低下する傾向となる。このため、グラフト鎖は、水素原子を除いた原子数が40～10000の範囲であるものが好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2000であるものがより好ましく、水素原子を除いた原子数が60～500であるものが更に好ましい。

ここで、グラフト鎖とは、共重合体の主鎖の根元（主鎖から枝分かれしている基において主鎖に結合する原子）から、主鎖から枝分かれしている基の末端までを示す。

【0045】

グラフト鎖は、ポリマー構造を有することが好ましく、このようなポリマー構造としては、例えば、ポリ（メタ）アクリレート構造（例えば、ポリ（メタ）アクリル構造）、ポリエステル構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造、ポリアミド構造、及び、ポリエーテル構造などが挙げられる。

グラフト鎖と溶剤との相互作用性を向上させ、それにより顔料の分散性を高めるために、グラフト鎖は、ポリエステル構造、ポリエーテル構造及びポリ（メタ）アクリレート構造からなる群から選ばれた少なくとも1種を有するグラフト鎖であることが好ましく、ポリエステル構造及びポリエーテル構造の少なくともいずれかを有するグラフト鎖であることがより好ましい。

【0046】

このようなポリマー構造をグラフト鎖として有するマクロモノマーとしては、特に制限されないが、反応性二重結合性基を有するマクロモノマーが好ましい。

【0047】

高分子化合物が有するグラフト鎖を有する構造単位に対応し、高分子化合物の合成に好適に用いられる市販のマクロモノマーとしては、AA-6（商品名、東亜合成（株））、AA-10（商品名、東亜合成（株）製）、AB-6（商品名、東亜合成（株）製）、AS-6（商品名、東亜合成（株））、AN-6（商品名、東亜合成（株）製）、AW-6（商品名、東亜合成（株）製）、AA-714（商品名、東亜合成（株）製）、AY-707（商品名、東亜合成（株）製）、AY-714（商品名、東亜合成（株）製）、AK-5（商品名、東亜合成（株）製）、AK-30（商品名、東亜合成（株）製）、AK-32（商品名、東亜合成（株）製）、プレナーPP-100（商品名、日油（株）製）、プレナーPP-500（商品名、日油（株）製）、プレナーPP-800（商品名、日油（株）製）、プレナーPP-1000（商品名、日油（株）製）、プレナー55-PET-800（商品名、日油（株）製）、プレナーPME-4000（商品名、日油（株）製）、プレナーPSE-400（商品名、日油（株）製）、プレナーPSE-1300（商品名、日油（株）製）、及び、プレナー43PAPE-600B（商品名、日油（株）製）などが挙げられる。なかでも、AA-6（商品名、東亜合成（株）製）、AA-10（商品名、東亜合成（株））、AB-6（商品名、東亜合成（株）製）、AS-6（商品名、東亜合成（株））、AN-6（商品名、東亜合成（株）製）、又は

10

20

30

40

50

、ブレンマーPME-4000（商品名、日油（株）製）などが好ましい。

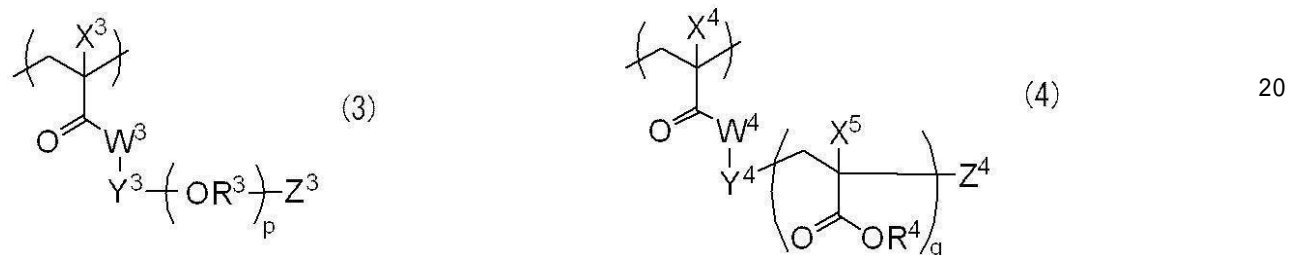
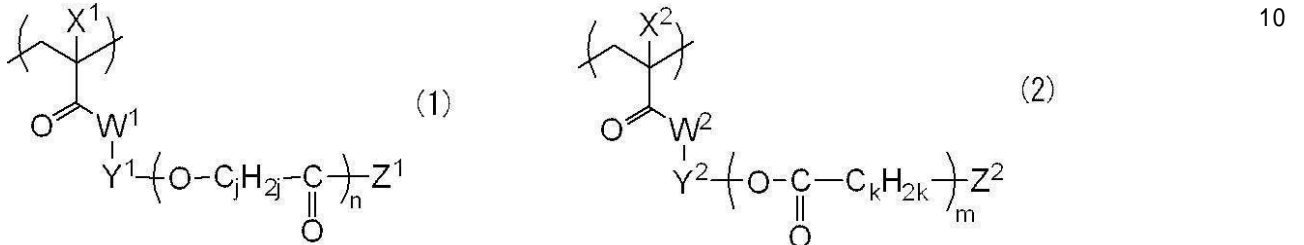
【0048】

（好適態様1）

高分子化合物（分散剤）は、グラフト鎖を有する構造単位として、下記式（1）～式（4）のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましく、下記式（1A）、下記式（2A）、下記式（3A）、下記式（3B）、及び下記（4）のいずれかで表される構造単位を含むことがより好ましい。

【0049】

【化1】



【0050】

式（1）～式（4）において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 は、それぞれ独立に、酸素原子又はNHを表す。 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 は、酸素原子であることが好ましい。

式（1）～式（4）において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 としては、合成上の制約の観点からは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であることが好ましく、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

【0051】

式（1）～式（4）において、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、連結基は特に構造上制約されない。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 で表される2価の連結基として、具体的には、下記の（Y-1）～（Y-21）の連結基などが挙げられる。下記に示した構造において、A及びBはそれぞれ、式（1）～式（4）における左末端基及び右末端基との結合部位を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、（Y-2）又は（Y-13）の連結基が好ましい。

【0052】

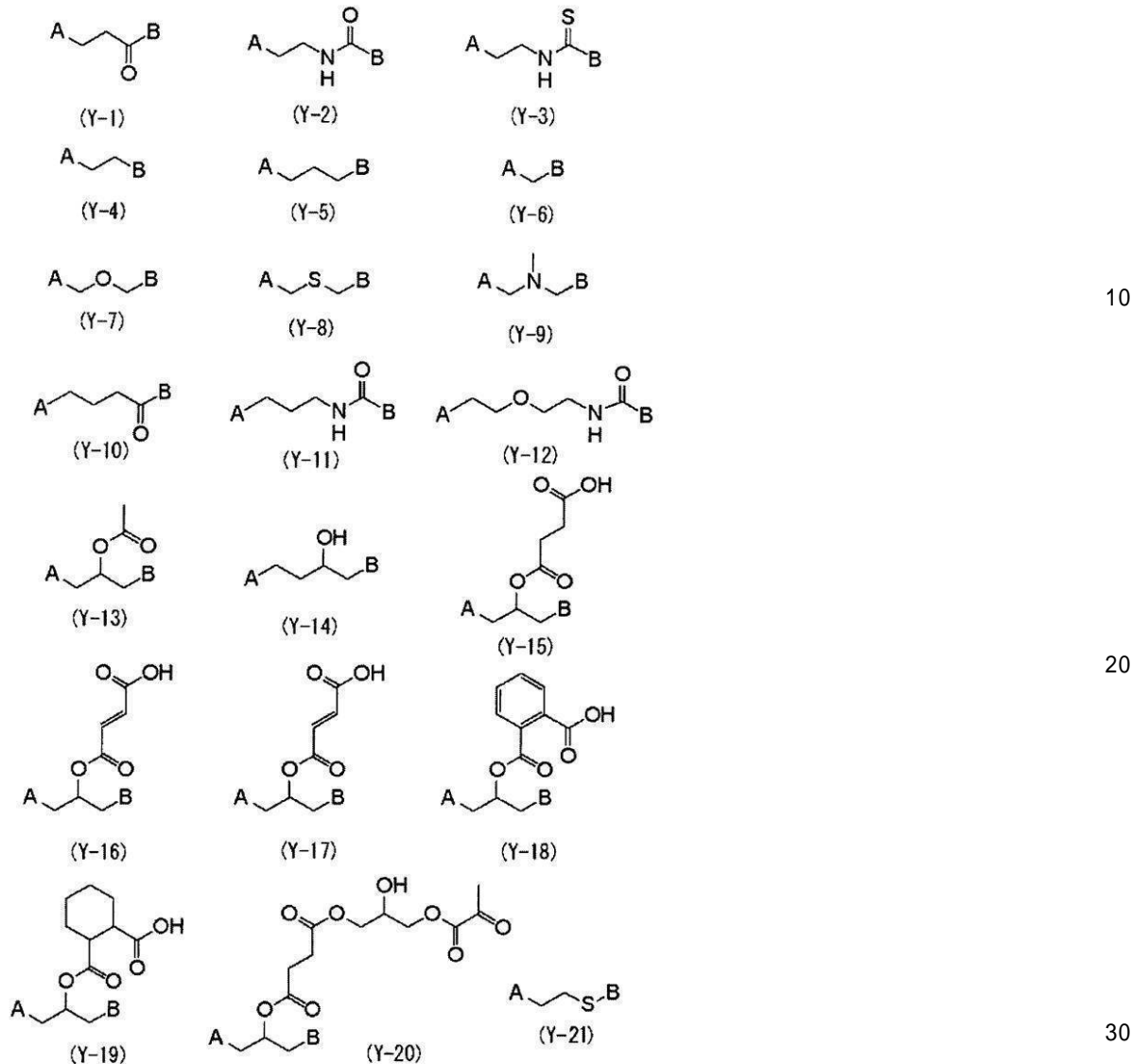
10

20

30

40

【化2】



【0053】

式(1)～式(4)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 は、それぞれ独立に、1価の有機基を表す。有機基の種類は特に制限されないが、具体的には、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、及び、アミノ基などが挙げられる。なかでも、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 で表される有機基としては、特に顔料の分散性向上の観点から、立体反発効果を有するものが好ましく、それぞれ独立に、炭素数5から24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましく、炭素数5から24の分岐状アルキル基、炭素数5から24の環状アルキル基、又は、炭素数5から24のアルコキシ基がより好ましい。なお、アルコキシ基中に含まれるアルキル基は、直鎖状、分岐状、及び、環状のいずれでもよい。

【0054】

式(1)～式(4)において、 n 、 m 、 p 、及び q は、それぞれ独立に、1～500の整数である。

また、式(1)及び式(2)において、 j 及び k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(1)及び式(2)における j 及び k は、顔料の分散安定性の観点から、4～6の整数が好ましく、5がより好ましい。

【0055】

式(3)中、 R^3 は分岐又は直鎖のアルキレン基を表し、炭素数1～10のアルキレン

40

50

基が好ましく、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基がより好ましい。p が 2 ~ 500 のとき、複数存在する R³ は互いに同じであっても異なってもよい。

式(4)中、R⁴ は水素原子又は 1 価の有機基を表し、この 1 価の有機基の種類は特に制限されない。R⁴ としては、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基が好ましく、水素原子、又はアルキル基がより好ましい。R⁴ がアルキル基である場合、アルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の分岐状アルキル基、又は炭素数 5 ~ 20 の環状アルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状アルキル基が更に好ましい。式(4)において、q が 2 ~ 500 のとき、グラフト共重合体中に複数存在する X⁵ 及び R⁴ は互いに同じであっても異なってもよい。

10

【0056】

また、高分子化合物は、2 種以上の構造が異なる、グラフト鎖を有する構造単位を有することができる。即ち、高分子化合物の分子中に、互いに構造の異なる式(1)~式(4)で示される構造単位を含んでいてもよく、また、式(1)~式(4)において n、m、p、及び q がそれぞれ 2 以上の整数を表す場合、式(1)及び式(2)においては、側鎖中に j 及び k が互いに異なる構造を含んでいてもよく、式(3)及び式(4)においては、分子内に複数存在する R³、R⁴ 及び X⁵ は互いに同じであっても異なってもよい。

【0057】

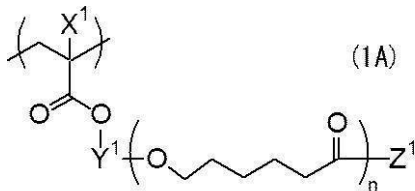
式(1)で表される構造単位としては、顔料の分散安定性の観点から、下記式(1A)で表される構造単位が好ましい。

20

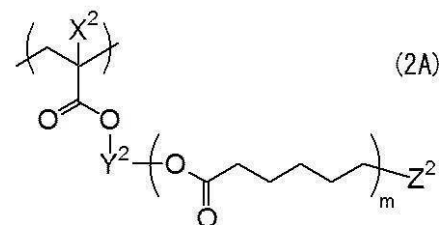
また、式(2)で表される構造単位としては、顔料の分散安定性の観点から、下記式(2A)で表される構造単位が好ましい。

【0058】

【化3】



30



【0059】

式(1A)中、X¹、Y¹、Z¹ 及び n は、式(1)における X¹、Y¹、Z¹ 及び n と同義であり、好ましい範囲も同様である。式(2A)中、X²、Y²、Z² 及び m は、式(2)における X²、Y²、Z² 及び m と同義であり、好ましい範囲も同様である。

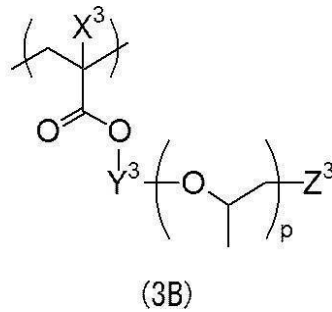
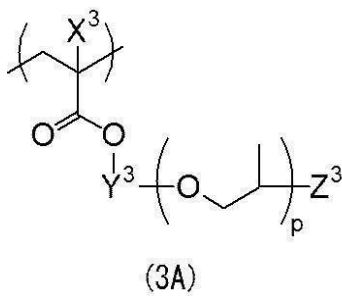
40

【0060】

また、式(3)で表される構造単位としては、顔料の分散安定性の観点から、下記式(3A)又は式(3B)で表される構造単位が好ましい。

【0061】

【化4】



【0062】

式(3A)又は(3B)中、 X^3 、 Y^3 、 Z^3 及び p は、式(3)における X^3 、 Y^3 、 Z^3 及び p と同義であり、好ましい範囲も同様である。

10

【0063】

高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位として、式(1A)で表される構造単位を有することがより好ましい。

【0064】

高分子化合物において、グラフト鎖を有する構造単位(例えば、上記式(1)~式(4)で表される構造単位)は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、2~90%の範囲で含まれることが好ましく、5~30%の範囲で含まれることがより好ましい。グラフト鎖を有する構造単位が、この範囲内で含まれると顔料(特に、チタンブラック)の分散性が高い。

20

【0065】

また、高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位とは異なる(すなわち、グラフト鎖を有する構造単位には相当しない)疎水性構造単位を有することが好ましい。ただし、本発明において、疎水性構造単位は、酸基(例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、又は、フェノール性水酸基等)を有さない構造単位である。

【0066】

疎水性構造単位は、好ましくは、 $ClogP$ 値が1.2以上の化合物(モノマー)に由来する(対応する)構造単位であり、より好ましくは、 $ClogP$ 値が1.2~8の化合物に由来する構造単位である。これにより、本発明の効果をより確実に発現できる。

30

【0067】

$ClogP$ 値は、Daylight Chemical Information System, Inc.から入手できるプログラム“CLOGP”で計算された値である。このプログラムは、Hansch, Leoのフラグメントアプローチ(下記文献参照)により算出される“計算 $logP$ ”の値を提供する。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、化学構造を部分構造(フラグメント)に分割し、そのフラグメントに対して割り当てられた $logP$ 寄与分を合計することにより化合物の $logP$ 値を推算している。その詳細は以下の文献に記載されている。本発明では、プログラムCLOGP v4.82により計算した $ClogP$ 値を用いる。

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 $logP_{oct}$ from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

40

【0068】

$logP$ は、分配係数 P (Partition Coefficient)の常用対数

50

を意味し、ある有機化合物が油（一般的には1-オクタノール）と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、以下の式で示される。

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

式中、 C_{oil} は油相中の化合物のモル濃度を、 C_{water} は水相中の化合物のモル濃度を表す。

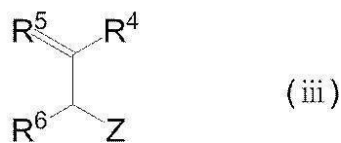
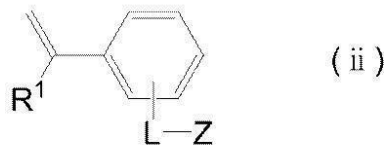
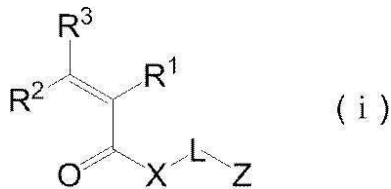
$\log P$ の値が0をはさんでプラスに大きくなると油溶性が増し、マイナスで絶対値が大きくなると水溶性が増すことを意味し、有機化合物の水溶性と負の相関があり、有機化合物の親疎水性を見積るパラメータとして広く利用されている。

【0069】

高分子化合物は、疎水性構造単位として、下記一般式(i)~(iii)で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を有することが好ましい。

【0070】

【化5】



【0071】

上記一般式(i)~(iii)中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等）、又は、炭素数が1~6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

R^1 、 R^2 、及び R^3 は、水素原子、又は炭素数が1~3のアルキル基であることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましい。 R^2 及び R^3 は、水素原子であることが更に好ましい。

Xは、酸素原子(-O-)又はイミノ基(-NH-)を表し、酸素原子であることが好ましい。

【0072】

Lは、単結合又は2価の連結基である。2価の連結基としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び、置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、及び、置換アリーレン基）、2価の複素環基、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ基(-NR^{3 1}-、ここで $R^{3 1}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル基(-CO-)、又は、これらの組合せ等が挙げられる。

【0073】

2価の脂肪族基は、分岐状でも環状でもよい。脂肪族基の炭素数は、1~20が好ましく、1~15がより好ましく、1~10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基であっても飽和脂肪族基であってもよいが、飽和脂肪族基であることが好ましい。また、脂肪

10

20

30

40

50

族基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

【0074】

2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

【0075】

2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R^{3 2}、ここでR^{3 2}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、及び、複素環基が挙げられる。

10

【0076】

Lは、単結合、アルキレン基、又は、オキシアルキレン構造を含む2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることが好ましい。また、Lは、オキシアルキレン構造を2以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、-(OCH₂CH₂)_n-で表され、nは、2以上の整数が好ましく、2～10の整数がより好ましい。

20

【0077】

Zとしては、脂肪族基(例えば、アルキル基、置換アルキル基、不飽和アルキル基、及び、置換不飽和アルキル基、)、芳香族基(例えば、アリール基、及び、置換アリール基)、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。なお、上記各基には、複素環基、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ基(-NR^{3 1}-、ここでR^{3 1}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基を表す。)、又は、カルボニル基(-CO-)が含まれていてもよい。

【0078】

脂肪族基は、分岐状でも環状でもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基には、環集合炭化水素基、及び、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基としては、ビシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基、ピフェニル基、及び、4-シクロヘキシルフェニル基などが挙げられる。架橋環式炭化水素環としては、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビシクロオクタン環(ビシクロ[2.2.2]オクタン環、及び、ビシクロ[3.2.1]オクタン環等)などの2環式炭化水素環、ホムブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、及び、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、並びに、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,1}.0]ドデカン、及び、パーヒドロ-1,4-メタノ-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン(デカリン)、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、及び、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

30

40

脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、脂肪族基は、置換基として酸基を有さない。

【0079】

芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、芳香族基は、置換基として酸

50

基を有さない。

【0080】

複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R^{3 2}、ここでR^{3 2}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、及び、複素環基が挙げられる。ただし、複素環基は、置換基として酸基を有さない。

【0081】

上記式(i i i)中、R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、炭素数1~6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、Z、又は-L-Zを表す。ここでL及びZは、上記におけるものと同義である。R⁴、R⁵、及びR⁶としては、水素原子、又は炭素数1~3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

10

【0082】

本発明においては、上記一般式(i)で表される単量体として、R¹、R²、及びR³が水素原子又はメチル基であって、Lが単結合又はアルキレン基若しくはオキシアルキレン構造を含む2個の連結基であって、Xが酸素原子又はイミノ基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

また、上記一般式(i i)で表される単量体として、R¹が水素原子又はメチル基であって、Lがアルキレン基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

20

また、上記一般式(i i i)で表される単量体として、R⁴、R⁵、及びR⁶が水素原子又はメチル基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

【0083】

一般式(i)~(i i i)で表される代表的な化合物としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及び、スチレン類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

なお、一般式(i)~(i i i)で表される代表的な化合物としては、特開2013-249417号公報の段落0089~0093に記載の化合物を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

30

【0084】

高分子化合物において、疎水性構造単位は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対し10~90%の範囲で含まれることが好ましく、20~80%の範囲で含まれることがより好ましい。含有量が上記範囲において十分なパターン形成が得られる。

【0085】

高分子化合物は、顔料(特に、チタンブラック)と相互作用を形成しうる官能基を有することができる。ここで、高分子化合物は、顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位を更に有することが好ましい。

40

この顔料と相互作用を形成しうる官能基としては、例えば、酸基、塩基性基、配位性基、及び、反応性を有する官能基等が挙げられる。

高分子化合物が、酸基、塩基性基、配位性基、又は、反応性を有する官能基を有する場合、それぞれ、酸基を有する構造単位、塩基性基を有する構造単位、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する構造単位を有することが好ましい。

また、高分子化合物が酸基を有する構造単位を有することにより、高分子化合物が溶剤となじみやすくなり、塗布性も向上する傾向となる。

これは、酸基を有する構造単位における酸基が顔料と相互作用しやすく、高分子化合物が顔料を安定的に分散すると共に、顔料を分散する高分子化合物の粘度が低くなっており、高分子化合物自体も安定的に分散されやすいためであると推測される。

50

【0086】

ただし、酸基としてのアルカリ可溶性基を有する構造単位は、上記したグラフト鎖を有する構造単位と同一の構造単位であっても、異なる構造単位であってもよいが、酸基としてのアルカリ可溶性基を有する構造単位は、上記した疎水性構造単位とは異なる構造単位である（すなわち、上記した疎水性構造単位には相当しない）。

【0087】

顔料と相互作用を形成しうる官能基である酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、又は、フェノール性水酸基などがあり、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種が好ましく、顔料への吸着力が良好で、且つ、顔料の分散性が高い点で、カルボン酸基がより好ましい。

10

すなわち、高分子化合物は、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種を有する構造単位を更に有することが好ましい。

【0088】

高分子化合物は、酸基を有する構造単位を1種又は2種以上有してもよい。

高分子化合物は、酸基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、酸基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、5～80%が好ましく、アルカリ現像による画像強度のダメージ抑制という点から、10～60%がより好ましい。

【0089】

顔料と相互作用を形成しうる官能基である塩基性基としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、N原子を含むヘテロ環、及び、アミド基などがあり、顔料への吸着力が良好で、且つ、顔料の分散性が高い点で、第3級アミノ基が好ましい。高分子化合物は、これらの塩基性基を1種又は2種以上有することができる。

20

高分子化合物は、塩基性基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、0.01～50%が好ましく、現像性阻害抑制という点から、0.01～30%がより好ましい。

【0090】

顔料と相互作用を形成しうる官能基である配位性基、及び反応性を有する官能基としては、例えば、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物、及び、酸塩化物などが挙げられる。なかでも、顔料への吸着力が良好で、かつ、顔料の分散性が高い点で、アセチルアセトキシ基が好ましい。高分子化合物は、これらの基を1種又は2種以上有してもよい。

30

高分子化合物は、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する官能基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、これらの構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、10～80%以下が好ましく、現像性阻害抑制という点から、20～60%がより好ましい。

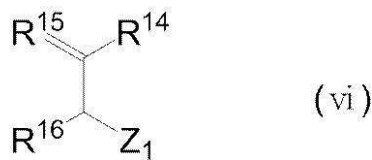
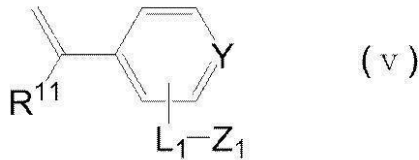
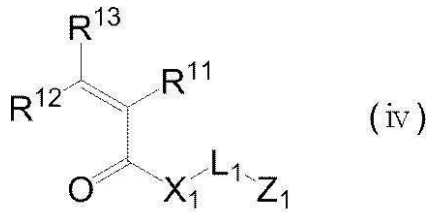
【0091】

高分子化合物が、グラフト鎖以外に、顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する場合、下記一般式(i v)～(v i)で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を有することが好ましい。

40

【0092】

【化6】



【0093】

一般式(i v)～一般式(v i)中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等)、又は炭素数が1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、及び、プロピル基等)を表す。

一般式(i v)～一般式(v i)中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、それぞれ独立に水素原子又はメチル基がより好ましい。一般式(i v)中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ水素原子であることが更に好ましい。

【0094】

一般式(i v)中の X_1 は、酸素原子(-O-)又はイミノ基(-NH-)を表し、酸素原子であることが好ましい。

また、一般式(v)中のYは、メチン基又は窒素原子を表す。

【0095】

また、一般式(i v)～一般式(v)中の L_1 は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、2価の脂肪族基(例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び、置換アルキニレン基)、2価の芳香族基(例えば、アリーレン基、及び、置換アリーレン基)、2価の複素環基、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ結合(-NR^{3 1}'-、ここで $R^{3 1}$ 'は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル結合(-CO-)、又は、これらの組合せ等が挙げられる。

【0096】

2価の脂肪族基は、分岐状でも環状でもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、芳香族基、及び、複素環基が挙げられる。

【0097】

2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、脂肪族基、芳香族基、及び、複素環基が挙げられる。

【0098】

10

20

30

40

50

2 価の複素環基は、複素環として 5 員環又は 6 員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち 1 つ以上が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、オキソ基 (= O)、チオキソ基 (= S)、イミノ基 (= NH)、置換イミノ基 (= N - R^{3 2}、ここで R^{3 2} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、及び、複素環基が挙げられる。

【0099】

L₁ は、単結合、アルキレン基、又は、オキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることが好ましい。また、L₁ は、オキシアルキレン構造を 2 以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、- (OCH₂CH₂)_n - で表され、n は、2 以上の整数が好ましく、2 ~ 10 の整数であることがより好ましい。

10

【0100】

一般式 (i v) ~ 一般式 (v i) 中、Z₁ は、グラフト鎖以外に顔料と相互作用を形成しうる官能基を表し、カルボン酸基、又は、第 3 級アミノ基であることが好ましく、カルボン酸基であることがより好ましい。

【0101】

一般式 (v i) 中、R^{1 4}、R^{1 5}、及び R^{1 6} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等)、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、及び、プロピル基等)、- Z₁、又は - L₁ - Z₁ を表す。ここで L₁ 及び Z₁ は、上記における L₁ 及び Z₁ と同義であり、好ましい例も同様である。R^{1 4}、R^{1 5}、及び R^{1 6} としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

20

【0102】

一般式 (i v) で表される単量体として、R^{1 1}、R^{1 2}、及び R^{1 3} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L₁ がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であって、X が酸素原子又はイミノ基であって、Z がカルボン酸基である化合物が好ましい。

30

また、一般式 (v) で表される単量体として、R^{1 1} が水素原子又はメチル基であって、L₁ がアルキレン基であって、Z₁ がカルボン酸基であって、Y がメチン基である化合物が好ましい。

更に、一般式 (v i) で表される単量体として、R^{1 4}、R^{1 5}、及び R^{1 6} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L が単結合又はアルキレン基であって、Z がカルボン酸基である化合物が好ましい。

【0103】

以下に、一般式 (i v) ~ 一般式 (v i) で表される単量体 (化合物) の代表的な例を示す。

単量体の例としては、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、分子内に付加重合性二重結合及び水酸基を有する化合物 (例えば、メタクリル酸 2 - ヒドロキシエチル) とコハク酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及び水酸基を有する化合物とフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及び水酸基を有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及び水酸基を有する化合物と無水トリメリット酸との反応物、分子内に付加重合性二重結合及び水酸基を有する化合物とピロメリット酸無水物との反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、4 - ビニル安息香酸、ビニルフェノール、及び、4 - ヒドロキシフェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

40

【0104】

顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位の含有量は、顔料の分散安定性の

50

点から、高分子化合物の全質量に対して、0.05～90質量%が好ましく、1.0～80質量%がより好ましく、10～70質量%が更に好ましい。

【0105】

更に、高分子化合物は、諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、グラフト鎖を有する構造単位、疎水性構造単位、及び、顔料と相互作用を形成する官能基を有する構造単位とは異なる、種々の機能を有する他の構造単位（例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基などを有する構造単位）を更に有していてもよい。

このような、他の構造単位としては、例えば、アクリロニトリル類、及び、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物に由来の構造単位が挙げられる。

高分子化合物は、これらの他の構造単位を1種又は2種以上含んでいてもよく、その含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、0～80%が好ましく、10～60%がより好ましい。

【0106】

(好適態様2)

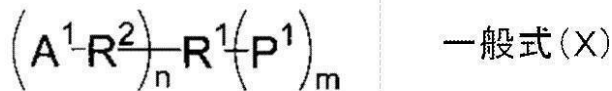
分散剤の他の好適態様としては、一般式(X)で表される高分子化合物Xが挙げられる。

以下、一般式(X)における各基について詳細に説明する。

なお、高分子化合物Xが有する、置換基A¹は顔料と相互作用できるので、高分子化合物Xはn個(1～9個)の置換基A¹を有することにより顔料と強固に相互作用できる。また、高分子化合物Xがm個有するポリマー鎖P¹は立体反発基として機能し、m個有することにより良好な立体反発力を発揮して顔料を均一に分散できる。

【0107】

【化7】



【0108】

上記一般式(X)中、A¹は、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基、水酸基、又は、複素環基のような顔料に対する吸着能を有する官能基を表す。

なお、以下、この顔料に対する吸着能を有する部位(上記官能基)を、適宜、「吸着部位」と総称して、説明する。

【0109】

吸着部位は、1つのA¹の中に、少なくとも1個含まれていればよく、2個以上含まれていてもよい。

1つのA¹の中に、2個以上の吸着部位が含まれる態様としては、例えば、鎖状飽和炭化水素基(直鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数1～10が好ましい)、環状飽和炭化水素基(炭素数3～10が好ましい)、芳香族基(炭素数5～10が好ましく、例えば、フェニレン基)等を介して2個以上の吸着部位が結合し1価の置換基A¹を形成する態様等が挙げられ、鎖状飽和炭化水素基を介して2個以上の吸着部位が結合し1価の置換基A¹を形成する態様が好ましい。

なお、吸着部位自体が1価の置換基を構成する場合には、吸着部位そのものがA¹で表される1価の置換基であってもよい。

【0110】

まず、A¹を構成する吸着部位について以下に説明する。

「酸基」としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホスホン酸基、ホスフィン酸基、又は、ホウ酸基が好ましく、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホスホン酸基、又は、ホスフィン酸基がより好ましく、カルボン酸基が更に好ましい。

「ウレア基」としては、例えば、 $-NR^{15}CONR^{16}R^{17}$ （ここで、 R^{15} 、 R^{16} 、及び R^{17} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は炭素数7以上のアラルキル基を表す。）が好ましく、 $-NR^{15}CONHR^{17}$ （ここで、 R^{15} 及び R^{17} はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）がより好ましく、 $-NHCONHR^{17}$ （ここで、 R^{17} は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は炭素数7以上のアラルキル基を表す。）が更に好ましい。

10

【0111】

「ウレタン基」としては、例えば、 $-NHCOOR^{18}$ 、 $-NR^{19}COOR^{20}$ 、 $-OCONHR^{21}$ 、又は、 $-OCONR^{22}R^{23}$ （ここで、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）が好ましく、 $-NHCOOR^{18}$ 、又は、 $-OCONHR^{21}$ （ここで、 R^{18} 、 R^{21} はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）がより好ましく、 $-NHCOOR^{18}$ 、又は、 $-OCONHR^{21}$ （ここで、 R^{18} 、 R^{21} はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）が更に好ましい。

20

【0112】

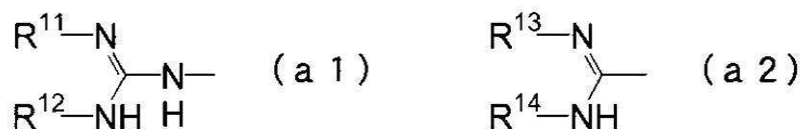
「配位性酸素原子を有する基」としては、例えば、アセチルアセトナト基、及び、クラウンエーテルが挙げられる。

「塩基性窒素原子を有する基」としては、例えば、アミノ基（ $-NH_2$ ）、置換イミノ基（ $-NHR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は、炭素数7以上のアラルキル基を表す。）、下記式（a1）で表されるグアニジル基、又は、下記式（a2）で表されるアミジニル基などが好ましい。

30

【0113】

【化8】



【0114】

式（a1）中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は、炭素数7以上のアラルキル基を表す。

式（a2）中、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6以上のアリール基、又は、炭素数7以上のアラルキル基を表す。

40

【0115】

これらの中でも、アミノ基（ $-NH_2$ ）、置換イミノ基（ $-NHR^8$ 、 $-NR^9R^{10}$ 、ここで、 R^8 、 R^9 、及び R^{10} はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。）、式（a1）で表されるグアニジル基〔式（a1）中、 R^{11} 及び R^{12} はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕、又は、式（a2）で表されるアミジニル基〔式（a2）中

50

、 R^{13} 及び R^{14} はそれぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕がより好ましい。

特に、アミノ基(-NH₂)、置換イミノ基(-NHR⁸、-NR⁹R¹⁰、ここで、R⁸、R⁹、及びR¹⁰はそれぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。)、式(a1)で表されるグアニジル基〔式(a1)中、R¹¹及びR¹²はそれぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕、又は、式(a2)で表されるアミジニル基〔式(a2)中、R¹³及びR¹⁴はそれぞれ独立に、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、又は、ベンジル基を表す。〕などが更に好ましい。

【0116】

「アルキル基」としては、直鎖状であっても、分岐状であってもよく、炭素数1～40のアルキル基であることが好ましく、炭素数4～30のアルキル基であることがより好ましく、炭素数10～18のアルキル基であることが更に好ましい。

「アリール基」としては、炭素数6～10のアリール基であることが好ましい。

「アルキレンオキシ鎖を有する基」としては、末端がアルキルオキシ基又は水酸基を形成していることが好ましく、炭素数1～20のアルキルオキシ基がより好ましい。また、アルキレンオキシ鎖としては、少なくとも1つのアルキレンオキシ基を有する限り特に制限はないが、炭素数1～6のアルキレンオキシ基からなることが好ましい。アルキレンオキシ基としては、例えば、-CH₂CH₂O-、及び、-CH₂CH₂CH₂O-等が挙げられる。

「アルキルオキシカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましい。

「アルキルアミノカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数1～20のアルキル基が好ましい。

「カルボン酸塩基」としては、カルボン酸のアンモニウム塩からなる基が挙げられる。

「スルホンアミド基」としては、窒素原子に結合する水素原子がアルキル基(メチル基等)、又は、アシル基(アセチル基、トリフルオロアセチル基など)等で置換されていてもよい。

【0117】

「複素環基」としては、例えば、チオフェン基、フラン基、キサンテン基、ピロール基、ピロリン基、ピロリジン基、ジオキサラン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、ピラゾリジン基、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、オキサジアゾール基、トリアゾール基、チアジアゾール基、ピラン基、ピリジン基、ピペリジン基、ジオキサニル基、モルホリン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピペラジン基、トリアジン基、トリチアン基、イソインドリン基、イソインドリノン基、ベンズイミダゾロン基、ベンゾチアゾール基、ヒダントイン基、インドール基、キノリン基、カルバゾール基、アクリジン基、アクリドン基、及び、アントラキノン基が挙げられる。

「イミド基」としては、コハクイミド基、フタルイミド基、及び、ナフタルイミド基等のイミド基が挙げられる。

【0118】

なお、「複素環基」及び「イミド基」は、更に置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、水酸基、アミノ基、カルボン酸基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～20のアルコキシ基、ハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、及び、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、シアノ基、並びに、t-ブチルカーボネート等の炭酸エステル基が挙げられる。

【0119】

「アルコキシシリル基」としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、及び、トリアルコキシシリル基のいずれでもよいが、トリアルコキシシリル基が好ましく

10

20

30

40

50

、例えば、トリメトキシシリル基、及び、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

「エポキシ基」としては、置換又は無置換のオキシラニル基（エチレンオキシド基）が挙げられる。

【0120】

特に、 A^1 は、 pK_a 5以上の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることが好ましく、 pK_a 5～14の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることがより好ましい。

ここでいう「 pK_a 」とは、化学便覧（I I）（改訂4版、1993年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載されている定義のものである。

上記 pK_a 5以上の官能基としては、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、水酸基、及び、複素環基が挙げられる。

pK_a 5以上の官能基として具体的には、例えば、フェノール基（ pK_a 8～10程度）、アルキル基（ pK_a 4.6～5.3程度）、アリール基（ pK_a 4.0～4.3程度）、ウレア基（ pK_a 1.2～1.4程度）、ウレタン基（ pK_a 1.1～1.3程度）、配位性酸素原子としての $-COCH_2CO-$ （ pK_a 8～10程度）、スルホンアミド基（ pK_a 9～11程度）、水酸基（ pK_a 1.5～1.7程度）、及び、複素環基（ pK_a 1.2～3.0程度）が挙げられる。

上記の中では、 A^1 として、酸基、フェノール基、アルキル基、アリール基、アルキレンオキシ鎖を有する基、水酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基であることが好ましい。

【0121】

一般式（X）中、 R^2 は単結合又は2価の連結基を表す。 n 個の R^2 は、同一であっても、異なってもよい。

R^2 で表される2価の連結基としては、1～100個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～200個の水素原子、及び0～20個の硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

【0122】

R^2 としては、単結合、又は、1～10個の炭素原子、0～5個の窒素原子、0～10個の酸素原子、1～30個の水素原子、及び0～5個の硫黄原子から成り立つ2価の連結基が好ましい。

R^2 としては、鎖状飽和炭化水素基（直鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数1～20であることが好ましい）、環状飽和炭化水素基（炭素数3～20であることが好ましい）、芳香族基（炭素数5～20であることが好ましく、例えば、フェニレン基）、チオエーテル結合、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、及びカルボニル基よりなる群から選択される基、又は、これらの2つ以上を組み合わせた基がより好ましく、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、チオエーテル結合、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、又は、これらの2つ以上を組み合わせた基が更に好ましく、鎖状飽和炭化水素基、チオエーテル結合、エステル結合、エーテル結合、及びアミド結合よりなる群から選択される基、又は、これらの2つ以上を組み合わせた基が特に好ましい。

【0123】

上記のうち、 R^2 で表される2価の連結基が置換基を有する場合、置換基としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～16のアリール基、水酸基、アミノ基、カルボン酸基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数1～6のアシルオキシ基、炭素数1～6のアルコキシ基、塩素原子及び臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、及び、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基、シアノ基、並びに、*t*-ブチル

10

20

30

40

50

カーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

【0124】

一般式(X)中、R¹は、(m+n)価の連結基を表す。m+nは3~10を満たす。

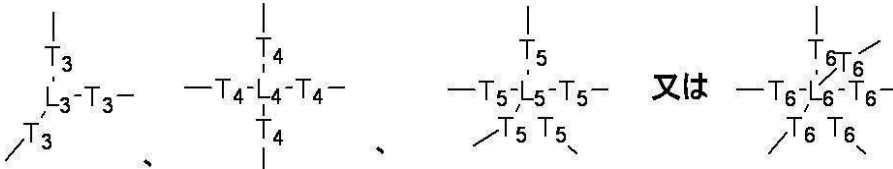
R¹で表される(m+n)価の連結基としては、1~100個の炭素原子、0~10個の窒素原子、0~50個の酸素原子、1~200個の水素原子、及び、0~20個の硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

【0125】

R¹で表される(m+n)価の連結基は下記一般式のいずれかで表される基であることが好ましい。

【0126】

【化9】



【0127】

上記一般式中、

L₃は3価の基を表す。T₃は単結合又は2価の連結基を表し、3個存在するT₃は互いに同一であっても異なってもよい。

L₄は4価の基を表す。T₄は単結合又は2価の連結基を表し、4個存在するT₄は互いに同一であっても異なってもよい。

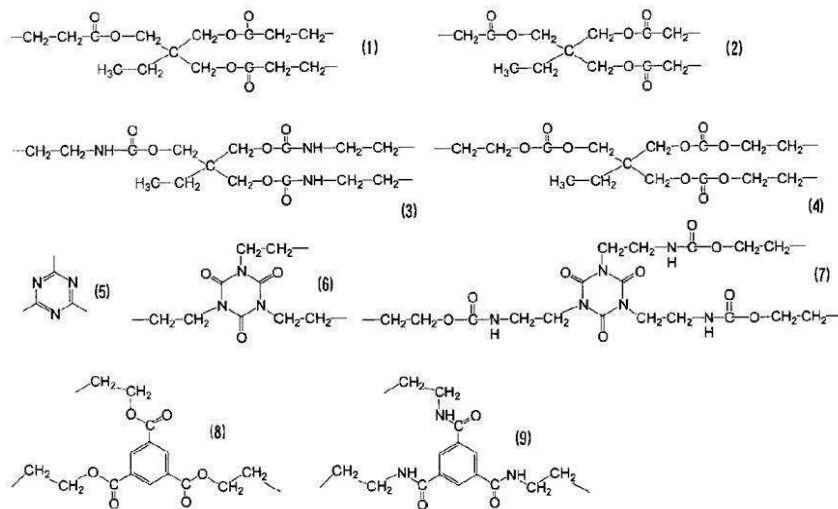
L₅は5価の基を表す。T₅は単結合又は2価の連結基を表し、5個存在するT₅は互いに同一であっても異なってもよい。

L₆は6価の基を表す。T₆は単結合又は2価の連結基を表し、6個存在するT₆は互いに同一であっても異なってもよい。

R¹で表される(m+n)価の連結基の具体的な例〔具体例(1)~(17)〕を以下に示す。但し、これらに制限されるものではない。

【0128】

【化10】



【0129】

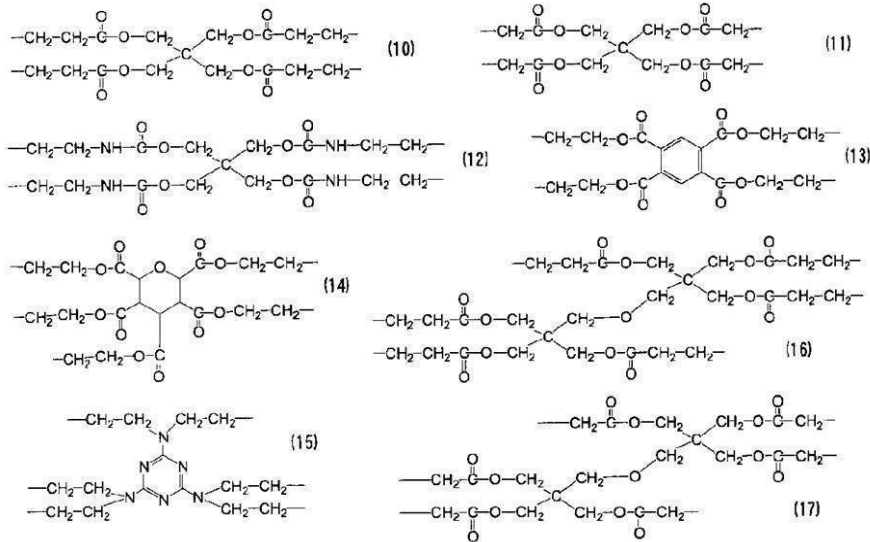
10

20

30

40

【化 1 1】



10

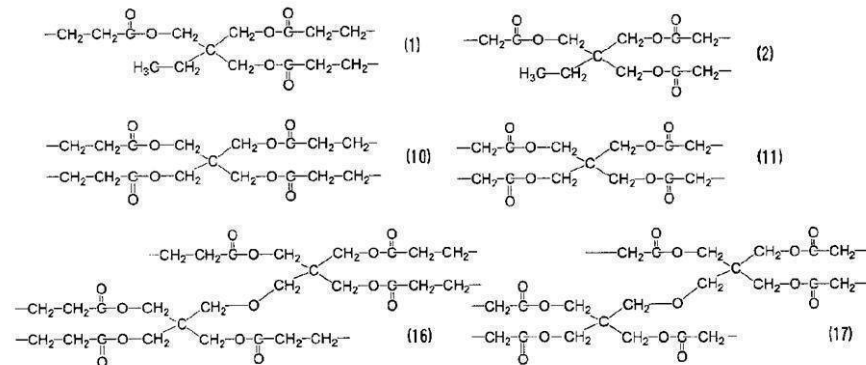
【 0 1 3 0】

上記の具体例の中でも、原料の入手性、合成の容易さ、及び、各種溶媒への溶解性の点から、(m+n)個の連結基としては、下記(1)、(2)、(10)、(11)、(16)、又は、(17)の基が好ましい。

20

【 0 1 3 1】

【化 1 2】



30

【 0 1 3 2】

一般式(X)中、mは8以下の正の数を表す。mとしては、0.5~5が好ましく、1~4がより好ましく、1~3が更に好ましい。

また、一般式(X)中、nは1~9を表す。nとしては、2~8が好ましく、2~7がより好ましく、3~6が更に好ましい。

【 0 1 3 3】

一般式(X)中、P¹はポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択できる。m個のP¹は、同一であっても、異なってもよい。

40

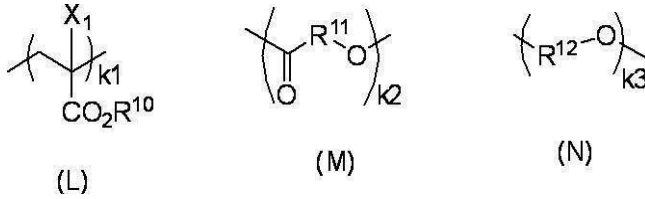
ポリマーの中でも、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコン系ポリマー、及びこれらの変性物、又は、これらの共重合体〔例えば、ポリエーテル/ポリウレタン共重合体、ポリエーテル/ビニルモノマーの重合体の共重合体など(ランダム共重合体、ブロック共重合体、及び、グラフト共重合体のいずれであってもよい。)を含む。〕が好ましく、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、及びこれらの変性物又は共重合体からなる群より選択される少なくとも一種がより好ましく、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体が更に好ましい。

50

ポリマー鎖 P¹ が有し得るビニルモノマーの重合体又は共重合体、エステル系ポリマー、及び、エーテル系ポリマーは、それぞれ、下記一般式 (L)、(M)、又は、(N) で表される構造を有することが好ましい。

【0134】

【化13】



10

【0135】

上記一般式中、

X¹ は、水素原子又は1価の有機基を表す。X¹ は、合成上の制約の点から、水素原子、又は、炭素数1~2のアルキル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

R¹⁰ は、水素原子又は1価の有機基を表す。R¹⁰ は、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基が好ましく、水素原子、又は、アルキル基がより好ましく。R¹⁰ がアルキル基である場合、アルキル基としては、炭素数1~20の直鎖状アルキル基、炭素数3~20の分岐状アルキル基、又は炭素数5~20の環状アルキル基が好ましく、炭素数1~20の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数1~6の直鎖状アルキル基が更に好ましい。ポリマー鎖は、一般式(L)中のR¹⁰が異なる2種以上の繰り返し単位を有していてもよい。

20

R¹¹ 及びR¹² は、直鎖又は分岐のアルキレン基(炭素数は、1~10が好ましく、2~8がより好ましく、3~6が更に好ましい。)を表す。ポリマー鎖は、各一般式中のR¹¹ 又はR¹² が異なる2種以上の繰り返し単位を有していてもよい。

k₁、k₂、及び、k₃ は、それぞれ独立に、5~140の数を表す。

【0136】

ポリマー鎖 P¹ は、少なくとも1種の繰り返し単位を含有することが好ましい。

ポリマー鎖 P¹ における、少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し単位数 k が、立体反発力を発揮し分散安定性を向上する観点から、5以上であることが好ましく、7以上であることがより好ましい。

30

また、高分子化合物 X の嵩張りを抑え、膜中に顔料を密に存在させることを達成する点から、少なくとも1種の繰り返し単位の繰り返し単位数 k は、140以下であることが好ましく、130以下であることがより好ましく、60以下であることが更に好ましい。

【0137】

なお、ポリマーは有機溶媒に可溶であることが好ましい。有機溶媒との親和性が高いと、分散媒との親和性が強くなる。

上記ビニルモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、酸基を有するビニルモノマー、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、オレフィン類、マレイミド類、又は、(メタ)アクリロニトリルが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、又は、酸基を有するビニルモノマーがより好ましく、(メタ)アクリル酸エステル類、又は、クロトン酸エステル類が更に好ましい。

40

ビニルモノマーの好ましい例としては、特開2007-277514号公報の段落0089~0094、0096及び0097(対応する米国特許出願公開第2010/233595号明細書においては段落0105~0117、及び0119~0120)に記載のビニルモノマーが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

【0138】

上記の化合物以外にも、例えば、ウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、フェノー

50

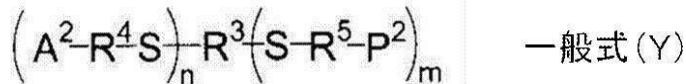
ル基、及び、イミド基などの官能基を有するビニルモノマーも用いることができる。このようなウレタン基、又はウレア基を有する単量体としては、例えば、イソシアナート基と水酸基又はアミノ基との付加反応を利用して、適宜合成できる。具体的には、イソシアナート基含有モノマーと水酸基を1個含有する化合物又は1級若しくは2級アミノ基を1個含有する化合物との付加反応により合成できる。

【0139】

一般式(X)で表される高分子化合物の中でも、下記一般式(Y)で表される高分子化合物が好ましい。

【0140】

【化14】



10

【0141】

一般式(Y)において、 A^2 は、一般式(X)における A^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。

一般式(Y)において、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に単結合又は2価の連結基を表す。 n 個の R^4 は、同一であっても、異なってもよい。また、 m 個の R^5 は、同一であっても、異なってもよい。

20

R^4 、 R^5 で表される2価の連結基としては、一般式(X)の R^2 で表される2価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

なかでも、 R^4 、 R^5 で表される2価の連結基としては、鎖状飽和炭化水素基(直鎖状でも分岐状であってもよく、炭素数1~20であることが好ましい)、環状飽和炭化水素基(炭素数3~20であることが好ましい)、芳香族基(炭素数5~20であることが好ましく、例えば、フェニレン基)、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、カルボニル基、又は、これらの2つ以上を組み合わせた基が好ましく、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、又は、これらの2つ以上を組み合わせた基がより好ましく、鎖状飽和炭化水素基、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、又は、これらの2つ以上を組み合わせた基が更に好ましい。

30

【0142】

一般式(Y)において、 R^3 は、 $(m+n)$ 価の連結基を表す。 $m+n$ は3~10を満たす。

R^3 で表される $(m+n)$ 価の連結基としては、置換基を更に有していてもよく、一般式(X)の R^1 で表される $(m+n)$ 価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

一般式(Y)中、 m 、 n は、それぞれ、一般式(X)における m 、 n と同義であり、好ましい態様も同様である。

また、一般式(Y)中の P^2 は、一般式(X)における P^1 と同義であり、好ましい態様も同様である。 m 個の P^2 は、同一であっても、異なってもよい。

40

【0143】

一般式(Y)で表される高分子化合物のうち、以下に示す R^3 、 R^4 、 R^5 、 P^2 、 m 、及び n を全て満たすものが最も好ましい。

R^3 : 上記具体例(1)、(2)、(10)、(11)、(16)、又は(17)

R^4 : 単結合、鎖状飽和炭化水素基、環状飽和炭化水素基、芳香族基、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、窒素原子、カルボニル基、又は、これらの2つ以上を組み合わせた基

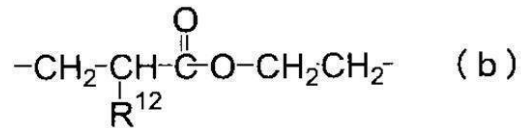
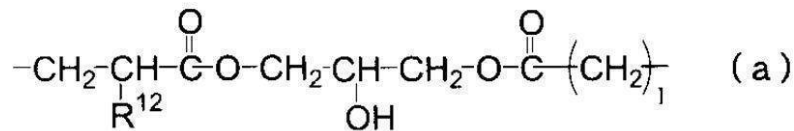
R^5 : 単結合、エチレン基、プロピレン基、下記基(a)、又は下記基(b)

なお、下記基中、 R^{12} は水素原子又はメチル基を表し、1は1又は2を表す。

50

【 0 1 4 4 】

【化 1 5】



10

【 0 1 4 5 】

P² : ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、又は、これらの変性物

m : 1 ~ 3

n : 3 ~ 6

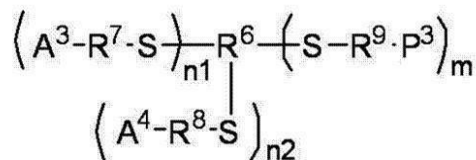
【 0 1 4 6 】

一般式 (X) 又は (Y) で表される高分子化合物の中でも、顔料の分散安定性の点から、下記一般式 (Z) で表される高分子化合物が好ましい。

20

【 0 1 4 7 】

【化 1 6】



一般式 (Z)

【 0 1 4 8 】

上記一般式 (Z) 中、

R⁶ は、(m + n₁ + n₂) 価の連結基を表し、R⁷ ~ R⁹ はそれぞれ独立に単結合又は 2 価の連結基を表す。

30

A³ は酸基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基を表す。A⁴ は、A³ とは異なる 1 価の置換基を表す。n₁ 個の A³ 及び R⁷ は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。n₂ 個の A⁴ 及び R⁸ は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

m は一般式 (X) における m と同義であり、好ましい態様も同様である。

n₁ は 1 ~ 8 を表し、n₂ は 1 ~ 8 を表し、m + n₁ + n₂ は 3 ~ 10 を満たす。

P³ は一般式 (Y) における P² と同義であり、好ましい態様も同様である。m 個の P³ 及び R⁹ は、それぞれ、同一であっても、異なってもよい。

R⁶ についての (m + n₁ + n₂) 価の連結基としては、一般式 (X) の R¹ 又は一般式 (Y) の R³ で表される (m + n) 価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

40

R⁷ ~ R⁹ についての 2 価の連結基としては、一般式 (Y) の R⁴ 及び R⁵ で表される 2 価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

上記置換基 A³ が有し得る酸基の具体例及び好ましい例としては、一般式 (X) における酸基について前述した具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

上記置換基 A³ が pKa が 5 より小さい酸基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基であることが好ましく、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基よりなる群から選択される基を少なくとも 1 種有する 1 価の置換基であることがより好ましく、カルボン酸基が更に好ましい。

50

A³とは異なる1価の置換基A⁴の具体例及び好ましい例としては、一般式(X)におけるA¹について前述した具体例及び好ましい例のうちの酸基以外の基と同様のものが挙げられる。なかでも、上記置換基A⁴はpKa5以上の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることがより好ましく、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、水酸基及び複素環基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基であることが好ましく、アルキル基、アリール基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基又はウレタン基であることがより好ましい。

10

【0149】

置換基A³と置換基A⁴との組合せとしては、置換基A³がpKaが5より小さい官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であり、かつ置換基A⁴がpKa5以上の官能基を少なくとも1種有する1価の置換基であることが好ましい。

置換基A³が、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、ホスホン酸基及びホスフィン酸基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1価の置換基であり、かつ、置換基A⁴が配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、フェノール基、ウレア基、ウレタン基、アルキル基、アリール基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アルキレンオキシ鎖を有する基、イミド基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、水酸基及び複素環基よりなる群から選択される基を少なくとも1種有する1

20

価の置換基であることがより好ましい。

置換基A³が、カルボン酸基を有する1価の置換基であり、かつ、置換基A⁴が、アルキル基、アリール基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基又はウレタン基であることが更に好ましい。

顔料と、置換基A³のアルキル基との吸着が良好である点から、置換基A³がカルボン酸基であり、かつ、置換基A⁴がアルキル基であることが特に好ましい。

【0150】

分散剤の具体例としては、例えば、BYK Chemie社製「Disperbyk-161、162、163、164、165、166、170、190(商品名、高分子共重合体)」、及び、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165(商品名、ポリウレタン系)、EFKA4330、4340(商品名、ブロック共重合体)」等が挙げられる。

30

また、分散剤の具体例としては、特開2013-249417号公報の段落0127~0129に記載の高分子化合物を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、分散剤としては、特開2010-106268号公報の段落0037~0115(対応するUS2011/0124824の段落0075~0133欄)のグラフト共重合体を使用でき、これらの内容は援用でき、本明細書に組み込まれる。

また、上記以外にも、特開2011-153283号公報の段落0028~0084(対応するUS2011/0279759の段落0075~0133欄)の酸性基が連結基を介して結合してなる側鎖構造を有する構成成分を含む高分子化合物が使用でき、これら

40

の内容は援用でき、本明細書に組み込まれる。

分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0151】

前駆体組成物中における分散剤の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、組成物の全固形分に対して、1~30質量%が好ましく、1~20質量%がより好ましく、1~15質量%が更に好ましい。

【0152】

また、前駆体組成物中における分散剤(D)の質量と顔料(P)の質量との比(D/P比)は、分散液の経時粘度及び固形分安定性がより優れると同時に塗布膜の膜厚面内均一性を良好とする点で、0.1~0.45が好ましく、0.12~0.4がより好ましく、

50

0.14 ~ 0.35 が更に好ましい。

【0153】

<有機溶媒>

前駆体組成物は、有機溶媒を含有する。

有機溶媒の例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 ϵ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、及び、乳酸エチルなどが挙げられるが、これらに制限されない。

10

【0154】

有機溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

有機溶媒を2種以上組み合わせ用いる場合、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及び、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される混合溶液が好ましい。

【0155】

前駆体組成物中における有機溶媒の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、組成物全質量に対して、10~95質量%が好ましく、50~95質量%がより好ましく、55~90質量%が更に好ましい。

30

【0156】

(その他の添加剤)

前駆体組成物は、必要に応じてその他の添加剤を、本発明の効果を害しない範囲内において含有しうる。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿潤剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、防錆剤、キレート剤、酸化防止剤、密着助剤、界面活性剤、樹脂コート剤、及び、顔料誘導体等の公知の添加剤が挙げられる。

【0157】

<顔料分散物>

上記手順によって製造された顔料分散物には、顔料、分散剤、及び、有機溶媒が含まれる。顔料分散物中での顔料の平均粒子径の好適範囲は、上述の通りである。

40

得られた顔料分散物には、重合開始剤、重合性化合物、アルカリ可溶性樹脂などの各主成分が添加されて、硬化性組成物が形成されてもよい。

硬化性組成物としては、各種用途に適用することができ、例えば、顔料として黒色顔料を用いた場合は、遮光膜形成用途に適用できる。

また、上記硬化性組成物より形成される硬化膜は、種々の用途に適用でき、例えば、カラーフィルタなどが挙げられる。

また、上記硬化膜は、各種装置に適用することができ、例えば、固体撮像素子、画像表示装置などが挙げられる。

【0158】

50

本発明の顔料分散物を用いて、硬化性組成物（以下、「組成物」とも表記する。）を形成する場合の詳細を以下に説明する。

【0159】

〔重合開始剤〕

本発明の組成物は、重合開始剤を含有していてもよい。

重合開始剤としては特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができ、例えば、感光性を有するもの（いわゆる、光重合開始剤）が好ましい。

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択できる。例えば、紫外線領域から可視光線領域に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよい。また、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、光重合開始剤は、約300nm～800nm（330nm～500nmがより好ましい。）の範囲内に少なくとも約50のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。

【0160】

光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、及び、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。上記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2924 (1969)記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. Schaeferなどによる*J. Org. Chem.*; 29, 1527 (1964)記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載化合物、及び、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

【0161】

また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、並びに、3-アリアル置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

【0162】

なかでも、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、又は、アセトフェノン化合物がより好ましく、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、又は、ベンゾフェノン化合物が更に好ましい。

【0163】

特に、硬化性組成物を固体撮像素子の遮光膜の作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性ととも未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物が好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素

10

20

30

40

50

子の如き微細パターンを形成するには光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが好ましい。また、オキシム化合物を用いることにより、色移り性をより良化できる。

光重合開始剤の具体例としては、例えば、特開2013-29760号公報の段落0265~0268を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【0164】

光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好ましい。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、及び、特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィン系開始剤も挙げられる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、及び、IRGACURE-127(商品名:いずれもBASF社製)が挙げられる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379EG(商品名:いずれもBASF社製)が挙げられる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、365nm又は405nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も挙げられる。

アシルホスフィン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-819、及び、DAROCUR-TPO(商品名:いずれもBASF社製)が挙げられる。

【0165】

光重合開始剤としては、オキシム化合物(オキシム系開始剤)が好ましい。オキシム化合物は、高感度で重合効率が高く、色材濃度によらず硬化でき、色材の濃度を高く設計しやすいため好ましい。

オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、及び、特開2006-342166号公報記載の化合物が挙げられる。

オキシム化合物の好適態様としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

また、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、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、及び、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等も挙げられる。

市販品ではIRGACURE-OXE01(BASF社製)、及び、IRGACURE-OXE02(BASF社製)も好適に用いられる。また、TR-PBG-304(常州強力電子新材料有限公司製)、アデカアークルズNCI-831及びアデカアークルズNCI-930(ADEKA社製)も用いることができる。

【0166】

また上記記載以外のオキシム化合物としては、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報及び米国特許公開2009-292039号記載の化合物、国際公開特許2009-131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、並びに、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して良好な感度を有す

10

20

30

40

50

【 0 1 7 2 】

式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基、炭素数6～30のアリール基、又は、炭素数7～30のアリールアルキル基を表し、 R^1 及び R^2 がフェニル基の場合、フェニル基どうしが結合してフルオレン基を形成してもよく、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、Xは、直接結合又はカルボニル基を示す。

【 0 1 7 3 】

式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 と同義であり、 R^5 は、 $-R^6$ 、 $-OR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-COR^6$ 、 $-CONR^6$ 、 $-NR^6COR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^6$ 、 $-SCOR^6$ 、 $-OCSR^6$ 、 $-COSR^6$ 、 $-CSOR^6$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子又は水酸基を表し、 R^6 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、Xは、直接結合又はカルボニル基を表し、aは0～4の整数を表す。

10

【 0 1 7 4 】

上記式(1)及び式(2)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル、シクロヘキシル基又はフェニル基が好ましい。 R^3 はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はキシリル基が好ましい。 R^4 は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基が好ましい。 R^5 はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はナフチル基が好ましい。Xは直接結合が好ましい。

20

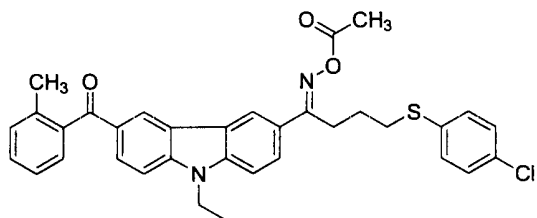
式(1)及び式(2)で表される化合物の具体例としては、例えば、特開2014-137466号公報の段落番号0076～0079に記載された化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれることとする。

【 0 1 7 5 】

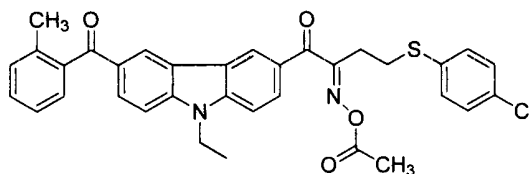
本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、これらに制限されるものではない。

【 0 1 7 6 】

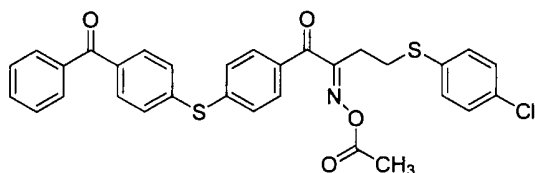
【化 1 9】



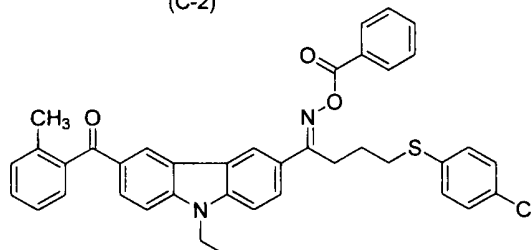
(C-1)



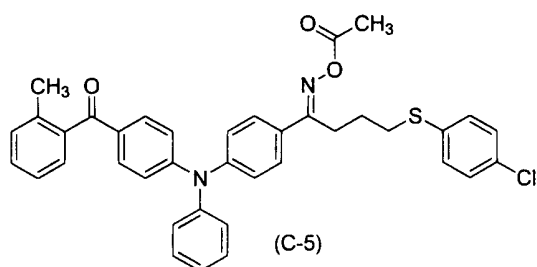
(C-2)



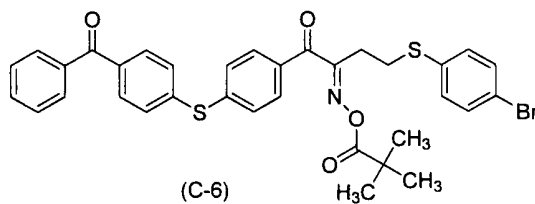
(C-3)



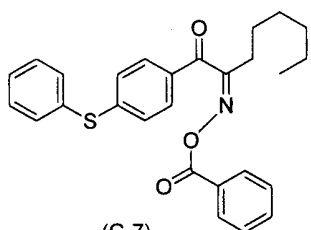
(C-4)



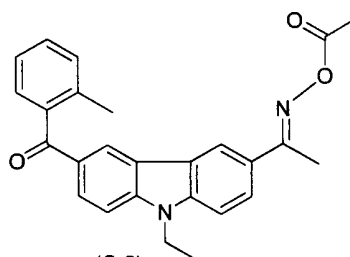
(C-5)



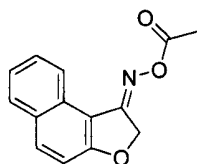
(C-6)



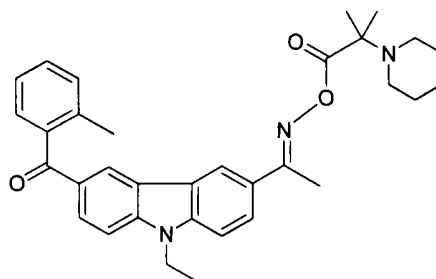
(C-7)



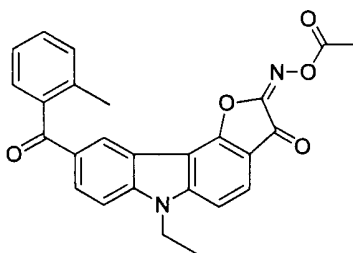
(C-8)



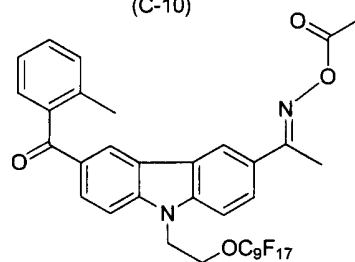
(C-9)



(C-10)



(C-11)



(C-12)

オキシム化合物は、350～500 nmの波長領域に極大吸収波長を有するものが好ましく、360～480 nmの波長領域に極大吸収波長を有するものがより好ましく、365 nm及び405 nmの吸光度が高いものが更に好ましい。

オキシム化合物は、365 nm又は405 nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～300,000であることがより好ましく、5,000～200,000であることが更に好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法で測定できるが、例えば、紫外可視分光光度計 (Varian社製 Cary - 5 spectrophotometer) にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01 g/Lの濃度で測定することが好ましい。

重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせて使用してもよい。

10

【0178】

重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましく、0.5～30質量%がより好ましく、1～20質量%がより好ましい。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得られる。本発明の硬化性組成物は、重合開始剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

【0179】

(b) 重合性化合物

重合性化合物は、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100以上である化合物が好ましい。特に、重合性化合物中にはエチレン性不飽和基が2～10個含まれることが好ましく、いわゆる多官能重合性化合物であることが好ましい。

20

少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100以上である化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレート又はメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリン又はトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートが挙げられる。更に、日本接着協会誌Vol.20、No.7、300～308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

30

40

また、特開平10-62986号公報において一般式(1)及び一般式(2)としてその具体例と共に記載の多官能アルコールに、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も用いることができる。

なかでも、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、及びこれらのアクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介してジペンタエリスリトールに連結している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

また、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、及び特公平2-16765号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート

50

類、又は、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、及び特公昭62-39418号の各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、及び特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造又はスルフィド構造を有する付加重合性化合物類も好適である。

市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（商品名、日本製紙ケミカル（株）製）、UA-7200（新中村化学工業（株）製）、DPHA-40H（商品名、日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、及び、AI-600（商品名、共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボン酸基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボン酸基含有5官能アクリレートであるTO-1382などが挙げられる。本発明に用いられる重合性化合物としては、4官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。4官能以上のアクリレート化合物として、例えばKAYARD DPHA（商品名、日本化薬（株）製）などが挙げられる。

【0180】

重合性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

2種以上の重合性化合物を組み合わせ用いる場合、その組み合わせ態様は、組成物に要求される物性等に応じて適宜設定できる。重合性化合物の好適な組み合わせ態様の一つとしては、例えば、上述した多官能のアクリレート化合物から選択した2種以上の重合性化合物を組み合わせる態様が挙げられ、その一例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレートの組み合わせが挙げられる。

重合性化合物の含有量は、硬化性組成物中の全固形分に対して、3～55質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。

【0181】

〔シランカップリング剤〕

本発明の組成物は、シランカップリング剤を含有していてもよい。

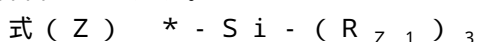
シランカップリング剤とは、分子中に加水分解性基とそれ以外の官能基を有する化合物である。なお、アルコキシ基等の加水分解性基は、珪素原子に結合している。

加水分解性基とは、珪素原子に直結し、加水分解反応及び/又は縮合反応によってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、及び、アルケニルオキシ基が挙げられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合、その炭素数は6以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましい。特に、炭素数4以下のアルコキシ基又は炭素数4以下のアルケニルオキシ基が好ましい。

また、シランカップリング剤は基板と硬化膜間の密着性を向上させるため、フッ素原子及び珪素原子（ただし、加水分解性基が結合した珪素原子は除く）を含まないことが好ましく、フッ素原子、珪素原子（ただし、加水分解性基が結合した珪素原子は除く）、珪素原子で置換されたアルキレン基、炭素数8以上の直鎖状アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基は含まないことが望ましい。

【0182】

シランカップリング剤は、以下の式（Z）で表される基を有することが好ましい。*は結合位置を表す。



式（Z）中、 R_{Z1} は加水分解性基を表し、その定義は上述の通りである。

【0183】

シランカップリング剤は、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を有することが好ましい。硬化性官能基は、直接、珪素原子に結合してもよく、連結基を介して珪素原子に結合してい

10

20

30

40

50

てもよい。

なお、上記シランカップリング剤に含まれる硬化性官能基の好適態様としては、ラジカル重合性基も挙げられる。

【0184】

シランカップリング剤の分子量は特に制限されず、取り扱い性の点から、100～1000の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、270以上が好ましく、270～1000がより好ましい。

【0185】

シランカップリング剤の好適態様の一つとしては、式(W)で表されるシランカップリング剤Xが挙げられる。



R_{z1} は、加水分解性基を表し、定義は上述の通りである。

R_{z2} は、硬化性官能基を表し、定義は上述のとおりであり、好適範囲も上述の通りである。

L_z は、単結合又は2価の連結基を表す。 L_z が2価の連結基を表す場合、2価の連結基としては、ハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基、ハロゲン原子が置換していてもよいアリーレン基、 $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、又は、これらの組み合わせが挙げられる。なかでも、炭素数2～10のハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基及び炭素数6～12のハロゲン原子が置換していてもよいアリーレン基からなる群から選択される少なくとも1種、又は、これらの基と $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、及び SO_2- からなる群から選択される少なくとも1種の基との組み合わせからなる基が好ましく、炭素数2～10のハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基、 $-CO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、又は、これらの基の組み合わせからなる基がより好ましい。ここで、上記 R^{12} は、水素原子又はメチル基を表す。

【0186】

シランカップリング剤Xとしては、N- -アミノエチル- -アミノプロピル-メチルジメトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBM-602)、N- -アミノエチル- -アミノプロピル-トリメトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBM-603)、N- -アミノエチル- -アミノプロピル-トリエトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBE-602)、 -アミノプロピル-トリメトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBM-903)、 -アミノプロピル-トリエトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBE-903)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBM-503)、及び、グリシドキシオクチルトリメトキシシラン(信越化学工業社製商品名 KBM-4803)などが挙げられる。

【0187】

シランカップリング剤の他の好適態様としては、分子内に少なくとも珪素原子と窒素原子と硬化性官能基とを有し、かつ、珪素原子に結合した加水分解性基を有するシランカップリング剤Yが挙げられる。

このシランカップリング剤Yは、分子内に少なくとも1つの珪素原子を有していればよく、珪素原子は、以下の原子又は置換基と結合できる。結合しうる原子又は置換基は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～20のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルキル基及び/又はアリール基で置換可能なアミノ基、シリル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリーロキシ基などが挙げられる。これらの置換基は更に、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アルキル基及び/又はアリール基で置換可能なアミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アミド基、ウレア基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボン酸基又はその塩、及び、スルホ基又はその塩などで置換されていてもよい。

なお、珪素原子には少なくとも一つの加水分解性基が結合している。加水分解性基の定義は、上述の通りである。

シランカップリング剤 Y には、式 (Z) で表される基が含まれていてもよい。

【 0 1 8 8 】

シランカップリング剤 Y は、分子内に窒素原子を少なくとも 1 つ以上有し、窒素原子は、2 級アミノ基又は 3 級アミノ基の形態で存在することが好ましく、即ち、窒素原子は置換基として少なくとも 1 つの有機基を有することが好ましい。なお、アミノ基の構造としては、含窒素ヘテロ環の部分構造の形態で分子内に存在してもよく、アニリンなど置換アミノ基として存在していてもよい。

ここで、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又は、これらの組み合わせなどが挙げられる。これらは更に置換基を有してもよく、導入可能な置換基としては、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アミド基、ウレア基、アルキレンオキシ基アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボン酸基又はその塩、及び、スルホ基などが挙げられる。

また、窒素原子は、任意の有機連結基を介して硬化性官能基と結合していることが好ましい。好ましい有機連結基としては、上述の窒素原子及びそれに結合する有機基に導入可能な置換基をが挙げられる。

【 0 1 8 9 】

シランカップリング剤 Y に含まれる硬化性官能基の定義は、上述の通りであり、好適範囲も上述の通りである。

シランカップリング剤 Y には、硬化性官能基は一分子中に少なくとも 1 つ以上有していればよいが、硬化性官能基を 2 以上有する態様をとることも可能であり、感度及び安定性の点からは、硬化性官能基を 2 ~ 2 0 つ有することが好ましく、4 ~ 1 5 つ有することがより好ましく、6 ~ 1 0 つ有することが更に好ましい。

【 0 1 9 0 】

シランカップリング剤 X 及びシランカップリング剤 Y の分子量は特に制限されないが、上述した範囲 (2 7 0 以上が好ましい) が挙げられる。

【 0 1 9 1 】

本発明の組成物中におけるシランカップリング剤の含有量は、組成物中の全固形分に対して、0 . 1 ~ 1 0 質量 % が好ましく、0 . 5 ~ 8 質量 % がより好ましく、1 . 0 ~ 6 質量 % が更に好ましい。

【 0 1 9 2 】

本発明の組成物は、シランカップリング剤を 1 種単独で含んでいてもよく、2 種以上を含んでいてもよい。組成物がシランカップリング剤を 2 種以上含む場合は、その合計が上記範囲内であればよい。

【 0 1 9 3 】

(アルカリ可溶性樹脂)

本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂を含有していてもよい。

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような線状有機ポリマーとしては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは、水現像又は弱アルカリ水現像を可能とするために、水又は弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが挙げられる。

アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機ポリマーであって、分子 (好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子) 中に少なくとも 1 つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、又は、アクリル / アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、又は、アクリ

10

20

30

40

50

ルノアクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、及び、フェノール性水酸基などが挙げられるが、有機溶媒に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、カルボン酸基がより好ましい。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

【0194】

アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭54-92723号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、カルボン酸基を有するモノマーを単独又は共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独又は共重合させ酸無水物ユニットを加水分解、ハーフエステル化又はハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボン酸基を有するモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及び、4-カルボキシルスチレン等が挙げられ、酸無水物を有するモノマーとしては、無水マレイン酸が挙げられる。また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体も挙げられる。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

10

また、欧州特許第993966号、欧州特許第1204000号、特開2001-318463号等の各公報に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バイ

20

ンダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。

【0195】

特に、これらの中でも、〔ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、及び〔アリル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、及び、現像性のバランスに優れており、好適である。

市販品としては、例えばアクリベースFF-187、FF-426（藤倉化成社製）、アクリキュア-RD-F8（日本触媒（株））、及び、ダイセルオルネクス（株）製サイクロマーP（ACA）230AAなどが挙げられる。

30

【0196】

アルカリ可溶性樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用できる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、並びに、溶剤の種類等の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めることもできる。

【0197】

また、アルカリ可溶性樹脂として、グラフト鎖を有する構造単位と、酸基（アルカリ可溶性基）を有する構造単位と、を有するポリマーを使用することも好ましい。

グラフト鎖を有する構造単位の定義は、上述した分散剤が有するグラフト鎖を有する構造単位と同義であり、また好適範囲も同様である。

40

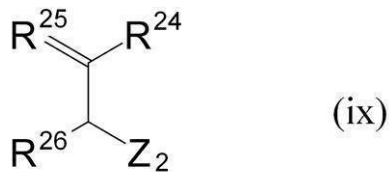
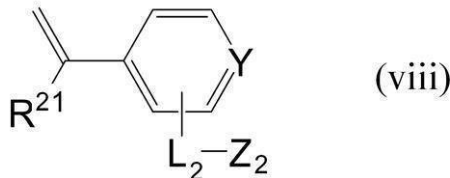
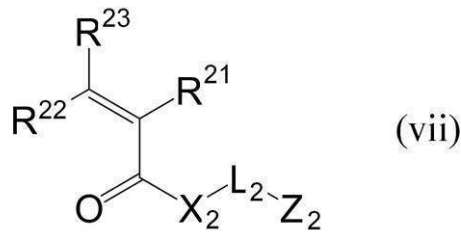
酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及び、フェノール性水酸基などが挙げられ、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種が好ましく、カルボン酸基がより好ましい。

【0198】

酸基を有する構造単位としては、下記一般式（v i i）～一般式（i x）で表さる単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位が好ましい。

【0199】

【化20】



10

20

【0200】

一般式(vii)～一般式(ix)中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、又は炭素数1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)を表す。

一般式(vii)～一般式(ix)中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、より好ましくは、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数1～3のアルキル基であり、更に好ましくは、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。一般式(vii)中、 R^{21} 及び R^{23} は、それぞれ水素原子であることが特に好ましい。

30

【0201】

一般式(vii)中の X_2 は、酸素原子(-O-)又はイミノ基(-NH-)を表し、酸素原子であることが好ましい。

また、一般式(viii)中のYは、メチン基又は窒素原子を表す。

【0202】

また、一般式(vii)～一般式(ix)中の L_2 は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基としては、2価の脂肪族基(例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基)、2価の芳香族基(例えば、アリーレン基、及び置換アリーレン基)、2価の複素環基、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ結合(-NR⁴¹、-)、ここで R^{41} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル結合(-CO-)、又は、これらの組合せ等が挙げられる。

40

【0203】

2価の脂肪族基は、分岐状でも環状でもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

【0204】

2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲ

50

ン原子、水酸基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

【0205】

2 価の複素環基は、複素環として 5 員環又は 6 員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち 1 つ以上が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、オキシ基 (= O)、チオキシ基 (= S)、イミノ基 (= NH)、置換イミノ基 (= N - R^{4 2}、ここで R^{4 2} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

【0206】

L₂ は、単結合、アルキレン基、又は、オキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、L₂ は、オキシアルキレン構造を 2 以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでいてもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、- (OCH₂CH₂)_n- で表され、n は、2 以上の整数が好ましく、2 ~ 10 の整数であることがより好ましい。

10

【0207】

一般式 (v i i) ~ 一般式 (i x) 中、Z₂ は、酸基であり、カルボン酸基であることが好ましい。

【0208】

一般式 (i x) 中、R^{2 4}、R^{2 5}、及び R^{2 6} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、及び、臭素原子等)、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、及び、プロピル基等)、- Z₂、又は - L₂ - Z₂ を表す。ここで L₂ 及び Z₂ は、上記における L₂ 及び Z₂ と同義であり、好ましい例も同様である。R^{2 4}、R^{2 5}、及び R^{2 6} としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

20

【0209】

一般式 (v i i) で表される単量体として、R^{2 1}、R^{2 2}、及び R^{2 3} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L₂ がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む 2 価の連結基であって、X₂ が酸素原子又はイミノ基であって、Z₂ がカルボン酸基である化合物が好ましい。

30

また、一般式 (v i i) で表される単量体として、R^{2 1} が水素原子又はメチル基であって、L₂ がアルキレン基であって、Z₂ がカルボン酸基であって、Y がメチン基である化合物が好ましい。

更に、一般式 (i x) で表される単量体として、R^{2 4}、R^{2 5}、及び R^{2 6} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、Z₂ がカルボン酸基である化合物が好ましい。

【0210】

上記アルカリ可溶性樹脂は、公知の方法により合成できる。

【0211】

上記アルカリ可溶性樹脂は、酸基を有する構造単位を 1 種又は 2 種以上有してもよい。

40

酸基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、上記アルカリ可溶性樹脂の総質量に対して、5 ~ 95 % が好ましく、アルカリ現像による画像強度のダメージ抑制という点から、10 ~ 90 % がより好ましい。

【0212】

本発明の組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1 ~ 30 質量%であることが好ましく、0.3 ~ 25 質量%であることがより好ましい。

【0213】

〔溶剤〕

本発明の組成物は、溶剤を含有していてもよい。

50

溶剤としては、水又は有機溶媒が挙げられる。

有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、及び、乳酸エチルなどが挙げられる。

10

【0214】

溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

溶剤を2種以上組み合わせて用いる場合、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる群から選択される2種以上で構成されることが好ましい。

20

本発明の組成物に含まれる溶剤の量としては、組成物の全質量に対し、10~90質量%であることが好ましく、20~85質量%であることがより好ましい。

【0215】

〔その他〕

本発明の組成物には、紫外線吸収剤が含まれていてもよい。これにより、パターンの形状をより優れた(精細な)ものにできる。

30

紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、及び、トリアジン系の紫外線吸収剤が挙げられる。これらの具体例としては、特開2012-068418号公報の段落0137~0142(対応するUS2012/0068292の段落0251~0254)の化合物が使用でき、これらの内容が援用でき、本明細書に組み込まれる。

他にジエチルアミノ-フェニルスルホニル系紫外線吸収剤(大東化学製、商品名:UV-503)なども挙げられる。

紫外線吸収剤としては、特開2012-32556号公報の段落0134~0148に例示される化合物も挙げられる。

本発明の組成物は、紫外線吸収剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.001~15質量%が好ましく、0.01~10質量%がより好ましく、0.1~5質量%が更に好ましい。

40

【0216】

本発明の組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含んでもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、及び、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、液特性(特に、流動性)がより向上することから、塗布厚の均一性又は省液性をより改善できる。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F17

50

3、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781F（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

他の界面活性剤の具体例としては、例えば、特開2013-249417号公報の段落0174～0177に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の添加量は、組成物の全質量に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.005～1.0質量%がより好ましい。

【0217】

上記成分以外にも、本発明の組成物は、以下の成分を更に含んでもよい。例えば、増感剤、共増感剤、架橋剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、重合禁止剤、可塑剤、希釈剤、感脂化剤、密着促進剤、及び、その他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）等の公知の添加剤が挙げられる。

これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落番号0183～0228（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の[0237]～[0309]）、特開2008-250074号公報の段落番号0101～0102、段落番号0103～0104、段落番号0107～0109、特開2013-195480号公報の段落番号0159～0184等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

【0218】

本発明の組成物の固形分濃度は5～50質量%であることが好ましく、形成される着色層の厚み及び遮光性のバランスの点で、15～40質量%であることがより好ましい。

【0219】

<組成物の調製方法>

本発明の組成物は、上述した各種成分を公知の混合方法（例えば、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、湿式分散機）により混合して調製できる。

本発明の組成物は、異物の除去又は欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に制限されることない。例えば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、並びに、ポリエチレン及びポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でも、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）、又は、ナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、0.1～7.0μm程度が適しており、0.2～2.5μmが好ましく、0.2～1.5μmがより好ましく、0.3～0.7μmが更に好ましい。上記範囲であれば、顔料のろ過詰まりを抑えつつ、顔料に含まれる不純物又は凝集物など、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上でもよい。異なるフィルタを組み合わせる2回以上フィルタリングを行う場合は1回目のフィルタリングの孔径より2回目以降の孔径が同じ、又は、大きい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第1のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照できる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択できる。

10

20

30

40

50

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用できる。第2のフィルタの孔径は、 $0.2 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、 $0.2 \sim 7.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \sim 6.0 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0220】

<硬化膜及びその製造方法>

上述した組成物を用いることにより、硬化膜を形成できる。

硬化膜の厚みは特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、 $0.2 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

上記厚みは平均厚みであり、硬化膜の任意の5点以上の厚みを測定し、それらを算術平均した値である。

【0221】

硬化膜の製造方法は特に制限されないが、上述した硬化性組成物を基板上に塗布して塗膜を形成して、塗膜に対して硬化処理を施し、硬化膜を製造する方法が挙げられる。

硬化処理の方法は特に制限されず、光硬化処理又は熱硬化処理が挙げられ、パターン形成が容易である点から、光硬化処理（特に、活性光線又は放射線を照射することによる硬化処理）が好ましい。

なお、使用される基板の種類は特に制限されない。なかでも、固体撮像装置内に硬化膜を配置する場合は、基板として、固体撮像装置内の各種部材（例えば、赤外光カットフィルタ、固体撮像素子の外周部、ウェハーレベルレンズ外周部、及び、固体撮像素子裏面など）などが好ましい。

【0222】

パターン状の硬化膜を製造する場合の好適態様としては、基板上に、本発明の組成物をスピコートにより塗布して組成物層を形成する工程（以下、適宜「組成物層形成工程」と略称する。）と、組成物層を活性光線又は放射線を照射することにより露光する工程（以下、適宜「露光工程」と略称する。）と、露光後の組成物層をアルカリ現像して硬化膜を形成する工程（以下、適宜「現像工程」と略称する。）と、を含む態様が挙げられる。

具体的には、本発明の組成物を、直接又は他の層を介して基板上にスピコートにより塗布して、組成物層を形成し（組成物層形成工程）、所定のマスクパターンを介して活性光線又は放射線を照射することにより露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させ（露光工程）、アルカリ現像液で現像することによって（現像工程）、パターン状の硬化膜を製造できる。

以下、上記態様における各工程について説明する。

【0223】

〔組成物層形成工程〕

組成物層形成工程では、基板上に、本発明の組成物を塗布して組成物層を形成する。

基板の種類は特に制限されないが、固体撮像装置内に硬化膜を配置する場合は、例えば、固体撮像装置内の各種部材（例えば、赤外光カットフィルタ、固体撮像素子の外周部、ウェハーレベルレンズ外周部、及び、固体撮像素子裏面など）などが挙げられる。

基板上への本発明の組成物の塗布方法としては、スピコート、スリット塗布、インクジェット法、スプレー塗布、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、及び、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用できるが、スピコートが好ましい。

基板上に塗布された組成物は、通常、 $70 \sim 110$ で $2 \sim 4$ 分間程度の条件下で乾燥され、組成物層が形成される。

【0224】

〔露光工程〕

露光工程では、組成物層形成工程において形成された組成物層をマスクを介して活性光線又は放射線を照射することにより露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる。

露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、h線、及び、i線等の紫外線が好ましく、光源としては高圧水銀灯が好まれる。照射強度は $5 \sim 1500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $10 \sim 1000 \text{ mJ}$

10

20

30

40

50

/ cm^2 がより好ましい。

【0225】

〔現像工程〕

露光工程に次いで、現像処理（現像工程）を行い、露光工程における光未照射部分を現像液に溶出させる。これにより、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、有機アルカリ現像液を用いることが望ましい。現像温度は通常20～30であり、現像時間は通常20～90秒である。

アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、及び、メタ珪酸ナトリウム等のアルカリ性化合物を含む無機系現像液、及び、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、及び、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を含む有機アルカリ現像液が挙げられる。

上記アルカリ性化合物の濃度は、0.001～10質量%が好ましく、0.005～0.5質量%がより好ましい。

アルカリ水溶液には、例えばメタノール、及び、エタノール等の水溶性有機溶媒、又は、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

【0226】

なお、組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成されたパターン状の遮光膜を加熱及び/又は露光により硬化する硬化工程を実施してもよい。

【0227】

<遮光膜付き赤外光カットフィルタ、固体撮像装置>

着色剤として黒色顔料を用いた場合は、上述した硬化膜はいわゆる遮光膜として好適に適用できる。また、このような遮光膜は、固体撮像装置に好適に適用できる。

以下では、まず、本発明の遮光膜を有する固体撮像装置の第1実施形態について詳述する。

図2及び図3に示すように、固体撮像装置2は、固体撮像素子としてCMOS（相補性金属酸化膜半導体）センサ3と、このCMOSセンサ3が実装される回路基板4と、回路基板4を保持するセラミック製のセラミック基板5とを備えている。また、固体撮像装置2は、セラミック基板5に保持され、CMOSセンサ3に向かう赤外光（IR）をカットするIRカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、この撮影レンズ7を保持するレンズホルダ8と、このレンズホルダ8を移動自在に保持する保持筒9とを備えている。また、CMOSセンサ3に代えて、CCD（電荷結合素子）センサ又は有機CMOSセンサを設けてもよい。

セラミック基板5は、CMOSセンサ3が挿入される開口5aが形成され、枠状となっており、CMOSセンサ3の側面を囲んでいる。この状態で、CMOSセンサ3が実装された回路基板4は、接着剤（例えば、エポキシ系接着剤、以下同様）によりセラミック基板5に固定されている。回路基板4には、各種回路パターンが形成されている。

【0228】

IRカットフィルタ6は、板状のガラスや青ガラスに赤外光を反射する反射膜が形成され、この反射膜が形成された面が入射面6aとなる。IRカットフィルタ6は、開口5aよりも一回り大きいサイズで形成され、開口5aを覆うように接着剤によりセラミック基板5に固定されている。

撮影レンズ7の背後（図3及び図4における下方）に、CMOSセンサ3が配され、撮影レンズ7とCMOSセンサ3との間に、IRカットフィルタ6が配されている。被写体光は、撮影レンズ7、IRカットフィルタ6を通過してCMOSセンサ3の受光面に入射す

る。このとき、赤外光は、I Rカットフィルタ6によりカットされる。

回路基板4は、固体撮像装置2が搭載される電子機器（例えば、デジタルカメラ）に設けられた制御部に接続され、電子機器から固体撮像装置2に電力が供給される。C M O Sセンサ3は、受光面上に多数のカラー画素が二次元に配列されており、各カラー画素は入射光を光電変換し、発生した信号電荷を蓄積する。

【0229】

図3及び図4に示すように、I Rカットフィルタ6の入射面6aの端部には、全周に亘って上述した遮光膜（遮光層）11が配置されており、遮光膜付き赤外光カットフィルタが形成されている。撮影レンズ7から出射され、セラミック基板5の前面（図3及び図4における上面）で反射した反射光R1が、装置内で反射又は屈折を繰り返した後にC M O Sセンサ3に入射した場合、及び、撮影レンズ7から出射されたレンズホルダ8の内壁面で反射した反射光R2が、C M O Sセンサ3に入射した場合には、撮影画像でフレアが発生する原因となる。遮光膜11は、C M O Sセンサ3に向かう反射光R1及びR2等の有害光を遮光する。遮光膜11は、例えば、スピコート法及びスプレーコート法で塗布されている。なお、図3及び図4では、遮光膜11の厚みを誇張して描いている。

10

【0230】

図5に第2実施形態の固体撮像装置20を示す。なお、第1実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置20は、C M O Sセンサ3と、回路基板4と、セラミック基板5と、I Rカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保持筒9とを備えている。I Rカットフィルタ6の側端面に、全周に亘って上述した遮光膜（遮光層）21が形成されている。撮影レンズ7から出射され、セラミック基板5の前面で反射した反射光R3が、装置内で反射や屈折を繰り返した後にC M O Sセンサ3に入射した場合には、撮影画像でフレアが発生する原因となる。遮光膜21は、C M O Sセンサ3に向かう反射光R3等の有害光を遮光する。

20

【0231】

図6に第3実施形態の固体撮像装置30を示す。なお、第1実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置30は、C M O Sセンサ3と、回路基板4と、セラミック基板5と、I Rカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保持筒9とを備えている。I Rカットフィルタ6の入射面6aの端部及び側端面に、全周に亘って上述した遮光膜（遮光層）31が形成されている。すなわち、第1、第2実施形態を組み合わせたものとなっている。この実施形態では、第1、第2実施形態よりも遮光性能が高くなるので、フレアの発生が確実に抑制される。

30

【0232】

図7に第4実施形態の固体撮像装置40を示す。なお、第1実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置40は、C M O Sセンサ3と、回路基板4と、セラミック基板5と、I Rカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保持筒9とを備えている。I Rカットフィルタ6の入射面6aの端部及び側端面に、全周に亘って上述した遮光膜（遮光層）31が形成されている。

40

また、セラミック基板5の内壁面には、遮光膜（遮光層）41が形成されている。撮影レンズ7から出射され、I Rカットフィルタ6を通過してセラミック基板5の内壁面で反射した反射光がC M O Sセンサ3に入射した場合には、撮影画像のフレアが発生する原因となる。遮光膜41は、セラミック基板5の内壁面よりも遮光性能が高くなるので、フレアの発生が確実に抑制される。

【0233】

<カラーフィルタ>

また、本発明の硬化膜は、カラーフィルタにも適用できる。つまり、本発明の硬化膜を具備するカラーフィルタとして用いることができる。

50

カラーフィルタは、CCD又はCMOS等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD又はCMOS等に好適である。カラーフィルタは、例えば、CCD又はCMOSを構成する各画素の受光部と、集光するためのマイクロレンズと、の間に配置して用いることができる。

【0234】

また、カラーフィルタは、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)素子用として好ましく用いることができる。有機EL素子としては、白色有機EL素子が好ましい。有機EL素子は、タンデム構造であることが好ましい。有機EL素子のタンデム構造については、特開2003-45676号公報、三上明義監修、「有機EL技術開発の最前線-高輝度・高精度・長寿命化・ノウハウ集-」、技術情報協会、326-328ページ、2008年などに記載されている。有機EL素子のタンデム構造としては、例えば、基板の一面において、光反射性を備えた下部電極と光透過性を備えた上部電極との間に有機EL層を設けた構造などが挙げられる。下部電極は、可視光の波長領域において十分な反射率を有する材料により構成されていることが好ましい。有機EL層は、複数の発光層を含み、それら複数の発光層が積層された積層構造(タンデム構造)を有していることが好ましい。有機EL層は、例えば、複数の発光層には、赤色発光層、緑色発光層及び青色発光層を含むことができる。そして、複数の発光層とともに、それらは発光層を発光させるための複数の発光補助層を併せて有することが好ましい。有機EL層は、例えば、発光層と発光補助層とが交互に積層する積層構造とすることができる。こうした構造の有機EL層を有する有機EL素子は、白色光を発光することができる。その場合、有機EL素子が発光する白色光のスペクトルは、青色領域(430nm-485nm)、緑色領域(530nm-580nm)及び黄色領域(580nm-620nm)に強い極大発光ピークを有するものが好ましい。これらの発光ピークに加え更に赤色領域(650nm-700nm)に極大発光ピークを有するものがより好ましい。白色光を発光する有機EL素子(白色有機EL素子)と、本発明のカラーフィルタとを組み合わせることにより、色再現性上優れた分光が得られ、より鮮明な映像や画像を表示可能である。

【0235】

カラーフィルタにおける着色パターン(着色画素)の膜厚は、2.0 μ m以下が好ましく、1.0 μ m以下がより好ましく、0.7 μ m以下が更に好ましい。下限は、例えば0.1 μ m以上とすることができ、0.2 μ m以上とすることもできる。

また、着色パターン(着色画素)のサイズ(パターン幅)としては、2.5 μ m以下が好ましく、2.0 μ m以下がより好ましく、1.7 μ m以下が更に好ましい。下限は、例えば0.1 μ m以上とすることができ、0.2 μ m以上とすることもできる。

【0236】

<画像表示装置>

本発明の硬化膜(カラーフィルタ、遮光膜など)は、液晶表示装置又は有機エレクトロルミネッセンス表示装置などの、画像表示装置に用いることができる。

【0237】

表示装置の定義又は各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス(佐々木 昭夫著、(株)工業調査会 1990年発行)」、「ディスプレイデバイス(伊吹 順章著、産業図書(株)平成元年発行)」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術(内田 龍男編集、(株)工業調査会 1994年発行)」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

【0238】

本発明におけるカラーフィルタは、カラーTFT(Thin Film Transistor)方式の液晶表示装置に用いてもよい。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ(共立出版(株)1996年発行)」に記載されている。更に、本発明はIPS(In Plane Switching)などの

横電界駆動方式、MVA (Multi-domain Vertical Alignment) などの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置、STN (Super-Twist Nematic)、TN (Twisted Nematic)、VA (Vertical Alignment)、OCS (on-chip spacer)、FFS (fringe field switching)、及び、R-OCB (Reflective Optically Compensated Bend) 等にも適用できる。

また、本発明におけるカラーフィルタは、明るく高精細なCOA (Color-filter On Array) 方式にも供することが可能である。COA方式の液晶表示装置にあっては、カラーフィルタに対する要求特性は、前述のような通常の要求特性に加えて、層間絶縁膜に対する要求特性、すなわち低誘電率及び剥離液耐性が必要とされることがある。本発明のカラーフィルタは、耐光性などに優れるので、解像度が高く長期耐久性に優れたCOA方式の液晶表示装置を提供できる。なお、低誘電率の要求特性を満足するためには、カラーフィルタの上に樹脂被膜を設けてもよい。

これらの画像表示方式については、例えば、「EL、PDP、LCDディスプレイ - 技術と市場の最新動向 - (東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行)」の43ページなどに記載されている。

【0239】

液晶表示装置は、本発明におけるカラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、及び、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成される。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用できる。これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場(島健太郎(株)シーエムシー 1994年発行)」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望(下巻)(表良吉(株)富士キメラ総研、2003年発行)」に記載されている。

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380 (2005) (A.Konno et.al)、又は、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18~24ページ(島康裕)、同25~30ページ(八木隆明)などに記載されている。

【実施例】

【0240】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、及び、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更できる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は質量基準である。

【0241】

<前駆体組成物の調製>

後述する表1に記載の顔料、分散剤、及び、溶媒をそれぞれ所定量混合して、前駆体組成物を調製した。

なお、表1中、「D/P」は、分散剤の質量/顔料の質量を表す。

また、表1中、「前駆体組成物」欄の「粘度(25)(mPas)」は25における前駆体組成物の粘度を意図する。

また、表1中、「処理条件」欄の「工程1液温」は工程1での前駆体組成物の液温(予熱された前駆体組成物の液温)を意図する。

また、表1中、「処理条件」欄の「工程2液温」は工程2での前駆体組成物の液温(分散処理が施される前駆体組成物の液温)を意図する。

【0242】

【表 1】

表1	顔料		分散剤	溶媒	前駆体組成物		処理条件			顔料分散物		評価			
	種類	一次粒子径 (nm)			種類	分散剤濃度	D/P	粘度 (25℃) (mPa·s)	工程1 液温	工程2 液温	処理時間 (h)	粘度 (25℃) (mPa·s)	粒径 D90(μm)	23℃、1ヶ月 経時増粘率	7℃、1ヶ月 経時増粘率
実施例1	顔料1	22nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	40℃	40℃	8	9.81	0.091	3.1%	3.2%	1.4%
実施例2	顔料1	22nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	45℃	45℃	7.4	9.21	0.084	1.5%	1.6%	0.1%
実施例3	顔料1	22nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	50℃	50℃	7.4	9.54	0.095	3.5%	3.2%	3.5%
実施例4	顔料2	16nm	分散剤2	PGMEA	23.0%	0.27	5.8	40℃	40℃	9.5	6.4	0.081	2.1%	2.2%	1.2%
実施例5	顔料2	16nm	分散剤2	PGMEA	23.0%	0.27	5.8	45℃	45℃	9.1	6.2	0.074	1.1%	1.1%	0.5%
実施例6	顔料2	16nm	分散剤2	PGMEA	23.0%	0.27	5.8	50℃	50℃	9.1	6.7	0.079	3.5%	3.4%	1.2%
実施例7	顔料2	16nm	分散剤3	PGMEA/PGME	30.3%	0.22	4.5	40℃	40℃	8.2	6.4	0.071	2.1%	2.2%	3.2%
実施例8	顔料2	16nm	分散剤3	PGMEA/PGME	30.3%	0.22	4.5	45℃	45℃	7.2	6.2	0.067	1.1%	1.1%	0.5%
実施例9	顔料2	16nm	分散剤3	PGMEA/PGME	30.3%	0.22	4.5	50℃	50℃	7.2	6.7	0.075	3.5%	3.6%	1.2%
実施例10	顔料1	22nm	分散剤4	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	6.5	45℃	45℃	8.2	8.54	0.084	2.1%	7.5%	4.2%
実施例11	顔料1	22nm	分散剤5	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	6.2	45℃	45℃	8.2	7.23	0.081	3.5%	7.9%	4.9%
実施例12	顔料1	22nm	分散剤6	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	8.2	45℃	45℃	8.2	10.21	0.125	2.5%	4.2%	7.1%
実施例13	顔料1	22nm	分散剤7	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	8.4	45℃	45℃	8.2	12.54	0.151	3.5%	4.9%	8.5%
実施例14	顔料3	55nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	45℃	45℃	9.8	9.31	0.124	1.5%	1.8%	8.1%
実施例15	顔料4	62nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	45℃	45℃	9.8	9.14	0.152	1.5%	1.4%	8.9%
比較例1	顔料1	22nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	17℃	17℃	20	9.71	0.101	5.4%	13.2%	13.5%
比較例2	顔料2	16nm	分散剤2	PGMEA	23.0%	0.27	5.8	19℃	19℃	30	6.1	0.094	10.4%	12.3%	12.5%
比較例3	顔料2	16nm	分散剤3	PGMEA/PGME	30.3%	0.22	4.5	19℃	19℃	25	6.1	0.087	15.2%	18.2%	12.1%
比較例4	顔料1	22nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	65℃	65℃	9.2	9.44	0.11	10.4%	15.4%	12.8%
比較例5	顔料2	16nm	分散剤2	PGMEA	23.0%	0.27	5.8	65℃	65℃	11.5	6.9	0.121	24.0%	32.0%	20.2%
比較例6	顔料2	16nm	分散剤3	PGMEA/PGME	30.3%	0.22	4.5	65℃	65℃	13.5	6.8	0.101	18.0%	24.0%	19.2%
比較例7	顔料1	22nm	分散剤1	PGMEA/酢酸ブチル (=60/40wt%)	25.0%	0.3	7.2	23℃(室温)	45℃	17	9.71	0.091	2.8%	5.5%	14.4%

10

20

30

40

【0243】

以下に、表1に示される各成分について詳述する。

【0244】

(顔料1の作製)

BET比表面積 110 m²/g の酸化チタンTTO-51N (商品名: 石原産業製) を 120 g、BET表面積 300 m²/g のシリカ粒子AEROSIL300 (登録商標) 300/30 (エボニック製) を 25 g、及び、分散剤 Disperbyk 190 (商品

50

名：ビックケミー社製)を100g秤量した。これらを混合したものにイオン交換水71gを加えた。そして、KURABO製MAZERSTAR KK-400Wを使用して、公転回転数1360rpm、自転回転数1047rpmにて30分間処理することにより均一な混合物水溶液を得た。この水溶液を石英容器に充填し、小型ロータリーキルン(株式会社モトヤマ製)を用いて酸素雰囲気中で920℃に加熱した後、窒素で雰囲気置換し、同温度でアンモニアガスを100mL/minで5時間流すことにより窒化還元処理を実施した。終了後回収した粉末を乳鉢で粉碎し、Si原子を含み、粉末状の比表面積85m²/gのチタンブラック(顔料1){チタンブラック粒子及びSi原子を含む被分散体}を得た。

【0245】

顔料2：石原産業製TTO-51(C)(酸化チタン)

顔料3：三菱マテリアル製13M-T(チタンブラック)

顔料4：三菱マテリアル製12S(チタンブラック)

【0246】

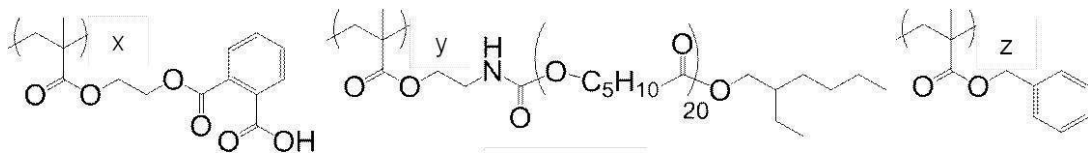
(分散剤1~2、及び、4~7の合成)

以下に記載の分散剤1~2、及び、4~7は、特開2013-249417号公報の記載を参照して合成した。

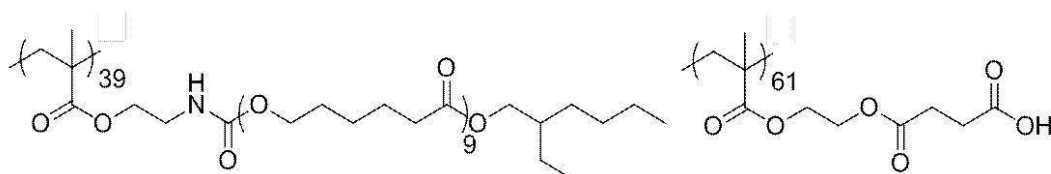
なお、分散剤1は式(D1)中のx/y/z(モル%)が43/8/49である化合物(酸価：75mgKOH/g)であり、分散剤4は式(D1)中のx/y/z(モル%)が63/8/29である化合物(酸価：110mgKOH/g)であり、分散剤5は式(D1)中のx/y/z(モル%)が69/8/23である化合物(酸価：120mgKOH/g)であり、分散剤6は式(D1)中のx/y/z(モル%)が14/8/78である化合物(酸価：25mgKOH/g)であり、分散剤7は式(D1)中のx/y/z(モル%)が11/8/81である化合物(酸価：20mgKOH/g)である。

【0247】

【化21】



式(D1)



分散剤2

【0248】

(分散剤3の合成)

以下に記載の分散剤3は、特開2014-62221号公報の記載を参照して合成した。なお、以下構造式中の数字は、各繰り返し単位のモル%を表す。

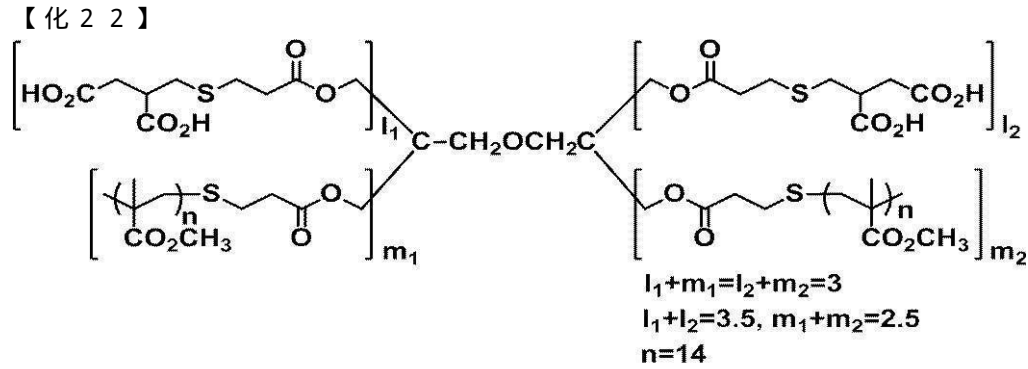
【0249】

10

20

30

40



10

分散剤3

【0250】

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0251】

<工程1及び工程2>

各実施例及び比較例の前駆体組成物を表1に記載の液温（工程1液温）となるように予熱処理を行い、所定温度に予熱された前駆体組成物をビーズミル分散機（NPM-Pilot（株式会社シンマルエンタープライゼス製））に供給し、ビーズミルにて分散処理を実施し、顔料分散物を製造した。なお、ビーズミルの条件は以下の通りである。

20

ビーズの種類：ジルコニアビーズ、直径0.05mm（YSZ，ニッカトー製）

本体周速：12m/s

セパレーター周速：13m/s

ビーズ充填率：65体積%

供給量：90kg/分

処理液量：15kg

冷媒種類：ナイブライン Z-1型（東京理科器械株式会社）

なお、比較例1～3では表1に記載の液温となるように前駆体組成物の冷却処理を実施し、比較例7では前駆体組成物の予熱処理は実施しなかった。

30

【0252】

また、ビーズミルによる処理の間、前駆体組成物の液温は表1に記載の（工程2液温）に示す温度となるように調整しながら、分散処理を実施した。

なお、分散処理の終了に関しては、以下の基準に従って、行った。各実施例及び比較例での処理時間は表1にまとめて示す。

なお、各実施例及び比較例の分散処理の終了時期は、以下のようにして決定した。

分散処理を行っている最中に処理液を10分毎に0.063mLサンプリングして、サンプリングした試料を10gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに混合して測定試料を調製し、マイクロトラックEX-150（日機装製）により顔料の平均粒子径（D90）を測定する。10分毎にサンプリングした試料の平均粒子径（D90）の変化が10nm以下となった状態が、4回連続して継続したときを分散処理の終点とした。

40

【0253】

<顔料の一次粒子径評価>

顔料分散物のそれぞれをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて500倍希釈し、希釈された顔料分散物をカーボン薄膜上に滴下、乾燥させて、TEM（透過型電子顕微鏡）（（株）日立ハイテクノロジーズ製）により、各顔料分散物中に含まれる顔料粒子（被分散体）の形態観察写真を撮影した。得られた写真から、顔料粒子400個について外表面の投影面積を求め、この面積に相当する円の直径を算出し、その平均値として顔料の一次粒子径を求めた。

50

【0254】

<前駆体組成物の粘度測定>

粘度計RE-85(東機産業(株)製)を用いて、各実施例及び比較例の前駆体組成物の粘度(25)の測定を行なった。

【0255】

<顔料分散物中での顔料の平均粒子径の測定>

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて、顔料分散物を500倍に希釈し、マイクロトラックEX-150(日機装製)により平均粒子径(D90)を測定した。

【0256】

<顔料分散物の粘度測定>

各実施例及び比較例にて得られた顔料分散物を所定温度にて所定時間保管して、粘度の増粘率を測定した。

具体的には、経時前(保管前)の顔料分散物の粘度、及び、経時後(所定時間保管後)の顔料分散物の粘度をそれぞれ測定し、以下の式に従って増粘率を求めた。

なお、保管条件としては、23で1か月保管する態様と、7で1か月保管する態様の2態様について検討を行った。

増粘率 = (経時後の顔料分散物の粘度 - 経過前の顔料分散物の粘度) / (経過前の顔料分散物の粘度) × 100

【0257】

<評価(沈降性試験)>

沈降性試験は、所定時間経時前の顔料分散物の固形分濃度に対する、所定時間経時後の顔料分散物の固形分濃度を求め、これを指標に粒子の沈降性を評価した。

具体的には、固形分濃度の測定は、顔料分散物を1g秤量し、165のオープンで60分加熱し、加熱後の分散物量を測定し、固形分量[質量%] = 加熱後の分散物量 / 加熱前の分散物量 × 100を算出した。このとき、経時後の固形分濃度の測定のために、分散液を内径5cm、容量1Lのガラス製容器に入れて23の環境に9ヶ月間静置したものを、液面上部から1cmの深さまでの上澄み液5gを採取し、固形分量[質量%]の測定を行なった。

次に、以下の式に従って、沈降率を算出した。

沈降率 = (経時後の固形分量[質量%] - 経時前の固形分量[質量%]) / (経時前の固形分量[質量%]) × 100

【0258】

表1に示すように、本発明の製造方法によれば、顔料分散物を製造する処理時間が短くなり、かつ、得られる顔料分散物の保存安定性がより優れることが確認された。特に、工程2での前駆体組成物の液温が40超50未満の場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例2と実施例10~13との比較より、分散剤の酸価が30~100mg KOH/gの場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例2と実施例14~15との比較より、顔料の一次粒子径が55nm未満の場合、より効果が優れることが確認された。

一方、工程1の温度が所定範囲でない比較例1~7においては、所望の効果が得られなかった。

【0259】

(実施例16)

実施例5において、顔料を、カーボンブラック(デグサ社製、商品名カラーブラックS170 平均一次粒子径17nm)に変えた他は同様にして、顔料分散物を得た。実施例5と同様の評価を行なったところ、実施例5と同等の結果を得た。この結果から、上述した他の顔料に関しても、本願の効果が得られることが確認された。

【0260】

10

20

30

40

50

(実施例 17)

実施例 5 において、顔料を、ピグメントレッド 254 (チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名 BK-CF 平均一次粒子径 30 nm) に変えた他は同様にして、顔料分散物を得た。実施例 5 と同様の評価を行なったところ、実施例 5 と同等の結果を得た。この結果から、上述した他の顔料に関しても、本願の効果が得られることが確認された。

【0261】

(実施例 18)

実施例 5 において、分散剤を Disperbyk 110 (商品名、ビックケミー ジャパン製、酸価 53 mg KOH/g) に変えた他は同様にして、顔料分散物を得た。実施例 5 と同様の評価を行なったところ、実施例 5 と同等の結果を得た。この結果から、他の分散剤に関しても、本願の効果が得られることが確認された。

10

【0262】

(実施例 19)

実施例 1 において、固形分濃度を濃くして、前駆体組成物の粘度 (25) が 17 mPa・s になるよう調整し、分散処理を行なった。実施例 1 より分散の処理時間がかかったが、略同様の評価結果が得られた。

【0263】

(実施例 20)

分散処理において直径 0.1 mm のジルコニアビーズを用いた以外は、実施例 1 と同様にして分散処理を行なった。実施例 1 より分散の時間がかかったほか、顔料分散物の収率が低下した。各種評価を行なったところ、実施例 1 と比較し、9 ヶ月経過後の固形分沈降量が 3.0 % となった以外は実施例 1 と同様の評価結果が得られた。

20

【0264】

(比較例 8)

実施例 1 において、固形分濃度を濃くして、前駆体組成物の粘度 (25) が 23 mPa・s になるよう調整し、分散処理を行なった。9 ヶ月経過後の固形分沈降量が 11.2 % となり、保存安定性が劣ることが分かった。

【0265】

(比較例 9)

実施例 1 において、固形分濃度を薄くして、前駆体組成物の粘度 (25) が 2 mPa・s になるよう調整し、分散処理を行なった。処理時間が 20 時間超となり、分散に時間がかかった。

30

【0266】

(バインダー溶液 1 の調製)

1,000 mL 三口フラスコに 1-メトキシ-2-プロパノール 159 g を入れ、窒素気流下、85 °C まで加熱した。これに、ベンジルメタクリレート 63.4 g、メタクリル酸 72.3 g、V-601 (和光純薬製) 4.15 g を 1-メトキシ-2-プロパノール 159 g に添加して調製した溶液を、2 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 5 時間加熱して反応させた。

次いで、加熱を止め、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸 (30/70 mol 比) の共重合体を含む溶液を得た。

40

次に、得られた共重合体溶液の内、120.0 g を、300 mL 三口フラスコに移し、グリシジルメタクリレート 16.6 g、p-メトキシフェノール 0.16 g を加え、攪拌し溶解させた。溶解後、トリフェニルホスフィン 3.0 g を加え、100 °C に加熱し、付加反応を行った。グリシジルメタクリレートが消失したことを、ガスクロマトグラフィーで確認し、加熱を止めた。反応液に、1-メトキシ-2-プロパノール 184 g を加え、重量平均分子量 12,000 (GPC 法により求めたポリスチレン換算値)、酸価 35 mg KOH/g、固形分 30 質量% のバインダー溶液 1 を調製した。

【0267】

(硬化性組成物 A の調製)

50

下記組成の成分を攪拌機で混合し、フィルタでろ過して、硬化性組成物 A を調製した。
なお、以下の「部」は質量部を意図する。

(組成)

- ・ (A) 実施例 1 の顔料分散物 50 部
- ・ (F - 1) アルカリ可溶性樹脂：バインダー溶液 1 17.0 部
- ・ (B) 重合性化合物：KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製) 5.0 部
- ・ (C) 重合開始剤：IRGACURE - OXE02 (BASF社製) 2.5 部
- ・ (F - 4) 重合禁止剤：p - メトキシフェノール 0.003 部 10
- ・ (F - 6) 界面活性剤：メガファック F781 (フッ素系界面活性剤、大日本インキ化学工業(株)製) 0.01 部
- ・ 有機溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 10 部
- ・ 有機溶媒：シクロヘキサノン 10 部

【0268】

調液直後の硬化性組成物 A をスプレー塗布装置の溶液カップに入れて、以下の塗布及び加熱条件でガラス基板に塗布を行い、更に硬化処理を施して、硬化膜 1 を形成した。

スプレー塗布装置：G S Iクレオス製 PS - 268

スプレー塗布空気圧条件：3000 cc / 分

塗布量：0.2 cc / 分 20

ノズル径：0.4 mm

スプレーの吐出口とガラス基板塗布面は垂直の向きに設置。

スプレーの吐出口とガラス基板の距離：3 cm

スプレーの散布角度*：90 度

(*スプレーの吐出口からガラス基板への法線から左右両方への角度)

塗布部分の平均膜厚が 2.5 μ m となるまでスプレー塗布実施し、塗布後ホットプレートにて 120 で 2 分加熱した。

【0269】

(スプレー塗布の目詰まり評価)

硬化性組成物 A について、以下の条件でスプレー塗布を行い、目詰まりを評価した。 30

スプレー塗布装置：G S Iクレオス製 PS - 268

スプレー塗布装置の溶液カップに評価する硬化性組成物 A を入れ、25 にて 96 時間放置した後、上記スプレー塗布装置により以下の条件で塗布を行い、目詰まりが発生しないを評価したところ、目詰まりなく塗布することができた。

スプレー塗布空気圧条件：3000 cc / 分

塗布量：0.2 cc / 分

ノズル径：0.4 mm

【0270】

(表面反射率の測定)

上記で得られた硬化膜 1 を、日立ハイテクノロジー製分光光度計、U - 4100 にて、波長 450 nm で表面反射率を測定し (入射角度 5 度)、反射率を % にて測定した。 40

特に固体撮像素子用途の場合、4 % 以下の表面反射率ならば実用性があると判断する。得られた結果は以下である。

表面反射率：0.38 %

【0271】

(遮光性)

上記で得られた硬化膜 1 を、日立ハイテクノロジー製分光光度計、U - 4100 にて、波長 550 nm における透過率を測定し、遮光率の指標とした。特に固体撮像素子用途の場合、1 % 以下の透過率ならば実用性があると判断する。得られた結果は以下である。

透過率：0.004 %

【 0 2 7 2 】

これらの結果より、本発明の硬化膜はスプレー塗布適性が良好で、遮光性、及び、反射防止能に優れることがわかった。

また、この結果から、本願の顔料分散物を用いて製造された硬化膜は遮光性、反射防止能に優れるため、遮光層を具備する固体撮像素子、カラーフィルタ、及びブラックマトリクス、更には、それらを具備した画像表示装置の製造に好適に用いることができる。

【符号の説明】

【 0 2 7 3 】

2, 20, 30, 40 固体撮像装置

3 CMOSセンサ

4 回路基板

5 セラミック基板

5a 開口

5b 内壁面

6 IRカットフィルタ

7 撮影レンズ

8 レンズホルダ

9 保持筒

10, 11, 21, 31, 41 遮光膜(遮光層)

12 黒色層

14 被覆層

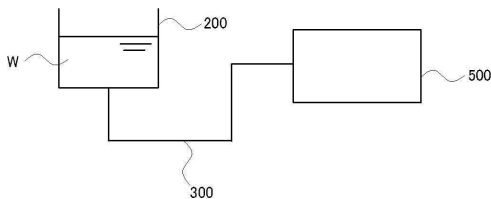
100 基板

200 タンク

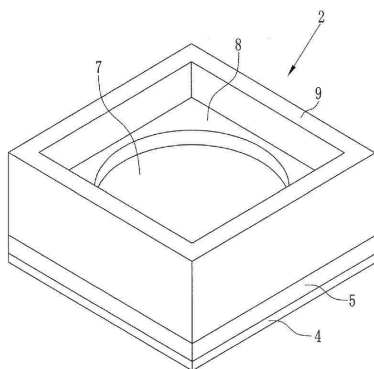
300 配管

500 ビーズミル分散機

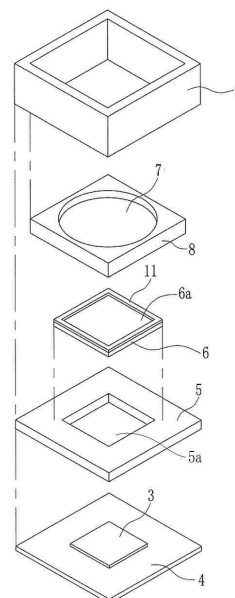
【 図 1 】



【 図 2 】



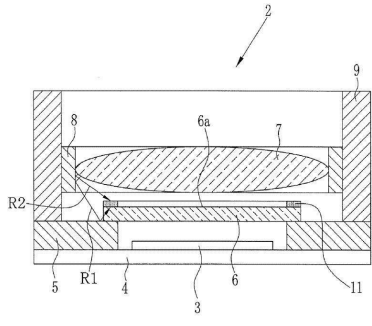
【 図 3 】



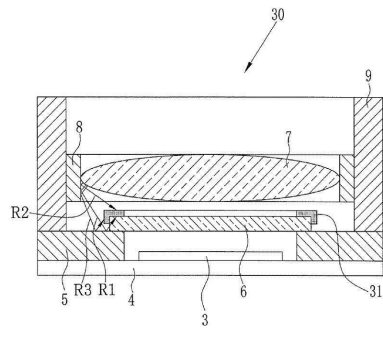
10

20

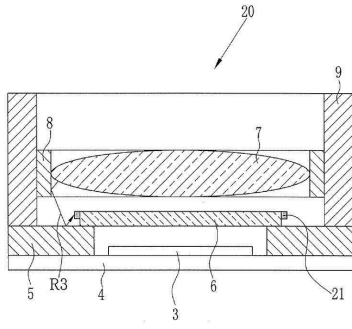
【図4】



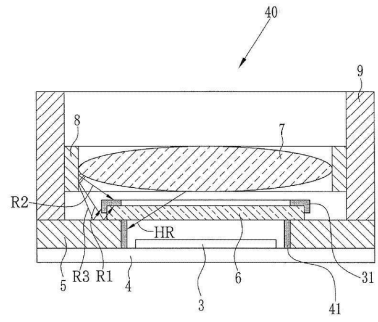
【図6】



【図5】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
G 0 2 B	5/20	(2006.01)	G 0 2 B	5/20	1 0 1
C 0 9 B	67/46	(2006.01)	C 0 9 B	67/46	B

(56) 参考文献 特開 2 0 0 8 - 2 3 3 6 2 0 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 0 1 5 4 9 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 1 - 1 1 8 3 6 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 3 6 6 2 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 1 3 3 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 3 - 0 4 9 8 2 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 8 - 0 0 1 7 9 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 2 3 5 2 6 3 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 C 0 9 D 1 7 / 0 0
 C 0 9 B 6 7 / 4 6
 G 0 2 B 5 / 2 0

(54) 【発明の名称】 顔料分散物の製造方法、硬化性組成物の製造方法、硬化膜の製造方法、硬化膜を具備する固体撮像素子の製造方法、硬化膜を具備するカラーフィルタの製造方法、及び、硬化膜を具備する画像表示装置の製造方法