202219071

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202219071 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：110131374 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 08 月 25 日

(51)Int. Cl.： *C08F2/48* *(2006.01)* *C08F20/26* *(2006.01)*
C08F8/14 *(2006.01)* *G02B5/20* *(2006.01)*
G03F7/004 *(2006.01)* *G03F7/038* *(2006.01)*
H01L27/14 *(2006.01)* *C08F290/12* *(2006.01)*

(30)優先權：2020/09/16 日本 2020-155745

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：深見祐太朗 FUKAMI, YUTARO (JP) ；水野明夫 MIZUNO, AKIO (JP) ；金子祐士 KANEKO, YUSHI (JP) ；尾田和也 OOTA, KAZUYA (JP) ；本橋拓貴 MOTOHASHI, HIROTAKA (JP) ；中村翔一 NAKAMURA, SHOICHI (JP) ；森全弘 MORI, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：鮑亞嵐；卓孟儀

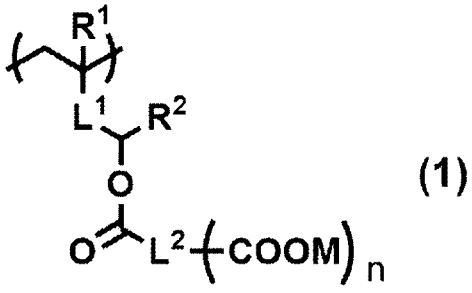
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 120 頁

(54)名稱

硬化性組成物、硬化物、濾色器、固體攝像元件、圖像顯示裝置及高分子化合物

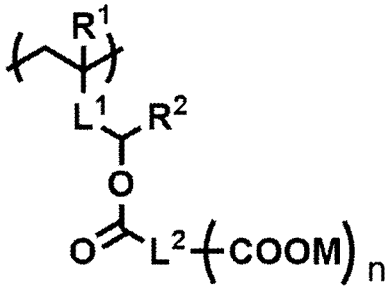
(57)摘要

一種硬化性組成物、上述硬化性組成物的硬化物、或具備上述硬化物之濾色器、固體攝像元件及圖像顯示裝置、以及新型高分子化合物，該硬化性組成物包含顏料、具有式（1）所表示之構成單元且具有聚合性基之高分子化合物、及聚合起始劑，顏料的含量相對於總固體成分為 50 質量%以上。式（1）中，R^1 表示氫原子等，R^2 表示 1 價的有機基團，L^1 表示 2 價的連結基，R^2 及 L^1 可以彼此鍵結而形成環結構，L^2 表示 1+n 價的連結基，n 表示 1 以上的整數，M 表示氫原子或相對離子。



(1)

特徵化學式：



(1)

202219071
專利案號：110131374

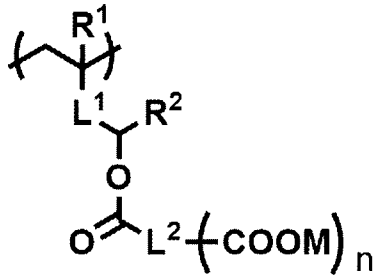
【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性組成物、硬化物、濾色器、固體攝像元件、圖像顯示裝置及高分子化合物

【英文發明名稱】CURABLE COMPOSITION, CURED MATERIAL, COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGE SENSOR, IMAGE DISPLAY DEVICE, AND POLYMER

【中文】

一種硬化性組成物、上述硬化性組成物的硬化物、或具備上述硬化物之濾色器、固體攝像元件及圖像顯示裝置、以及新型高分子化合物，該硬化性組成物包含顏料、具有式（1）所表示之構成單元且具有聚合性基之高分子化合物、及聚合起始劑，顏料的含量相對於總固體成分為 50 質量%以上。式（1）中，R^1 表示氫原子等，R^2 表示 1 價的有機基團，L^1 表示 2 價的連結基，R^2 及 L^1 可以彼此鍵結而形成環結構，L^2 表示 1+n 價的連結基，n 表示 1 以上的整數，M 表示氫原子或相對離子。

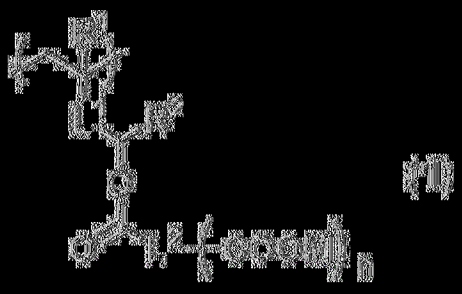


(1)

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】無。

[(特徵化學式)]



【發明說明書】

【中文發明名稱】硬化性組成物、硬化物、濾色器、固體攝像元件、圖像顯示裝置及高分子化合物

【英文發明名稱】CURABLE COMPOSITION, CURED MATERIAL, COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGE SENSOR, IMAGE DISPLAY DEVICE, AND POLYMER

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種硬化性組成物、硬化物、濾色器、固體攝像元件、圖像顯示裝置及高分子化合物。

【先前技術】

【0002】 濾色器係固體攝像元件或圖像顯示裝置中不可或缺的構成組件。固體攝像元件及圖像顯示裝置有時藉由可見光的反射而產生雜訊。因此，在固體攝像元件或圖像顯示裝置中設置遮光膜以實現雜訊產生的抑制。

作為這種濾色器或遮光膜的製造方法，例如，已知如下方法：使用包含顏料之硬化性組成物而形成硬化性組成物層，藉由對該硬化性組成物層進行曝光和顯影而形成圖案之方法。

【0003】 作為上述硬化性組成物，例如，在專利文獻 1 中，揭示了一種光聚合性組成物，其含有：（A）光聚合性不飽和化合物，係藉由使含有環氧基之化合物與具有不飽和雙鍵之有機酸反應，並且使所獲得之反應產

物與式（I）表示之酸酐進行反應而獲得；（B）光聚合起始劑；及（C）顏料和/或染料。

在專利文獻 2 中，揭示了一種著色感光性樹脂組成物，其包含：鹼溶性樹脂（A），係包含化學式 1 表示之構成單元，前述鹼溶性樹脂（A）的玻璃轉移溫度小於 0°C；光聚合性化合物（B）；光聚合起始劑（C）；著色劑（D），係包含顏料（d1）及染料（d2）；及溶劑（E）。

在專利文獻 3 中，揭示了一種感放射線性組成物，其含有：（A）著色劑；（B）鹼溶性樹脂，係具有式（B-1）所表示之結構；（C）多官能性單體；及（D）光聚合起始劑。

【0004】 [專利文獻 1]日本特開 2002-206014 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2015-176152 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2008-181095 號公報

【發明內容】

【0005】 本發明之實施形態欲解決之課題為，顏料的分散性及黏附性優異之硬化性組成物。

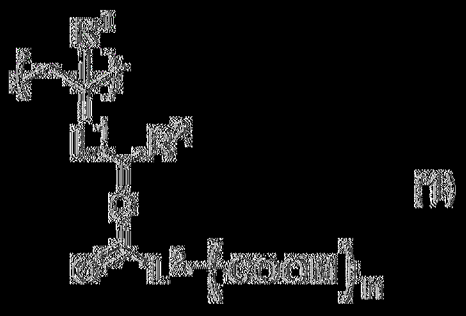
又，本發明之其他實施形態欲解決之課題為，提供一種上述硬化性組成物的硬化物、具備上述硬化物之濾色器或具有上述濾色器之固體攝像元件或圖像顯示裝置。

此外，本發明之另一實施形態欲解決之課題為，提供一種新型高分子化合物。

【0006】 在用於解決上述課題之方案中包含以下態樣。

<1>一種硬化性組成物，其係包含顏料、具有下述式（1）所表示之構成單元並且具有紫合性基之高分子化合物、及紫合起始劑，上述顏料的含量相對於總固體成分為50質量%以上。

|0007| |化學式1|



|0008| 式（1）中，R^1表示氫原子或碳數1～10的烷基，R^2表示1價的有機基團，L^1表示2價的連結基，R^2及L^1可以彼此鍵結而形成環結構，L^2表示1+n價的連結基，n表示1以上的整數，M表示氫原子或相對離子。

|0009| <2>如<1>所述之硬化性組成物，其中，上述L^1包含醯胺鍵。

<3>如<1>或<2>所述之硬化性組成物，其中，上述R^2係包含紫合性基之基團。

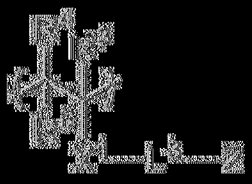
<4>如<1>至<3>之任一項所述之硬化性組成物，其中，上述紫合性基係乙烯性不飽和基。

|0010| <5>如<1>至<4>之任一項所述之硬化性組成物，其中，上述高分子化合物進一步具備具有接枝鏈之構成單元。

<6>如<5>所述之硬化性組成物，其中，上述接枝鏈包含選自包括聚酯鏈、聚醚鏈、聚胺基鏈、聚醯亞胺鏈、聚醯胺鏈及聚胺酯鏈之群組中的至少一種高分子鏈。

[0011] <7>如<5>或<6>所述之硬化性組成物，其中，具有上述接枝鏈之構成單元包含下述式（2）所表示之構成單元。

[0012] [化學式2]



[0013] 式（2）中，R^3～R^5分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或烷基，X^1表示單鍵或2價的連結基，L^3表示包含選自包括巰醚鍵、巰酯鍵、巰醯胺鍵、巰醯亞胺鍵、巰亞胺鍵及巰胺酯鍵之群組中的至少一種高分子鏈之2價的連結基，Z表示1價的有機基團。

[0014] <8>如<6>或<7>所述之硬化性組成物，其中，上述高分子鏈係選自包括巰醚鍵及巰酯鍵之群組中的至少一種以上。

<9>如<1>至<8>之任一項所述之硬化性組成物，其係進一步包含聚合性化合物。

[0015] <10>一種硬化物，其係使<1>至<9>之任一項所述之硬化性組成物硬化而成。

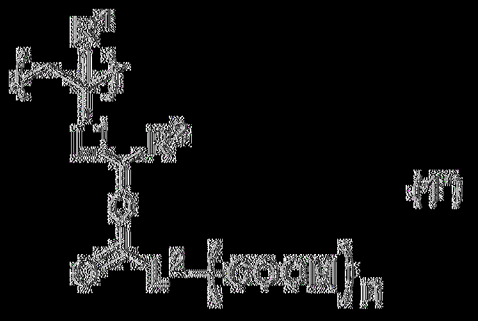
<11>一種濾色器，其係具備<10>所述之硬化物。

<12>一種固體攝像元件，其係具有<11>所述之濾色器。

<13>一種圖像顯示裝置，其係具有<11>所述之濾色器。

[0016] <14>一種高分子化合物，其係具有下述式（1'）所表示之構成單元及下述式（2）所表示之構成單元。

[0017] [化學式3]





[0018] 式(1')中，R^1表示氫原子或碳數1～10的烷基，R^2表示包含紫合性基之1價的有機基團，L^1表示2價的連結基，R^2及L^1可以彼此鍵結而形成環結構，L^2表示1+n價的連結基，n表示1以上的整數，M表示氫原子或相對離子。

式(2)中，R^3～R^5分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或烷基，X^1表示單鍵或2價的連結基，L^3表示包含選自包括紫醚鍵、紫胺鍵、紫醯胺鍵、紫醯亞胺鍵、紫亞胺鍵及紫胺酯鍵之群組中的至少一種高分子鍵之2價的連結基，Z表示1價的有機基團。

[發明效果]

[0019] 依據本發明之實施形態，提供一種顏料的分散性及黏附性優異之硬化性組成物。

又，依據本發明之其他實施形態，提供一種上述硬化性組成物的硬化物、具備上述硬化物之濾色器或具有上述濾色器之固體攝像元件或圖像顯示裝置。

此外，依據本發明之另一實施形態，提供一種新穎高分子化合物。

【實施方式】

【0020】 以下，對本發明的內容進行詳細說明。關於以下所記載之構成要件的說明，有時基於本發明的代表性實施形態來進行，但本發明並不限定於該種實施形態。

另外，本發明中，所謂表示數值範圍之“～”，以將在其前後所記載之數值作為下限值及上限值而包含之含義使用。

在本發明中階段性記載之數值範圍內，可以將在一個數值範圍內記載之上限值或下限值替換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。又，在本發明中記載之數值範圍內，可以將該數值範圍內的上限值或下限值替換為實施例中所示之值。

進而，本發明中，在組成物中存在複數種對應於各成分之物質之情況下，只要無特別說明，則組成物中的各成分的量係指組成物中存在之所對應之複數種物質的總量。

又，本發明中的基團（原子團）的標記中，未標註經取代及未經取代之標記包含不具有取代基之基團及具有取代基之基團。例如，所謂“烷基”不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），而且還包含具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

本發明中，只要無特別記載，則“Me”表示甲基，“Et”表示乙基，“Pr”表示丙基，“Bu”表示丁基，“Ph”表示苯基。

本發明中，“（甲基）丙烯酸”為用於包含丙烯酸及甲基丙烯酸這兩者之概念之術語，“（甲基）丙烯醯基”為用作包含丙烯醯基及甲基丙烯醯基這兩

者之概念之術語。

又，本發明中，“步驟”這一術語，不僅係指獨立之步驟，即使在無法與其他步驟明確地進行區分之情況下，亦發揮該步驟的所期待的目的，則亦包含於本術語中。

本發明中，“總固體成分”係指從組成物的所有組成中去除溶劑之成分的總質量。又，如上所述，“固體成分”係指去除溶劑之成分，例如，在 25℃條件下可以為固態，亦可以為液態。

又，本發明中，“質量%”與“重量%”的含義相同，“質量份”與“重量份”的含義相同。

而且，本發明中，2 個以上的較佳態樣的組合為更佳的態樣。

又，關於本發明中的重量平均分子量（Mw）及數平均分子量（Mn），只要無特別說明，則為以如下方式獲得之分子量，亦即藉由使用了 TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL（均為 TOSOH CORPORATION 製造之產品名稱）的管柱之凝膠滲透層析（GPC）分析裝置，利用溶劑 THF（四氫呋喃）、差示折射計進行檢測，並使用聚苯乙烯作為標準物質來進行換算而得之分子量。

本說明書中，顏料係指難以溶解於溶劑中的化合物。

本說明書中，染料係指容易溶解於溶劑中的化合物。

以下，對本發明進行詳細說明。

【0021】 ＜硬化性組成物＞

本發明之硬化性組成物係包含顏料、具有下述式（1）所表示之構成單元並且具有聚合性基之高分子化合物（以下，亦稱為特定高分子化合物）及

聚合起始劑，並且顏料的含量相對於總固體成分之 50 質量%以上的硬化性組成物。

【0022】 近年來，隨著影像感測器的高像素化而圖案的微細化及薄膜化不斷發展。隨之，使用於濾色器之硬化性組成物中的顏料濃度具有相對增加之傾向。

硬化性組成物係顏料的含量高之硬化性組成物，具體而言，顏料的含量相對於總固體成分為 50 質量%以上之硬化性組成物之情況下，有時顏料的分散性降低及所獲得之硬化物中的相對基板等的黏附性降低。

本發明人等對顏料的分散性及黏附性進行銳意研究之結果，發現如上述本發明之硬化性組成物那樣，藉由使用具有下述式（1）所表示之構成單元並且具有聚合性基之高分子化合物而獲得顏料的分散性及黏附性優異之硬化性組成物。

具有式（1）所表示之構成單元，並且具有聚合性基之高分子化合物具有有助於相對顏料的吸附性及顯影性之“COOM”，進一步在同一分子內具有聚合性基。推斷如下：藉由具有這種結構，上述高分子化合物藉由使用顏料的含量相對於總固體成分為 50 質量%以上之硬化性組成物，能夠抑制顏料彼此的凝聚以使顏料的分散性提高，並且亦提高所獲得之硬化物與基板等的黏附性。又，可考慮到包含上述高分子化合物之硬化性組成物還具有不損害顯影性之優點。

尤其，推斷如下：式（1）所表示之構成單元具有聚合性基之情況下，由於當提高聚合性基的含有比率時，有助於顏料的吸附性及顯影性之“COOM”的含有比率一同增加，因此在顏料濃度高之硬化性組成物中，亦更

有效地提高顏料的分散性及黏附性。

[0023]　〔特定高分子化合物〕

本發明之硬化性組成物包含具有下述式（1）所表示之構成單元A1及具有聚合性基之高分子化合物（特定高分子化合物）。

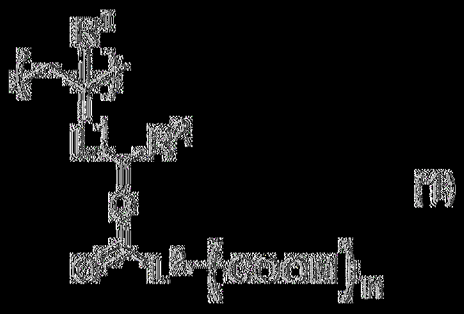
作為特定高分子化合物，具有下述式（1）所表示之構成單元，並且具有聚合性基，同時具備具有顯示立體排斥性之接枝鏈之構成單元之態樣為較佳。

本發明中的特定高分子化合物係包含選自包括源自（甲基）丙烯酸之構成單元及源自（甲基）丙烯酸酯之構成單元之群組中的 1 種以上的構成單元之（甲基）丙烯酸樹脂為較佳。

[0024]　[式（1）所表示之構成單元]

首先，對特定高分子化合物中的式（1）所表示之構成單元進行說明。

[0025]　[化學式 4]



[0026]　式（1）中，R^1表示氫原子或碳數 1～10 的烷基，R^2表示 1 價的有機基團，L^1表示 2 價的連結基，R^2及 L^1可以彼此鍵結而形成環結構，L^2表示 1+n 價的連結基，n 表示 1 以上的整數，M 表示氫原子或相對離子。

[0027]　式(1)中的 R^1為氫原子或甲基為較佳，甲基為進一步較佳。

[0028]　式（1）中的 R^2為碳數 1～10 的 1 價的有機基團為較佳，包

含醚鍵（-O-）之碳數 1～10 的 1 價的有機基團為更佳。

從硬化性的觀點考慮，式（1）中的 R^2 為包含聚合性基之基團為較佳。

從硬化性的觀點考慮，R^2 中所包含之聚合性基為乙烯性不飽和基為較佳。

【0029】 R^2 為包含聚合性基之基團之情況下，作為 R^2，具體為-L^{21}-O-L^{22}-R^{21} 所表示之 1 價的基團或-L^{23}-R^{21} 所表示之 1 價的基團為較佳，-L^{21}-O-L^{22}-R^{21} 所表示之 1 價的基團為較佳。

其中，L^{21}、L^{22} 及 L^{23} 分別獨立地表示伸烷基，R^{21} 表示聚合性基。

作為 L^{21}，亞甲基為較佳。

作為 L^{22}，碳數 2～10 的伸烷基為較佳，碳數 3～8 的伸烷基為更佳，碳數 4～8 的伸烷基為特佳。

作為 L^{23}，碳數 1～5 的伸烷基為較佳，碳數 1～3 的伸烷基為更佳。另外，L^{23} 中的伸烷基可以與式（1）中的 L^1 鍵結而形成環結構。

作為 R^{21}，從硬化性的觀點考慮，具有乙烯性不飽和基之基團為較佳，（甲基）丙烯醯氧基或（甲基）丙烯醯胺基為更佳，（甲基）丙烯醯氧基為進一步較佳，丙烯醯氧基為特佳。

【0030】 R^2 為不包含聚合性基之基團之情況下，作為 R^2，具體為包含酯鍵之烷基為較佳，-L^{24}-O-C（=O）-R^{22} 所表示之 1 價的基團為較佳。

作為 L^{24}，亞甲基為較佳。

作為 R^{22}，碳數 2～10 的烷基為較佳，碳數 3～8 的烷基為更佳，碳數 4～8 的烷基為進一步較佳。

【0031】 L^1 中的 2 價的連結基的碳數為 1～20 為較佳，1～18 為更

佳，4～16 為進一步較佳，4～10 為特佳。

作為 L^1 中的 2 價的連結基，從顏料的分散性及顯影性之觀點考慮，包含酯鍵之 2 價的基團為較佳，將酯鍵與伸烷基進行組合之 2 價的基團或將醯胺鍵、酯鍵及伸烷基進行組合之 2 價的基團為較佳，將酯鍵與伸烷基進行組合之基團為較佳。

尤其，從顏料的分散性及顯影性的觀點考慮，作為 L^1 中的 2 價的連結基，將 2 個以上（較佳為 3 個）的酯鍵與 2 個以上（較佳為 3 個）的伸烷基進行組合之基團為較佳。

【0032】 作為 L^2 中的 1+n 價的連結基，2 價的連結基或 3 價的連結基為較佳，2 價的連結基為較佳。亦即，n 為 1 或 2 為較佳，1 為更佳。

L^2 為 2 價的連結基之情況下，2 價的連結基的碳數為 2～8 為較佳，2～4 為較佳，2 為特佳。

作為 L^2 中的 2 價的連結基，可以舉出伸烷基、伸烯基、伸苯基等，其中，伸烷基為較佳。

L^2 為 3 價的連結基之情況下，作為 3 價的連結基，可以舉出脂肪族烴基、芳香族烴基等，其中，芳香族烴基為較佳。

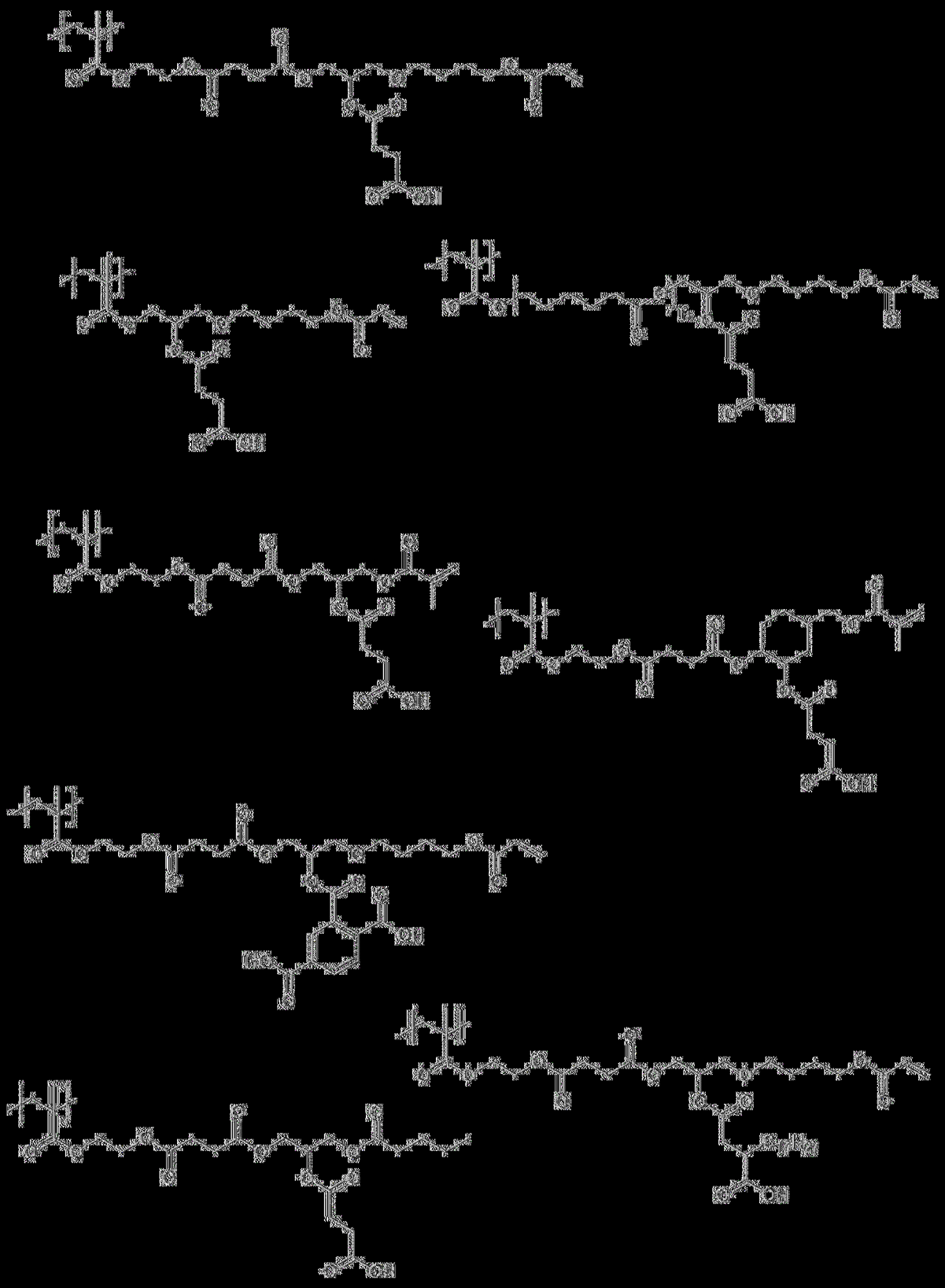
【0033】 式（1）中的 COOM 表示羧基或羧基的鹽。作為 M 所表示之相對離子，可以係一價的陽離子，亦可以係多價的陽離子，一價的陽離子為較佳，Li^+、Na^+、K^+等鹼金屬離子為更佳。

作為 COOM 中的 M，氫原子為較佳。

【0034】 作為式（1）所表示之構成單元的具體例，例如，可以舉出下述結構單元及在後述之實施例中作為構成單元（1）而記載之構成單元。

下述結構單元中，n 表示 2 以上的整數。又，n 為 20 以下為較佳，10 以下為更佳。

[0035]　[化學式 5]



【0036】 特定高分子化合物可以單獨具有 1 種式（1）所表示之構成單元，亦可以具有 2 種以上。

從顏料的分散性及硬化性的觀點考慮，作為式（1）所表示之構成單元的含量相對於特定高分子化合物的總質量為 2 質量%～60 質量%為較佳，5 質量%～50 質量%為更佳，10 質量%～40 質量%為進一步較佳，15 質量%～30 質量%為特佳。

【0037】 [具有接枝鏈之構成單元]

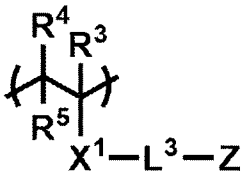
從提高基於立體排斥的顏料的分散性之觀點考慮，特定高分子化合物除了式（1）所表示之構成單元以外，進一步包含具有接枝鏈之構成單元為較佳。

其中，作為接枝鏈，包含聚醚鏈、聚酯鏈、聚醯胺鏈、聚醯亞胺鏈、聚亞胺鏈、聚胺酯鏈、丙烯酸樹脂鏈等為較佳。

尤其，從提高顏料的分散性之觀點考慮，上述接枝鏈包含選自包括聚醚鏈、聚酯鏈、聚醯胺鏈、聚醯亞胺鏈、聚亞胺鏈及聚胺酯鏈之群組中的至少一種高分子鏈為較佳，其中，包含選自包括聚醚鏈及聚酯鏈之群組中的至少一種高分子鏈為更佳，包含聚酯鏈為特佳。

【0038】 在本發明中，具有接枝鏈之構成單元包含下述式（2）所表示之構成單元為較佳。

【0039】 【化學式 6】



(2)

【0040】 式（2）中，R^3～R^5 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或烷

基，X^1 表示單鍵或 2 價的連結基，L^3 表示包含選自包括聚醚鏈、聚酯鏈、聚醯胺鏈、聚醯亞胺鏈、聚亞胺鏈及聚胺酯鏈之群組中的至少一種高分子鏈之 2 價的連結基，Z 表示 1 價的有機基團。

【0041】 式（2）中的 R^3 為氫原子或烷基為較佳，氫原子或甲基為更佳，甲基為進一步較佳。

式（2）中的 R^4 為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

式（2）中的 R^5 為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

【0042】 式（2）中的 X^1 為 2 價的連結基為較佳，包含酯鍵及醯胺鍵中的至少一者之 2 價的連結基為較佳，酯鍵或包含酯鍵及醯胺鍵之 2 價的連結基為更佳。

作為 X^1，更具體而言，可以舉出酯鍵（*-C（=O）-O-）或*-C（=O）-O-X^{11}-O-NH-C（=O）-所表示之基團。其中，“*”表示與特定高分子化合物的主鏈鍵結之部位，X^{11} 表示碳數 1～12 的伸烷基，碳數 2～8 的伸烷基為較佳。

【0043】 作為式（2）中的 L^3，從提高基於立體排斥的顏料的分散性之觀點考慮，包含選自包括聚醚鏈及聚酯鏈（較佳為聚伸烷氧基鏈）之群組中的至少一種高分子鏈之 2 價的連結基為較佳，聚酯鏈為更佳。

【0044】 作為 L^3 所表示之聚酯鏈，具有-（O-L^4-C（=O））$_n$-所表示之鏈結構。其中，L^4 表示伸烷基，n 表示 2 以上的整數。L^4 所表示之伸烷基可以係直鏈狀，亦可以係支鏈狀，可以具有環結構。作為 L^4 所表示之伸烷基的碳數，從提高顏料的分散性之觀點考慮，1～10 為較佳，2～8 為更佳，3～6 為進一步較佳，4～6 為特佳。

另外，L^3 所表示之聚酯鏈可以具有上述 L^4 不同之 2 種以上的-（O-L^4-C（=O））$_n$-所表示之鏈結構。

作為 n，總計為 2～30 為較佳，4～26 為更佳，6～24 為進一步較佳。

【0045】 作為 L^3 所表示之聚醚鏈，聚伸烷氧基鏈為較佳，聚乙烯氧基鏈或聚丙烯氧基鏈為更佳，聚乙烯氧基鏈為進一步較佳。

另外，L^3 所表示之聚醚鏈可以具有伸烷基不同之 2 種以上的聚伸烷氧基鏈。

作為聚伸烷氧基鏈中的聚伸烷氧基的重複數，2～30 為較佳，4～20 為更佳，6～16 為進一步較佳。

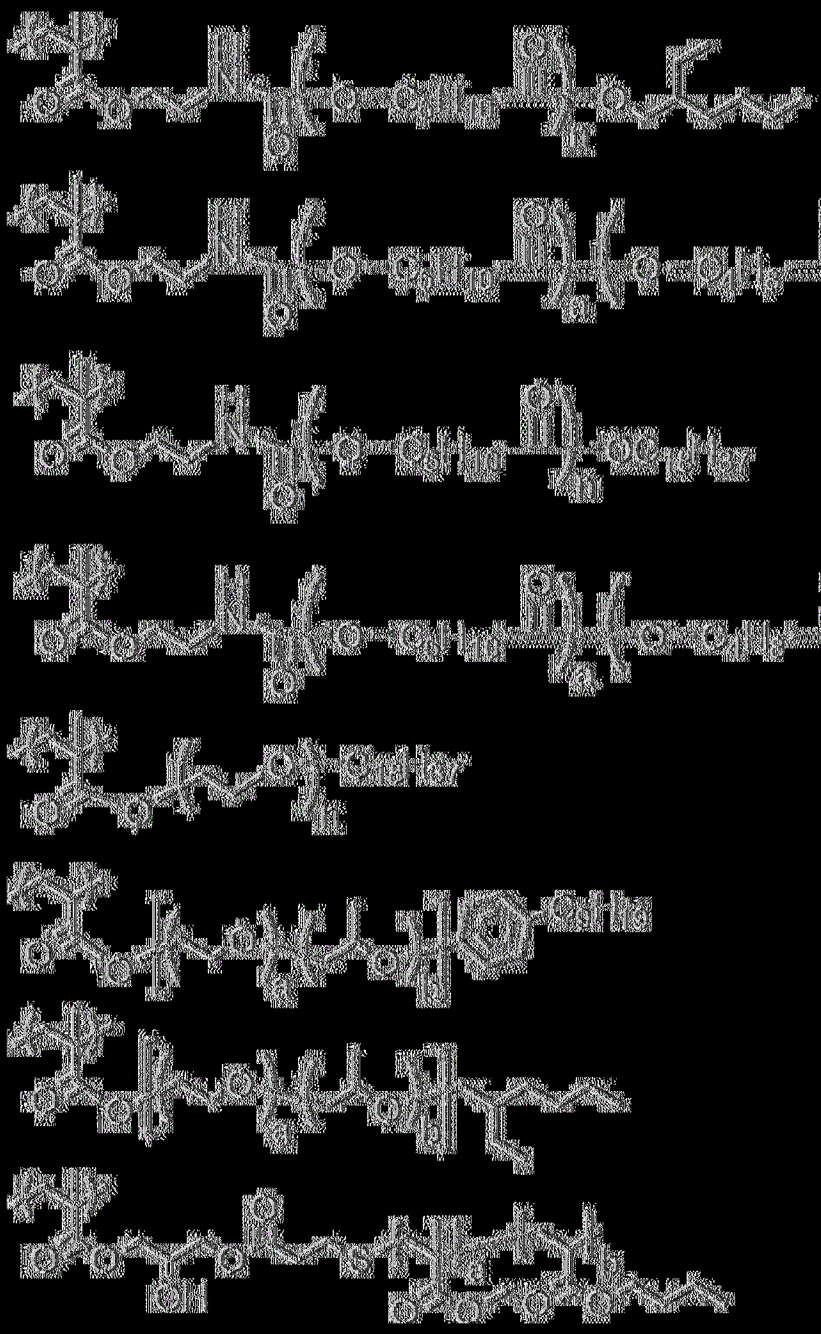
【0046】 作為式（2）中的 Z，從提高基於立體排斥的顏料的分散性之觀點考慮，碳數 4～40 的脂肪族烴基、或具有碳數 6～20 的芳香族烴基為較佳，具有碳數 4～40 的脂肪族烴基為更佳，具有碳數 4～40 的烷基為進一步較佳，具有碳數 6～30 的烷基為特佳，具有碳數 8～20 的脂肪族烴基為最佳。

上述烷基可以係直鏈狀，可以具有支鏈，亦可以具有環結構，從保存穩定性的觀點考慮，直鏈烷基或支鏈烷基為較佳，支鏈烷基為更佳。

【0047】 作為具有接枝鏈之構成單元的具體例，例如，可以舉出以下示出之構成單元及在後述之實施例中作為構成單元(2)而記載之構成單元。

下述結構單元中，n 表示 1 以上的整數，a 及 b 分別獨立地表示 1 以上的整數。

【0048】 【化學式 7】



[0049] 特定高分子化合物可以單獨具有 1 種具有接枝鏈之構成單元，亦可以具有 2 種以上。

作為具有接枝鏈之構成單元的含量，從顏料的分散性及硬化性的觀點考慮，相對於特定高分子化合物的總質量，40 質量%～98 質量%為較佳，40 質量%～85 質量%為更佳，45 質量%～70 質量%為進一步較佳，45 質量%～65 質量%為特佳。

[0050] 在特定高分子化合物中，關於式（1）所表示之構成單元與

具有接枝鏈之構成單元的含有比率，以質量基準計，式（1）所表示之構成單元:具有接枝鏈之構成單元=70:30～10:90 為較佳，式（1）所表示之構成單元:具有接枝鏈之構成單元=60:40～20:80 為更佳。

【0051】 [具有酸基之構成單元]

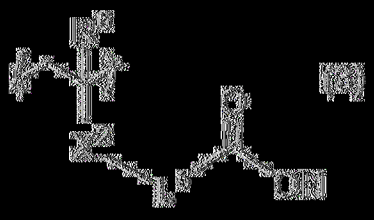
從顯影性的觀點考慮，本發明中的特定高分子化合物進一步具有除了式（1）所表示之構成單元以外的具有酸基之構成單元為較佳。

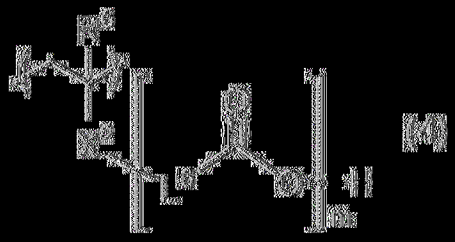
作為上述酸基，例如，可以舉出羧基、磺酸基、膦酸基及磷酸基。其中，從保存穩定性、顯影性的觀點考慮，作為酸基，羧基為較佳。

具有上述酸基之構成單元可以係源自（甲基）丙烯酸之構成單元，亦可以係在側鏈具有酸基之構成單元。作為在側鏈具有酸基之構成單元，從保存穩定性、顯影性的觀點考慮，在側鏈具有酸基之構成單元為較佳。其中，由於源自（甲基）丙烯酸之構成單元係羧基直接鍵結於主鏈之構成單元，因此不對應於在側鏈具有酸基之構成單元。

【0052】 作為在上述側鏈具有酸基之構成單元，從保存穩定性及顯影性的觀點考慮，下述式（3）所表示之構成單元或下述式（4）所表示之構成單元為較佳。

【0053】 【化學式 8】





[0054] 式(3)及式(4)中，R^6表示氫原子或烷基，X^2表示-COO-、-$CONR^B$-或伸芳基，R^B表示氫原子、烷基或芳基，L^5表示將2個以上的碳數1～10的伸烷基與選自包括醚鍵及酯鍵之群組中的1個以上的基團進行鍵結之基團，此外，在X^2為伸芳基之情況下，L^5可以係單鍵，L^6分別獨立地表示伸烷基，m表示1以上的整數。

[0055] 式(3)中的R^6為氫原子或甲基為較佳，甲基為更佳。

從保存穩定性的觀點考慮，式(3)中的X^2為-COO-或-$CONR^B$-為較佳，-COO-為更佳。其中，R^B為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

從保存穩定性的觀點考慮，式(3)中的L^5為將2個碳數1～10(較佳為碳數2～4)的伸烷基與1個酯鍵進行鍵結之基團為較佳。其中，L^5中的2個伸烷基為相同基團為較佳。

[0056] 式(4)中的R^6及X^2分別與式(3)中的R^6及X^2的含義相同，較佳態樣亦相同。

式(4)中的L^6中的伸烷基可以係直鏈狀，亦可以具有支鏈，亦可以具有環結構，直鏈狀為較佳。

式(4)中的L^6分別獨立地為碳數2～10的伸烷基為較佳，碳數3～8

的伸烷基為更佳，碳數 4～8 的伸烷基為特佳。

此外，式（4）中的 m 個 L^6 為相同基團為較佳。

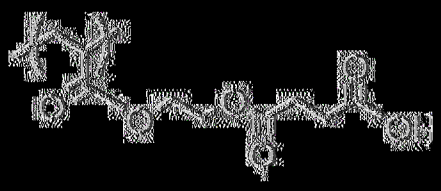
式（4）中的 m 為 1～20 的整數為較佳，1～10 的整數為更佳，2～4 的整數為特佳。

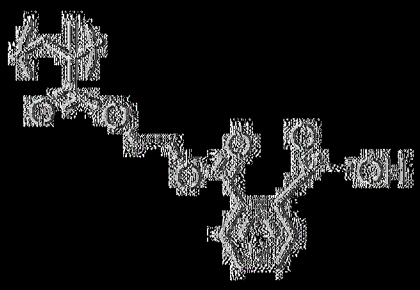
[0057] 作為具有酸基之構成單元的具體例，例如，可以舉出源自（甲基）丙烯酸之構成單元、下述結構單元及在後述實施例中作為構成單元（3）而記載之構成單元。

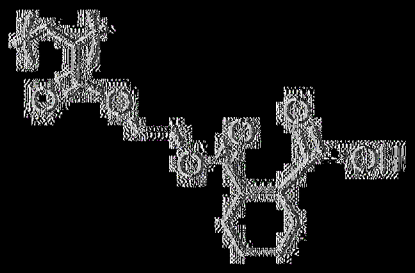
在以下構成單元中，n 表示 1 以上的整數。又，n 為 20 以下為較佳，10 以下為更佳。

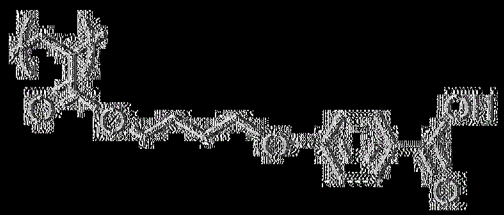
[0058] [化學式 9]

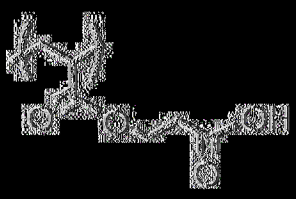


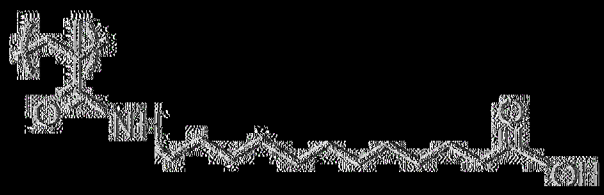












[0059] 特定高分子化合物可以單獨具有1種具有酸基之構成單元，亦可以具有2種以上。

作為具有酸基之構成單元的含量，從顏料的分散性及硬化性的觀點來考慮，相對於特定高分子化合物的總質量為1質量%～50質量%為較佳，2質量%～40質量%為更佳，10質量%～35質量%為進一步較佳，15質量%～30質量%為特佳。

[0060] [具有聚合性基之構成單元]

從硬化性的觀點來考慮，本發明中的特定高分子化合物為具備具有聚合性基之構成單元為較佳。

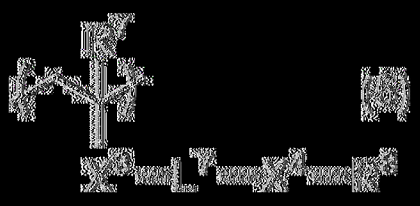
作為聚合性基，從硬化性的觀點來考慮，乙烯性不飽和基為較佳。

作為具有聚合性基之構成單元，從提高硬化性的觀點來考慮，在側鏈具有聚合性基（較佳為乙烯性不飽和基）之構成單元為較佳。

另外，對於具有聚合性基之構成單元而言，在包含於式（1）所表示之構成單元之情況下，亦不包含此處提及之“具有聚合性基之構成單元”。

[0061] 在側鏈具有乙烯性不飽和基之構成單元包含下述式（5）所表示之構成單元為較佳。

[0062] [化學式10]



[0063] 式（5）中，R^7表示氫原子、鹵素原子或烷基，X^3及X^4分別獨立地表示單鍵或2價的連結基，L^7表示包含選自包括芳香族環、雙鍵、

聚醯胺鍵、聚醯亞胺鍵、聚亞胺鍵及聚胺酯鍵之群組中的至少一種高分子鍵之連結基，R^8表示乙烯性不飽和基。

[0064] 式（5）中的R'為氫原子或烷基為較佳，氫原子或甲基為更佳，甲基為特佳。

式（5）中的X^3為單鍵、伸芳基、-COO-或-CONR-為較佳，-COO-或-CONR-為更佳，-COO-為特佳。其中，R為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

從保存穩定性及感影性的觀點考慮，式（5）中的L'為包含選自包括聚醚鍵、聚胺酯鍵及聚胺酯鍵之群組中的至少一種高分子鍵之連結基為較佳，包含選自包括聚醚鍵及聚胺酯鍵之群組中的至少一種高分子鍵之連結基為更佳，聚胺酯鍵為特佳。

從保存穩定性及感影性的觀點考慮，式（5）中的X^4為2價的連結基為較佳，碳數3以上且20以下的2價的連結基為更佳，具有源自之碳數3以上且20以下的2價的連結基為進一步較佳，下述式（L1）或式（L2）所表示之2價的連結基為特佳。

[0065] [化學式11]



式（L1）　式（L2）

[0066] 式（L1）及式（L2）中，L表示伸烷基，*表示與L^1或X^1的鍵結位置。

[0067] 式（L2）中的L中的伸烷基可以係直鏈狀，亦可以具有支

鏈，亦可以具有環結構，直鏈狀為較佳。

又，式（L2）中的 L 為碳數 2～10 的伸烷基為較佳，碳數 3～8 的伸烷基為更佳，碳數 4～8 的伸烷基為特佳。

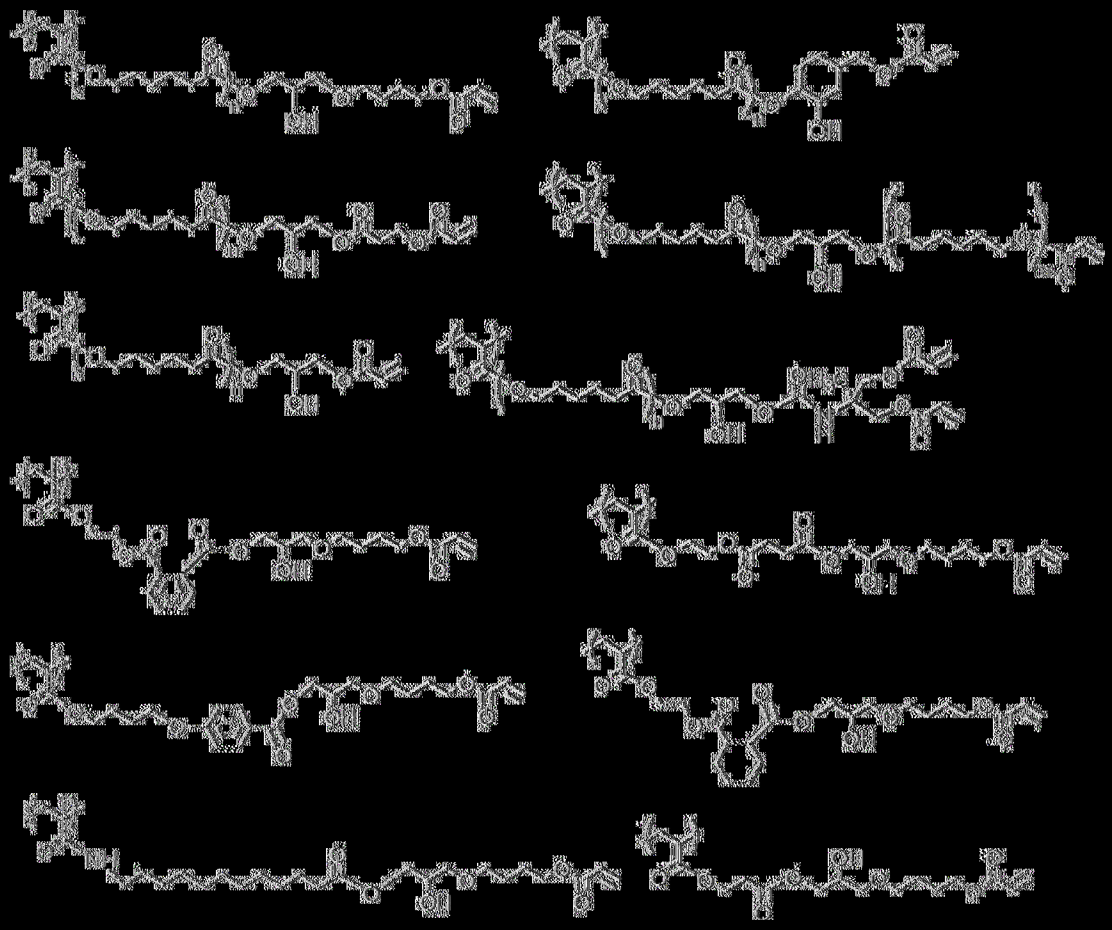
又，在式（L2）中，L 與式（5）中的 R^8 鍵結為較佳。

【0068】 從保存穩定性、顯影性、硬化性及所獲得之硬化物的黏附性的觀點考慮，式（5）中的 R^8 為（甲基）丙烯醯氧基或（甲基）丙烯醯胺基為較佳，（甲基）丙烯醯氧基為更佳，丙烯醯氧基為特佳。

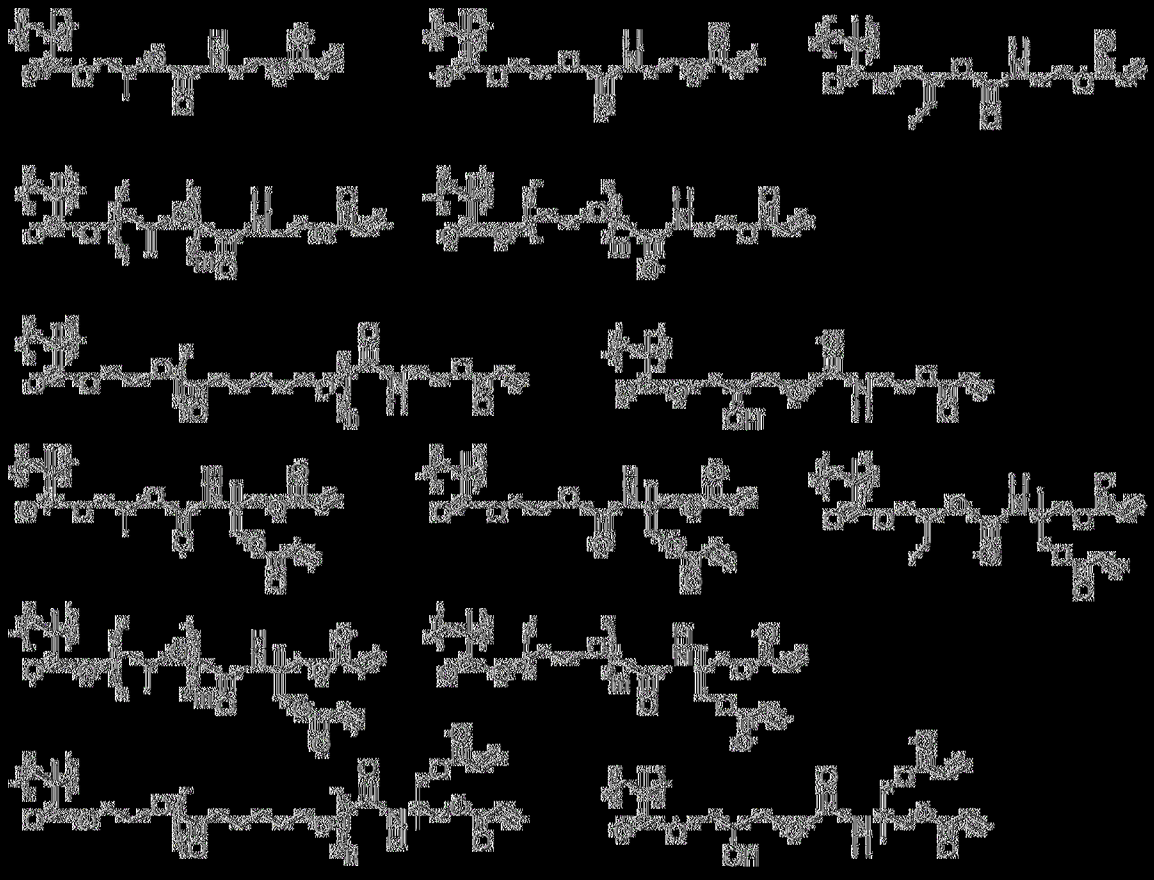
【0069】 作為具有聚合性基之構成單元的具體例，例如，可以舉出以下示出之構成單元及在後述之實施例中作為構成單元（4）而記載之構成單元。

下述結構單元中，m 表示 2 以上的整數，n 表示 1 以上的整數。又，m 及 n 分別獨立地為 20 以下為較佳，10 以下為更佳。

【0070】 【化學式 12】



|(00/1)|　　|(化學式 13)|



【0072】 特定高分子化合物可以單獨具有 1 種具有聚合性基之構成單元，亦可以具有 2 種以上。

作為具有聚合性基之構成單元的含量，從顏料的分散性及硬化性的觀點考慮，相對於特定高分子化合物的總質量為 1 質量%～10 質量%為較佳，2 質量%～10 質量%為更佳。

【0073】 [特定高分子化合物的較佳態樣]

從顏料的分散性、硬化性及顯影性的觀點考慮，特定高分子化合物的重量平均分子量（Mw）為 5,000～50,000 為較佳，10,000～40,000 為更佳，15,000～35,000 為進一步較佳。

【0074】 從顏料的分散性、硬化性及顯影性的觀點考慮，特定高分子化合物的酸值為 30mgKOH/g～200mgKOH/g 為較佳，40mgKOH/g～150mgKOH/g 為更佳，50mgKOH/g～100mgKOH/g 為進一步較佳。

本發明中的化合物或樹脂的酸值藉由使用了氫氧化鈉水溶液之中和滴定來求出。具體而言，係利用電位差測量法並使用氫氧化鈉水溶液對將所獲得之化合物或樹脂溶解於溶劑中而得之溶液進行滴定，並計算樹脂的固體 1g 中所含之酸的毫莫耳數，接著，將該值乘以氫氧化鉀（KOH）的分子量 56.1 來求出。另外，酸值的單位為 mgKOH/g。

【0075】 從硬化性的觀點考慮，特定高分子化合物的乙烯性不飽和鍵價（以下，亦稱為 C=C 價）為 0.01mmol/g～1.5mmol/g 為較佳，0.05mmol/g～1.2mmol/g 為更佳，0.08mmol/g～1.1mmol/g 為進一步較佳，0.20mmol/g～0.60mmol/g 為特佳。

本發明中的化合物的 C=C 價係藉由將化合物的 1 分子中所包含之乙烯

性不飽和基的數除以化合物的分子量（或具有分子量分布之化合物時為重量平均分子量）而計算之值。

【0076】 作為特定高分子化合物的具體例，例如，可以舉出在後述之實施例中合成之 P1～P14 的高分子化合物，本發明中的特定高分子化合物並不限定於該等。

【0077】 本發明之硬化性組成物可以單獨包含 1 種特定高分子化合物，亦可以包含 2 種以上。

從顏料的分散性及硬化性的觀點考慮，特定高分子化合物的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 5 質量%～40 質量%為較佳，10 質量%～35 質量%為更佳，15 質量%～30 質量%為進一步較佳。

【0078】 [特定高分子化合物的合成法]

特定高分子化合物的合成方法並無特別限制，可以舉出合成具備具有羥基之構成單元之高分子化合物，使酸酐與所獲得之高分子化合物的羥基反應而導入酸基（式（1）中的 COOM 基）之方法。

更具體而言，特定高分子化合物藉由具有羧基之單體和具有接枝鏈之巨單體聚合，使具有環氧基之乙烯性不飽和化合物與所獲得之第 1 中間物的羧基反應而獲得在側鏈末端具有乙烯性不飽和基，進一步具有藉由環氧基的開環而產生之羥基之第 2 中間物。接著，使酸酐與第 2 中間物的羥基反應而導入式（1）中的 COOM 基。依據這種方法，獲得 R^2 為包含乙烯性不飽和基之基團之特定高分子化合物。

其中，作為使上述羥基反應之酸酐，可以舉出二羧酸酐、三羧酸酐、四羧酸酐等。其中，二羧酸酐或三羧酸酐為較佳，二羧酸酐為更佳。

作為二羧酸酐，琥珀酸酐、鄰苯二甲酸酐等為較佳。

作為三羧酸酐，偏苯三酸酐等為較佳。

【0079】 〔顏料〕

本發明之硬化性組成物包含顏料，前述顏料的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 50 質量%以上。

顏料可以係無機顏料、有機顏料中的任一者，有機顏料為較佳。又，對於顏料，還能夠使用由有機顯色團取代無機顏料或有機-無機顏料的一部分而得之材料。藉由由有機顯色團取代無機顏料或有機-無機顏料而能夠容易進行色相設計。

本發明之硬化性組成物能夠較佳地用作濾色器中的著色像素形成用硬化性組成物。作為著色像素，例如，可以舉出紅色像素、綠色像素、藍色像素、品紅色像素、藍色像素、黃色像素等。其中，可以較佳地舉出綠色像素。

【0080】 顏料的平均一次粒徑為 1nm～200nm 為較佳。下限為 5nm 以上為更佳，10nm 以上為進一步較佳。上限為 180nm 以下為更佳，150nm 以下為進一步較佳，100nm 以下為特佳。若顏料的平均一次粒徑在上述範圍內，則硬化性組成物中的顏料的分散穩定性良好。

另外，本發明中，顏料的一次粒徑能夠藉由透射型電子顯微鏡觀察顏料的一次粒子，並依據所獲得之圖像照片來求出。具體而言，求出顏料的一次粒子的投影面積，並將與此相對應之等效圓直徑作為顏料的一次粒徑來計算。並且，本發明中的平均一次粒徑設為關於 400 個顏料的一次粒子的一次粒徑的算術平均值。又，顏料的一次粒子係指未凝聚之獨立的粒子。

【0081】 顏料對 25℃的丙二醇甲醚乙酸酯 100g 的溶解量小於 0.01g

為較佳，小於 0.005g 為更佳，小於 0.001g 為進一步較佳。

【0082】 作為有機顏料，可以舉出酞菁顏料、二噁咔顏料、喹吖酮顏料、蒽醌顏料、芘顏料、偶氮顏料、二酮吡咯并吡咯顏料、吡咯并吡咯顏料、異吲哚啉顏料、喹啉黃顏料、三芳基甲烷顏料、□山□星（xanthene）顏料、次甲基顏料、喹啉顏料等。

作為有機顏料的具體例，可以舉出以下所示者。

【0083】 比色指數（C.I.）Pigment Yellow 1，2，3，4，5，6，10，11，12，13，14，15，16，17，18，20，24，31，32，34，35，35:1，36，36:1，37，37:1，40，42，43，53，55，60，61，62，63，65，73，74，77，81，83，86，93，94，95，97，98，100，101，104，106，108，109，110，113，114，115，116，117，118，119，120，123，125，126，127，128，129，137，138，139，147，148，150，151，152，153，154，155，156，161，162，164，166，167，168，169，170，171，172，173，174，175，176，177，179，180，181，182，185，187，188，193，194，199，213，214，215，228，231，232（次甲基系），233（喹啉系），234（胺基酮系），235（胺基酮系），236（胺基酮系）等（以上為黃色顏料）、

C.I.Pigment Orange（顏料橙）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（以上為橙色顏料）、

C.I.Pigment Red（顏料紅）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，

122，123，144，146，149，150，155，166，168，169，170，171，172，175，176，177，178，179，184，185，187，188，190，200，202，206，207，208，209，210，216，220，224，226，242，246，254，255，264，270，272，279，291，294（□□□系、Organo Ultramarine、Bluish Red），295（單偶氮系），296（重氮系），297（胺基酮系）等（以上為紅色顏料）、

C.I.Pigment Green 7，10，36，37，58，59，62，63，64（酞菁系），65（酞菁系），66（酞菁系）等（以上為綠色顏料）、

C.I.Pigment Violet（顏料紫）1，19，23，27，32，37，42，60（三芳基甲烷系），61（□□□系）等（以上為紫色顏料）、

C.I.Pigment Blue（顏料藍）1，2，15，15:1，15:2，15:3，15:4，15:6，16，22，29，60，64，66，79，80，87（單偶氮系），88（次甲基系）等（以上為藍色顏料）。

【0084】 又，從更發揮本發明的效果之觀點考慮，本發明之硬化性組成物作為顏料而包含綠色顏料為較佳，包含綠色顏料及黃色顏料為更佳。

此外，從靈敏度及光譜特性之觀點考慮，上述顏料包含酞菁顏料為較佳，包含綠色的酞菁顏料為更佳。

【0085】 作為綠色顏料，能夠使用公知者。例如，可以舉出比色指數（C.I.）Pigment Green 7，10，36，37，58，59，62，63 等酞菁化合物。

又，作為綠色顏料，還能夠使用 1 分子中的鹵素原子數平均為 10 個～14 個，溴原子數平均為 8 個～12 個，氯原子數平均為 2 個～5 個之鹵化鋅酞菁化合物。作為具體例，還能夠使用國際公開第 2015/118720 號中記載之化合物、中國專利申請公開第 106909027 號說明書中記載之化合物、具有

磷酸酯作為配位體之酞菁化合物等。

又，作為綠色顏料，可以使用日本特開 2019-8014 號公報或日本特開 2018-180023 號公報中記載之綠色顏料。又，可以使用日本特開 2020-76995 號公報中記載之核-殼型色素。

其中，從容易形成具有適合綠色像素之光譜特性之膜之原因考慮，綠色顏料包含選自包括 C.I.Pigment Green 58 及 C.I.Pigment Green 36 之群組中的至少一種化合物為較佳，包含 C.I.Pigment Green 58 為更佳。

【0086】 綠色顏料可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

硬化性組成物的總固體成分中的綠色顏料的含量為 10 質量%～80 質量%為較佳。下限為 15 質量%以上為更佳，20 質量%以上為特佳。上限為 70 質量%以下為更佳，60 質量%以下為特佳。

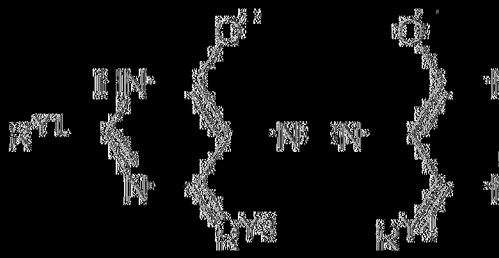
【0087】 作為黃色顏料，可以舉出偶氮化合物、喹啉黃化合物、異吲哚啉酮化合物、異吲哚啉化合物、蒽醌化合物等。其中，從容易形成具有適合綠色像素之光譜特性之膜之原因考慮，異吲哚啉化合物為較佳。

【0088】 作為黃色顏料，可以舉出比色指數（C.I.）Pigment Yellow（以下，亦簡稱為“PY”。）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，

182，185，187，188，193，194，199，213，214，215，228（國際公開第2013/098836號中所記載之直接鍵結型喹吖啶黃～紫色），231，232（次甲基/紫次甲基系）等。

[0089] 又，作為黃色顏料，能夠使用日本特開2017-201003號公報中所記載之顏料、日本特開2017-197719號公報中所記載之顏料。又，作為黃色顏料，還能夠使用金屬偶氮顏料，該金屬偶氮顏料包含選自包括下述式（Y）所表示之偶氮化合物及其互變異構結構的偶氮化合物之群組中的至少一種陰離子、2種以上的金屬離子及一種氧化合物。

[0090] [化學式14]



[0091] 式（Y）中，R^{Y1}及R^{Y2}分別獨立地表示OH或$NR^{Y5}R^{Y6}$，R^{Y3}及R^{Y4}分別獨立地表示O或NR^{Y7}，R^{Y5}～R^{Y7}分別獨立地表示氫原子或烷基。

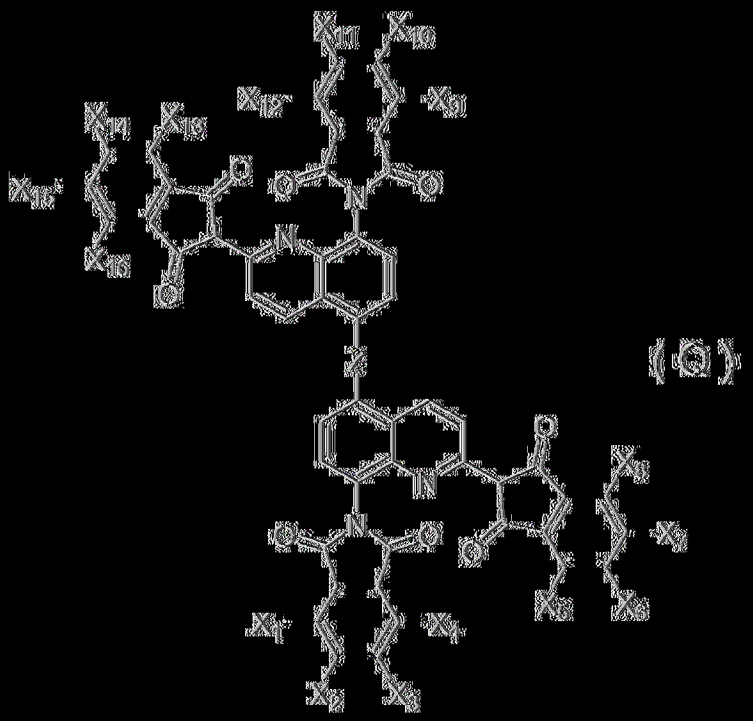
R^{Y5}～R^{Y7}所表示之烷基的碳數為1～10為較佳，1～6為更佳，1～4為進一步較佳。上述烷基可以為直鏈、支鏈及環狀中的任一種，直鏈或支鏈為較佳，直鏈為更佳。上述烷基可以具有取代基。取代基可以較佳地舉出鹵素原子、羥基、烷氧基、氰基及胺基。

[0092] 關於上述金屬偶氮顏料，日本特開2017-171912號公報的0011～0062、0137～0276段、日本特開2017-171913號公報的0010～0062、0138～0295段、日本特開2017-171914號公報的0011～0062、0139～0190

段、日本特開 2017-171915 號公報的 0010～0065、0142～0222 段的記載，且該等內容被編入到本說明書中。

[0093] 又，作為黃色顏料，還能夠較佳地使用下述式（Q）所表示之喹啉黃化合物。此外，還能夠較佳地使用日本專利第 6443711 號公報中記載之喹啉黃化合物。

[0094] [化學式 15]



（Q）

[0095] 式（Q）中，X_1～X_{16} 分別獨立地表示氫原子或鹵素原子，Z 表示碳數 1～3 的伸烷基。

[0096] 作為黃色顏料，還能夠較佳地使用日本特開 2018-203798 號公報、日本特開 2018-62578 號公報、日本專利第 6432077 號公報、日本專利第 6432076 號公報、日本特開 2018-155881 號公報、日本特開 2018-111757 號公報、日本特開 2018-40835 號公報、日本特開 2017-197640 號公報、日本特開 2016-145282 號公報、日本特開 2014-85565 號公報、日本特開 2014-

21139 號公報、日本特開 2013-209614 號公報、日本特開 2013-209435 號公報、日本特開 2013-181015 號公報、日本特開 2013-61622 號公報、日本特開 2013-54339 號公報、日本特開 2013-32486 號公報、日本特開 2012-226110 號公報、日本特開 2008-74987 號公報、日本特開 2008-81565 號公報、日本特開 2008-74986 號公報、日本特開 2008-74985 號公報、日本特開 2008-50420 號公報、日本特開 2008-31281 號公報或日本特公昭 48-32765 號公報中記載之喹啉黃顏料。

【0097】 又，作為黃色顏料，還能夠使用日本特開 2013-54339 號公報 0011～0034 段中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2014-26228 號公報的 0013～0058 段中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2019-8014 號公報中所記載之黃色顏料、日本專利第 6607427 號中所記載之喹啉黃化合物、韓國公開專利第 10-2014-0034963 號公報中所記載之化合物、日本特開 2017-095706 號公報中所記載之化合物、台灣專利申請公開第 201920495 號公報中所記載之化合物、日本專利第 6607427 號公報中所記載之化合物等。

又，作為黃色顏料，還能夠使用日本特開 2018-62644 號公報中記載之化合物。另外，該化合物還能夠用作顏料衍生物。

此外，如日本特開 2018-155881 號公報所記載，可以為了改善耐候性而添加 C.I.Pigment Yellow 129。

【0098】 作為紅色顏料，還能夠使用在日本特開 2017-201384 號公報中記載之結構中至少一個溴原子取代之二酮吡咯并吡咯化合物、日本專利第 6248838 號的 0016～0022 段中記載之二酮吡咯并吡咯化合物、國際公開第 2012/102399 號中記載之二酮吡咯并吡咯化合物、國際公開第

2012/117965 號中記載之二酮吡咯并吡咯化合物、日本特開 2012-229344 號公報中記載之萘酚偶氮化合物、日本專利第 6516119 號公報中記載之紅色顏料、日本專利第 6525101 號公報中記載之紅色顏料、日本特開 2020-90632 號公報中記載之溴化二酮吡咯并吡咯化合物等。又，作為紅色顏料，還能夠使用具有導入有氧原子、硫原子或氮原子鍵結於芳香族環而得之基團之芳香族環基鍵結於二酮吡咯并吡咯骨架而成之結構之化合物。還能夠使用韓國公開專利第 10-2019-0140741 號公報、韓國公開專利第 10-2019-0140744 號公報中記載之蒽醌色素、日本特開 2020-79396 號公報中記載之苝化合物。

【0099】 作為藍色顏料，還能夠使用具有磷原子之鋁酞菁化合物。作為具體例，可以舉出日本特開 2012-247591 號公報的 0022～0030 段、日本特開 2011-157478 號公報的 0047 段中記載之化合物。

【0100】 作為白色顏料，可以舉出氧化鈦、鈦酸鍶、鈦酸鋇、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋁、硫酸鋇、二氧化矽、滑石、雲母、氫氧化鋁、矽酸鈣、矽酸鋁、中空樹脂粒子、硫化鋅等。白色顏料為具有鈦原子之粒子為較佳，氧化鈦為更佳。又，白色顏料為相對於波長 589nm 的光之折射率為 2.10 以上的粒子為較佳。上述折射率為 2.10～3.00 為較佳，2.50～2.75 為更佳。

【0101】 又，白色顏料還能夠使用“氧化鈦物理性質與應用技術 清野學著 13～45 頁 1991 年 6 月 25 日發行、技報堂出版發行”中記載的氧化鈦。

【0102】 白色顏料不僅可以使用由單一的無機物製成者，還可以使用與其他原材料複合而得之粒子。例如，使用在內部具有空孔或其他原材料之粒子、在核心粒子上附著有大量無機粒子之粒子、包括包含聚合物粒子之核

心粒子和包含無機奈米微粒之殼層之核及殼複合粒子為較佳。作為包括包含上述聚合物粒子之核心粒子和包含無機奈米微粒之殼層之核及殼複合粒子，例如，能夠參閱日本特開 2015-047520 號公報的 0012～0042 段的記載，且該內容被編入到本說明書中。

【0103】 白色顏料還能夠使用中空無機粒子。中空無機粒子係指，其內部具有空洞之結構的無機粒子，且具有被外殼包圍之空洞之無機粒子。作為中空無機粒子，可以舉出日本特開 2011-075786 號公報、國際公開第 2013/061621 號、日本特開 2015-164881 號公報等中所記載之中空無機粒子，且該等內容被編入到本說明書中。

【0104】 作為黑色顏料，並無特別限定，能夠使用公知者。例如，可以舉出碳黑、鈦黑、石墨、氮化鋯、氧氮化鋯等，碳黑、鈦黑、氮化鋯或氧氮化鋯為較佳，鈦黑、氮化鋯或氧氮化鋯為更佳。鈦黑係指，含有鈦原子之黑色粒子，低次氧化鈦或氧氮化鈦為較佳。為了提高分散性、抑制凝聚性等，能夠依據需要改質鈦黑的表面。例如，能夠用氧化矽、氧化鈦、氧化鍺、氧化鋁、氧化鎂或氧化鋯包覆鈦黑的表面。又，還能夠用如日本特開 2007-302836 號公報中示出之撥水性物質進行處理。作為黑色顏料，可以舉出比色指數（C.I.）Pigment Black（顏料黑）1，7 等。鈦黑的各個粒子的一次粒徑及平均一次粒徑中的任一個較小為較佳。具體而言，平均一次粒徑為 10～45nm 為較佳。鈦黑還能夠用作分散物。例如，可以舉出包含鈦黑粒子和二氧化矽粒子，且分散物中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比調整在 0.20～0.50 的範圍內之分散物等。關於上述分散物，能夠參閱日本特開 2012-169556 號公報的 0020～0105 段中的記載，且該內容被編入到本說明書中。作為鈦黑

的市售品的例子，可以舉出鈦黑 10S、12S、13R、13M、13M-C、13R-N、13M-T（產品名稱：Mitsubishi Materials Corporation 製造）、Tilack D（產品名稱稱：AKO KASEI CO., LTD.製造）等。

【0105】 又，作為本發明中所使用之顏料，可以較佳地舉出具有基於特定的 CuKα 射線之 X 射線繞射圖案之顏料。具體而言，例如，可以舉出日本專利第 6561862 號公報中所記載之酞菁顏料、日本專利第 6413872 號公報中所記載之二酮吡咯并吡咯顏料、日本專利第 6281345 號公報中所記載之偶氮顏料（C.I.Pigment Red 269）等。

【0106】 本發明之硬化性組成物可以單獨包含 1 種顏料，亦可以包含 2 種以上。

顏料的含量相對於硬化性組成物中的總固體成分，只要為 50 質量%以上即可，55 質量%以上為較佳，60 質量%以上為更佳。顏料的含量相對於硬化性組成物中的總固體成分為 80 質量%以下為較佳，70 質量%以下為更佳。

【0107】 〔聚合起始劑〕

本發明之硬化性組成物包含聚合起始劑。

作為聚合起始劑，光聚合起始劑為較佳。亦即，本發明之硬化性組成物為感光性硬化性組成物為較佳，負型感光性硬化性組成物為更佳。

作為光聚合起始劑，並無特別限制，能夠從公知的光聚合起始劑中適當地進行選擇。例如，對紫外線區域至可見光區域的光線具有感光性之化合物為較佳。光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。

【0108】 作為光聚合起始劑，可以舉出鹵化烴衍生物（例如，具有三

咔骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物等）、醯基膦化合物、六芳基聯咪唑、肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物等。從曝光靈敏度之觀點考慮，光聚合起始劑為選自包括三鹵甲基三咔化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯基酮化合物、苯乙酮化合物、環戊二烯-苯-鐵錯合物、鹵甲基噁二唑化合物及 3-芳基取代香豆素化合物之群組之化合物為較佳，選自包括肟化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物及醯基膦化合物之群組之化合物為更佳，肟化合物亦即肟系光聚合起始劑為進一步較佳。又，作為光聚合起始劑，可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本專利第 6301489 號公報中所記載之化合物、MATERIAL STAGE 37～60p，vol.19，No.3，2019 中所記載之過氧化物系光聚合起始劑、國際公開第 2018/221177 號中記載之光聚合起始劑、國際公開第 2018/110179 號中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-043864 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-044030 號公報中記載之光聚合起始劑、日本特開 2019-167313 號公報中記載之有機過氧化物，且該內容被編入到本說明書中。

又，從硬化性及環境管制的適合性之觀點考慮，作為光聚合起始劑，可以使用日本特開 2020-055992 號公報中記載之式 1 所表示之化合物（具有噁唑啶基之胺基苯乙酮化合物）。

【0109】 作為 α-羥基酮化合物的市售品，可以舉出 Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127（以上為 IGM Resins B.V.公司製

造）、Irgacure 184、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 127（以上為 BASF 公司製造）等。作為 α-胺基酮化合物的市售品，Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 369E、Irgacure 379EG（以上為 BASF 公司製造）等。作為醯基膦化合物的市售品，可以舉出 Omnirad 819、Omnirad TPO（以上為 IGM Resins B.V.公司製造）、Irgacure 819、Irgacure TPO（以上為 BASF 公司製造）等。

【0110】 作為肟化合物，可以舉出日本特開 2001-233842 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.1653-1660）中記載之化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.156-162）中記載之化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年、pp.202-232）中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合物、日本特開 2017-198865 號公報中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0038 段中記載之化合物、國際公開第 2013/167515 號中記載之化合物、日本特開 2013-190459 號公報中記載之式（1）所表示之肟系光聚合起始劑等。作為肟化合物的具體例，可以舉出 3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-

酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基丁基-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。作為市售品，可以舉出 Irgacure OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04（以上為 BASF 公司製造）、TR-PBG-304（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD. 製造）、ADEKA OPTOMERN-1919（ADEKA CORPORATION 製造，日本特開 2012-014052 號公報中記載之光聚合起始劑 2）。又，作為肟化合物，使用無著色性的化合物或透明性高且難以變色的化合物亦較佳。作為市售品，可以舉出 ADEKA ARKLSNCI-730、NCI-831、NCI-930（以上為 ADEKA CORPORATION 製造）等。

【0111】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有茀環之肟化合物。作為具有茀環之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2014-137466 號公報中記載之化合物、韓國公開專利第 10-2016-0109444 號公報之記載之化合物。

【0112】 作為光聚合起始劑，還能夠使用具有咔唑環中的至少一個苯環成為萘環之骨架之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出國際公開第 2013/083505 號中所記載之化合物。

【0113】 作為光聚合起始劑，還能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為具有氟原子之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2010-262028 號公報中記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報中記載之化合物 24、36～40、日本特開 2013-164471 號公報中記載之化合物（C-3）等。

【0114】 作為光聚合起始劑，能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物設為二聚體亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可以

舉出日本特開 2013-114249 號公報的 0031～0047 段、日本特開 2014-137466 號公報的 0008～0012、0070～0079 段中所記載之化合物、日本專利第 4223071 號公報的 0007～0025 段中所記載之化合物、ADEKA ARKLSNCI-831（ADEKA CORPORATION 製造）。

【0115】 作為光聚合起始劑，還能夠使用具有苯并呋喃骨架之肟化合物。作為具體例，可以舉出國際公開第 2015/036910 號中所記載之 OE-01～OE-75。

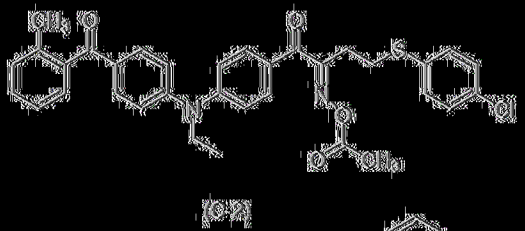
【0116】 作為光聚合起始劑，亦能夠使用在咔唑骨架鍵結有具有羥基之取代基之肟化合物。作為該等光聚合起始劑，可以舉出國際公開第 2019/088055 號中所記載之化合物等。

【0117】 以下示出在本發明中較佳地使用之肟化合物的具體例，但本發明並不限定於該等。

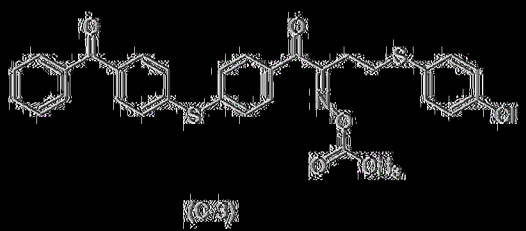
【0118】 【化學式 16】



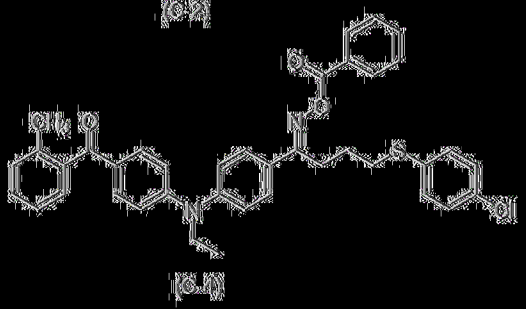
(C-1)



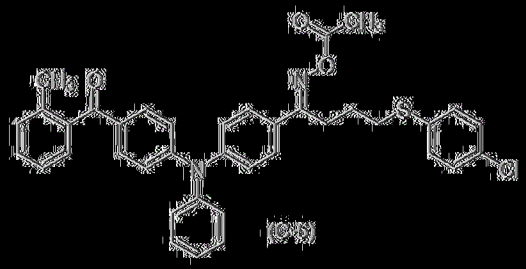
(C-2)



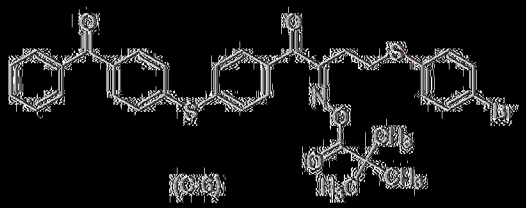
(C-3)



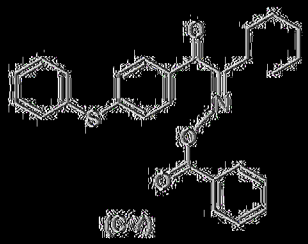
(C-4)



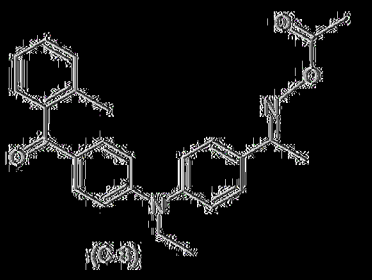
(C-5)



(C-6)

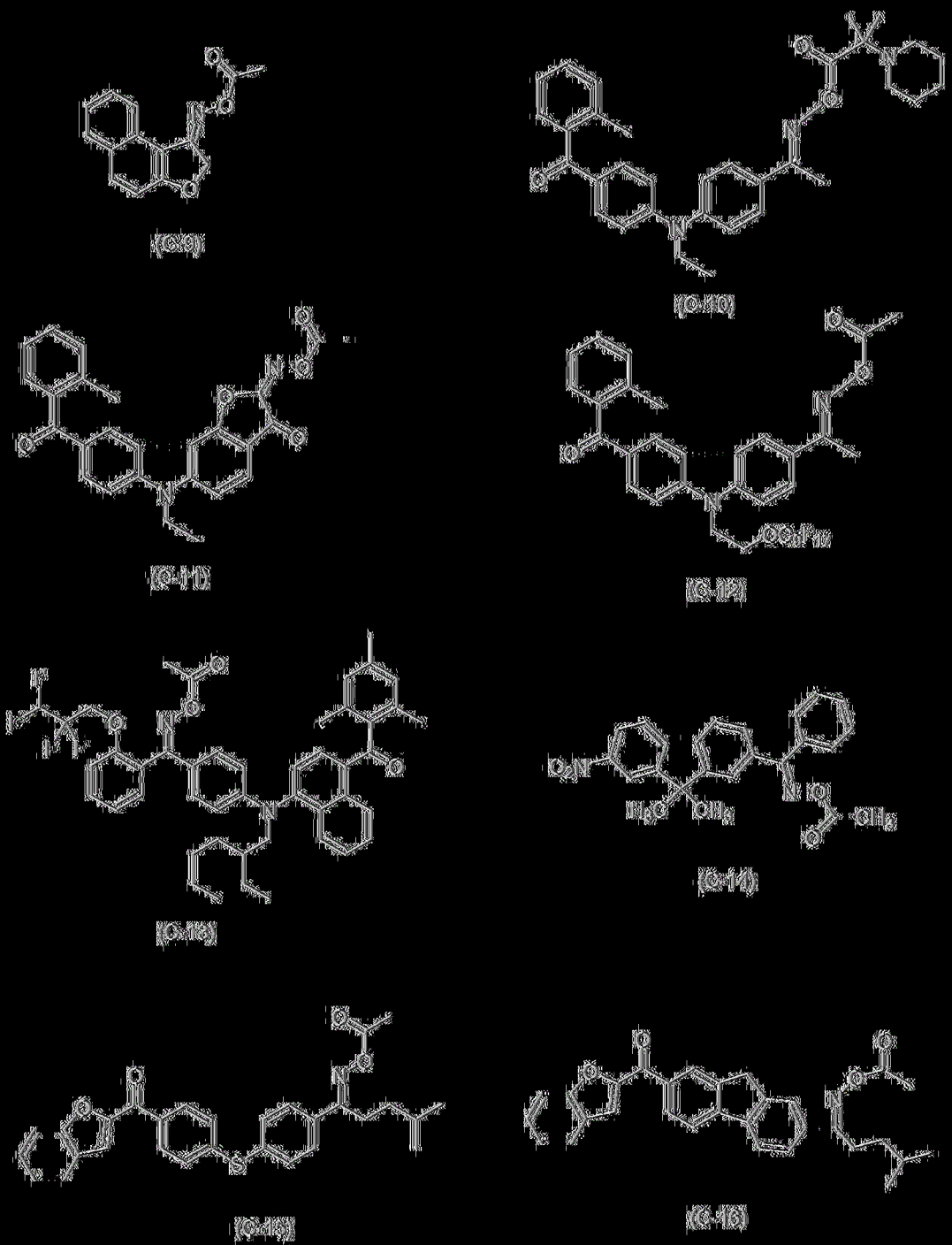


(C-7)



(C-8)

[0119] [化學式 17]



[(0120)]　肟化合物為在波長 350nm～500nm 的範圍內具有極大吸收波長之化合物為較佳，在波長 360nm～480nm 的範圍內具有極大吸收波長之化合物為更佳。又，從感度的觀點考慮，肟化合物在波長 365nm 或波長 405nm 下的莫耳吸光係數高為較佳，1,000～300,000 為更佳，2,000～300,000 為進一步較佳，5,000～200,000 為特佳。化合物的莫耳吸光係數能

夠利用公知的方法來測量。例如，藉由分光光度計（Varian 公司製造之 Cary-5 分光光度計（spectrophotometer）），使用乙酸乙酯以 0.01g/L 的濃度測量為較佳。

【0121】 作為光聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用這樣的光自由基聚合起始劑，由光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可獲得良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性下降而對溶劑等的溶解性得到提高，隨時間而變得難以析出，能夠提高硬化性組成物的經時穩定性。作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，可以舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的 0407～0412 段、國際公開第 2017/033680 號的 0039～0055 段中所記載之肟化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中所記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中所記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的 0007 段中所記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的 0020～0033 段中所記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的 0017～0026 段中所記載之光聚合起始劑（A）、日本專利第 6469669 號公報中所記載之肟酯光起始劑等。

【0122】 在本發明之硬化性組成物中，聚合起始劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

本發明之硬化性組成物含有聚合起始劑之情況下，硬化性組成物的總固體成分中的光聚合起始劑的含量為 1 質量%～20 質量%為較佳。下限為

1.5 質量%以上為更佳，2 質量%以上為特佳。上限為 15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為特佳。

【0123】 ＜聚合性化合物＞

本發明之硬化性組成物包含聚合性化合物為較佳。

作為聚合性化合物，能夠使用能夠藉由自由基、酸或熱而交聯之公知的化合物。本發明中，聚合性化合物係作為聚合性基而具有乙烯性不飽和基之化合物為較佳。作為乙烯性不飽和基，可以舉出乙烯基、（甲基）烯丙基、（甲基）丙烯醯基等。本發明中所使用之聚合性化合物為自由基聚合性化合物為較佳。

【0124】 作為聚合性化合物，可以係單體、預聚物、寡聚物等化學形態中的任一者，單體為較佳。聚合性化合物的分子量為 100～3,000 為較佳。上限為 2,000 以下為更佳，1,500 以下為進一步較佳。下限為 150 以上為更佳，250 以上為進一步較佳。

【0125】 聚合性化合物為包含 3 個以上的乙烯性不飽和基之化合物為較佳，包含 3 個～15 個乙烯性不飽和基之化合物為更佳，包含 3 個～6 個乙烯性不飽和基之化合物為進一步較佳。又，聚合性化合物為 3 官能～15 官能的（甲基）丙烯酸酯化合物為較佳，3 官能～6 官能的（甲基）丙烯酸酯化合物為更佳。作為聚合性化合物的具體例，可以舉出日本特開 2009-288705 號公報的 0095～0108 段、日本特開 2013-029760 號公報的 0227 段、日本特開 2008-292970 號公報的 0254～0257 段、日本特開 2013-253224 號公報的 0034～0038 段、日本特開 2012-208494 號公報的 0477 段、日本特開 2017-048367 號公報、日本專利第 6057891 號公報、日本專利第 6031807 號

公報中所記載之化合物，且該等內容被編入到本說明書中。

【0126】 作為聚合性化合物，二新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-330；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、二新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-320；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、二新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD D-310；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、二新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 KAYARAD DPHA；Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造，NK EsterA-DPH-12E；Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）及該等（甲基）丙烯醯基隔著乙二醇和/或丙二醇殘基鍵結而成之結構之化合物（例如，由 SARTOMER COMPANY 市售之 SR454、SR499）為較佳。又，作為聚合性化合物，還能夠使用雙甘油 EO（環氧乙烷）改質（甲基）丙烯酸酯（作為市售品為 M-460；TOAGOSEI CO., LTD.製造）、新戊四醇四丙烯酸酯（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造、NK EsterA-TMMT）、1,6-己二醇二丙烯酸酯（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造、KAYARAD HDDA）、RP-1040（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、ARONIX TO-2349（TOAGOSEI CO.,LTD.製造）、NK OligoUA-7200（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）、8UH-1006、8UH-1012（TAISEI FINE CHEMICAL CO,.LTD.製造）、LIGHT ACRYLATE POB-A0（KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD.製造）等。

【0127】 作為聚合性化合物，使用三羥甲基丙烷 三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷伸丙氧基改質三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷伸乙基氧基改質三（甲基）丙烯酸酯、異三聚氰酸伸乙基氧基改質三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯等 3 官能的（甲基）丙烯酸酯化合物亦較佳。

作為 3 官能的(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品，可以舉出 ARONIXM-309、M-310、M-321、M-350、M-360、M-313、M-315、M-306、M-305、M-303、M-452、M-450（TOAGOSEI CO.,LTD.製造）、NK Ester A9300、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、A-TMPT、TMPT（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）、KAYARAD GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330、PET-30（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）等。

【0128】 作為聚合性化合物，還能夠使用具有酸基之聚合性化合物。藉由使用具有酸基之聚合性化合物，而容易去除顯影時未曝光部的硬化性組成物，能夠抑制顯影殘渣的產生。作為酸基，可以舉出羧基、磷酸基、磺酸基等，羧基為較佳。作為具有酸基之聚合性化合物的市售品，可以舉出 ARONIXM-510、M-520、ARONIXTO-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.製造)等。作為具有酸基之聚合性化合物的較佳的酸值為 0.1mgKOH/g～40mgKOH/g，更佳為 5mgKOH/g～30mgKOH/g。若聚合性化合物的酸值為 0.1mgKOH/g 以上，這對顯影液之溶解性良好，若為 40mgKOH/g 以下，則有利於製造或處理。

【0129】 作為聚合性化合物，還能夠使用具有己內酯結構之聚合性化合物。具有己內酯結構之聚合性化合物，例如可以舉出由 Nippon Kayaku Co.,Ltd.以 KAYARAD DPCA 系列市售的 DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120 等。

【0130】 作為聚合性化合物，還能夠使用具有伸烷氧基之聚合性化合物。具有伸烷氧基之聚合性化合物係具有伸乙基氧基和/或伸丙基氧基之聚合性化合物為較佳，具有伸乙基氧基之聚合性化合物為更佳，具有 4～20 個

伸乙基氧基之 3～6 官能（甲基）丙烯酸酯化合物為進一步較佳。作為具有伸烷氧基之聚合性化合物的市售品，例如，可以舉出 SARTOMER COMPANY 製造之具有 4 個伸乙基氧基之 4 官能（甲基）丙烯酸酯亦即 SR-494、具有 3 個異丁氧基之 3 官能（甲基）丙烯酸酯亦即 KAYARAD TPA-330 等。

【0131】 作為聚合性化合物，還能夠使用具有茀骨架之聚合性化合物。作為具有茀骨架之聚合性化合物的市售品，可以舉出 OGSOL EA-0200、EA-0300（Osaka Gas Chemical Co.,Ltd.製造、具有茀骨架之（甲基）丙烯酸酯單體）等。

【0132】 作為聚合性化合物，使用實質上不含有甲苯等環境管制物質的化合物亦較佳。作為該種化合物的市售品，可以舉出 KAYARAD DPHA LT、KAYARAD DPEA-12 LT（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）等。

【0133】 作為聚合性化合物，如使用日本特公昭 48-041708 號公報、日本特開昭 51-037193 號公報、日本特公平 02-032293 號公報、日本特公平 02-016765 號公報中所記載之丙烯酸胺基甲酸酯類、具有日本特公昭 58-049860 號公報、日本特公昭 56-017654 號公報、日本特公昭 62-039417 號公報、日本特公昭 62-039418 號公報中所記載之環氧乙烷系骨架之胺基甲酸酯化合物、日本特開昭 63-277653 號公報、日本特開昭 63-260909 號公報、日本特開平 01-105238 號公報中所記載之在分子內具有胺結構或硫化物結構之聚合性化合物亦較佳。又，作為聚合性化合物，還能夠使用 UA-7200（Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.製造）、DPHA-40H（Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600、

LINC-202UA（KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD.製造）等市售品。

【0134】 在本發明之硬化性組成物中，聚合性化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

本發明之硬化性組成物含有聚合性化合物之情況下，硬化性組成物的總固體成分中的聚合性化合物的含量為 1 質量%～15 質量%為較佳。下限為 1.5 質量%以上為更佳，2 質量%以上為進一步較佳。上限為 10 質量%以下為更佳，8 質量%以下為進一步較佳。

【0135】 〔顏料衍生物〕

本發明之硬化性組成物可以包含顏料衍生物（以下，亦簡稱為“衍生物”。）。

作為顏料衍生物，可以舉出用酸基或鹼性基取代顯色團的一部分而成的結構之化合物。作為構成顏料衍生物之顯色團，可以舉出喹啉骨架、苯并咪唑酮骨架、二酮吡咯并吡咯骨架、偶氮骨架、酞菁骨架、蒽醌骨架、喹吖酮骨架、二噁唄骨架、紫環酮（perinone）骨架、苝骨架、硫靛藍（Thioindigo）骨架、異吲哚啉骨架、異吲哚啉酮骨架、喹啉黃骨架、士林（threne）骨架、金屬錯合物系骨架等，喹啉骨架、苯并咪唑酮骨架、二酮吡咯并吡咯骨架、偶氮骨架、喹啉黃骨架、異吲哚啉骨架及酞菁骨架為較佳，偶氮骨架及苯并咪唑酮骨架為更佳。作為酸基，可以舉出磺酸基、羧基、磷酸基及該等的鹽。作為構成鹽之原子或原子團，可以舉出鹼金屬離子（Li^+、Na^+、K^+等）、鹼土類金屬離子（Ca^{2+}、Mg^{2+}等）、銨離子、咪唑鎓離子、吡啶離子、鏻離子等。作為鹼性基，可以舉出胺基、吡啶基及其鹽、銨基的鹽、以及酞醯亞胺甲基。作為構成鹽之原子或原子團，可以舉出羥離子、鹵素離子、羧酸離子、

磺酸離子、苯氧離子等。

【0136】 作為顏料衍生物，還能夠使用可見透明性優異的顏料衍生物（以下，亦稱為透明顏料衍生物）。透明顏料衍生物在 400nm～700nm 的波長區域內的莫耳吸光係數的最大值（εmax）為 3,000L·mol^{-1}·cm^{-1} 以下為較佳，1,000L·mol^{-1}·cm^{-1} 以下為更佳，100L·mol^{-1}·cm^{-1} 以下為進一步較佳。εmax 的下限例如係 1L·mol^{-1}·cm^{-1} 以上，亦可以係 10L·mol^{-1}·cm^{-1} 以上。

【0137】 作為顏料衍生物的具體例，可以舉出日本特開昭 56-118462 號公報、日本特開昭 63-264674 號公報、日本特開平 01-217077 號公報、日本特開平 03-009961 號公報、日本特開平 03-026767 號公報、日本特開平 03-153780 號公報、日本特開平 03-045662 號公報、日本特開平 04-285669 號公報、日本特開平 06-145546 號公報、日本特開平 06-212088 號公報、日本特開平 06-240158 號公報、日本特開平 10-030063 號公報、日本特開平 10-195326 號公報、國際公開第 2011/024896 號的 0086～0098 段、國際公開第 2012/102399 號的 0063～0094 段、國際公開第 2017/038252 號的 0082 段、日本特開 2015-151530 號公報的 0171 段、日本特開 2011-252065 號公報的 0162～0183 段、日本特開 2003-081972 號公報、日本專利第 5299151 號公報、日本特開 2015-172732 號公報、日本特開 2014-199308 號公報、日本特開 2014-085562 號公報、日本特開 2014-035351 號公報、日本特開 2008-081565 號公報、日本特開 2019-109512 號公報中記載之化合物。

【0138】 本發明之硬化性組成物可以單獨包含 1 種顏料衍生物，亦可以包含 2 種以上。

顏料衍生物的含量相對於顏料 100 質量份為 1 質量份～30 質量份為較

佳，3 質量份～20 質量份為更佳。顏料衍生物可以僅使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

【0139】 〔樹脂〕

本發明之硬化性組成物可以包含除了具有式（1）所表示之構成單元並且具有聚合性基之高分子化合物以外之樹脂（以下，亦簡稱為“樹脂”）。

樹脂例如以使顏料等粒子分散於硬化性組成物中之用途或鹼溶性樹脂等的黏合劑的用途來配合。另外，主要為了將顏料等粒子分散而使用之樹脂亦稱為分散劑。其中，樹脂的這種用途的一列，還能夠作為這種用途以外的目的而使用。其中，推斷上述特定高分子化合物作為分散劑發揮作用。

【0140】 樹脂的重量平均分子量（Mw）為 3,000～2,000,000 為較佳。上限為 1,000,000 以下為更佳，500,000 以下為特佳。下限為 4,000 以上為更佳，5,000 以上為特佳。

【0141】 作為樹脂，可以舉出（甲基）丙烯酸樹脂、烯-硫醇樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚芳酯樹脂、聚碸樹脂、聚醚碸樹脂、聚苯樹脂、聚伸芳基醚氧化膦樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、環狀烯烴樹脂、聚酯樹脂、苯乙烯樹脂等。可以從該等樹脂中單獨使用 1 種，亦可以將 2 種以上混合使用。又，還能夠使用日本特開 2017-206689 號公報的 0041～0060 段中記載之樹脂、日本特開 2018-010856 號公報的 0022～0071 段中記載之樹脂、日本特開 2017-057265 號公報中記載之樹脂、日本特開 2017-032685 號公報中記載之樹脂、日本特開 2017-075248 號公報中記載之樹脂、日本特開 2017-066240 號公報中記載之樹脂。

【0142】 本發明之硬化性組成物作為樹脂而包含具有酸基之樹脂為

較佳。具有酸基之樹脂能夠提高硬化性組成物的顯影性，容易形成矩形性優異之像素，較佳地作為分散劑發揮作用，顏料的分散性更加優異。藉由使用具有酸基之樹脂，在利用光微影法形成圖案時，能夠進一步抑制顯影殘渣的產生。作為酸基，可以舉出羧基、磷酸基、磷酸基、酚性羥基等，羧基為較佳。

具有酸基之樹脂例如可以用作鹼溶性樹脂，亦可以用作分散劑。

【0143】 具有酸基之樹脂係包含在側鏈具有酸基之構成單元為較佳。

在側鏈具有酸基之構成單元相對於樹脂的總質量為10質量%～90質量%為較佳。

另外，具有酸基之樹脂包含在側鏈具有酸基及聚合性基之構成單元之情況下，在側鏈具有酸基及聚合性基之構成單元包含於“在側鏈具有酸基之構成單元”。

【0144】 作為在側鏈具有酸基之構成單元，並無特別限制，可以係已敘述之式（1）所表示之構成單元、式（2）所表示之構成單元及式（2）所表示之構成單元。亦即，具有此處提及之酸基之樹脂在作為在側鏈具有酸基之構成單元，在包含已敘述之式（1）所表示之構成單元且在分子內具有聚合性基之情況下，對應於本發明中的特定高分子化合物。

【0145】 具有酸基之樹脂包含構成單元亦較佳，該構成單元源自選自包括下述式（ED1）所表示之化合物及下述式（ED2）所表示之化合物（以下，有時亦將該等化合物稱為“醚二聚物”。）之群組中的至少一種單體。

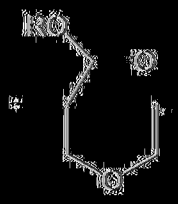
【0146】 【化學式18】



(ED1)

[0147] 式（ED1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或可以具有取代基之碳數 1～25 的烴基。

[0148] [化學式 19]



(ED2)

[0149] 式（ED2）中，R 表示氫原子或碳數 1～30 的有機基團。關於式(ED2)的詳細內容，能夠參閱日本特開 2010-168539 號公報的記載，且該內容被編入到本說明書中。

[0150] 作為離子聚物的具體例，例如，能夠參閱日本特開 2013-029760 號公報的 0317 段的記載，且該內容被編入到本說明書中。

[0151] 源自離子聚物之構成單元相對於樹脂的總質量為 5 質量%以上為較佳。

[0152] 又，具有酸基之樹脂包含源自下述式（X）所表示之化合物之構成單元亦較佳。

[0153] [化學式 20]



(X)

[0154] 式（X）中，R_1 表示氫原子或甲基，R_2 表示碳數 2～10 的伸烷基，R_3 表示可以包含氫原子或苯環之碳數 1～20 的烷基。n 表示 1～15 的整數。

【0155】 源自式（X）所表示之化合物之構成單元相對於樹脂的總質量為 5 質量%以上為較佳。

【0156】 具有酸基之樹脂可以具有聚合性基（較佳為乙烯性不飽和基），包含在側鏈具有聚合性基（較佳為乙烯性不飽和基）之構成單元為較佳。

【0157】 關於具有酸基之樹脂，能夠參閱日本特開 2012-208494 號公報的 0558～0571 段（對應之美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的 0685～0700 段）中的記載、日本特開 2012-198408 號公報的 0076～0099 段中的記載，且該等內容被編入到本說明書中。又，具有酸基之樹脂還能夠使用市售品。

【0158】 具有酸基之樹脂的酸值為 30mgKOH/g～500mgKOH/g 為較佳。下限為 40mgKOH/g 以上為更佳，50mgKOH/g 以上為特佳。上限為 400mgKOH/g 以下為更佳，300mgKOH/g 以下為進一步較佳，200mgKOH/g 以下為特佳。

具有酸基之樹脂的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳。又，從顯影性的觀點考慮，具有酸基之樹脂的數量平均分子量（Mn）為 1,000～20,000 為較佳。

【0159】 又，作為向樹脂導入酸基之方法，並無特別限制，例如，可以舉出日本專利第 6349629 號公報中所記載之方法。

此外，作為向樹脂導入酸基之方法，還可以舉出分散劑（尤其，具有乙烯性不飽和基之分散劑等）或鹼可溶性樹脂中，使酸酐與環氧基的開環反應中產生之羥基反應而導入酸基之方法。

【0160】 在本發明中，作為樹脂，使用具有鹼性基之樹脂為較佳。依該態樣，能夠提高硬化性組成物的顯影性，容易形成矩形性優異之像素。作為鹼性基，可以舉出胺基、具有氮原子之雜芳基等，胺基為較佳，第三級胺基為更佳。具有鹼性基之樹脂例如能夠用作鹼可溶性樹脂。

【0161】 作為鹼性基而具有胺基之樹脂的胺值為 30mgKOH/g～200mgKOH/g 為較佳。下限為 40mgKOH/g 以上為更佳，50mgKOH/g 以上為特佳。上限為 250mgKOH/g 以下為更佳，200mgKOH/g 以下為進一步較佳，150mgKOH/g 以下為特佳。具有胺基之樹脂的重量平均分子量（Mw）為 5,000～100,000 為較佳。又，具有胺基之樹脂的數平均分子量（Mn）為 1,000～20,000 為較佳。

【0162】 本發明之硬化性組成物作為分散劑，還能夠包含除了已敘述之特定高分子化合物以外的樹脂。作為分散劑，可以舉出酸性分散劑（酸性樹脂）、鹼性分散劑（鹼性樹脂）。其中，酸性分散劑（酸性樹脂）表示酸基的量多於鹼性基的量的樹脂。將酸基的量與鹼性基的量的總量設為 100 莫耳%時，酸性分散劑（酸性樹脂）為酸基的量佔 70 莫耳%以上之樹脂為較佳，實質上為僅包含酸基之樹脂為更佳。酸性分散劑（酸性樹脂）所具有之酸基為羧基為較佳。酸性分散劑（酸性樹脂）的酸值為 40mgKOH/g～105mgKOH/g 為較佳，50mgKOH/g～105mgKOH/g 為更佳，60mgKOH/g～105mgKOH/g 為進一步較佳。又，鹼性分散劑（鹼性樹脂）表示鹼性基的量多於酸基的量的樹脂。將酸基的量與鹼性基的量的總量設為 100 莫耳%時，鹼性分散劑（鹼性樹脂）為鹼性基的量超過 50 莫耳%之樹脂為較佳。具有鹼性分散劑之鹼性基為胺基為較佳。

【0163】 用作分散劑之樹脂為接枝樹脂亦較佳。接枝樹脂的詳細內容能夠參閱日本特開 2012-255128 號公報的 0025～0094 段的記載，且該內容被編入到本說明書中。

【0164】 用作分散劑之其他樹脂為在主鏈及側鏈中的至少一者包含氮原子之聚亞胺系分散劑亦較佳。作為聚亞胺系分散劑，係具有主鏈及側鏈，且在主鏈及側鏈的至少一者上具有鹼性氮原子之樹脂為較佳，該主鏈包含具有 pKa14 以下的官能基之部分結構，該側鏈的原子數為 40～10,000。鹼性氮原子只要係顯示鹼性之氮原子，則並無特別限制。關於聚亞胺系分散劑，能夠參閱日本特開 2012-255128 號公報的 0102～0166 段的記載，且該內容被編入到本說明書中。

【0165】 用作分散劑之樹脂為具有國際公開第 2016/104803 號中記載之聚酯側鏈之聚乙烯亞胺分散劑、國際公開第 2019/125940 號中記載之封端共聚物、具有日本特開 2020-66687 號公報或日本特開 2020-66688 號公報中記載之丙烯醯胺結構單元之封端聚合物亦較佳。

【0166】 用作分散劑之樹脂為在核部鍵結有複數個聚合物鏈之結構的樹脂亦較佳。作為該種樹脂，例如，可以舉出樹枝狀聚合物（包含星形聚合物）。又，作為樹枝狀聚合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-043962 號公報的 0196～0209 段中所記載之高分子化合物 C-1～C-31 等。

【0167】 又，作為分散劑，可以舉出具有芳香族羧基之樹脂為較佳。

在具有芳香族羧基之樹脂中，芳香族羧基可以包含於構成單元的主鏈，亦可以包含於構成單元的側鏈。從顯影性及褪色優異之原因考慮，芳香族羧基包含於構成單元的主鏈為較佳。雖然詳細原因尚不明確，但推測藉由在主

鍵附近存在芳香族羧基，從而更加提高該等特性。另外，本說明書中，芳香族羧基係指，1個以上的羧基鍵結於芳香族環之結構的基團。芳香族羧基中，鍵結於芳香族環之羧基的數為1個～4個為較佳，1個～2個為更佳。

[0168] 具有芳香族羧基之樹脂係包含選自式（b-1）所表示之構成單元及式（b-10）所表示之構成單元之至少一種構成單元之樹脂為較佳。

[0169] [化學式21]



式(b-1)

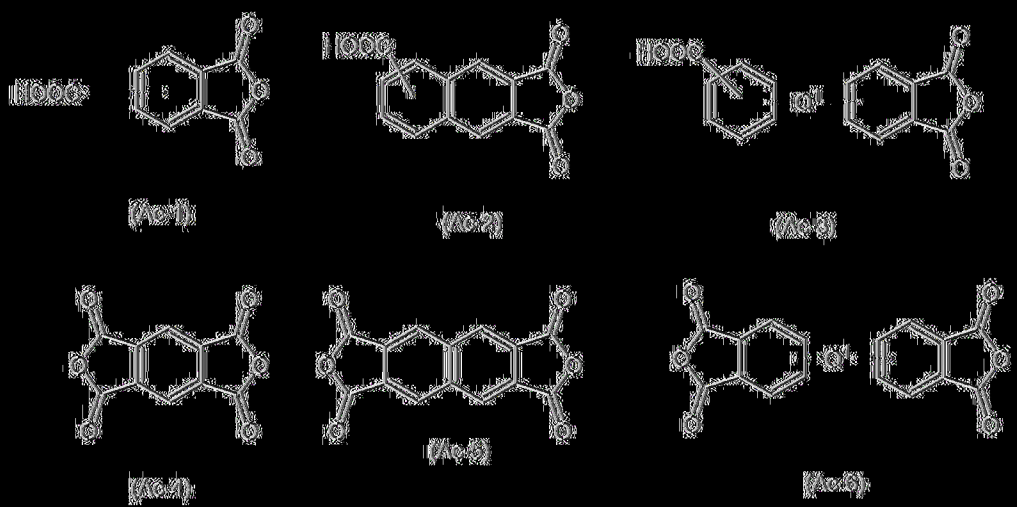
式(b-10)

[0170] 式(b-1)中，Ar^1表示包含芳香族羧基之基團，L^1表示-COO-或-CONH-，L^2表示2價的連結基。

式(b-10)中，Ar^{10}表示包含芳香族羧基之基團，L^{11}表示-COO-或-CONH-，L^{12}表示3價的連結基，P^{10}表示聚合物鏈。

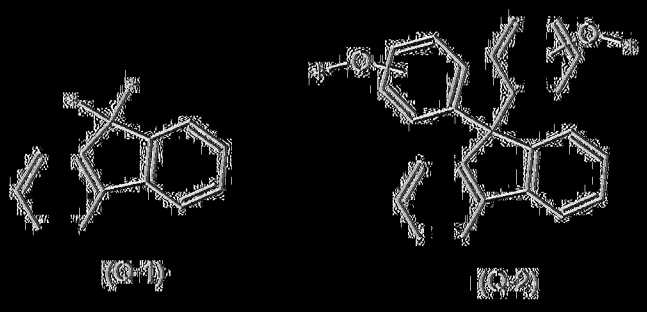
[0171] 首先，對式（b-1）進行說明。式（b-1）中，作為包含Ar^1所表示之芳香族羧基之基團，可以舉出源自芳香族一羧酸酐之結構、源自芳香族四羧酸酐之結構等。作為芳香族一羧酸酐及芳香族四羧酸酐，可以舉出下述結構的化合物。

[0172] [化學式22]



[(01'3)]　上述式中，Q^1表示單鍵、O、CO、$COOCH_2CH_2OCO$、SO_2、$C(CF_3)_2$、下述式（Q-1）所表示之基團或下述式（Q-2）所表示之基團。

[(01'4)]　[化學式 23]

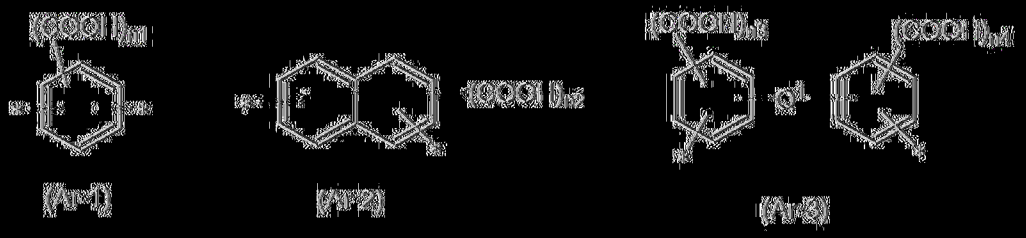


[(01'5)]　作為芳香族二羧酸酐的具體例，可以舉出苯二羧酸酐（1,2,3-苯二羧酸酐、偏苯三酸酐[1,2,4-苯三羧酸酐]等）、萘二羧酸酐（1,2,4-萘二羧酸酐、1,4,5-萘二羧酸酐、2,3,6-萘二羧酸酐、1,2,8-萘二羧酸酐等）、3,4,4'-二苯甲酮二羧酸酐、3,4,4'-聯苯醚二羧酸酐、3,4,4'-聯苯二羧酸酐、2,3,2'-聯苯二羧酸酐、3,4,4'-聯苯甲烷二羧酸酐或3,4,4'-聯苯碸二羧酸酐。作為芳香族四羧酸酐的具體例，可以舉出均苯四甲酸二酐、乙二醇二偏苯三酸酯二酐、丙二醇二偏苯三酸酯二酐、丁二醇二偏苯三酸酯二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、3,3',4,4'-聯苯碸四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二

酐、3,3’,4,4’-聯苯醚四羧酸二酐、3,3’,4,4’-二甲基二苯基矽烷四羧酸二酐、3,3’,4,4’-四苯基矽烷四羧酸二酐、1,2,3,4-呋喃四羧酸二酐、4,4’-雙（3,4-二羧基苯氧基）二苯硫醚二酐、4,4’-雙（3,4-二羧基苯氧基）二苯碸二酐、4,4’-雙（3,4-二羧基苯氧基）二苯基丙烷二酐、3,3’,4,4’-全氟異亞丙基二苯二甲酸二酐、3,3’,4,4’-聯苯四羧酸二酐、雙（鄰苯二甲酸）苯膦氧化物二酐、對伸苯基雙（偏苯三甲酸酯酐）二酐、間伸苯基雙（偏苯三甲酸酯酐）二酐、雙（偏苯三甲酸酯）4,4’-二苯醚二酐、雙（偏苯三甲酸酯）4,4’-二苯基甲烷二酐、9,9-雙（3,4-二羧基苯基）芴二酐、9,9-雙[4-（3,4-二羧基苯氧基）苯基]芴二酐、3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-1-萘琥珀酸二酐或3,4-二羧基-1,2,3,4-四氫-6-甲基-1-萘琥珀酸二酐等。

[0176] 作為包含Ar^{1}所表示之芳香族羧基之基團的具體例，可以舉出式（Ar-1）所表示之基團、式（Ar-2）所表示之基團、式（Ar-3）所表示之基團等。

[0177] [化學式24]



[0178] 式（Ar-1）中，m1表示1～4的整數，1或2為較佳，2為更佳。

式（Ar-2）中，m2表示1～8的整數，1～4的整數為較佳，1或2為更佳，2為進一步較佳。

式（Ar-3）中，m3及m4分別獨立地表示0～4的整數，0～2的整數為

較佳，1 或 2 為更佳，1 為進一步較佳。其中，n3 及 n4 中的至少一者為 1 以上的整數。

式（Ac-3）中，Q^1 表示單鍵、-O-、-CO-、-$COOCH_2CH_2OCO$-、-SO_2-、-$C(CF_3)_2$-、上述式（Q-1）所表示之基團或上述式（Q-2）所表示之基團。

【0179】 式（b-1）中，L^1 表示-COO-或-CONH-，表示-COO-為較佳。

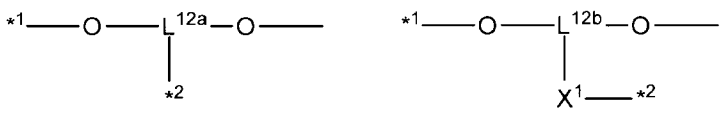
【0180】 作為式（b-1）中 L^2 所表示之 2 價的連結基，可以舉出伸烷基、伸芳基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-、-S-及將該等 2 種以上組合而成之基團。伸烷基的碳數為 1～30 為較佳，1～20 為更佳，1～15 為進一步較佳。伸烷基可以係直鏈、支鏈及環狀中的任一種。伸芳基的碳數為 6～30 為較佳，6～20 為更佳，6～10 為進一步較佳。伸烷基及伸芳基可以具有取代基。作為取代基，可以舉出羥基等。L^2 所表示之 2 價的連結基為-O-L^{2a}-O-所表示之基團為較佳。L^{2a} 可以舉出：伸烷基；伸芳基；將伸烷基與伸芳基組合而成之基團；將選自伸烷基及伸芳基中的至少一種和選自包括-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-及-S-之群組中的至少一種組成而成之基團等。伸烷基的碳數為 1～30 為較佳，1～20 為更佳，1～15 為進一步較佳。伸烷基可以係直鏈、支鏈、環狀中的任一種。伸烷基及伸芳基可以具有取代基。作為取代基，可以舉出羥基等。

【0181】 接著，對式（b-10）進行說明。式（b-10）中，作為包含 Ar^{10} 所表示之芳香族羧基之基團，與式（b-1）的 Ar^1 的含義相同，較佳的範圍亦相同。

【0182】 式（b-10）中，L^{11} 表示-COO-或-CONH-，表示-COO-為較佳。

【0183】 作為式（b-10）中 L^{12} 所表示之 3 價的連結基，可以舉出將烴基或烴基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-及-S-中的 2 種以上組合而成之基團。烴基可以舉出脂肪族烴基、芳香族烴基。脂肪族烴基的碳數為 1～30 為較佳，1～20 為更佳，1～15 為進一步較佳。脂肪族烴基可以為直鏈、支鏈、環狀中的任一種。芳香族烴基的碳數為 6～30 為較佳，6～20 為更佳，6～10 為進一步較佳。烴基可以具有取代基。作為取代基，可以舉出羥基等。L^{12} 所表示之三價的連結基為下述式（L12-1）所表示之基團為較佳，式（L12-2）所表示之基團為更佳。

【0184】 【化學式 25】



(L12-1)　　(L12-2)

【0185】 L^{12a} 及 L^{12b} 分別獨立地表示三價的連結基，X^1 表示 S，*1 表示與式（b-10）的 L^{11} 的鍵結位置，*2 表示與式（b-10）的 P^{10} 的鍵結位置。

【0186】 作為 L^{12a} 及 L^{12b} 所表示之三價的連結基，可以舉出烴基；將烴基和選自包括-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-及-S-之群組中的至少一種組合而成之基團等。

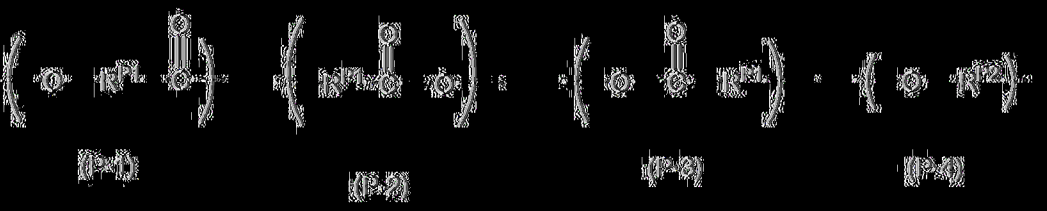
【0187】 式（b-10）中，P^{10} 表示聚合物鏈。P^{10} 所表示之聚合物鏈具有選自聚（甲基）丙烯酸構成單元、聚醚構成單元、聚酯構成單元及多元醇構成單元之至少一種構成單元為較佳。聚合物鏈 P^{10} 的重量平均分子量為 500～20,000 為較佳。下限為 500 以上為更佳，1,000 以上為特佳。上限為 10,000 以下為更佳，5,000 以下為進一步較佳，3，000 以下為特佳。只要 P^{10}

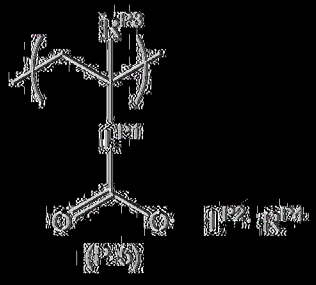
的重量平均分子量在上述範圍內，則組成物中的顏料的分散性良好。

在具有式（b-10）所表示之構成單元之樹脂之情況下，具有芳香族羧基之樹脂可以較佳地用作分散劑。

[0188] 式（b-10）中，P^{10} 所表示之聚合物鏈為包含下述式（P-1）～式（P-5）所表示之構成單元之聚合物鏈為較佳，包含式（P-5）所表示之構成單元之聚合物鏈為更佳。

[0189] [化學式 26]





[0190] 上述式中，R^{P1} 及 R^{P2} 分別表示伸烷基。作為 R^{P1} 及 R^{P2} 所表示之伸烷基，碳數 1～20 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基為較佳，碳數 2～16 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基為更佳，碳數 3～12 的直鏈狀或支鏈狀的伸烷基為進一步較佳。

上述式中，R^{P3} 表示氫原子或甲基。

上述式中，L^{P1} 表示單鍵或伸芳基，L^{P2} 表示單鍵或 2 價的連結基。L^{P1} 為單鍵為較佳。作為 L^{P2} 所表示之 2 價的連結基，可以舉出伸烷基（較佳為碳數 1～12 的伸烷基）、伸芳基（較佳為碳數 6～20 的伸芳基）、-NH-、-SO-、

-SO_2-、-CO-、-O-、-COO-、-OCO-、-S-、-NHCO-、-CONH-及將該等 2 種以上組合而成之基團。

R^{P4} 表示氫原子或取代基。作為取代基，可以舉出羥基、羧基、烷基、芳基、雜芳基、烷氧基、芳氧基、雜芳氧基、烷硫醚基、芳硫醚基、雜芳硫醚基、(甲基)丙烯醯基、氧環丁烷基、封端異氰酸酯基等。另外，本發明中的封端異氰酸酯基係指，能夠藉由熱而生成異氰酸酯基之基團，例如，能夠較佳地例示出使封端劑與異氰酸酯基進行反應並且保護了異氰酸酯基之基團。作為封端劑，能夠舉出肟化合物、內醯胺化合物、酚化合物、醇化合物、胺化合物、活性亞甲基化合物、吡唑化合物、硫醇化合物、咪唑系化合物、醯亞胺系化合物等。關於封端劑，可以舉出日本特開 2017-067930 號公報的 0115～0117 段中所記載之化合物，且該內容被編入到本說明書中。又，封端異氰酸酯基係能夠藉由 90℃～260℃的熱而生成異氰酸酯基之基團為較佳。

【0191】 P^{10} 所表示之聚合物鏈具有選自包括(甲基)丙烯醯基、氧環丁烷基、封端異氰酸酯基及三級丁基之群組中之至少一種基團(以下，亦稱為“官能基 A”。)為較佳。官能基 A 係選自包括(甲基)丙烯醯基、氧環丁烷基及封端異氰酸酯基之群組中之至少一種為更佳。聚合物鏈包含官能基 A 之情況下，容易形成耐溶劑性優異之膜。尤其，包含選自(甲基)丙烯醯基、氧環丁烷基及封端異氰酸酯基之至少一種基團之情況下，上述效果顯著。又，官能基 A 具有第三丁基之情況下，組成物中包含具有環氧基或氧環丁烷基之化合物為較佳。官能基 A 具有封端異氰酸酯基之情況下，組成物中包含具有羥基之化合物為較佳。

【0192】 又，P^{10} 所表示之聚合物鏈係在側鏈具有包含上述官能基 A 之構成單元之聚合物鏈為更佳。又，在側鏈包含上述官能基 A 之構成單元在構成 P^{10} 之所有構成單元中的比例為 5 質量%以上為較佳，10 質量%以上為更佳，20 質量%以上為進一步較佳。上限能夠設為 100 質量%，90 質量%以下為較佳，60 質量%以下為更較佳。

【0193】 又，P^{10} 所表示之聚合物鏈具有包含酸基之構成單元亦較佳。作為酸基，可以舉出羧基、磷酸基、磷酸基、酚性羥基等。依該態樣，能夠更加提高組成物中的顏料的分散性。進而，還能夠更加提高顯影性。包含酸基之構成單元的比例為 1 質量%～30 質量%為較佳，2 質量%～20 質量%為更佳，3 質量%～10 質量%為進一步較佳。

【0194】 具有芳香族羧基之樹脂能夠藉由使選自包括芳香族四羧酸酐及芳香族三羧酸酐之群組中的至少一種酸酐與含有羥基之化合物進行反應來製造。作為芳香族四羧酸酐及芳香族三羧酸酐，可以舉出如上所述者。作為含有羥基之化合物，只要在分子內具有羥基，則並無特別限制，在分子內具有 2 個以上的羥基之多元醇為較佳。又，作為含有羥基之化合物，使用在分子內具有 2 個羥基和 1 個硫醇基之化合物亦較佳。作為在分子內具有 2 個羥基和 1 個硫醇基之化合物，例如，可以舉出 1-巰基-1,1-乙二醇、1-巰基-1,1-乙二醇、3-巰基-1,2-丙二醇（硫代甘油）、2-巰基-1,2-丙二醇、2-巰基-2-甲基-1,3-丙二醇、2-巰基-2-乙基-1,3-丙二醇、1-巰基-2,2-丙二醇、2-巰基乙基-2-甲基-1,3-丙二醇、或 2-巰基乙基-2-乙基-1,3-丙二醇等。關於其他的含有羥基之化合物，可以舉出日本特開 2018-101039 號公報的 0084～0095 段中記載之化合物，且該內容被編入到本說明書中。

【0195】 上述酸酐中的酸酐基與含有羥基之化合物中的羥基的莫耳比（酸酐基/羥基）為 0.5～1.5 為較佳。

【0196】 又，包含上述式（b-10）所表示之構成單元之樹脂能夠利用以下合成方法（1）～（2）中示出之方法等來合成。

【0197】 〔合成方法（1）〕

在含有羥基之硫醇化合物（較佳為在分子內具有 2 個羥基和 1 個硫醇基之化合物）的存在下，將具有乙烯性不飽和基之聚合性單體進行自由基聚合而合成在一個末端區域具有 2 個羥基之乙烯基聚合物，並使該已合成之乙烯基聚合物和選自包括芳香族四羧酸酐及芳香族三羧酸酐之群組中的一種以上的芳香族酸酐進行反應來製造之方法。

【0198】 〔合成方法（2）〕

使含有羥基之化合物（較佳為分子內具有 2 個羥基和 1 個硫醇基之化合物）與選自包括芳香族四羧酸酐及芳香族三羧酸酐之群組中的一種以上的芳香族酸酐進行反應之後，在存在所獲得之反應物的條件下，將具有乙烯性不飽和基之聚合性單體進行自由基聚合來製造之方法。合成方法（2）中，將具有羥基之聚合性單體進行自由基聚合之後，可以進一步使其與具有異氰酸酯基之化合物（例如，具有異氰酸酯基和上述官能基 A 之化合物）進行反應。由此，能夠向聚合物鏈 P^{10} 導入官能基 A。

【0199】 又，具有芳香族羧基之樹脂還能夠按照日本特開 2018-101039 號公報的 0120～0138 段中所記載之方法來合成。

【0200】 具有芳香族羧基之樹脂的重量平均分子量為 2,000～35,000 為較佳。上限為 25,000 以下為更佳，20,000 以下為進一步較佳，15,000 以

下為特佳。下限為 4,000 以上為更佳，6,000 以上為進一步較佳，7,000 以上為特佳。若具有芳香族羧基之樹脂的重量平均分子量只要在上述範圍，則可更顯著地獲得本發明的效果。又，還能夠提高硬化性組成物的保存穩定性。

【0201】 作為分散劑的樹脂還能夠作為市售品獲得，作為該種具體例，可以舉出 BYK-Chemie GmbH 製造之 DISPERBYK 系列（例如，DISPERBYK-111、161 等）、Japan Lubrizol Corporation 製造之 SOLSPERSE 系列（例如，SOLSPERSE76500 等）等。又，還能夠使用日本特開 2014-130338 號公報的 0041～0130 段中所記載之顏料分散劑，且該內容被編入到本說明書中。另外，作為上述分散劑而說明之樹脂還能夠以分散劑以外的用途使用。例如，還能夠用作黏合劑。

【0202】 在本發明之硬化性組成物中，樹脂可以僅使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

樹脂的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 0.5 質量%～15 質量%為較佳，1 質量%～12 質量%為更佳，1.5 質量%～12 質量%為特佳。

又，用作分散劑之上述樹脂（例如，具有酸基之樹脂等）的含量少於已敘述之特定高分子化合物的含量為較佳。

【0203】 〔溶劑〕

本發明之硬化性組成物包含溶劑。

作為溶劑，可以較佳地舉出有機溶劑。

作為有機溶劑，可以舉出酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑、烴系溶劑等。關於該等的詳細內容，能夠參閱國際公開第 2015/166779 號的 0223 段，且該內容被編入到本說明書中。又，還能夠較

佳地使用由環狀烷基所取代之酯系溶劑、由環狀烷基所取代之酮系溶劑。作為有機溶劑的具體例，可以舉出聚乙二醇單甲醚、二氯甲烷、3-乙氧基甲基丙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基纖溶劑乙酸酯、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、環己酮、乙酸環己酯、環戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙醯胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙醯胺等。其中，有時出於環境方面等原因，減少作為有機溶劑之芳香族烴類（苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等）為較佳（例如，相對於有機溶劑總量，能夠設為 50 質量 ppm（parts per million：百萬分率）以下，還能夠設為 10 質量 ppm 以下，還能夠設為 1 質量 ppm 以下）。

【0204】 本發明中，使用金屬含量少之有機溶劑為較佳，有機溶劑的金屬含量例如為 10 質量 ppb（parts per billion：十億分率）以下為較佳。依據需要，可以使用質量 ppt（parts per trillion：兆分率）級別的有機溶劑，該種有機溶劑例如由 Toyo Gosei Co., Ltd 提供（化學工業日報，2015 年 11 月 13 日）。

【0205】 作為從有機溶劑中去除金屬等雜質之方法，例如，能夠舉出蒸餾（分子蒸餾、薄膜蒸餾等）或使用過濾器之過濾。作為過濾中所使用之過濾器的過濾器孔徑，10μm 以下為較佳，5μm 以下為更佳，3μm 以下為進一步較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。

【0206】 有機溶劑亦可以包含異構物（原子數相同但結構不同之化合物）。又，異構物可以僅包含一種，亦可以包含複數種。

【0207】 本發明中，有機溶劑中的過氧化物的含有率係 0.8mmol/L 以

下為較佳，實質上不含過氧化物為更佳。

【0208】 硬化性組成物中的有機溶劑的含量為 10 質量%～95 質量%為較佳，20 質量%～90 質量%為更佳，30 質量%～90 質量%為進一步較佳，50 質量%～90 質量%為特佳。

【0209】 又，從環境管制的觀點考慮，本發明之硬化性組成物實質上不含有環境管制物質為較佳。另外，本發明中，實質上不含有環境管制物質係指，硬化性組成物中的環境管制物質的含量為 50 質量 ppm 以下，30 質量 ppm 以下為較佳，10 質量 ppm 以下為更佳，1 質量 ppm 以下為特佳。環境管制物質例如可以舉出苯；甲苯、二甲苯等烷基苯類；氯苯等鹵化苯類等。這些基於 REACH（Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals：化學品的註冊、評估、授權和限制）管制、PRTR（Pollutant Release and trans fer Register：污染物的排放和轉移登記）法、VOC（Volatile Organic Compounds：揮發性有機化合物）管制等而作為環境管制物質來登記，使用量和操作方法受到嚴格管制。該等化合物有時在製造用於本發明之硬化性組成物之各成分等時用作溶劑，作為殘留溶劑混入硬化性組成物中。從對人類的安全性、親環境的觀點考慮，盡可能地減少該等物質為較佳。作為減少環境管制物質之方法，可以舉出將系統內部進行加熱和減壓而設為環境管制物質的沸點以上，並從反應體系中蒸餾去除環境管制物質並將其減少之方法。又，在蒸餾去除少量的環境管制物質之情況下，為了提高效率而與具有與該溶劑相同的沸點之溶劑共沸亦是有用的。又，當含有具有自由基聚合性之化合物之情況下，可以在添加聚合抑制劑之後減壓蒸餾去除，以便抑制在減壓蒸餾去除中進行自由基聚合反應而導致在分子間進行交聯。該等蒸

餾去除方法能夠在原料階段、使原料進行反應之產物（例如，聚合後的樹脂溶液和多官能單體溶液）的階段或藉由混合該等化合物而製作之硬化性組成物的階段等中的任一階段中進行。

【0210】 從環境管制之觀點考慮，有時全氟烷基磺酸及其鹽以及全氟烷基羧酸及其鹽的使用受到管制。在本發明之硬化性組成物中，在降低上述化合物的含有率之情況下，全氟烷基磺酸（尤其，全氟烷基的碳數為 6～8 的全氟烷基磺酸）及其鹽以及全氟烷基羧酸（尤其，全氟烷基的碳數為 6～8 的全氟烷基羧酸）及其鹽的含有率相對於硬化性組成物的總固體成分在 0.01ppb～1,000ppb 的範圍為較佳，0.05ppb～500ppb 的範圍為更佳，0.1ppb～300ppb 的範圍為進一步較佳。本發明之硬化性組成物實質上可以不包含全氟烷基磺酸及其鹽以及全氟烷基羧酸及其鹽。例如，藉由使用能夠代替全氟烷基磺酸及其鹽之化合物以及能夠代替全氟烷基羧酸及其鹽之化合物，從而可以選擇實質上不包含全氟烷基磺酸及其鹽以及全氟烷基羧酸及其鹽之硬化性組成物。作為能夠代替管制化合物之化合物，例如，可以舉出藉由全氟烷基的碳數的不同而從管制對象中去除之化合物。其中，上述內容並不妨礙使用全氟烷基磺酸及其鹽以及全氟烷基羧酸及其鹽。本發明之硬化性組成物可以在被允許之最大範圍內包含全氟烷基磺酸及其鹽以及全氟烷基羧酸及其鹽。

【0211】 〔聚合抑制劑〕

本發明之硬化性組成物可以包含聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，可以舉出對苯二酚、對甲氧基苯酚、二-三級丁基-對甲酚、鄰苯三酚、三級丁基兒茶酚、苯醌、4,4'-硫代雙（3-甲基-6-三級丁基

苯酚）、2,2’-亞甲基雙（4-甲基-6-三級丁基苯酚）、N-亞硝基苯基羥胺鹽（銨鹽、初級鈰鹽等）。其中，對甲氧基苯酚為較佳。硬化性組成物的總固體成分中的聚合抑制劑的含量為 0.0001 質量%～5 質量%為較佳。

【0212】 〔界面活性劑〕

本發明之硬化性組成物可以包含界面活性劑。

作為界面活性劑，能夠使用氟系界面活性劑、非離子系界面活性劑、陽離子系界面活性劑、陰離子系界面活性劑、矽系界面活性劑等各種界面活性劑。關於界面活性劑，可以舉出國際公開第 2015/166779 號的 0238～0245 段中所記載之界面活性劑，且該內容被編入到本說明書中。

【0213】 在本發明中，界面活性劑為氟系界面活性劑為較佳。藉由在硬化性組成物中含有氟系界面活性劑，液特性（尤其是流動性）得到進一步提高，能夠進一步改善省液性。又，還能夠形成厚度不均勻少的膜。

【0214】 氟系界面活性劑中的氟含有率為 3 質量%～40 質量%為較佳，5 質量%～30 質量%為更佳，7 質量%～25 質量%為特佳。氟含有率在該範圍內之氟系界面活性劑在塗佈膜的厚度均勻性和省液性方面具有效果，硬化性組成物中的溶解性亦良好。

【0215】 作為氟系界面活性劑，可以舉出日本特開 2014-041318 號公報的 0060～0064 段（對應之國際公開第 2014/017669 號的 0060～0064 段）等中所記載之界面活性劑、日本特開 2011-132503 號公報的 0117～0132 段中所記載之界面活性劑，且該等內容被編入到本說明書中。作為氟系界面活性劑的市售品，例如可以舉出 Megaface F171、F172、F173、F176、F177、F141、F142、F143、F144、R30、F437、F475、F479、F482、F554、F780、

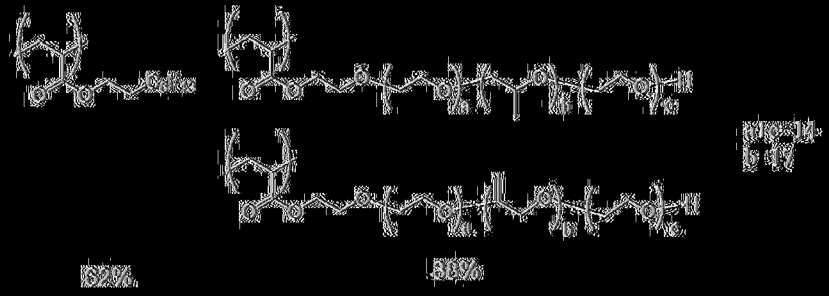
EXP、MFS-330（以上為 DIC CORPORATION 製造）、Fluorad FC430、FC431、FC171（以上為 Sumitomo 3M Limited 製造）、Surflon S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40（以上為 AGC Inc.製造）、Poly Fox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（以上為 OMNOVA SOLUTIONS INC.製造）等。

【0216】 又，氟系界面活性劑還能夠較佳地使用丙烯酸系化合物，該丙烯酸系化合物具備具有含有氟原子之官能基之分子結構，且施加熱時含有氟原子之官能基部分被切斷而氟原子揮發。作為這種氟系界面活性劑，可以舉出 DIC CORPORATION 製造之 Megaface DS 系列（化學工業日報（2016 年 2 月 22 日）、日經產業新聞（2016 年 2 月 23 日）），例如可以舉出 Megaface DS-21。

【0217】 又，關於氟系界面活性劑，使用具有氟化烷基或氟化伸烷基醚基之含有氟原子之乙烯基醚化合物與親水性乙烯基醚化合物的聚合物亦較佳。這種氟系界面活性劑能夠參閱日本特開 2016-216602 號公報的記載，且該內容被編入到本說明書中。

【0218】 氟系界面活性劑亦能夠使用封端聚合物。例如可以舉出日本特開 2011-089090 號公報中所記載之化合物。氟系界面活性劑亦能夠較佳地使用含氟高分子化合物，該含氟高分子化合物包含源自具有氟原子之（甲基）丙烯酸酯化合物之結構單元和源自具有 2 個以上（較佳為 5 個以上）伸烷氧基（較佳為伸乙基氧基、伸丙氧基）之（甲基）丙烯酸酯化合物之結構單元。又，日本特開 2010-032698 號公報的 0016～0037 段中所記載之含氟界面活性劑、下述化合物亦例示為本發明中所使用之氟系界面活性劑。

[0219] [化學式 27]



[0220] 上述化合物的重量平均分子量較佳為 3,000～50,000，例如為 14,000。上述化合物中，表示構成單元的比例之%為莫耳%。

[0221] 又，氟系界面活性劑亦能夠使用在側鏈上具有乙烯性不飽和基之含氟聚合物。作為具體例，可以舉出日本特開 2010-164965 號公報的 0050～0090 段及 0289～0295 段中所記載之化合物，例如，可以舉出 DIC CORPORATION 製造之 Megaface RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K 等。又，氟系界面活性劑還能夠使用日本特開 2015-117327 號公報的 0015～0158 段中記載之化合物、國際公開第 2020/084854 號中記載之含氟醚基與親水性化合物。

[0222] 作為非離子系界面活性劑，可以舉出甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷以及該等的乙氧基化物及丙氧基化物（例如，甘油丙氧基化物、甘油乙氧基化物等）、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脫水山梨糖醇脂肪酸酯、PLURONIC L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2（BASF 公司製造）、TETRONIC304、701、704、901、904、150R1（BASF 公司製造）、SOLSPERSE20000（Japan Lubrizol Corporation 製造）、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002（FUJIFILM Wako Pure

Chemical Corporation 製造）、PioninD-6112、D-6112-W、D-6315（TAKEMOTO OIL & FAT Co., Ltd.製造）、OLFINE E1010、Surfynol 104、400、440（Nissin Chemical Industry Co., Ltd.製造）等。

【0223】 作為矽酮系界面活性劑，例如可以舉出 Toray Silicone DC3PA、Toray Silicone SH7PA、Toray Silicone DC11PA、Toray Silicone SH21PA、Toray Silicone SH28PA、Toray Silicone SH29PA、Toray Silicone SH30PA、Toray Silicone SH8400（以上為 Dow Corning Toray Co.,Ltd.製造）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上為 Momentive Performance Materials Inc.製造）、KP-341、KF-6001、KF-6002（以上為 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製造）、BYK307、BYK323、BYK330（以上為 BYK-Chemie Corporation 製造）等。

【0224】 在本發明之硬化性組成物中，界面活性劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

硬化性組成物的總固體成分中的界面活性劑的含量為 0.001 質量%～5.0 質量%為較佳，0.005 質量%～3.0 質量%為更佳。

【0225】 〔其他成分〕

（具有環狀醚基之化合物）

本發明之硬化性組成物可以包含具有環狀醚基之化合物。

作為環狀醚基，可以舉出環氧基、氧環丁烷基等。具有環狀醚基之化合物係具有環氧基之化合物為較佳。作為具有環氧基之化合物，可以舉出在 1 分子內具有 1 個以上的環氧基之化合物，具有 2 個以上的環氧基之化合物為較佳。環氧基在 1 分子內具有 1～100 個為較佳。環氧基的上限例如能夠

設為 10 個以下，還能夠設為 5 個以下。環氧基的下限為 2 個以上為較佳。作為具有環氧基之化合物，還能夠使用日本特開 2013-011869 號公報的 0034～0036 段、日本特開 2014-043556 號公報的 0147～0156 段、日本特開 2014-089408 號公報的 0085～0092 段中所記載之化合物、日本特開 2017-179172 號公報中所記載之化合物。該等內容被編入到本說明書中。

【0226】 具有環氧基之化合物可以為低分子化合物（例如，小於分子量 2,000，進而小於分子量 1,000），亦可以為高分子化合物（macromolecule）（例如，分子量 1,000 以上，當為聚合物時，重量平均分子量為 1,000 以上）中之任一種。具有環氧基之化合物的重量平均分子量為 200～100,000 為較佳，500～50,000 為更佳。重量平均分子量的上限為 10,000 以下為進一步較佳，5,000 以下為特佳，3,000 以下為最佳。

【0227】 作為具有環氧基之化合物，能夠較佳地使用環氧樹脂。作為環氧樹脂，例如，可以舉出作為酚化合物的縮水甘油醚化物的環氧樹脂、作為各種酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚化物的環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族系環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、環氧丙酯系環氧樹脂、縮水甘油胺系環氧樹脂、將鹵代酚類縮水甘油基化而得之環氧樹脂、具有環氧基之矽化合物與除此以外的矽化合物的縮合物、具有環氧基之聚合性不飽和化合物與除此以外的其他聚合性不飽和化合物的共聚物等。環氧樹脂的環氧當量為 310g/eq～3,300g/eq 為較佳，310g/eq～1,700g/eq 為更佳，310g/eq～1,000g/eq 為進一步較佳。

【0228】 作為具有環狀醚基之化合物的市售品，例如，可以舉出 EHPE3150（Daicel Corporation 製造）、EPICLON N-695（DIC CORPORATION

製造）、Marproof G-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758（以上為 NOF CORPORATION 製造，含有環氧基之聚合物）等。

【0229】 本發明之硬化性組成物含有具有環狀醚基之化合物之情況下，硬化性組成物的總固體成分中的具有環狀醚基之化合物的含量為 0.1 質量%～20 質量%為較佳。下限為 0.5 質量%以上為更佳，1 質量%以上為特佳。上限為 15 質量%以下為更佳，10 質量%以下為特佳。在本發明之硬化性組成物中，具有環狀醚基之化合物可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，該等的總量成為上述範圍為較佳。

【0230】 （矽烷偶合劑）

本發明之硬化性組成物可以包含矽烷偶合劑。

依該態樣，能夠更加提高與所獲得之膜的支撐體的黏附性。在本發明中，矽烷偶合劑係指，具有水解性基和除此以外之官能基之矽烷化合物。又，水解性基係指，與矽原子直接連結，並藉由水解反應及縮合反應中的至少一種而可產生矽氧烷鍵之取代基。作為水解性基，例如，可以舉出鹵素原子、烷氧基、醯氧基等，烷氧基為較佳。亦即，矽烷偶合劑為具有烷氧基甲矽烷基之化合物為較佳。又，作為除了水解性基以外的官能基，例如，可以舉出乙烯基、（甲基）烯丙基、（甲基）丙烯醯基、巰基、環氧基、氧環丁烷基、胺基、脲基、硫醚基、異氰酸酯基、苯基等，胺基、（甲基）丙烯醯基及環氧基為較佳。作為矽烷偶合劑的具體例，有 N-β-胺基乙基-γ-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、產品名稱 KBM-602）、N-β-胺基乙基-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、產品

名稱 KBM-603）、N-β-胺基乙基-γ-胺基丙基三乙氧基矽烷（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、產品名稱 KBE-602）、γ-胺基丙基三甲氧基矽烷（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、產品名稱 KBM-903）、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、產品名稱 KBE-903）、3-甲基丙烯醯氧丙基甲基二甲氧基矽烷（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、產品名稱 KBM-502）、3-甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、產品名稱 KBM-503）等。又，關於矽烷偶合劑的具體例，可以舉出日本特開 2009-288703 號公報的 0018～0036 段中記載之化合物、日本特開 2009-242604 號公報的 0056～0066 段中記載之化合物，且該等內容被編入到本說明書中。

【0231】 本發明之硬化性成物含有矽烷偶合劑之情況下，硬化性成物的總固體成分中的矽烷偶合劑的含量為 0.1 質量%～5 質量%為較佳。上限為 3 質量%以下為更佳，2 質量%以下為特佳。下限為 0.5 質量%以上為更佳，1 質量%以上為特佳。在本發明之硬化性組成物中，矽烷偶合劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，該等的總量成為上述範圍為較佳。

【0232】 （紫外線吸收劑）

本發明之硬化性組成物可以包含紫外線吸收劑。

紫外線吸收劑能夠使用共軛二烯化合物、胺基二烯化合物、水楊酸酯化合物、二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、丙烯腈化合物、羥苯基三哄化合物、吲哚化合物、三哄化合物等。關於該等詳細內容，可以舉出日本特開 2012-208374 號公報的 0052～0072 段、日本特開 2013-068814 號公報的 0317

～0334 段、日本特開 2016-162946 號公報的 0061～0080 段中所記載之化合物，且該等內容被編入到本說明書中。作為紫外線吸收劑的市售品，可以舉出 UV-503（DAITO CHEMICAL CO.,LTD.製造）等。又，作為苯并三唑化合物，可以舉出 MIYOSHI & FAT CO.,LTD.製造之 MYUA 系列（化學工業日報、2016 年 2 月 1 日）。又，紫外線吸收劑還能夠使用日本專利第 6268967 號公報的 0049～0059 段中所記載之化合物。

【0233】 硬化性組成物的總固體成分中的紫外線吸收劑的含量為 0.01 質量%～10 質量%為較佳，0.01 質量%～5 質量%為更佳。在本發明之硬化性組成物中，紫外線吸收劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，該等的總量成為上述範圍為較佳。

【0234】 （抗氧化劑）

本發明之硬化性組成物可以包含抗氧化劑。

作為抗氧化劑，可以舉出酚化合物、亞磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作為酚化合物，能夠使用作為酚系抗氧化劑周知之任意的酚化合物。作為較佳的酚化合物，可以舉出受阻酚化合物。在與酚性羥基相鄰之部位（鄰位）具有取代基之化合物為較佳。作為前述取代基為碳數 1～22 的經取代或未經取代的烷基為較佳。又，抗氧化劑為在同一個分子內具有酚基和亞磷酸酯基之化合物亦較佳。又，抗氧化劑還能夠較佳地使用磷系抗氧化劑。作為磷系抗氧化劑，可以舉出三[2-[[2,4,8,10-四（1,1-二甲基乙基）二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚二烯-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[（4,6,9,11-四-第三丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧雜膦雜環庚二烯-2-基）氧基]乙基]胺、亞磷酸乙基雙（2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基）等。作為抗氧化劑的市售品，例如，可以舉出

Adekastab AO-20、Adekastab AO-30、Adekastab AO-40、Adekastab AO-50、Adekastab AO-50F、Adekastab AO-60、Adekastab AO-60G、Adekastab AO-80、Adekastab AO-330（以上為 ADEKA CORPORATION 製造）等。又，抗氧化劑還能夠使用日本專利第 6268967 號公報的 0023～0048 段中所記載之化合物、韓國公開專利第 10-2019-0059371 號公報中所記載之化合物等。

【0235】 硬化性組成物的總固體成分中的抗氧化劑的含量為 0.01 質量%～20 質量%為較佳，0.3 質量%～15 質量%為更佳。在本發明之硬化性組成物中，抗氧化劑可以僅使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上之情況下，該等的總量成為上述範圍為較佳。

【0236】 （其他添加劑）

本發明之硬化性組成物可以根據需要包含添加劑。

作為添加劑，可以舉出敏化劑、硬化促進劑、填充劑、熱硬化促進劑、可塑劑及其他助劑類（例如，導電性粒子、填充劑、消泡劑、阻燃劑、調平劑、剝離促進劑、香料、表面張力調節劑、鏈轉移劑等）。藉由適當含有該等成分，能夠調整膜物理性質等性質。關於該等成分，例如，能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的 0183 段以後（所對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的 0237 段）的記載、日本特開 2008-250074 號公報的 0101～0104 段、0107～0109 段等的記載，且該等內容被編入到本說明書中。又，依據需要，本發明之硬化性組成物還可以含有潛在抗氧化劑。作為潛在抗氧化劑，可以舉出作為抗氧化劑發揮功能之部位被保護基保護之化合物，且藉由在 100℃～250℃下進行加熱或在酸/鹼觸媒存在下在 80～200℃下進行加熱而保護基脫離並作為抗氧化劑發揮功能之化合物。作為潛

在抗氧化劑，可以舉出國際公開第 2014/021023 號、國際公開第 2017/030005 號、日本特開 2017-008219 號公報中所記載之化合物。作為潛在抗氧化劑的市售品，可以舉出 ADEKAARKLS GPA-5001（ADEKA CORPORATION 製造）等。又，如日本特開 2018-155881 號公報所記載，可以為了改善耐候性而添加 C.I.Pigment Yellow129。

【0237】 為了調整所獲得之膜的折射率，本發明之硬化性組成物可以含有金屬氧化物。作為金屬氧化物，可以舉出 TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2 等。金屬氧化物的一次粒徑為 1nm～100nm 為較佳，3nm～70nm 為更佳，5nm～50nm 為特佳。金屬氧化物可以具有核-殼結構。又，在該情況下，核部可以為中空狀。

【0238】 又，本發明之硬化性組成可以包含耐光性改善劑。作為耐光性改善劑，可以舉出日本特開 2017-198787 號公報的 0036～0037 段中記載之化合物、日本特開 2017-146350 號公報的 0029～0034 段中記載之化合物、日本特開 2017-129774 號公報的 0036～0037 段、0049～0052 段中記載之化合物、日本特開 2017-129674 號公報的 0031～0034 段、0058～0059 段中記載之化合物、日本特開 2017-122803 號公報的 0036～0037 段、0051～0054 段中記載之化合物、國際公開第 2017/164127 號的 0025～0039 段中記載之化合物、日本特開 2017-186546 號公報的 0034～0047 段中記載之化合物、日本特開 2015-025116 號公報的 0019～0041 段中記載之化合物、日本特開 2012-145604 號公報的 0101～0125 段中記載之化合物、日本特開 2012-103475 號公報的 0018～0021 段中記載之化合物、日本特開 2011-257591 號公報的 0015～0018 段中記載之化合物、日本特開 2011-191483 號公報的

0017～0021 段中記載之化合物、日本特開 2011-145668 號公報的 0108～0116 段中記載之化合物、日本特開 2011-253174 號公報的 0103～0153 段中記載之化合物等。

【0239】 本發明之硬化性組成物中，未與顏料等鍵結或配位之游離的金屬的含量係 100ppm 以下為較佳，50ppm 以下為更佳，10ppm 以下為進一步較佳，實質上不含為特佳。依該態樣，能夠期待顏料分散性的穩定化（抑制凝聚）、伴隨分散性提高之光譜特性的提高、硬化性成分的穩定化、伴隨金屬原子·金屬離子的溶出之導電性變動的抑制、顯示特性的提高等效果。又，可獲得日本特開 2012-153796 號公報、日本特開 2000-345085 號公報、日本特開 2005-200560 號公報、日本特開平 08-043620 號公報、日本特開 2004-145078 號公報、日本特開 2014-119487 號公報、日本特開 2010-083997 號公報、日本特開 2017-090930 號公報、日本特開 2018-025612 號公報、日本特開 2018-025797 號公報、日本特開 2017-155228 號公報、日本特開 2018-036521 號公報等中記載之效果。作為上述游離的金屬的種類，可以舉出 Na、K、Ca、Sc、Ti、Mn、Cu、Zn、Fe、Cr、Co、Mg、Al、Sn、Zr、Ga、Ge、Ag、Au、Pt、Cs、Ni、Cd、Pb、Bi 等。又，本發明之硬化性組成物中，未與顏料等鍵結或配位之游離的鹵素的含量為 100ppm 以下為較佳，50ppm 以下為更佳，10ppm 以下為進一步較佳，實質上不含為特佳。作為鹵素，可以舉出 F、Cl、Br、I 及該等的陰離子。作為硬化性組成物中的游離的金屬、鹵素的減少方法，可以舉出基於離子交換水之清洗、過濾、超過濾、基於離子交換樹脂之純化等方法。

【0240】 又，本發明之硬化性組成物可以包含染料。作為染料，能夠

使用高知染料，例如，可以舉出日本特開 2019-73695 號公報中記載之次甲基染料、日本特開 2019-073696 號公報中記載之次甲基染料、日本特開 2019-73697 號公報中記載之次甲基染料、日本特開 2019-73698 號公報中記載之次甲基染料等。

本發明之硬化性組成物還能夠使用色素多聚體。色素多聚體為溶解於溶劑中而使用之染料為較佳。又，色素多聚體可以形成有粒子。在色素多聚體為粒子之情況下，通常在分散於溶劑中之狀態下使用。粒子狀態的色素多聚體例如能夠藉由乳化聚合而獲得，作為具體例，可以舉出日本特開 2015-214682 號公報中所記載之化合物及製造方法。色素多聚體係在 1 分子中具有 2 個以上的色素結構者，具有 3 個以上的色素結構為較佳。上限並無特別限定，還能夠設為 100 以下。1 分子中具有之複數個色素結構可以係相同的色素結構，亦可以係不同的色素結構。色素多聚體的重量平均分子量（Mw）為 2,000～50,000 為較佳。下限為 3,000 以上為更佳，6,000 以上為進一步較佳。上限為 30,000 以下為更佳，20,000 以下為進一步較佳。色素多聚體還能夠使用日本特開 2011-213925 號公報、日本特開 2013-041097 號公報、日本特開 2015-028144 號公報、日本特開 2015-030742 號公報、國際公開第 2016/031442 號等中所記載之化合物。

染料的含量少於顏料的含量為較佳。

【0241】 本發明之硬化性組成物實質上不含對苯二甲酸酯亦較佳。

【0242】 本發明之硬化性組成物的含水率為 3 質量%以下為較佳，0.01 質量%～1.5 質量%為更佳，0.1 質量%～1.0 質量%為特佳。含水率能夠利用 Karl Fischer 方法來測量。

【0243】 本發明之硬化性組成物能夠以調整膜面形狀（平坦度等）和調整膜厚等為目的而藉由調整黏度來使用。黏度的值能夠依據需要適當地選擇，但是例如在 23℃條件下係 0.3mPa·s～50mPa·s 為較佳，0.5mPa·s～20mPa·s 為更佳。作為黏度的測量方法，例如，能夠使用 TOKI SANGYO CO.,LTD.製造之黏度計 RE85L（轉子：1°34’×R24、測量範圍 0.6～1,200mPa·s），並且將溫度調整為 23℃之狀態下進行測量。

【0244】 將本發明之硬化性組成物用作液晶顯示裝置用途的濾色器之情況下，具備濾色器之液晶顯示元件的電壓保持率為 70%以上為較佳，90%以上為更佳。能夠適當地組合用於獲得高電壓保持率之公知的方法，作為典型的方法，可以舉出使用純度高的原材料（例如，離子性雜質的降低）、控制組成物中的酸基的量的方法。電壓保持率例如能夠藉由日本特開 2011-008004 號公報的 0243 段、日本特開 2012-224847 號公報的 0123～0129 段中所記載之方法等進行測量。

【0245】 〔收納容器〕

作為本發明之硬化性組成物的收容容器，並無特別限制，能夠使用公知的收容容器。又，作為收容容器，以抑制雜質混入到原材料或硬化性組成物中為目的，使用由 6 種 6 層的樹脂構成容器內壁之多層瓶或將 6 種樹脂設為 7 層結構之瓶亦較佳。作為該種容器，例如，可以舉出日本特開 2015-123351 號公報中記載之容器。又，以防止金屬從容器內壁溶出並提高組成物的保存穩定性或抑制成分變質等之目的，將收納容器的內壁設為玻璃製或不鏽鋼製等亦較佳。作為本發明之硬化性組成物的保存條件，並無特別限定，能夠使用以往公知的方法。又，還能夠使用日本特開 2016-180058 號公

報中所記載之方法。

【0246】 ＜硬化性組成物的製備方法＞

本發明之硬化性組成物能夠將前述成分進行混合來製備。在製備硬化性組成物時，可以將所有成分同時溶解和/或分散於溶劑來製備硬化性組成物，亦可以依據需要，將各成分適當地作為 2 個以上的溶液或分散液，並在使用時（塗佈時）將該等進行混合而製備硬化性組成物。

【0247】 又，製備硬化性組成物時，包括使顏料分散之製程亦較佳。在使顏料分散之製程中，作為用於顏料的分散之機械力，可以舉出壓縮、壓榨、衝擊、剪切、孔蝕等。作為該等製程的具體例，可以舉出珠磨機、混砂機（sand mill）、輥磨機、球磨機、塗料攪拌器（paint shaker）、微射流均質機（microfluidizer）、高速葉輪、砂磨機、噴流混合器（flowjet mixer）、高壓濕式微粒化、超音波分散等。又，在混砂機（珠磨機）中的顏料的粉碎中，在藉由使用直徑小的珠子、加大珠子的填充率等來提高粉碎效率之條件下進行處理為較佳。又，粉碎處理之後，藉由過濾、離心分離等去除粗粒子為較佳。又，關於使顏料分散之製程及分散機，能夠較佳地使用“分散技術大全、JOHOKIKO CO., LTD.發行，2005 年 7 月 15 日”或“以懸浮液（固體/液體分散體系）為中心之分散技術與工業上的實際應用綜合資料集，經營開發中心出版部發行，1978 年 10 月 10 日”、日本特開 2015-157893 號公報的 0022 段中記載之製程及分散機。又，在使顏料分散之步驟中，可以藉由鹽磨步驟進行粒子的微細化處理。在鹽磨步驟中所使用之原材料、設備、處理條件等例如能夠參閱日本特開 2015-194521 號公報、日本特開 2012-046629 號公報的記載。

【0248】 每當製備硬化性組成物時，以去除異物或減少缺陷等為目的，用過濾器將硬化性組成物進行過濾為較佳。作為過濾器，只要為一直用於過濾用途等之過濾器，則能夠不加以特別限定來使用。例如，可以舉出使用聚四氟乙烯（PTFE）等氟樹脂、尼龍（例如尼龍-6、尼龍-6,6）等聚醯胺樹脂、聚乙烯、聚丙烯（PP）等聚烯烴樹脂（包含高密度、超高分子量的聚烯烴樹脂）等原材料之過濾器。該等原材料之中，聚丙烯（包含高密度聚丙烯）及尼龍為較佳。

【0249】 過濾器的孔徑為 0.01μm～7.0μm 為較佳，0.01μm～3.0μm 為更佳，0.05μm～0.5μm 為進一步較佳。只要過濾器的孔徑在上述範圍內，則能夠更可靠地去除微細的異物。關於過濾器的孔徑值，能夠參閱過濾器廠商的標稱值。關於過濾器，能夠使用由 NIHON PALL LTD.（DFA4201NIEY 等）、Advantec Toyo Kaisha,Ltd.、Japan Entegris Inc.（舊 Japan Microlis Co.,Ltd.）及 KITZ MICRO FILTER CORPORATION 等提供之各種過濾器。

【0250】 又，作為過濾器使用纖維狀過濾材料亦較佳。作為纖維狀過濾材料，例如，可以舉出聚丙烯纖維、尼龍纖維、玻璃纖維等。作為市售品，可以舉出 ROKI TECHNO CO.,LTD.製造之 SBP 型系列（SBP008 等）、TPR 型系列（TPR002、TPR005 等）、SHPX 型系列（SHPX003 等）。

【0251】 使用過濾器時，亦可以組合不同之過濾器（例如，第 1 過濾器和第 2 過濾器等）。此時，可以僅進行一次基於各過濾器的過濾，亦可以進行兩次以上。又，亦可以在上述範圍內組合不同之孔徑的過濾器。又，用第 1 過濾器之過濾可以僅對分散液進行，在混合其他成分之後，用第 2 過濾器進行過濾。

【0252】 ＜硬化物＞

本發明之硬化物為使本發明之硬化性組成物硬化而成之硬化物。又，可以在硬化之前進行乾燥並形成硬化物。

本發明之硬化物能夠較佳地用於濾色器等。具體而言，能夠較佳地用作濾色器的著色層（像素），更具體而言，能夠較佳地用作濾色器的紅色著色層（紅色像素）。

本發明之硬化物為膜狀的硬化物為較佳，其膜厚能夠依據目的而適當地進行調整。例如，膜厚為 20μm 以下為較佳，10μm 以下為更佳，5μm 以下為進一步較佳。膜厚的下限為 0.1μm 以上為較佳，0.2μm 以上為更佳，0.3μm 以上為進一步較佳。

【0253】 ＜濾色器＞

接著，對本發明之濾色器進行說明。

本發明之濾色器具備上述本發明之硬化物。更佳為作為濾色器的像素而具有膜狀的本發明之硬化物（以下，亦稱為硬化膜）。本發明之濾色器能夠用於 CCD（電荷耦合元件）、CMOS（互補型金屬氧化膜半導體）等固體攝像元件、或圖像顯示裝置。

【0254】 本發明之濾色器中，上述硬化膜的膜厚能夠依據目的而適當地進行調整。上述硬化膜的膜厚為 20μm 以下為較佳，10μm 以下為更佳，5μm 以下為進一步較佳。上述硬化膜的膜厚的下限為 0.1μm 以上為較佳，0.2μm 以上為更佳，0.3μm 以上為進一步較佳。

【0255】 關於本發明之濾色器，像素的寬度為 0.5μm～20.0μm 為較佳。像素的寬度的下限為 1.0μm 以上為更佳，2.0μm 以上為特佳。像素的寬

度的上限為 15.0μm 以下為更佳，10.0μm 以下為特佳。又，像素的楊氏模量為 0.5GPa～20GPa 為較佳，2.5GPa～15GPa 為更佳。

【0256】 本發明之濾色器中所包含之各像素具有高平坦度為較佳。具體而言，像素的表面粗糙度 Ra 為 100nm 以下為較佳，40nm 以下為更佳，15nm 以下為進一步較佳。下限並無規定，例如 0.1nm 以上為較佳。像素的表面粗糙度能夠使用例如 Veeco Instruments Inc.製造之 AFM（原子力顯微鏡）Dimension3100 來進行測量。

又，像素上的水的接觸角能夠設定為適當較佳的值，典型為 50°～110°的範圍。接觸角例如能夠使用接觸角計 CV-DT·A 型(Kyowa Interface Science Co.,LTD.製造）來進行測量。

又，像素的體積電阻值高為較佳。具體而言，像素的體積電阻值為 $10^{9}\Omega\cdot cm$ 以上為較佳，$10^{11}\Omega\cdot cm$ 以上為更佳。上限並無規定，例如 $10^{14}\Omega\cdot cm$ 以下為較佳。像素的體積電阻值例如能夠使用超高電阻計 5410（Advantest Corporation 製造）來進行測量。

【0257】 又，本發明之濾色器可以在上述硬化膜的表面設置保護層。藉由設置保護層，能夠賦予阻氧化、低反射化、親疏水化、特定波長的光（紫外線、近紅外線等）的屏蔽等各種功能。作為保護層的厚度，0.01μm～10μm 為較佳，0.1μm～5μm 為更佳。作為保護層的形成方法，可以舉出塗佈溶解於有機溶劑中之樹脂組成物而形成之方法、化學氣相沉積法、用黏合劑貼附所成型之樹脂之方法等。作為構成保護層之成分，可以舉出（甲基）丙烯酸樹脂、烯-硫醇樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚芳酯樹脂、聚碸樹脂、聚醚碸樹脂、聚苯樹脂、聚伸芳基醚氧化膦樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯

亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、環狀烯烴樹脂、聚酯樹脂、苯乙烯樹脂、多元醇樹脂、聚偏二氯乙烯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺酯樹脂、芳族聚醯胺樹脂、聚醯胺樹脂、醇酸樹脂、環氧樹脂、改質矽酮樹脂、氟樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚丙烯腈樹脂、纖維素樹脂、Si、C、W、Al_2O_3、Mo、SiO_2、Si_2N_4等，可以含有兩種以上的該等成分。例如，在用於阻氧化之保護層之情況下，保護層包含多元醇樹脂、SiO_2及Si_2N_4為較佳。又，在用於低反射化之保護層之情況下，保護層包含（甲基）丙烯酸樹脂及氟樹脂為較佳。

【0258】 在塗佈樹脂組成物而形成保護層之情況下，作為樹脂組成物之塗佈方法，能夠使用旋塗法、澆鑄法、網板印刷法、噴墨法等公知的方法。樹脂組成物中所含之有機溶劑能夠使用公知的有機溶劑（例如，丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯、環戊酮、乳酸乙酯等）。在藉由化學氣相沉積法形成保護層之情況下，作為化學氣相沉積法，能夠使用公知的化學氣相沉積法（熱化學氣相沉積法、電漿化學氣相沉積法、光化學氣相沉積法）。

【0259】 依據需要，保護層還可以含有有機粒子、無機粒子、特定波長的光（例如，紫外線、近紅外線等）的吸收劑、折射率調節劑、抗氧化劑、黏附劑、界面活性劑等添加劑。作為有機粒子及無機粒子的例子，例如，可以舉出高分子粒子（例如，聚矽氧樹脂粒子、聚苯乙烯粒子、三聚氰胺樹脂粒子）、氧化鈦、氧化鋅、氧化鋯、氧化銦、氧化鋁、氮化鈦、氧氮化鈦、氟化鎂、中空二氧化矽、二氧化矽、碳酸鈣、硫酸鋇等。特定波長的光的吸收劑能夠使用公知的吸收劑。對於該等添加劑的含量，能夠適當地進行調整，但相對於保護層的總質量為 0.1 質量%～70 質量%為較佳，1 質量%～60 質量%為更佳。

【0260】 又，作為保護層，還能夠使用日本特開 2017-151176 號公報的 0073～0092 段中記載之保護層。

【0261】 濾色器可以具有基底層。基底層還能夠使用例如從本發明之硬化性組成物去除顏料等的著色劑而得之組成物等來形成。用二碘甲烷測量時，基底層的表面接觸角為 20°～70°為較佳。又，用水測量時，30°～80°為較佳。若基底層的表面接觸角在上述範圍內，則硬化性組成物的塗佈性良好。基底層的表面接觸角的調整例如能夠藉由界面活性劑的添加等方法來進行。

【0262】 〔濾色器的製造方法〕

接著，對使用本發明之硬化性組成物之濾色器的製造方法進行說明。

關於濾色器的製造方法，能夠經由如下步驟來製造：使用已敘述之本發明之硬化性組成物在支撐體上形成硬化性組成物層之步驟；及利用光微影法或乾式蝕刻法在硬化性組成物層上形成圖案之步驟。由於本發明之硬化性組成物的顯影性亦良好，因此藉由利用光微影法而對硬化性組成物層形成圖案來製造濾色器之情況尤其有效。

【0263】 -光微影法-

首先，對藉由光微影法形成圖案以製造濾色器之情況進行說明。該製造方法包括如下步驟為較佳：使用本發明之硬化性組成物在支撐體上形成硬化性組成物層之步驟（以下，亦稱為硬化性組成物層形成步驟）；將硬化性組成物層曝光成圖案狀之步驟（以下，亦稱為曝光步驟）；及藉由顯影去除硬化性組成物層的未曝光部而形成圖案（像素）之步驟（以下，亦稱為顯影步驟）為較佳。依據需要，還可以設置對硬化性組成物層進行烘烤之步驟（預

烘烤步驟）及對經顯影之圖案（像素）進行烘烤之步驟（後烘烤步驟）。

【0264】　（固化性組合物層形成步驟）

在形成硬化性組成物層之步驟中，使用本發明之硬化性組成物，在支撐體上形成硬化性組合物層。

作為支撐體，並無特別限定，能夠依據用途適當選擇。例如，可以舉出玻璃基板、矽基板等，矽基板為較佳。又，亦可以在矽基板上形成有電荷耦合元件（CCD）、互補金屬氧化膜半導體（CMOS）、透明導電膜等。又，有時在矽基板上形成有將各像素隔離之黑矩陣（black matrix）。又，為了改善與上部層的黏附性、防止物質的擴散或者基板表面的平坦化，可以在矽基板上設置基底層。基底層亦可以使用從本說明書中所記載之硬化性組成物去除著色劑之組成物或含有本說明書中所記載之樹脂、聚合性化合物、界面活性劑等之組成物等來形成。

【0265】　作為硬化性組成物的塗佈方法，能夠使用公知的方法。例如，可以舉出滴加法（滴鑄）；狹縫塗佈法；噴射法；輥塗法；旋轉塗佈法（旋塗）；流延塗佈法；狹縫旋塗法；預濕法（例如，日本特開 2009-145395 號公報中所記載之方法）；噴墨（例如，按需方式、壓電方式、熱方式）、噴嘴噴射等噴出系印刷、柔版印刷、網版印刷、凹版印刷、逆轉偏移印刷、金屬遮罩印刷法等各種印刷法；使用模具等之轉印法；奈米壓印法等。作為噴墨中之適用方法並無特別限定，例如，可以舉出“可推廣、使用之噴墨-專利中出現之無限可能性-，2005 年 2 月發行，Sumitbe Techon Research Co.,Ltd.”所示之方法（尤其第 115 頁～第 133 頁）或日本特開 2003-262716 號公報、日本特開 2003-185831 號公報、日本特開 2003-261827 號公報、日本特開

2012-126830 號公報、日本特開 2006-169325 號公報等中所記載之方法。又，關於硬化性組成物之塗佈方法，能夠參閱國際公開第 2017/030174 號、國際公開第 2017/018419 號的記載，且該等內容被編入到本說明書中。

【0266】 形成於支撐體上之硬化性組成物層可以進行乾燥(預烘烤)。在藉由低溫製程製造膜之情況下，可以不進行預烘烤。當進行預烘烤時，預烘烤溫度係 150℃以下為較佳，120℃以下為更佳，110℃以下為進一步較佳。下限例如能夠設為 50℃以上，還能夠設為 80℃以上。預烘烤時間為 10 秒～300 秒為較佳，40 秒～250 秒為更佳，80 秒～220 秒為進一步較佳。預烘烤能夠利用加熱板、烘箱等來進行。

【0267】 〔曝光步驟〕

接著，將硬化性組成物層曝光成圖案狀（曝光步驟）。例如，使用步進曝光機或掃描曝光機等，隔著具有既定的遮罩圖案之遮罩，對硬化性組成物層進行曝光，藉此能夠曝光成圖案狀。藉此，能夠使曝光部分硬化。

【0268】 作為曝光時能夠使用之放射線（光），可以舉出 g 射線、i 射線等。又，還能夠使用波長 300nm 以下的光（較佳為波長 180nm～300nm 的光）。作為波長 300nm 以下的光，可以舉出 KrF 射線（波長 248nm）、ArF 射線（波長 193nm）等，KrF 射線（波長 248nm）為較佳。又，還能夠利用 300nm 以上的長波光源。

【0269】 又，在曝光時，可以連續照射光而進行曝光，亦可以脈衝照射而進行曝光（脈衝曝光）。另外，脈衝曝光係指，在短時間（例如，毫秒級以下)的循環中反覆進行光的照射和暫停而進行曝光之方式的曝光方法。

【0270】 照射量（曝光量）例如為 0.03J/cm^2～2.5J/cm^2 為較佳，

0.05J/cm^2～1.0J/cm^{2}為更佳。關於曝光時的氧濃度，能夠適當選擇，除在大氣下進行以外，例如可以在氧濃度為19體積%以下的低氧環境下（例如，15體積%、5體積%、或實質上無氧）下進行曝光，亦可以在氧濃度超過21體積%之高氧環境下（例如，22體積%、30體積%或50體積%）下進行曝光。又，曝光照度能夠適當地設定，能夠較佳地選自1,000W/m^2～100,000W/m^2（例如，5,000W/m^2、15,000W/m^{2}或35,000W/m^2）的範圍中。氧濃度和曝光照度可以適當組合條件，例如能夠設為氧濃度10體積%且照度10,000W/m^2、氧濃度35體積%且照度20,000W/m^{2}等。

【0271】 （顯影步驟）

接著，顯影去除硬化性組成物層的未曝光部而形成圖案（像素）。硬化性組成物層的未曝光部的顯影去除能夠使用顯影液來進行。藉此，曝光步驟中的未曝光部的硬化性組成物層溶出於顯影液中，只有經光硬化之部分殘留。作為顯影液，不會對基底的元件或電路等造成損傷之有機鹼性顯影液為較佳。顯影液的溫度例如為20～30°C為較佳。顯影時間為20秒～180秒為較佳。又，為了提高殘渣去除性，可以反覆進行複數次每隔60秒甩掉顯影液，進而供給新的顯影液之步驟。

【0272】 顯影液可以舉出有機溶劑、鹼顯影液等，可較佳地使用鹼顯影液。作為鹼顯影液，用純水稀釋鹼劑而得之鹼性水溶液（鹼顯影液）為較佳。作為鹼劑，例如，可以舉出氨、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、二甘醇胺、二乙醇胺、羥胺、乙二胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化乙基三甲基銨、苄基三甲基氫氧化銨、氫氧化二甲基雙（2-羥乙基）銨、膽鹼、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-

7-十一碳烯等有機鹼性化合物或氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉等無機鹼性化合物。在環境方面及安全方面上，鹼劑為分子量大的化合物為較佳。鹼性水溶液的鹼劑的濃度為 0.001 質量%～10 質量%為較佳，0.01 質量%～1 質量%為更佳。又，顯影液亦可以進一步含有界面活性劑。作為界面活性劑，可以舉出上述界面活性劑，非離子系界面活性劑為較佳。從方便移送或保管等觀點考慮，顯影液可以暫時製造成濃縮液，使用時稀釋成所需濃度。稀釋倍率並無特別限定，例如能夠設定在 1.5～100 倍的範圍。又，顯影之後用純水進行清洗（沖洗）亦較佳。又，沖洗藉由使形成有顯影後的硬化性組成物層之支撐體旋轉的同時向顯影後的硬化性組成物層供給沖洗液來進行為較佳。又，藉由使吐出沖洗液之噴嘴從支撐體的中心部向支撐體的周緣部移動來進行亦較佳。此時，在從噴嘴的支撐體中心部向周緣部移動時，可以在逐漸降低噴嘴的移動速度的同時使其移動。藉由以該種方式進行沖洗，能夠抑制沖洗的面內偏差。又，藉由使噴嘴從支撐體中心部向周緣部移動的同時逐漸降低支撐體的轉速亦可獲得相同的效果。

【0273】 顯影之後，實施乾燥之後進行追加曝光處理或加熱處理（後烘烤）為較佳。追加曝光處理、後烘烤為用於製成完全硬化者之顯影後的硬化處理。後烘烤中的加熱溫度例如為 100℃～240℃為較佳，200℃～240℃為更佳。能夠以成為上述條件之方式，使用加熱板或對流烘箱（熱風循環式乾燥機）、高頻加熱機等加熱機構，以連續式或間歇式將顯影後的膜進行後烘烤。在進行追加曝光處理之情況下，用於曝光之光為波長 400nm 以下的光為較佳。又，追加曝光處理可以藉由韓國公開專利第 10-2017-0122130 號公報中所記載之方法進行。

【0274】 -乾式蝕刻法-

接著，對利用乾式蝕刻法形成圖案以製造濾色器之情況進行說明。基於乾式蝕刻法之圖案形成包括如下步驟為較佳：使用本發明之硬化性組成物在支撐體上形成硬化性組成物層，並使該整個硬化性組成物層硬化而形成硬化物層之步驟；在該硬化物層上形成光阻劑層之步驟；將光阻劑層曝光成圖案狀之後，進行顯影而形成阻劑圖案之步驟；及將該阻劑圖案作為遮罩並使用蝕刻氣體對硬化物層進行乾式蝕刻之步驟。在形成光阻劑層時，進一步實施預烘烤處理為較佳。尤其，作為光阻劑層的形成製程，實施曝光後的加熱處理、顯影後的加熱處理（後烘烤處理）之形態為較佳。關於利用乾式蝕刻法之圖案形成，能夠參閱日本特開 2013-064993 號公報的 0010～0067 段的記載，且該內容被編入到本說明書中。

【0275】 ＜固體攝像元件＞

本發明之固體攝像元件具有具備本發明之硬化物之濾色器。

作為本發明之固體攝像元件的結構，只要係具備本發明之硬化物，且作為固體攝像元件而發揮功能之結構，則並無特別限定，例如，可以舉出如下結構。

【0276】 攝像元件的結構如下：在基板上具有由構成固體攝像元件（CCD（電荷耦合元件）影像感測器、CMOS（互補型金屬氧化膜半導體）影像感測器等）的受光區域之複數個光電二極體及多晶矽等構成之傳輸電極，在光電二極體及傳輸電極上具有只有光電二極體的受光部開口之遮光膜，在遮光膜上具有以覆蓋遮光膜整個表面及光電二極體受光部之方式形成之由氮化矽等構成之設備保護膜，在設備保護膜上具有濾色器。而且，可

以為在設備保護膜上且濾色器的下側(靠近基板的側)具有聚光機構(例如，微透鏡等。以下相同）之結構或在濾色器上具有聚光機構之結構等。又，濾色器亦可以具有如下結構：在藉由分隔壁例如以方格狀隔開之空間嵌入有各著色像素。該情況下的分隔壁係比各著色像素低的折射率為較佳。作為具有這種結構之攝像裝置的例子，可以舉出日本特開 2012-227478 號公報、日本特開 2014-179577 號公報、國際公開第 2018/043654 號、美國專利申請公開第 2018/0040656 號說明書中所記載之裝置。具備本發明之固體攝像元件之攝像裝置除了數位相機或具有攝像功能之電子設備

除了（移動電話等）以外，還能夠用作行車記錄器或監視攝影機。

又，如日本特開 2019-211559 號公報所記載那樣，本發明之固體攝像元件可以藉由在固體攝像元件的結構內設置紫外線吸收層（UV 截止濾波器）來改善濾色器的耐光性。

【0277】 ＜圖像顯示裝置＞

本發明之圖像顯示裝置具有具備本發明之硬化物之濾色器。

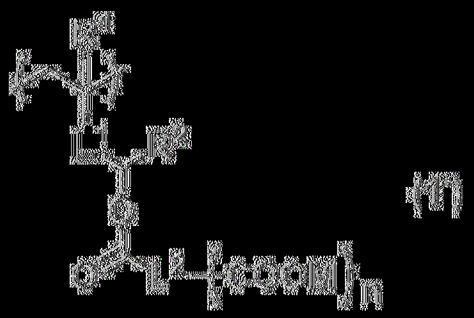
作為圖像顯示裝置，可以舉出液晶顯示裝置、有機電致發光顯示裝置等。關於圖像顯示裝置的定義及各圖像顯示裝置之詳細內容，例如記載於“電子顯示器設備（佐佐木昭夫著，Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.,1990 年發行）”、“顯示器設備（伊吹順章著，Sangyo Tosho Publishing Co.,Ltd.,1989 年發行）”等。又，關於液晶顯示裝置，例如記載於“下一代液晶顯示器技術（內田龍男編輯，Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.,1994 年發行）”。對能夠應用本發明之液晶顯示裝置並無特別限制，例如能夠應用於上述的“下一代液晶顯示器技術”中所記載之各種方式的液晶顯示裝置。

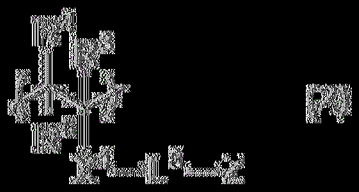
[0278] ＜具有式（1'）所表示之構成單元及式（2）所表示之構成單元之高分子化合物＞

本發明之高分子化合物係具有下述式（1'）所表示之構成單元及下述式（2）所表示之構成單元之高分子化合物。

本發明之高分子化合物能夠作為分散顏料之分散劑而適當的使用。

[0279] [化學式28]





[0280] 式（1'）中，R^1表示氫原子或碳數1～10的烷基，R^2表示包含紫合性基之1價的有機基團，L^1表示2價的連結基，R^2及L^1可以彼此鍵結而形成環結構，L^2表示1+n價的連結基，n表示1以上的整數，M表示氫原子或相對離子。

式（2）中，R^3～R^5分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或烷基，X^1表示單鍵或2價的連結基，L^3表示包含選自由酯鍵、醚鍵、醯胺鍵、醯亞胺鍵、醯肼鍵及脲鍵之群組中的至少一種高分子鏈之2價的連結基，Z表示1價的有機基團。

[0281] 本發明之高分子化合物中的式（1'）所表示之構成單元的較

佳態樣與特定高分子化合物中的式(1)所表示之構成單元的較佳態樣相同。

又，本發明之樹脂中的式（2）所表示之構成單元的較佳態樣與特定高分子化合物中的式（2）所表示之構成單元的較佳態樣相同。

【0282】 本發明之高分子化合物包含具有酸基之構成單元為較佳，具有酸基之構成單元的較佳態樣與特定高分子化合物中的具有酸基之構成單元的較佳態樣相同。

【0283】 本發明之高分子化合物的重量平均分子量（Mw）、酸值及乙烯性不飽和基價的較佳範圍與特定高分子化合物中的重量平均分子量（Mw）、酸值及乙烯性不飽和基價的較佳範圍相同。

【0284】 作為本發明之高分子化合物的具體例，例如，可以舉出在後述之實施例中合成之 P1～P14 的高分子化合物，本發明之高分子化合物並不限定於該等。

【0285】 本發明之高分子化合物的合成方法並無特別限制，可以使用與已敘述之特定高分子化合物的合成方法相同的合成方法。

[實施例]

【0286】 以下，藉由實施例對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於該等。

本實施例中，所謂“%”、“份”，只要無特別說明，則分別係指“質量%”、“質量份”。另外，高分子化合物中，除非特別規定，否則分子量為重量平均分子量（Mw），構成單元的比率為莫耳百分比。

重量平均分子量（Mw）為基於凝膠滲透層析（GPC）法之作為聚苯乙烯換算值進行測量之值。

【0287】 ＜特定高分子化合物 P1 的合成＞

-巨單體 B-1（形成構成單元（2）之單體）的合成-

在三頸燒瓶中導入 ε-己內酯（195.3 份、對應於環狀化合物。）及 2-乙基-1-己醇（24.76 份、對應於開環聚合起始劑。），獲得了混合物。接著，一邊吹入氮氣，一邊攪拌了上述混合物。

接著，向混合物中加入單丁基氧化錫（0.098 份），將所獲得之混合物加熱至 90℃。6 小時後，使用 ^{1}H-NMR（nuclear magnetic resonance：核磁共振），確認到源自混合物中的 2-乙基-1-己醇之訊號消失之後，將混合物加熱至 110℃。在氮氣下，在 110℃下持續進行 6 小時的聚合反應之後，藉由 ^{1}H-NMR 確認源自 ε-己內酯之訊號的消失，關於所獲得之化合物，利用 GPC 法（Gel permeation chromatography(凝膠滲透層析法)，基於後述之測量條件。）進行了分子量測量。確認到化合物的分子量達到所期望的值之後，將含有上述化合物之混合物降溫至 80℃，並添加 2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚（0.063 份）之後，進而，經 30 分鐘將 2-甲基丙烯醯氧基乙基異氰酸酯（29.94 份）滴加到所獲得之混合物中。滴加結束後經 6 小時之後，藉由 ^{1}H-NMR 確認到源自 2-甲基丙烯醯氧基乙基異氰酸酯（MOI）之訊號消失之後，將丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）（250.0 份）添加到混合物中，獲得了濃度為 50 質量%的巨單體 B-1 溶液（500.0 份）。巨單體 B-1 的結構藉由 ^{1}H-NMR 來確認。所獲得之巨單體 B-1 的重量平均分子量為 3,000。

【0288】 -P1 前驅物的合成-

在三頸燒瓶中導入濃度（固體成分含量）為 50 質量%的巨單體 B-1 溶液 96.58 份（PGMEA：48.29 份、巨單體 B-1：48.29 份）、ω-羧基-聚己內酯

單丙烯酸酯：28.55 份、PGMEA：110.75 份），獲得了混合物。

一邊吹入氮氣，一邊攪拌了上述混合物。接著，一邊向燒瓶內流入氮氣，一邊將混合物升溫至 75℃。接著，向混合物中添加十二烷基硫醇（2.17 份），接著添加 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸甲酯）0.41 份、以下亦稱為“V-601”。），並開始了聚合反應。

在 75℃下將混合物加熱 2 小時之後，進一步向混合物中追加了 V-601（0.41 份）。2 小時後，進一步向混合物中追加了 V-601（0.41 份）。將混合物升溫至 90℃並攪拌了 3 小時。藉由上述操作結束了聚合反應。

反應結束後，在空氣下，追加 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油基醚（C-1）（7.31 份）及 2,2,6,6,-四甲基哌啶 1-氧基（TEMPO、0.24 份）並進行攪拌之後，追加了二甲基十二烷胺（1.34 份）。

結束滴加後，在空氣下，且在 90℃下繼續反應 48 小時之後，藉由測量酸值來確認反應結束，獲得了混合物。

所獲得之 P1 前驅物的重量平均分子量為 25,000、酸值為 60mgKOH/g。

【0289】 -樹脂 P1 的合成-

在所獲得之 P1 前驅物 250.0 份中添加琥珀酸酐 3.2 份，在空氣下，且在 90℃下繼續反應 48 小時之後，藉由酸值測量來確認反應結束。在所獲得之混合物中追加 PGMEA 直至固體成分成為 30 質量%，獲得了樹脂 P1。

【0290】 ＜特定高分子化合物 P2～P14 的合成＞

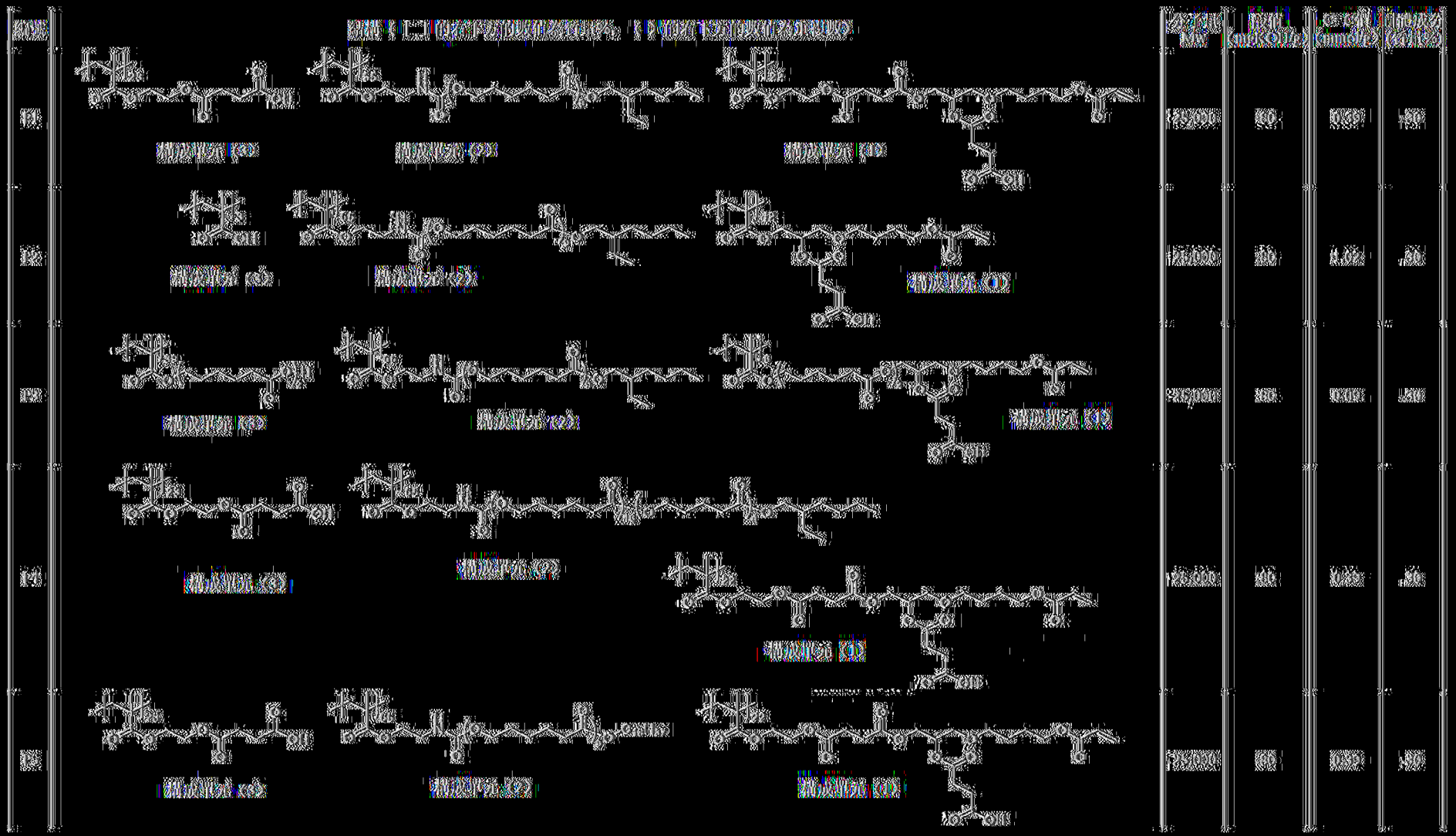
除了變更原料以外，藉由與上述樹脂 P1 相同的方法，分別製作了樹脂 P2～P14。

【0291】 ＜比較用高分子化合物 P101 的合成＞

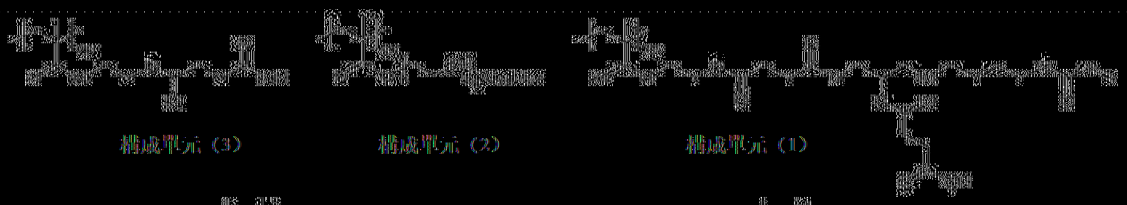
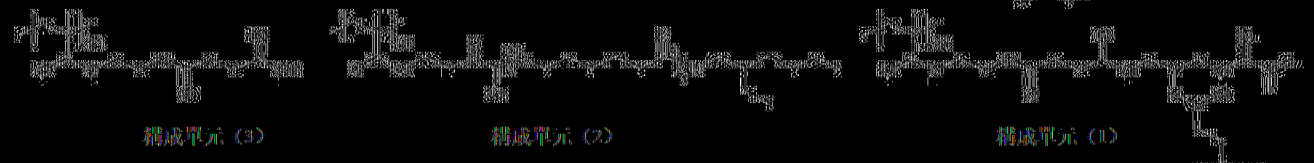
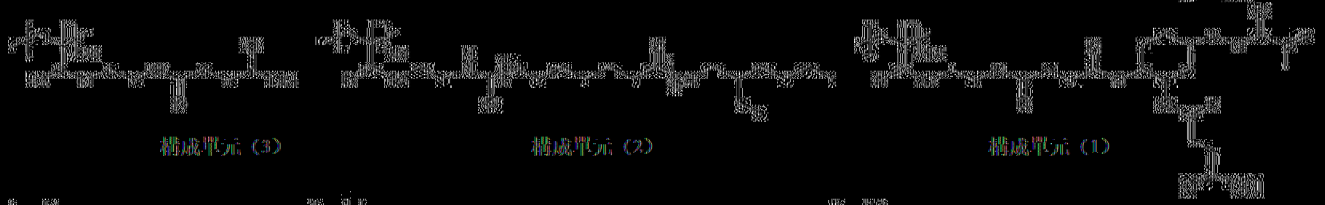
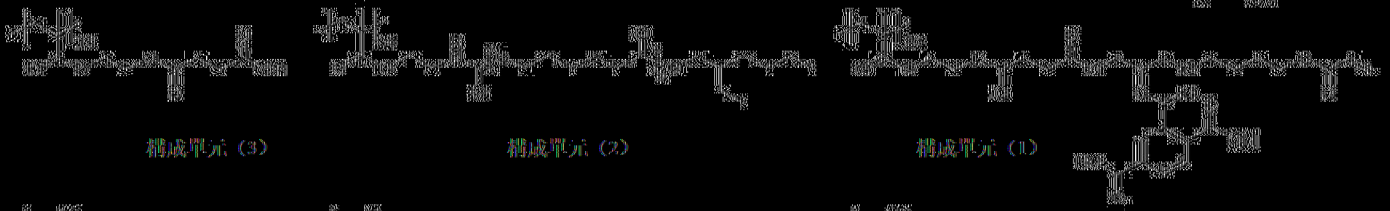
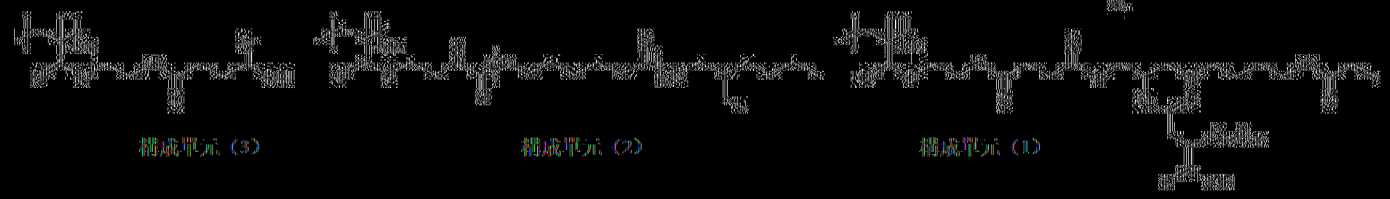
在具備氣體導入管、溫度計、冷凝器、攪拌機之反應容器中加入正丁基甲基丙烯酸酯 200 份，並且置換為氮氣。將反應容器內加熱至 80℃，並添加 3-巰基-1,2-丙二醇 12 份，反應了 12 小時。藉由固體成分測量確認到 95%進行了反應。接著，追加均苯四甲酸酐 12 份、環己酮 224 份、作為觸媒的 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯 0.40 份，並在 120℃下反應了 7 小時。藉由酸值的測量確認到 98%以上的酸酐進行了半酯化，並結束反應，獲得了酸值 28mgKOH/g、重量平均分子量 5,800 的比較用高分子化合物 P101。

【0292】 以下示出所獲得之特定高分子化合物 P1～P14 的結構及物性以及比較用高分子化合物的結構及物性。

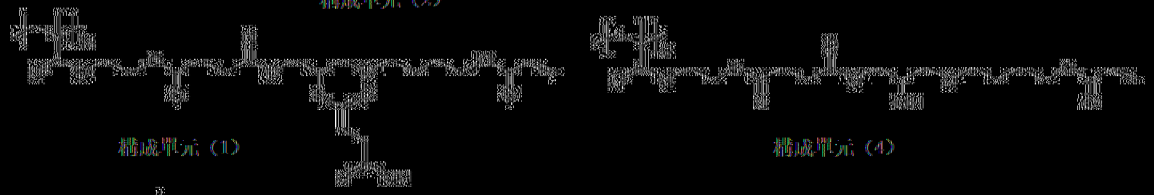
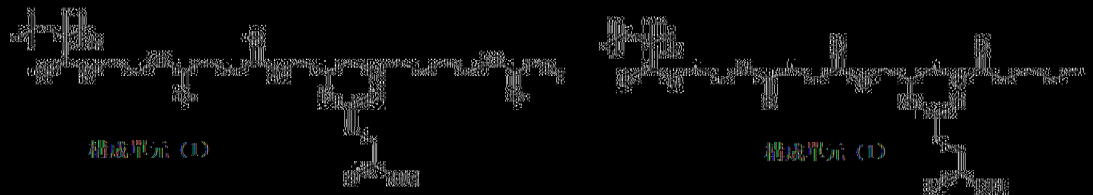
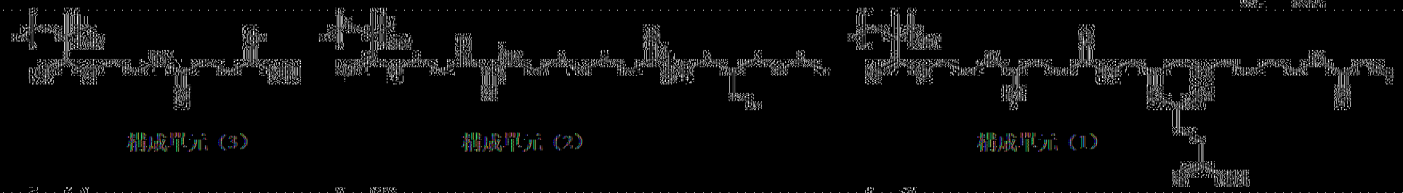
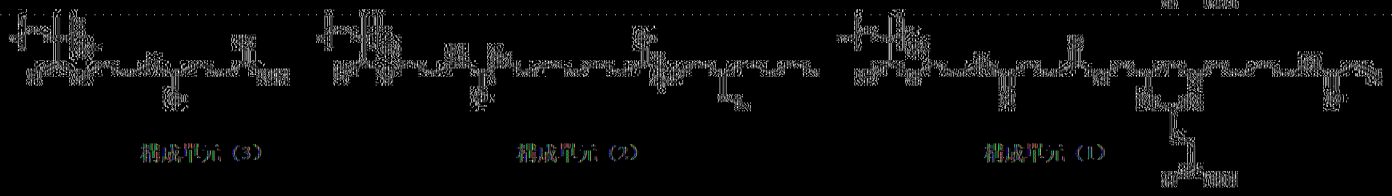
|(0293)|　　|(化學式 29)|



|(0294)|　　|(化學式 30)|

編號	結構（[ ] 的右下方的數值為莫耳%，( ) 的右下方的數值為重複數）	分子量 Mw	酸值 (mgKOH/g)	C=C值 (mmol/g)	固體成分 (質量%)
(B)					
(B')					
(B)					
(B)					
(B)					

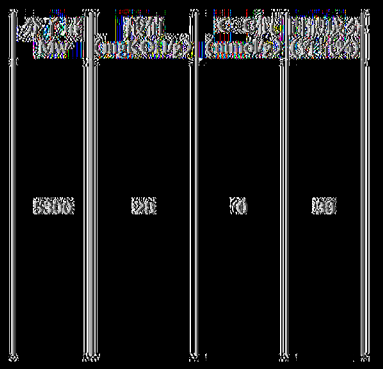
[0295] [化學式31]

編號	結構（[ ] 的右下方的數值為莫耳%，（ ）的右下方的數值為重複數）	分子量 Mw	酸值 (mgKOH/g)	C=C值 (mmol/g)	內醯胺分 (莫耳%)
					
					
					
					
					
					

|(0296)|　　|(化學式 32)|







【0297】 ＜分散液 G1 的製備＞

將作為綠色顏料（G 顏料）之 C.I.Pigment Green 58、作為黃色顏料（Y 顏料）之 C.I.Pigment Yellow 185、表 1 中記載之顏料衍生物、表 1 中記載之特定高分子化合物 P1 及作為溶劑之丙二醇單甲醚乙酸酯進行混合之後，加入直徑為 0.3mm 的氧化鋯珠 230 質量份，使用塗料攪拌器進行 5 小時的分散處理，藉由過濾分離珠子而獲得了分散液 G1。

其中，分散液 G1 中的各成分的種類及混合比率如表 1 及表 2 的記載。

另外，分散液 G1 的固體成分濃度為 18.9 質量%。

【0298】 ＜分散液 G2～G17、R1、R2 及 B1 以及比較分散液 G101 的製備＞

除了將顏料的種類及量、顏料衍生物的種類及量、高分子化合物的種類及量以及混合比率分別變更為如下述表 1 及表 2 中記載以外，以與分散液 G1 相同的方式製造了各分散液。

另外，各分散液 G2～G15、R1、R2 及 B1 以及比較分散液 G101 的固體成分濃度均為 18.9 質量%。

又，分散液 G16 的固體成分濃度為 19.6 質量%，分散液 G17 的固體成分濃度為 18.2 質量%。

【0299】 【表 1】

分散液	顏料及顏料衍生物										高分子化合物	溶劑
	種類					混合比率（質量比）					種類	種類
	顏料 1	顏料 2	顏料 3	顏料衍生物 1	顏料衍生物 2	顏料 1	顏料 2	顏料 3	顏料衍生物 1	顏料衍生物 2		
分散液 G1	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P1	PGMEA
分散液 G2	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P2	PGMEA
分散液 G3	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P3	PGMEA
分散液 G4	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P4	PGMEA
分散液 G5	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P5	PGMEA
分散液 G6	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P6	PGMEA
分散液 G7	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P7	PGMEA
分散液 G8	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P8	PGMEA
分散液 G9	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P9	PGMEA
分散液 G10	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P10	PGMEA
分散液 G11	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P11	PGMEA
分散液 G12	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P12	PGMEA
分散液 G13	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P13	PGMEA
分散液 G14	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P14	PGMEA
分散液 G15	PG58	PY150	-	Syn-1	-	0.50	0.40	-	0.10	-	P1	PGMEA
分散液 G16	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P1	PGMEA
分散液 G17	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P1	PGMEA
分散液 R1	PR272	PR254	PY139	Syn-1	Syn-2	0.30	0.20	0.40	0.05	0.05	P1	PGMEA
分散液 R2	PR254	PY139	-	Syn-1	Syn-2	0.50	0.40	-	0.05	0.05	P1	PGMEA
分散液 B1	PB15:6	PV23	-	Syn-3	Syn-4	0.75	0.15	-	0.08	0.02	P1	PGMEA
分散液 G101	PG58	PY185	-	Syn-1	-	0.75	0.15	-	0.10	-	P101	PGMEA

【0300】　【表 2】

配方	混合比率（質量份）		
	顏料+顏料衍生物總量	含有高分子化合物之液體※	PGMEA
分散液 G1~G15，R1，R2，B1，G101	14.0	16.3	69.7
分散液 G16	14.0	18.7	67.3
分散液 G17	14.0	14.0	72.0

※30 質量%PGMEA 溶液

【0301】　以下，示出表 1 中記載之縮寫的詳細內容。

【0302】　＜顏料＞

PG58：C.I.Pigment Green 58[綠色顏料（G 顏料）]

PY185：C.I.Pigment Yellow 185[黃色顏料（Y 顏料）]

PY150：C.I.Pigment Yellow 150[黃色顏料（Y 顏料）]

PR272：C.I.Pigment Red 272[紅色顏料（R 顏料）]

PR254：C.I.Pigment Red 254[紅色顏料（R 顏料）]

PY139：C.I.Pigment Yellow 139[黃色顏料（Y 顏料）]

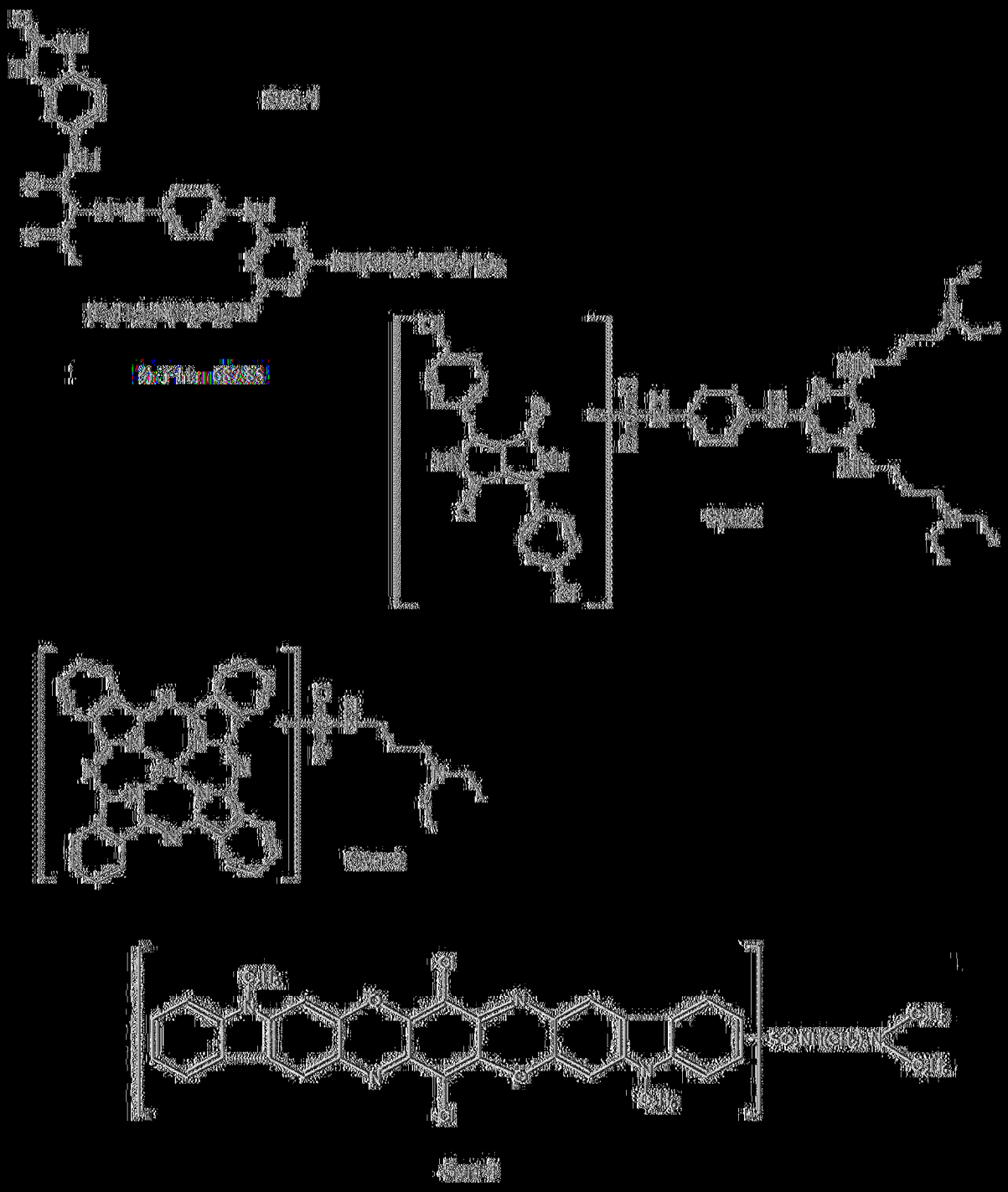
PB15:6：C.I.Pigment Blue 15:6[藍色顏料（B 顏料）]

PV23：C.I.Pigment Violet 23[紫色顏料（V 顏料）]

【0303】　＜顏料衍生物＞

Syn-1～Syn-4：下述化合物

【0304】　【化學式 33】



[0305] ＜特定高分子化合物或比較用高分子化合物＞

P1～P14：藉由上述方法獲得之特定高分子化合物 P1～P14

P101：藉由上述方法獲得之比較用高分子化合物 P101

[0306] ＜溶劑＞

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

[0307] （實施例 1～22 以及比較例 1）

作為實施例 1～22 以及比較例 1 的硬化性組成物，製備了下述硬化性組成物 1 或 2。

【0308】 ＜硬化性組成物 1 的製備＞

藉由混合以下原料而製備了硬化性組成物。

下述表 3 中記載之分散液：77.1 質量份

下述表 3 中記載之聚合性化合物：0.9 質量份

下述表 3 中記載之含有樹脂之液體（30 質量%的 PGMEA 溶液）：5.9 質量份

下述表 3 中記載之聚合起始劑：0.7 質量份

下述表 3 中記載之界面活性劑：0.02 質量份

下述表 3 中記載之聚合抑制劑：0.0002 質量份

丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）：15.3 質量份

另外，硬化性組成物 1 的固體成分濃度為 18 質量%，實施例 1～15、20～22 及比較例 1 的硬化性組成物 1 中的顏料的含量分別相對於硬化性組成物的總固體成分為 60 質量%。實施例 16 的硬化性組成物 1 中的顏料的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 62 質量%。實施例 17 的硬化性組成物 1 中的顏料的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 58 質量%。

【0309】 ＜硬化性組成物 2 的製備＞

藉由混合以下原料而製備了硬化性組成物。

下述表 3 中記載之分散液：83.6 質量份

下述表 3 中記載之聚合性化合物：0.7 質量份

下述表 3 中記載之含有樹脂之液體（30 質量%的 PGMEA 溶液）：1.3

質量份

下述表 3 中記載之聚合起始劑：1.1 質量份

下述表 3 中記載之界面活性劑：0.02 質量份

下述表 3 中記載之聚合抑制劑：0.0002 質量份

丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）：13.3 質量份

另外，硬化性組成物 2 的固體成分濃度為 18 質量%，硬化性組成物 2 中的顏料的含量分別相對於硬化性組成物的總固體成分為 65 質量%。

【0310】 使用所獲得之硬化性組成物 1 或 2 進行了以下評價。將評價結果示於表 3 中。

【0311】 ＜顏料分散性的評價＞

利用 TOKI SANGYO CO.,LTD.製造之“RE-85L”測量在上述獲得之硬化性組成物的黏度之後，將硬化性組成物在 45℃條件下靜放 3 天之後，再次測量了黏度。由靜放前後的黏度差（ΔVis）依據下述評價標準評價了顏料的分散性。黏度差（ΔVis）的數值越小，則係指顏料的分散性越良好。

另外，硬化性組成物的黏度在將溫度調整為 25℃之狀態下進行了測量。評價基準為如下。

評價“3”以上為較佳，“4”及“5”為具有優異的顏料的分散性。

〔評價標準〕

5：Δvis 為 0.5mPa·s 以下。

4：Δvis 大於 0.5mPa·s 且 1.0mPa·s 以下。

3：Δvis 大於 1.0mPa·s 且 2.0mPa·s 以下。

2：Δvis 大於 2.0mPa·s 且 5.0mPa·s 以下。

1：Δvis 大於 5.0mPa·s。

【0312】 ＜顯影性的評價＞

在矽晶圓上以乾燥膜厚成為 0.1μm 的方式塗佈 CT-4000L 溶液（FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd 製造；透明底塗劑），使其乾燥，形成透明膜之後，在 220℃下進行了 5 分鐘的加熱處理。

使用旋塗機將上述硬化性組成物以膜厚成為 0.65μm 的方式進行塗佈，並使用 100℃的加熱板進行了 120 秒鐘的加熱處理（預烘烤）。

接著，隔著將一邊為 1.1μm 的正方形像素分別排列於基板上的 4mm×3mm 的區域之遮罩圖案，使用 i 射線步進機曝光裝置（產品名稱：FPA-3000i5+、Canon Inc.製造）以 500mJ/cm^2 的曝光量照射（曝光）了 365nm 的波長的光。

將曝光後的組成物層載置於旋轉/噴淋顯影機（DW-30 型、Chemitronics Co., Ltd.製造）的水平旋轉台上，使用 CD-2000（FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd 製造），在 23℃下進行了 60 秒鐘的覆液式顯影，藉由旋轉裝置一邊使上述矽晶圓基板以 50r.p.m.的轉速旋轉，一邊從其旋轉中心的上方藉由噴出噴嘴以噴淋狀供給純水來進行沖洗處理，然後進行了噴霧乾燥。關於所獲得之著色圖案（像素），使用測長 SEM（掃描型電子顯微鏡）（S-7800H、Hitachi, Ltd.製造），並以 30,000 倍從矽晶圓上方進行了觀察。

評價依據以下基準進行。

5：在未曝光部中完全未觀察到殘渣。

4：在未曝光部的 1.1μm 見方中觀察到 1 個～3 個殘渣。

3：在未曝光部的 1.1μm 見方中觀察到 4 個～10 個殘渣。

2：在未曝光部的 1.1μm 見方中觀察到 11 個～100 個殘渣。

1：在未曝光部的 1.1μm 見方中觀察到 101 個以上的殘渣。

【0313】 ＜黏附性的評價＞

使用旋塗機，將在上述獲得之硬化性組成物塗佈於預先噴射了六甲基二矽氮烷之 8 英寸的矽晶圓上，以使乾燥之後膜厚成為所記載之膜厚（μm），並在 100℃下預烘烤了 120 秒鐘。

對於塗佈基板，使用 i 射線步進機曝光裝置 FPA-3000i5+（Canon Inc.製造），以 365nm 的波長，通過具有 1.1μm 見方的島形圖案之遮罩，以 50mJ/cm^2～1,700mJ/cm^2 的曝光量照射了塗佈膜。曝光之後，使用鹼顯影液 CD-2000（FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.製造），在 25℃、40 秒鐘的條件下進行了顯影。然後，在流水下沖洗 30 秒鐘之後，進行噴霧乾燥，從而獲得了著色圖案。

關於所獲得之 1.1μm 見方的島形圖案，使用掃描型電子顯微鏡（Hitachi, Ltd.製造之 S-9220）從圖案上方進行觀察，進行了圖案尺寸測量。又，使用光學顯微鏡進行了黏附性的評價。以下述 5 個階段評價了所有圖案黏附時的圖案尺寸。

評價為 3 以上為較佳，評價為 4 及評價為 5 評價為具有優異之性能。

5：所有的圖案以 0.9μm 以上且小於 1.0μm 黏附。

4：所有的圖案以 1.0μm 以上且小於 1.05μm 黏附。

3：所有的圖案以 1.05μm 以上且小於 1.1μm 黏附。

2：所有的圖案以 1.1μm 以上且小於 1.2μm 黏附。

1：若不是 1.2μm 以上，則不黏附。

【0314】　【表 3】

	配方的種類	分散液	聚合性化合物				樹脂※	聚合起始劑	界面活性劑	聚合抑制劑	溶劑	顏料濃度（質量%）	性能評價		
		種類	種類		混合比例（質量比）								顏料的分散性	顯影性	黏附性
			1	2	1	2									
實施例 1	硬化性組成物 1	G1	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 2	硬化性組成物 1	G2	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 3	硬化性組成物 1	G3	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 4	硬化性組成物 1	G4	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 5	硬化性組成物 1	G5	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 6	硬化性組成物 1	G6	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 7	硬化性組成物 1	G7	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 8	硬化性組成物 1	G8	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 9	硬化性組成物 1	G9	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 10	硬化性組成物 1	G10	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 11	硬化性組成物 1	G11	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 12	硬化性組成物 1	G12	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 13	硬化性組成物 1	G13	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 14	硬化性組成物 1	G14	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 15	硬化性組成物 1	G15	M-1	M-3	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 16	硬化性組成物 1	G16	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	62	5	5	5
實施例 17	硬化性組成物 1	G17	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	58	5	5	5
實施例 18	硬化性組成物 2	R1	M-1	M-4	0.5	0.5	B1	I-1	W-1	In-1	PGMEA	65	5	5	5
實施例 19	硬化性組成物 2	R2	M-1	M-4	0.5	0.5	B1	I-2	W-1	In-1	PGMEA	65	5	5	5
實施例 20	硬化性組成物 1	B1	M-1	M-4	0.5	0.5	B1	I-2	W-1	In-1	PGMEA	60	5	5	5
實施例 21	硬化性組成物 1	G1	M-1	M-2	0.5	0.5	B101	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	4	4	4
實施例 22	硬化性組成物 1	G101	M-1	M-2	0.5	0.5	B1	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	3	3	3
比較例 1	硬化性組成物 1	G101	M-1	M-2	0.5	0.5	B101	I-1	W-2	In-1	PGMEA	60	2	1	1

※樹脂欄的“B1”對應於特定高分子化合物

[0315] 以下，示出表3中記載之縮寫的詳細內容。

[0316] ＜紫外性化合物＞

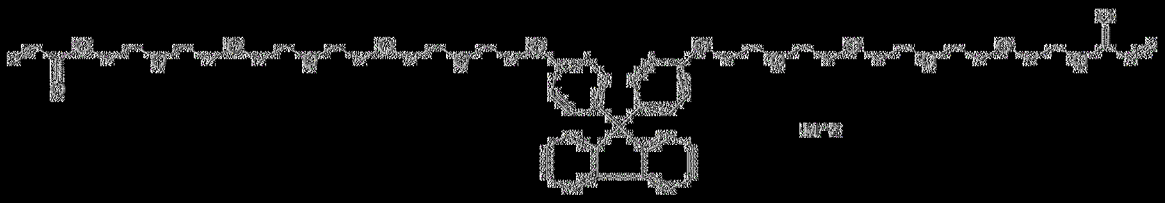
M-1：KAYARAD DPHA（雙季戊四醇六丙烯酸酯與雙季戊四醇7丙烯酸酯的混合物，Nippon Kayaku Co.,Ltd.製造）

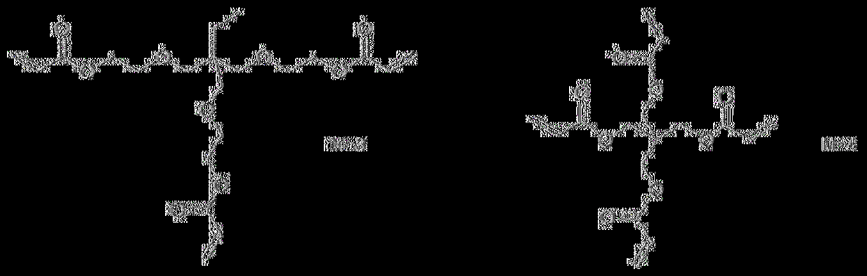
M-2：下述化合物

M-3：下述化合物（還包含分子內具有3個伸乙基氧基之化合物為主要成分，並且分子內具有4個、5個或6個伸乙基氧基之化合物之混合物）

M-4：下述化合物

[0317] [化學式34]



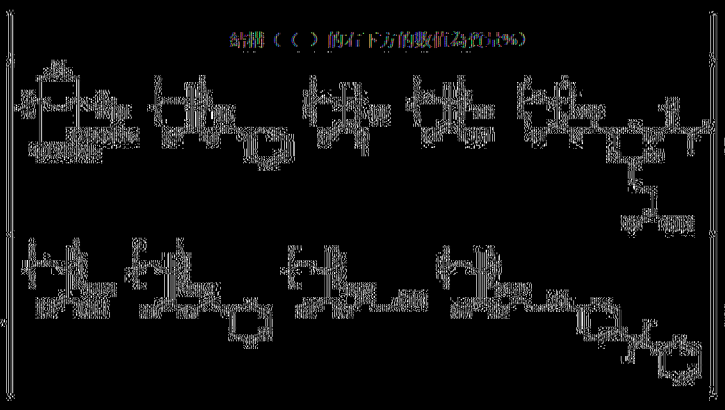


[0318] ＜樹脂＞

B1：以下示出之樹脂（對應於特定高分子化合物）

B101：以下示出之樹脂

[0319] [化學式35]

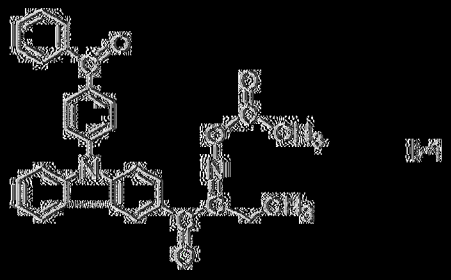
編號	結構（ ）的右下方的數值為質量%	分子量 Mw	酸價 (mgKOH/g)	C=C值 (mmol/g)	固體成分 (質量%)
B-4		11000	70	0.45	40

[0320] ＜聚合起始劑＞

I-1：下述結構的化合物

I-2：IRGACURE OXE02（BASF公司製造、肟化合物）

[0321] [化學式36]

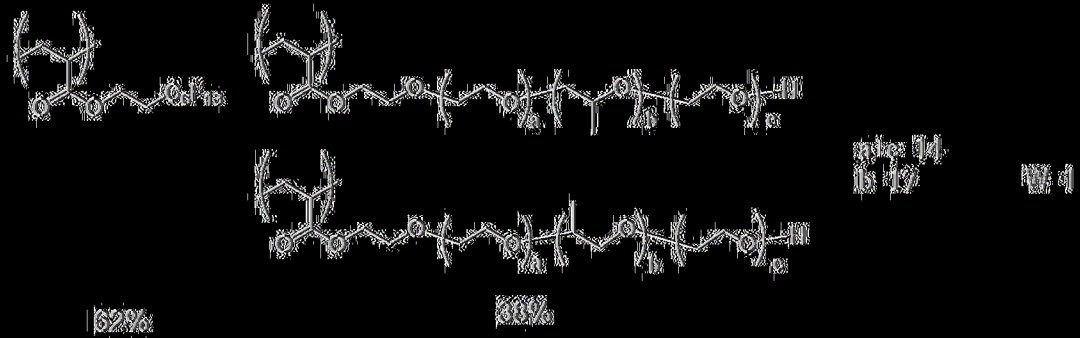


[0322] ＜界面活性劑＞

W-1：下述混合物（Mw：14,000）的1質量%的PGMEA溶液。下述式中，表示構成單元的比例之莫耳%為質量%。

W-2：KF-6001（Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.製造、兩末端甲醇改質聚二甲基矽氧烷）

[0323] [化學式37]



[0324] ＜紫合抑制劑＞

In-1：下述化合物

[0325] [化學式 38]



[0326] 從表 3 中記載之結果可知，本發明之硬化性組成物的顏料的分散性及黏附性優異。

又，從表 3 中記載之結果可知，本發明之硬化性組成物的感影性亦優異。

[0327] （實施例 101：固體攝像元件的製作）

在矽晶圓上藉由旋塗法以製膜後的膜厚成為 0.4μm 的方式塗佈了實施例 1 的硬化性組成物。接著，使用加熱板，在 100℃的條件下加熱了 2 分鐘。接著，使用 i 射線步進曝光裝置 FPA-3000i5+（Canon Inc.製造），以 1,000mJ/cm^2 經由 1.0μm 見方的點圖案的遮罩進行了曝光。接著，使用氫氧化四甲基銨（TMAH）0.3 質量%水溶液，在 23℃下進行了 60 秒鐘的覆液式顯影。然後，藉由旋轉噴淋進行沖洗，進一步用純水進行了水洗。接著，使用加熱板，在 200℃下加熱 5 分鐘，從而在矽晶圓上形成了藉由硬化實施例 1 的硬化性組成物而成之圖案。同樣地，將實施例 18 或實施例 19 的硬

化性組成物、實施例 20 的硬化性組成物依次圖案化，形成了紅色、綠色及藍色的著色圖案（Bayer 圖案）。

另外，Bayer 圖案係指，如美國專利第 3,971,065 號說明書中所揭示之、重複具有一個紅色（Red）元件、二個綠色（Green）元件及一個藍色（Blue）元件之濾色器元件的 2×2 陣列而得之圖案。

依據公知的方法將所獲得之濾色器結合到固體攝像元件中。確認到即使在使用了在實施例中製作之任意硬化性組成物之情況下，固體攝像元件的硬化膜的強度亦優異，並且可獲得具有適當的圖像識別能力之固體攝像元件。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種硬化性組成物，其係包含顏料、具有下述式（1）所表示之構成單元並且具有聚合性基之高分子化合物、及聚合起始劑，

前述顏料的含量相對於總固體成分為50質量%以上，

【化學式1】



式（1）中，R^1表示氫原子或碳數1～10的烷基，R^2表示1價的有機基團，L^1表示2價的連結基，R^2及L^1可以彼此鍵結而形成環結構，L^2表示1+n價的連結基，n表示1以上的整數，M表示氫原子或相對離子。

【請求項2】

如請求項1所述之硬化性組成物，其中

前述L^1包含酯鍵。

【請求項3】

如請求項1或請求項2所述之硬化性組成物，其中

前述R^2係包含聚合性基之基團。

【請求項4】

如請求項1或請求項2所述之硬化性組成物，其中

前述聚合性基係乙烯性不飽和基。

[請求項5]

如請求項1或請求項2所述之硬化性組成物，其中

前述高分子化合物係進一步具備具有接枝鏈之構成單元。

[請求項6]

如請求項5所述之硬化性組成物，其中

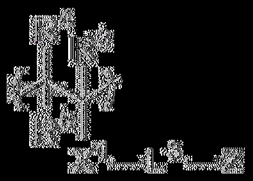
前述接枝鏈包含選自包括聚酯鏈、聚醯鏈、聚醯胺鏈、聚醯亞胺鏈、聚亞胺鏈及聚胺醯鏈之群組中的至少一種高分子鏈。

[請求項7]

如請求項5所述之硬化性組成物，其中

具有前述接枝鏈之構成單元包含下述式（2）所表示之構成單元，

[化學式2]



式（2）中，R^3～R^5分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或烷基，X^1表示單鍵或2價的連結基，L^3表示包含選自包括聚酯鏈、聚醯鏈、聚醯胺鏈、聚醯亞胺鏈、聚亞胺鏈及聚胺醯鏈之群組中的至少一種高分子鏈之2價的連結基，Z表示1價的有機基團。

[請求項8]

如請求項6所述之硬化性組成物，其中

前述高分子鏈係選自包括聚酯鏈及聚醯鏈之群組中的至少一種以上。

[請求項9]

如請求項1或請求項2所述之硬化性組成物，其係進一步包含紫合性

化合物。

[請求項 10]

一種硬化物，其係藉由硬化請求項 1 至請求項 9 之任一項所述之硬化性組成物而成。

[請求項 11]

一種濾色器，其係具備請求項 10 所述之硬化物。

[請求項 12]

一種固體攝像元件，其係具有請求項 11 所述之濾色器。

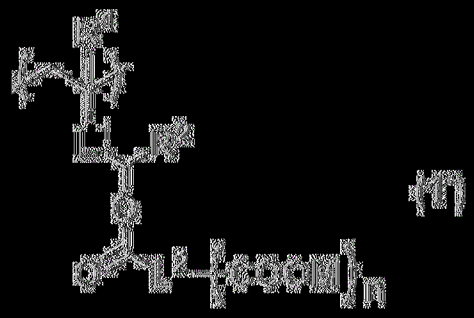
[請求項 13]

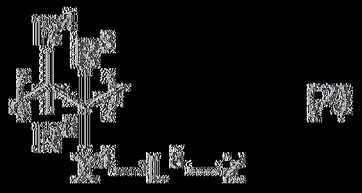
一種圖像顯示裝置，其係具有請求項 11 所述之濾色器。

[請求項 14]

一種高分子化合物，其係具有下述式（1'）所表示之構成單元及下述式（2）所表示之構成單元，

[化學式 3]





式（1'）中，R^1 表示氫原子或碳數 1～10 的烷基，R^2 表示包含聚合性

基之 1 價的有機基團，L^1 表示 2 價的連結基，R^2 及 L^1 可以彼此鍵結而形成環結構，L^2 表示 1+n 價的連結基，n 表示 1 以上的整數，M 表示氫原子或相對離子，

式（2）中，R^3～R^5 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子或烷基，X^1 表示單鍵或 2 價的連結基，L^3 表示包含選自包括聚醚鏈、聚酯鏈、聚醯胺鏈、聚醯亞胺鏈、聚亞胺鏈及聚胺酯鏈之群組中的至少一種高分子鏈之 2 價的連結基，Z 表示 1 價的有機基團。