(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 111727208 B
(45)授权公告日 2023.10.17

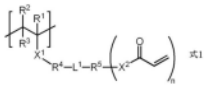
(21)申请号 201980013666.1
(22)申请日 2019.02.04
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111727208 A
(43)申请公布日 2020.09.29
(30)优先权数据
2018-029219 2018.02.21 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2020.08.14
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/003897 2019.02.04
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2019/163505 JA 2019.08.29
(73)专利权人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 伊藤纯一 深见祐太朗 金子祐士 尾田和也 小泉宙梦 小川伦弘 出井宏明
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
C08F 290/12(2006.01)
C08F 220/00(2006.01)
C08F 299/00(2006.01)
G02B 5/20(2006.01)
G02F 1/1335(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/027(2006.01)
H01L 27/146(2006.01)
(56)对比文件
JP 2011033952 A,2011.02.17
JP 2011033951 A,2011.02.17
CN 1656398 A,2005.08.17
US 6582862 B1,2003.06.24
CN 101410758 A,2009.04.15
JP 2008031234 A,2008.02.14
JP 2011256330 A,2011.12.22
JP 2012031260 A,2012.02.16
审查员 陈雄
权利要求书3页 说明书55页 附图1页

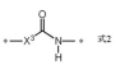
(54)发明名称

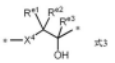
固化性组合物、固化物、滤色器、滤色器的制造方法、固体摄像元件及图像显示装置

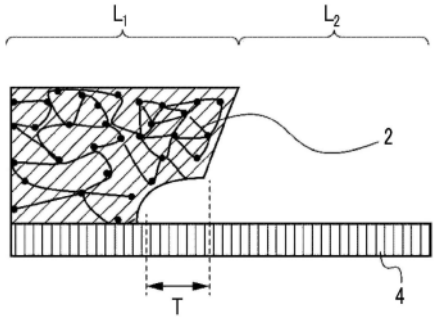
(57)摘要

本发明提供一种包含颜料、具有由式1表示的结构单元的树脂及光聚合引发剂的固化性组合物、固化上述固化性组合物而成的固化物、具备上述固化物的滤色器、上述滤色器的制造方法或具备上述滤色器的固体摄像元件或者图像显示装置。R^1～R^3分别独立地表示氢原子或烷基，X^1表示-COO-、-CONR-或亚芳基，R^4表示二价的连接基团，L^1表示由式2或式3表示的基团，R^5表示(n+1)价的连接基团，X^2表示氧原子或-NR^A-，R^A表示氢原子、烷基或芳基，n表示1以上的整数。









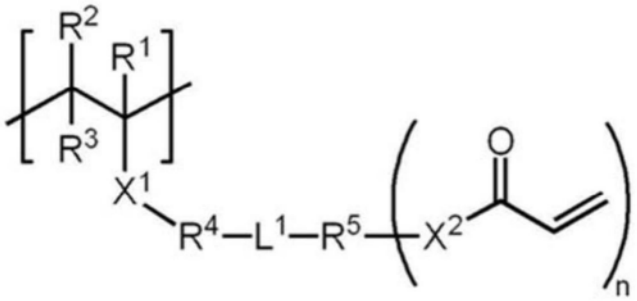
CN 111727208 B

1.一种固化性组合物,其包含:

颜料;

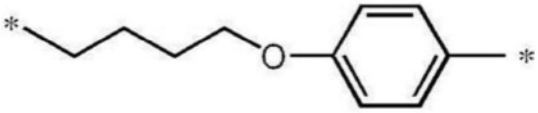
具有由下述式1表示的结构单元的树脂;及

光聚合引发剂,

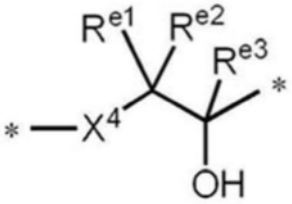


式1

在式1中,R^1～R^3分别独立地表示氢原子或烷基,X^1表示-COO-、-CONR-或亚芳基,R表示氢原子、烷基或芳基,R^4为烃基、2个以上的烃基与1个以上的酯键键合的基团或由下述结构表示的基团,L^1表示由下述式3表示的基团,R^5为亚烷基或2个以上的亚烷基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团,X^2表示氧原子或-NR^A-,R^A表示氢原子、烷基或芳基,n表示1以上的整数,



此外,*表示与其他结构的键合位置,

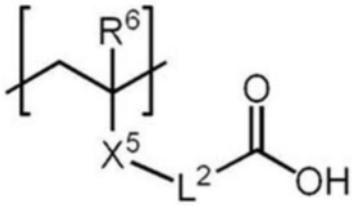


式3

在式3中,X^4表示氧原子或-COO-,R^{e1}～R^{e3}分别独立地表示氢原子或烷基,R^{e1}～R^{e3}中的至少2个任选地键合而形成环结构,*表示与其他结构的键合位置。

2.根据权利要求1所述的固化性组合物,其中,

所述树脂还具有由下述式4表示的结构单元,

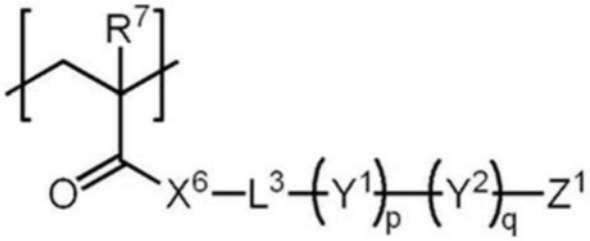


式4

在式4中,R^6表示氢原子或烷基,X^5表示-COO-、-$CONR^B$-或亚芳基,R^B表示氢原子、烷基或芳基,L^2表示碳原子数1～10的脂肪族烃基、碳原子数6～20的芳香族烃基、或者将选自由碳原子数1～10的脂肪族烃基及碳原子数6～20的芳香族烃基组成的组中的2个以上的基团与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团,当X^5为亚芳基时,L^2任选地为单键。

3.根据权利要求1或2所述的固化性组合物,其中,

所述树脂还具有由下述式5表示的结构单元，



式5

在式5中，R^7表示氢原子或烷基，X^6表示氧原子或-NR^C-，R^C表示氢原子、烷基或芳基，L^3表示二价的连接基团，Y^1及Y^2分别独立地表示亚烷氧基或亚烷基羰氧基，Z^1表示碳原子数1～20的脂肪族烃基或碳原子数6～20的芳香族烃基，p及q分别独立地表示0以上的整数，p+q的值为1以上。

4.根据权利要求1或2所述的固化性组合物，其中，

所述树脂的烯属不饱和键价为0.1mmol/g～2.0mmol/g。

5.根据权利要求1或2所述的固化性组合物，其还包含阻聚剂。

6.根据权利要求5所述的固化性组合物，其中，

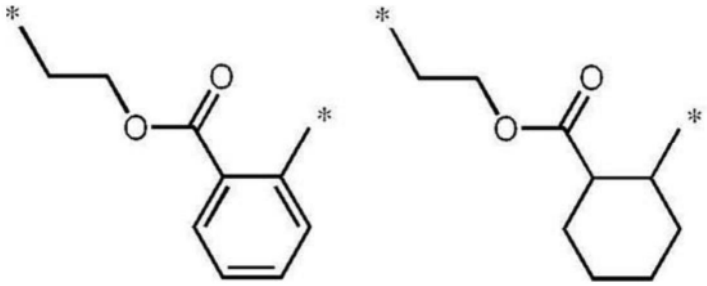
所述阻聚剂包含具有N-氧自由基结构的化合物。

7.根据权利要求1所述的固化性组合物，其中，

所述X^4为-COO-。

8.根据权利要求1所述的固化性组合物，其中，

所述R^4为由下述结构表示的任意基团，



此外，*表示与其他结构的键合位置。

9.根据权利要求1或2所述的固化性组合物，其中，

所述光聚合引发剂为具有肟结构的化合物。

10.根据权利要求1或2所述的固化性组合物，其为滤色器的着色层形成用固化性组合物。

11.一种固化物，其为固化权利要求1至10中任一项所述的固化性组合物而成。

12.一种滤色器，其具备权利要求11所述的固化物。

13.一种滤色器的制造方法，其包含：

将权利要求1至10中任一项所述的固化性组合物赋予到支承体上来形成组合物膜的工序；

将所形成的组合物膜曝光成图案状的工序；及

对曝光后的组合物膜进行显影来形成着色图案的工序。

14.一种滤色器的制造方法，其包含：

将权利要求1至10中任一项所述的固化性组合物赋予到支承体上并进行固化而形成固化物的工序；

在所述固化物上形成光致抗蚀剂层的工序；

通过将所述光致抗蚀剂层曝光成图案状并进行显影来形成抗蚀剂图案的工序；及

隔着所述抗蚀剂图案蚀刻所述固化物的工序。

15.一种固体摄像元件，其具有权利要求12所述的滤色器。

16.一种图像显示装置，其具有权利要求12所述的滤色器。

固化性组合物、固化物、滤色器、滤色器的制造方法、固体摄像元件及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化性组合物、固化物、滤色器、滤色器的制造方法、固体摄像元件及图像显示装置。

背景技术

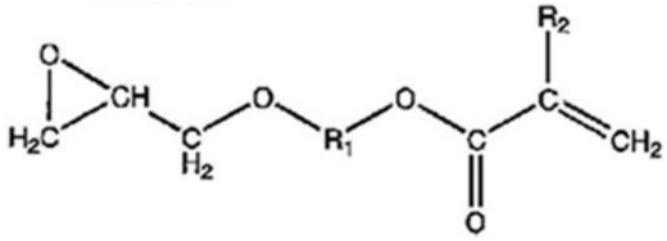
[0002] 关于滤色器等部件，使分散有有机颜料或无机颜料的颜料分散组合物中含有多官能单体及光聚合引发剂、碱可溶性树脂及其他成分而制成着色感光性组合物，并使用该着色感光性组合物通过光刻法等而制造。

[0003] 作为用于形成以往的滤色器的组合物，可举出专利文献1～专利文献4中记载的组合物。

[0004] 专利文献1中记载有一种感光性组合物，其含有(A)光聚合引发剂和(B)具有对具有羧酸的树脂的羧酸部分加成具有烯属不饱和基及环氧基的化合物的环氧部分而成的结构的粘合剂树脂而成，感光性组合物的特征在于，上述具有烯属不饱和基及环氧基的化合物由下述结构式I表示。

[0005] [化学式1]

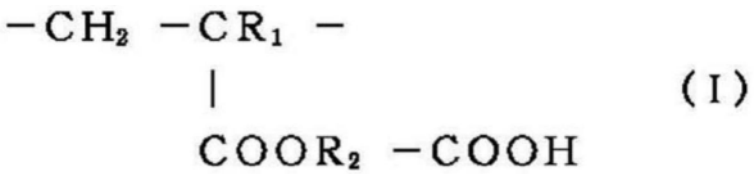
[0006] <结构式I>

[0007] 

[0008] (在结构式I中，R_1表示二价的连接基团，R_2表示氢原子或甲基。)

[0009] 在专利文献2中记载有一种光聚合性组合物，其含有具有羧基和/或羟基的粘合剂树脂、光聚合性单体及光聚合引发剂而成，该光聚合性组合物的特征在于，

[0010] [化学式2]

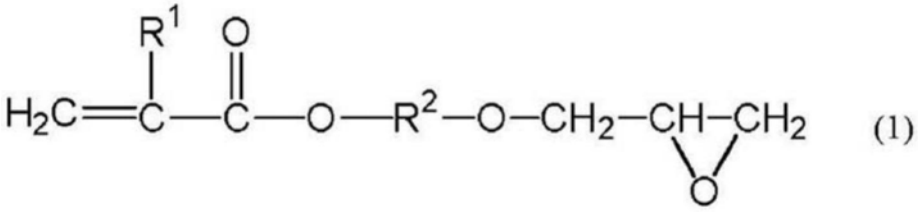
[0011] 

[0012] 粘合剂树脂为包含由下述式(I)(R_1表示氢原子或碳原子数1～6的烷基，R_2表示二价的连接基团。)表示的重复单元的共聚物，且(1)该粘合剂树脂所具有的羧基的一部分形成-COO-Y_1-R_6(其中，Y_1表示二价的连接基团，R_6表示具有烯属不饱和基的基团。)结构，或(2)该粘合剂树脂所具有的羟基的至少一部分形成-O-Y_2-R_{13}(其中，Y_2表示二价的连接基团，R_{13}表示具有烯属不饱和基的基团。)结构。

[0013] 在专利文献3中记载有一种着色感光性树脂组合物，其含有：粘合剂树脂(A)、光聚

合性单体(B)、光聚合引发剂(C)、着色材料(D)及溶剂(E)，该着色感光性树脂组合物的特征在于，粘合剂树脂(A)为使式(1)的化合物与包含从不饱和羧酸导入的结构单元的聚合物反应而获得的含不饱和基粘合剂树脂，且光聚合引发剂(C)包含选自由三嗪化合物、苯乙酮化合物及二咪唑化合物组成的组中的至少一种化合物而成。

[0014] [化学式3]

[0015] 

(1)

[0016] (式中，R^1表示氢原子或甲基，R^2表示碳原子数1～6的脂肪族烃残基。)

[0017] 在专利文献4中记载有一种感光性组合物，其含有如下感光性树脂：使含环氧基烯属不饱和单体(c)中的环氧基0.2～0.9摩尔与将包含不具有羧基的分子量为70～120的烯属不饱和单体(a)10～90重量％、含羧基烯属不饱和单体(b)10～70重量％的烯属不饱和单体(M)自由基聚合而成的共聚物(I)中的羧基1摩尔进行反应而成。

[0018] 以往技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1：日本特开2003-233179号公报

[0021] 专利文献2：日本特开2000-227655号公报

[0022] 专利文献3：日本特开2004-138950号公报

[0023] 专利文献4：日本特开2014-081639号公报

发明内容

[0024] 发明要解决的技术课题

[0025] 本发明的实施方式所要解决的课题为提供一种深部固化性优异的固化性组合物。

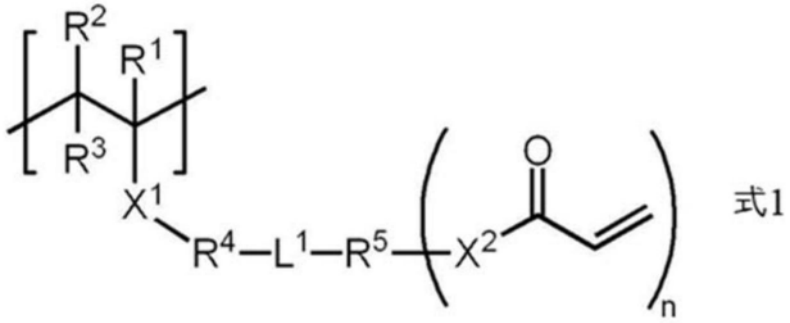
[0026] 并且，本发明的另一实施方式所要解决的课题为提供一种固化上述固化性组合物而成的固化物、具备上述固化物的滤色器、上述滤色器的制造方法或具备上述滤色器的固体摄像元件、或者图像显示装置。

[0027] 用于解决技术课题的手段

[0028] 在用于解决上述课题的方案中包含以下方式。

[0029] ＜1＞一种固化性组合物，其具有颜料、具有由下述式1表示的结构单元的树脂及包含光聚合引发剂。

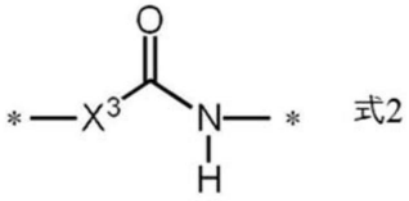
[0030] [化学式4]

[0031] 

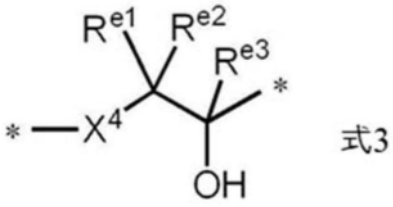
式1

[0032] 在式1中，R^1～R^3分别独立地表示氢原子或烷基，X^1表示-COO-、-CONR-或亚芳基，R表示氢原子、烷基或芳基，R^4表示二价的连接基团，L^1表示由下述式2或式3表示的基团，R^5表示(n+1)价的连接基团，X^2表示氧原子或-NR^A-，R^A表示氢原子、烷基或芳基，n表示1以上的整数。

[0033] [化学式5]

[0034] 

式2

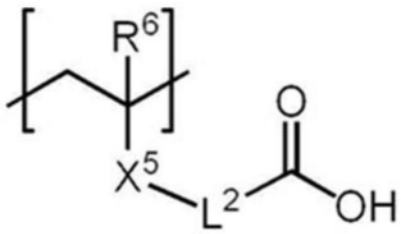


式3

[0035] 在式2及式3中，X^3表示氧原子或-NH-，X^4表示氧原子或-COO-，R^{e1}～R^{e3}分别独立地表示氢原子或烷基，R^{e1}～R^{e3}中的至少2个任选地键合而形成环结构，*表示与其他结构的键合位置。

[0036] ＜2＞根据＜1＞所述的固化性组合物，其中上述树脂还具有由下述式4表示的结构单元。

[0037] [化学式6]

[0038] 

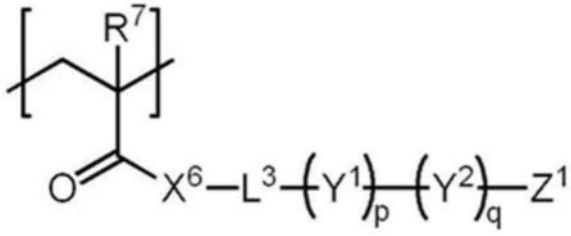
式4

[0039] 在式4中，R^6表示氢原子或烷基，X^5表示-COO-、-$CONR^B$-或亚芳基，R^B表示氢原子、烷基或芳基，L^2表示碳原子数1～10的脂肪族烃基、碳原子数6～20的芳香族烃基、或者将选自由碳原子数1～10的脂肪族烃基及碳原子数6～20的芳香族烃基组成的组中的2个以上的基团与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团，当X^5为亚芳基时，L^2还可以为单键。

[0040] ＜3＞根据＜1＞或＜2＞所述的固化性组合物，其中上述树脂还具有由下述式5表

示的结构单元。

[0041] [化学式7]

[0042] 

式5

[0043] 在式5中，R^7表示氢原子或烷基，X^6表示氧原子或-NR^C-，R^C表示氢原子、烷基或芳基，L^3表示二价的连接基团，Y^1及Y^2分别独立地表示亚烷氧基或亚烷基羰氧基，Z^1表示碳原子数1～20的脂肪族烃基或碳原子数6～20的芳香族烃基，p及q分别独立地表示0以上的整数，p+q的值为1以上。

[0044] ＜4＞根据＜1＞至＜3＞中任一项所述的固化性组合物，其中上述树脂的烯属不饱和键价为0.1mmol/g～2.0mmol/g。

[0045] ＜5＞根据＜1＞至＜4＞中任一项所述的固化性组合物，其还包含阻聚剂。

[0046] ＜6＞根据＜5＞所述的固化性组合物，其中上述阻聚剂包含具有N-氧自由基结构的化合物。

[0047] ＜7＞根据＜1＞至＜6＞中任一项所述的固化性组合物，其中上述L^1为由上述式2表示的基团。

[0048] ＜8＞根据＜7＞所述的固化性组合物，其中上述X^3为氧原子。

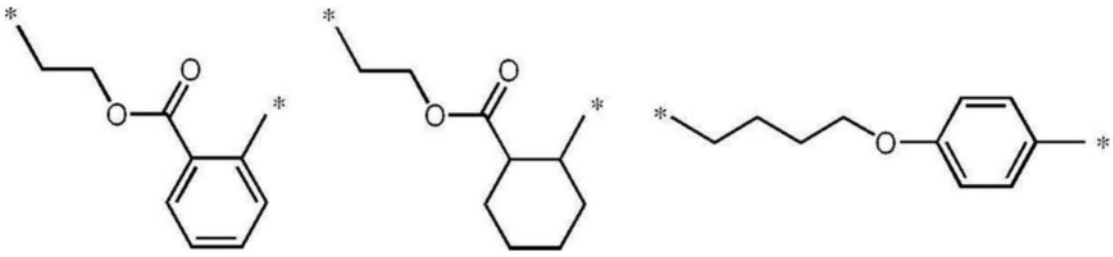
[0049] ＜9＞根据＜7＞或＜8＞所述的固化性组合物，其中上述R^4为选自由亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基及异亚丁基组成的组中的基团，且上述R^5为亚乙基。

[0050] ＜10＞根据＜1＞至＜6＞中任一项所述的固化性组合物，其中上述L^1为由上述式3表示的基团。

[0051] ＜11＞根据＜10＞所述的固化性组合物，其中上述X^4为-COO-。

[0052] ＜12＞根据＜10＞或＜11＞所述的固化性组合物，其中上述R^4为选自由烃基、2个以上的烃基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团或由下述结构表示的任意基团组成的组中的基团，且上述R^5为亚烷基或2个以上的亚烷基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团。

[0053] [化学式8]

[0054] 

[0055] 此外，*表示与其他结构的键合位置。

[0056] ＜13＞根据＜1＞至＜12＞中任一项所述的固化性组合物，其中上述光聚合引发剂为具有肟结构的化合物。

[0057] ＜14＞根据＜1＞至＜13＞中任一项所述的固化性组合物，其为滤色器的着色层

形成用固化性组合物。

[0058] ＜15＞一种固化物，其为固化＜1＞至＜14＞中任一项所述的固化性组合物而成。

[0059] ＜16＞一种滤色器，其具备＜15＞所述的固化物。

[0060] ＜17＞一种滤色器的制造方法，其包含：

[0061] 将＜1＞至＜14＞中任一项所述的固化性组合物赋予到支承体上来形成组合物膜的工序；

[0062] 将所形成的组合物膜曝光成图案状的工序；及

[0063] 对曝光后的组合物膜进行显影来形成着色图案的工序。

[0064] ＜18＞一种滤色器的制造方法，其包含：

[0065] 将＜1＞至＜14＞中任一项所述的固化性组合物赋予到支承体上并进行固化来形成固化物的工序；

[0066] 在上述固化物上形成光致抗蚀剂层的工序；

[0067] 通过将上述光致抗蚀剂层曝光成图案状并进行显影来形成抗蚀剂图案的工序；及

[0068] 隔着上述抗蚀剂图案蚀刻上述固化物的工序。

[0069] ＜19＞一种固体摄像元件，其具有＜16＞所述的滤色器。

[0070] ＜20＞一种图像显示装置，其具有＜16＞所述的滤色器。

[0071] 发明效果

[0072] 根据本发明的实施方式，能够提供一种深部固化性优异的固化性组合物。

[0073] 并且，根据本发明的另一实施方式，能够提供一种固化上述固化性组合物而成的固化物、具备上述固化物的滤色器、上述滤色器的制造方法或具备上述滤色器的固体摄像元件或者图像显示装置。

附图说明

[0074] 图1是表示实施例图案上的固化物中的底切宽度的测定位置的示意图。

具体实施方式

[0075] 以下，对本发明的内容进行详细说明。有时根据本发明的代表性实施方式对以下记载的构成要件进行说明，但本发明并不限定于这些实施方式。

[0076] 此外，在本发明中，表示数值范围的“～”以将在其前后记载的数值作为下限值及上限值而包含的含义使用。

[0077] 在本说明书中，在以阶段性记载的数值范围中，用1个数值范围记载的上限值或下限值可以替换为其他阶段性记载的数值范围的上限值或下限值。并且，在本说明书中记载的数值范围中，其数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0078] 并且，本发明中的基团(原子团)的标记中，未标注经取代及未经取代的标记包含不具有取代基的基团及具有取代基的基团。例如，所谓“烷基”不仅包含不具有取代基的烷基(未经取代的烷基)，而且还包含具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0079] 在本发明中，只要无特别记载，则“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。

[0080] 在本说明书中，“(甲基)丙烯酸”为用作包含丙烯酸及甲基丙烯酸这两者的概念的

术语,“(甲基)丙烯酰基”为用作包含丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两者的概念的术语。

[0081] 并且,在本发明中,“工序”这一用语不仅包含独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分时只要实现该工序所需目的,则也包含在本用语中。

[0082] 并且,在本发明中,“质量%”与“重量%”的含义相同,“质量份”与“重量份”的含义相同。

[0083] 而且,在本发明中,更优选的方式为组合2个以上的优选方式。

[0084] 并且,关于本发明中的重均分子量(Mw)及数均分子量(Mn),只要无特别说明,则为如下获得的分子量:通过使用了TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL(均为TOSOH CORPORATION制造的商品名称)的管柱的凝胶渗透色谱(GPC)分析装置,利用溶剂THF(四氢呋喃)、差示折射仪进行检测,并将聚苯乙烯用作标准物质来进行换算。

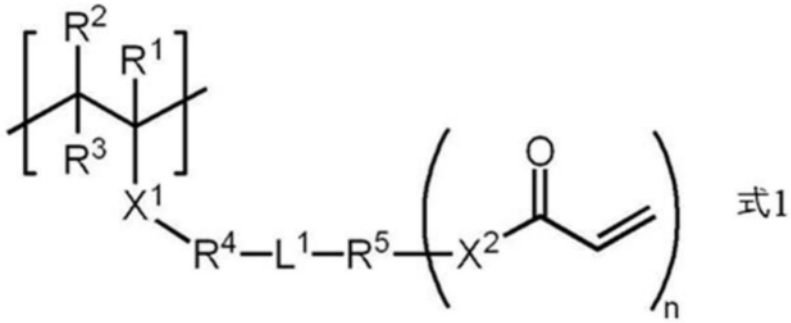
[0085] 以下,对本发明进行详细说明。

[0086] (固化性组合物)

[0087] 本发明的固化性组合物(以下,也称为“组合物”。)包含颜料、具有由下述式1表示的结构单元的树脂及光聚合引发剂。

[0088] 并且,本发明的固化性组合物能够优选地用作滤色器的着色层形成用固化性组合物。

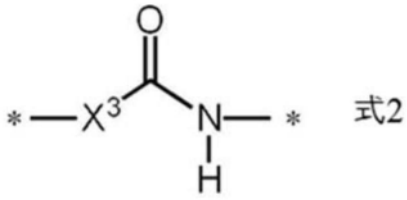
[0089] [化学式9]

[0090] 

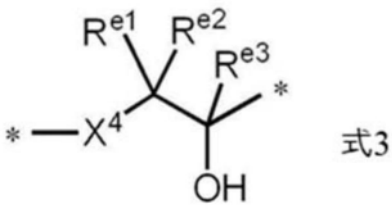
式1

[0091] 在式1中,R^1～R^3分别独立地表示氢原子或烷基,X^1表示-COO-、-CONR-或亚芳基,R表示氢原子、烷基或芳基,R^4表示二价的连接基团,L^1表示由下述式2或式3表示的基团,R^5表示(n+1)价的连接基团,X^2表示氧原子或-NR^A-,R^A表示氢原子、烷基或芳基,n表示1以上的整数。

[0092] [化学式10]

[0093] 

式2



式3

[0094] 在式2及式3中，X^3表示氧原子或-NH-，X^4表示氧原子或-COO-，R^{e1}～R^{e3}分别独立地表示氢原子或烷基，R^{e1}～R^{e3}中的至少2个可以键合而形成环结构，*表示与其他结构的键合位置。

[0095] 通过使用本发明的固化性组合物，可获得深部固化性优异的固化物。

[0096] 可获得上述效果的理由虽不明确，但推测如下。

[0097] 通过在具有由上述式1表示的结构单元的树脂的侧链具有极性基即由式2或式3表示的基团，在组合物中，上述式1中的丙烯酸基移动的范围变大，反应性优异，并且具有由式2或式3表示的基团，由此抑制树脂彼此的聚集，分散性优异，且上述丙烯酸基变得更容易反应，从而可获得深度固化性优异的固化性组合物。

[0098] 并且，通过具有由式1表示的结构单元，能够经由式2或式3表示的基团将高反应性的丙烯酸基导入到与主链分开的位置，聚合物分子之间或与组合物中的其他交联成分进行反应而不是聚合物分子内的丙烯酸基彼此进行反应的概率变高，在颜料浓度高的组合物中也能够高效地进行交联反应，并能够改善深部固化性及图案形状。

[0099] 并且，由式1表示的结构单元在侧链具有为比较长的侧链结构且由式2或式3表示的极性基，从而提高对颜料的吸附性且显现抑制颜料粒子彼此的聚集的空间排斥。其结果，能够提高分散性。

[0100] 进而，通过具有由上述式4表示的结构单元，能够将成为吸附性基团的羧酸导入到与主链分开的位置，并能够提高颜料吸附性且提高分散稳定性。

[0101] 并且，通过导入由式1表示的结构单元，基板密合性及图案形状均能够通过优异的深度固化性进行改善，进而，通过具有由上述式4表示的结构单元，还能够提高分散稳定性。

[0102] ＜具有由式1表示的结构单元的树脂＞

[0103] 本发明的固化性组合物包含具有由上述式1表示的结构单元的树脂。

[0104] 从深部固化性的观点考虑，优选式1中的R^1～R^3分别独立地表示氢原子或甲基，尤其优选氢原子。

[0105] 并且，从深部固化性的观点考虑，更优选R^1为氢原子或甲基，且R^2及R^3为氢原子。进而，L^1为由式2表示的基团时，R^1进一步优选甲基，L^1由式3表示的基团时，R^1进一步优选氢原子。

[0106] 从深部固化性的观点考虑，式1中的X^1优选-COO-或-CONR-，更优选-COO-。

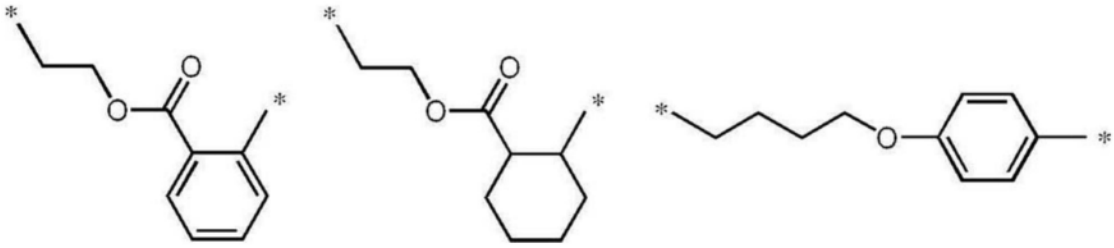
[0107] R优选氢原子或烷基，更优选氢原子。

[0108] 从深部固化性的观点考虑，式1中的R^4优选烃基或2个以上的烃基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团，更优选烃基或2个以上的烃基与1个以上的酯键键合的基团，

[0109] 并且，从深部固化性的观点考虑，式1中的R^4优选总原子数2～60的基团，更优选总原子数2～50的基团，尤其优选总原子数2～40的基团。

[0110] 进而，从深部固化性的观点考虑，尤其优选R^4为选自由烃基、亚烷基氧亚烷基羧基及由下述结构表示的任意基团组成的组中的基团，且上述R^5为亚烷基或2个以上的亚烷基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团。

[0111] [化学式11]

[0112] 

[0113] 此外，*表示与其他结构的键合位置。

[0114] 从深部固化性的观点考虑，式1中的n优选1～6的整数，更优选1～3的整数，尤其优选1。

[0115] 从深部固化性的观点考虑，式1中的R^5优选二价的连接基团，更优选亚烷基或2个以上的亚烷基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团，进一步优选亚烷基氧亚烷基，尤其优选亚甲基氧基-正亚丁基。

[0116] 并且，从深部固化性的观点考虑，式1中的R^5优选总原子数2～40的基团，更优选总原子数2～30的基团，尤其优选总原子数2～20的基团。

[0117] 从深部固化性的观点考虑，式1中的X^2优选氧原子。

[0118] R^A为氢原子或烷基优选，更优选氢原子。

[0119] 关于式1中的L^1，从分散性的观点考虑优选由上述式2表示的基团，从图案形状及显影残渣抑制的观点考虑优选由上述式3表示的基团。

[0120] 从深部固化性及分散性的观点考虑，式2中的X^3优选氧原子。

[0121] 并且，L^1为由式2表示的基团时，从深部固化性及分散性的观点考虑，尤其优选R^4为选自由亚乙基、正亚丙基、异亚丙基、正亚丁基及异亚丁基组成的组中的基团，且R^5为亚乙基。

[0122] 从深部固化性、图案形状及显影残渣抑制的观点考虑，式3中的X^4优选-COO-。

[0123] 从深部固化性、图案形状及显影残渣抑制的观点考虑，式3中的R^{e1}～R^{e3}优选氢原子。

[0124] 并且，L^1为由式3表示的基团时，从深部固化性、图案形状及显影残渣抑制的观点考虑，尤其优选R^4为烃基、2个以上的烃基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团或由下述结构表示的任意基团，且R^5为亚烷基或2个以上的亚烷基与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团。

[0125] 作为由式2表示的基团，可优选地举出由下述式2-1或式2-2表示的基团。

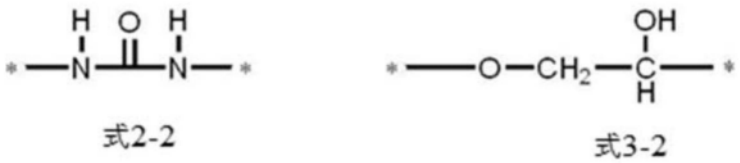
[0126] 并且，作为由式3表示的基团，可优选地举出由下述式3-1或式3-2表示的基团。

[0127] [化学式12]



式2-1 式3-1

[0128]

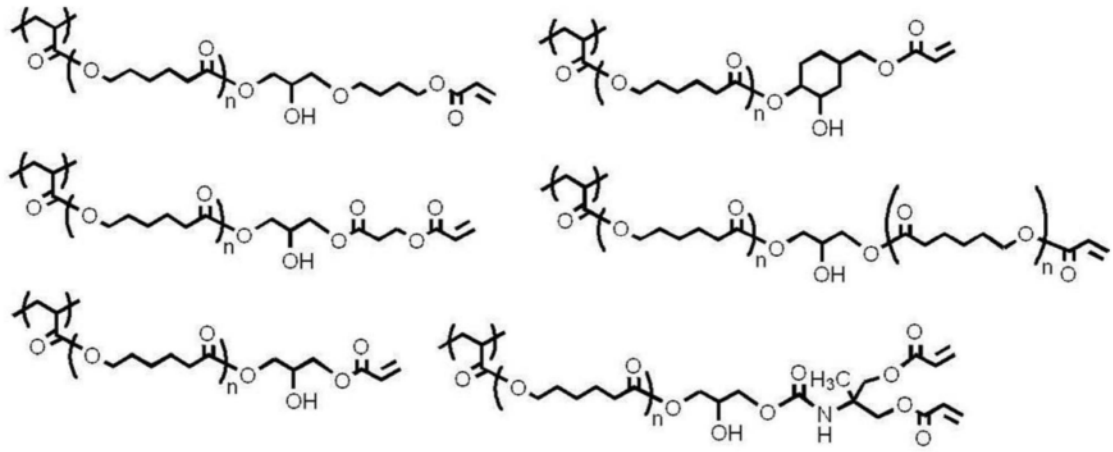


式2-2 式3-2

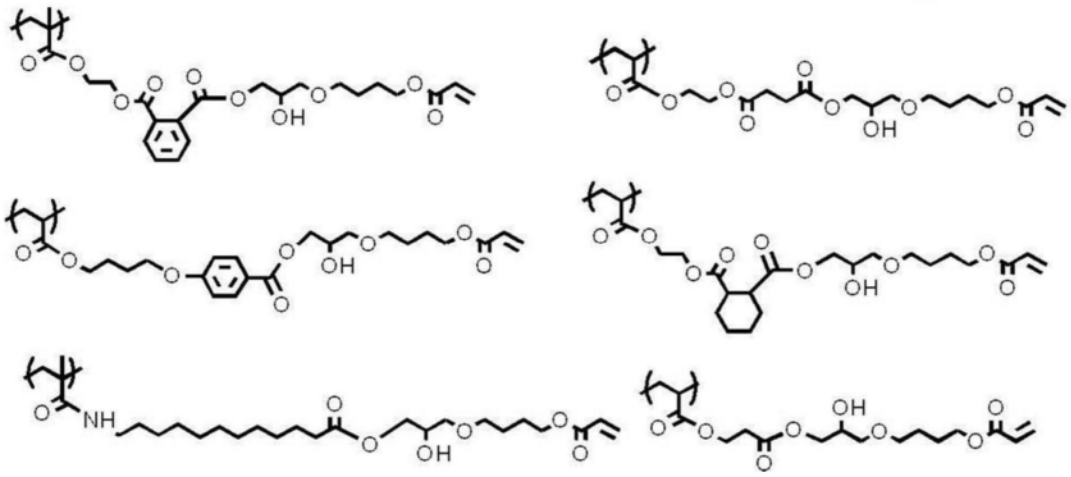
[0129] 此外,*表示与其他结构的键合位置。

[0130] 作为由式1表示的结构单元,可优选地举出以下所示的结构,但并不限定于这些。

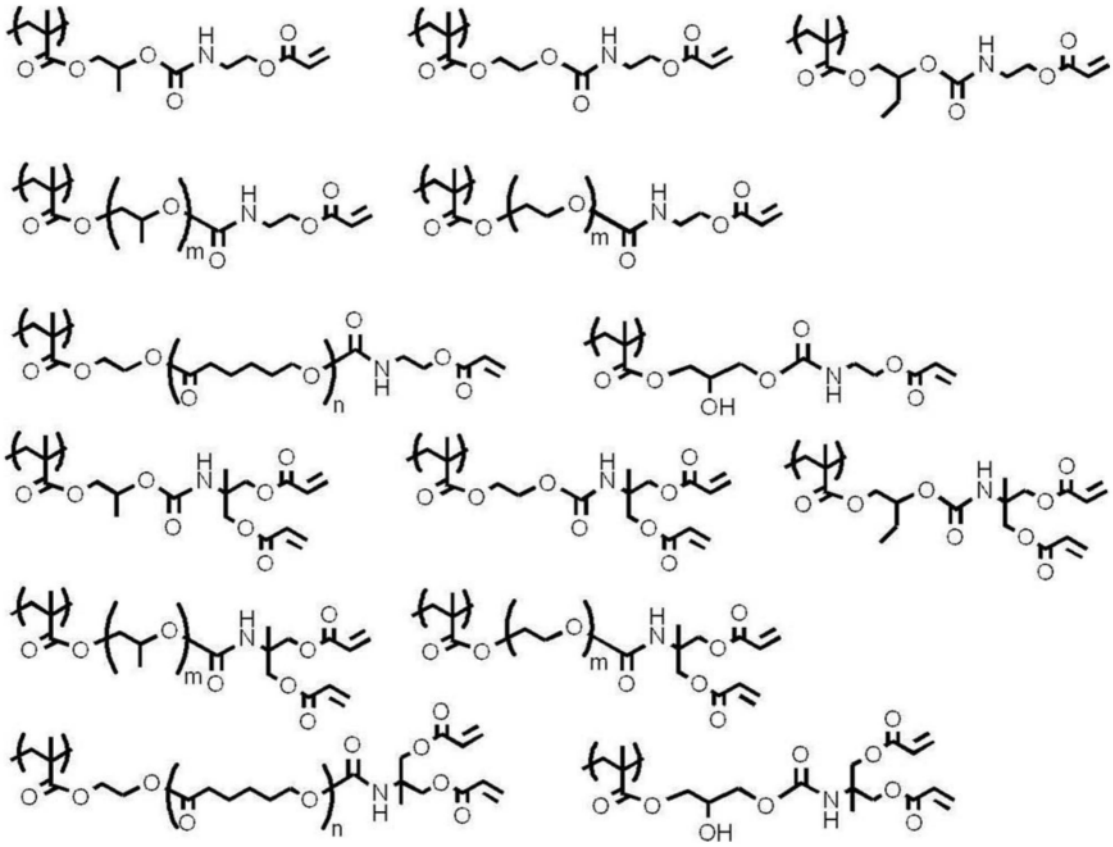
[0131] [化学式13]



[0132]



[0133] [化学式14]

[0134] 

[0135] 此外，m表示2以上的整数，n表示1以上的整数。

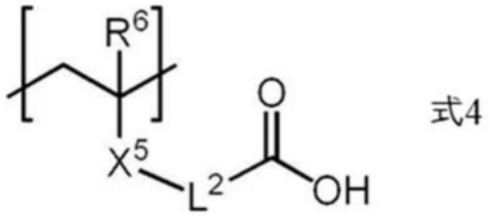
[0136] 上述树脂可以单独具有1种由式1表示的结构单元，也可以具有2种以上。

[0137] 从显影性、图案形状、分散稳定性及深部固化性的观点考虑，由式1表示的结构单元的含量相对于树脂的总质量优选1质量％～80质量％，更优选1质量％～70质量％，尤其优选1质量％～60质量％。

[0138] -由式4表示的结构单元-

[0139] 从分散稳定性及显影性的观点考虑，优选上述树脂还具有由下述式4表示的结构单元。

[0140] [化学式15]

[0141]  式4

[0142] 在式4中，R^6表示氢原子或烷基，X^5表示-COO-、-$CONR^B$-或亚芳基，R^B表示氢原子、烷基或芳基，L^2表示碳原子数1～10的脂肪族烃基、碳原子数6～20的芳香族烃基、或者将选自由碳原子数1～10的脂肪族烃基及碳原子数6～20的芳香族烃基组成的组中的2个以上的基团与选自由醚键及酯键组成的组中的1个以上的结构键合的基团，当X^5为亚芳基时，L^2还可以为单键。

[0143] 式4中的R^6优选氢原子。

[0144] 从分散稳定性的观点考虑，式4中的X^5优选-COO-或-$CONR^B$，更优选-COO-。

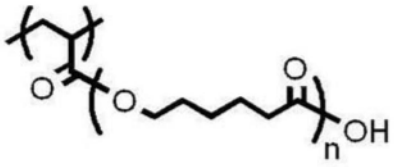
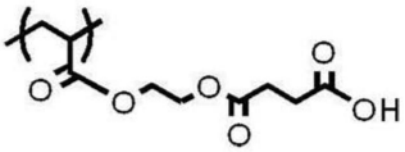
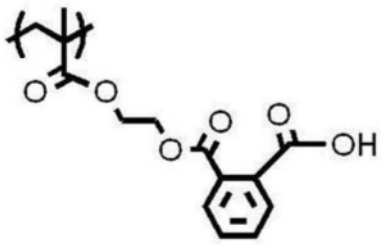
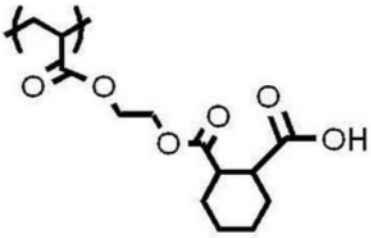
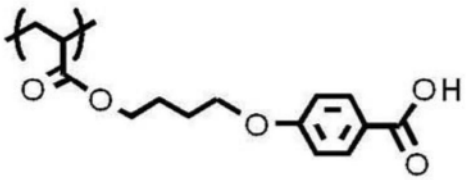
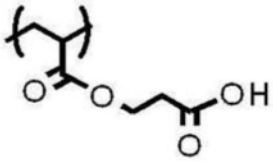
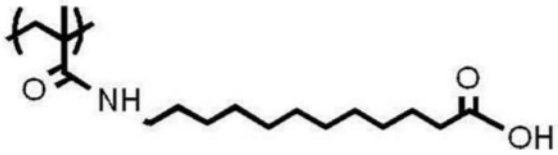
[0145] R^B优选氢原子或烷基，更优选氢原子。

[0146] 从分散稳定性的观点考虑，式4中的L^2优选碳原子数1～10的脂肪族烃基或2个以上的碳原子数1～10的脂肪族烃基与1个以上的酯键键合的基团，进一步优选碳原子数1～10的脂肪族烃基，尤其优选碳原子数1～10的亚烷基。

[0147] 作为由式4表示的结构单元，优选地举出以下所示的结构，但并不限定于这些。

[0148] [化学式16]

[0149]

[0150] 此外，n表示1以上的整数。

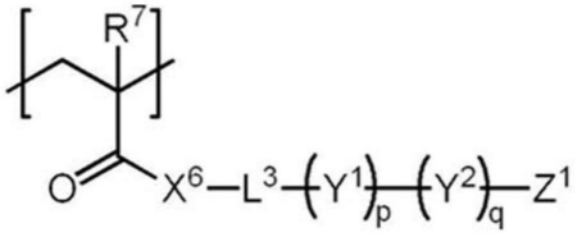
[0151] 上述树脂可以单独具有1种由式4表示的结构单元，也可以具有2种以上。

[0152] 从显影性、图案形状及分散稳定性的观点考虑，由式4表示的结构单元的含量相对于树脂的总质量优选20质量％～80质量％，更优选20质量％～70质量％，尤其优选20质量％～60质量％。

[0153] -由式5表示的结构单元-

[0154] 关于上述树脂，从分散稳定性的观点考虑，优选还具有由下述式5表示的结构单元，从分散稳定性及显影性的观点考虑，更优选还具有由上述式4表示的结构单元及由下述式5表示的结构单元。

[0155] [化学式17]

[0156] 

式5

[0157] 在式5中，R^7表示氢原子或烷基，X^6表示氧原子或-NR^C-，R^C表示氢原子、烷基或芳基，L^3表示二价的连接基团，Y^1及Y^2分别独立地表示亚烷氧基或亚烷基羰氧基，Z^1表示碳原子数1～20的脂肪族烃基或碳原子数6～20的芳香族烃基，p及q分别独立地表示0以上的整数，p+q的值为1以上。

[0158] 式5中的R^7优选氢原子或甲基，更优选甲基。

[0159] 从分散稳定性的观点考虑，式5中的X^6优选氧原子。

[0160] R^C优选氢原子或烷基，更优选氢原子。

[0161] 从分散稳定性的观点考虑，式5中的L^3优选总原子数2～30的基团，更优选总原子数3～20的基团，尤其优选总原子数4～10的基团。

[0162] 并且，从分散稳定性的观点考虑，式5中的L^3优选具有氨基甲酸酯键或脲键的基团，更优选具有氨基甲酸酯键的基团，尤其优选亚烷基与氨基甲酸乙酯键键合的基团。

[0163] 从分散稳定性的观点考虑，式5中的Y^1及Y^2优选分别独立地表示亚烷基羰氧基，Y^1及Y^2更优选分别不同的亚烷基羰氧基。

[0164] 从分散稳定性的观点考虑，上述亚烷基羰氧基的碳原子数优选2～30，更优选3～10，尤其优选5～8。

[0165] 从分散稳定性的观点考虑，优选p为1以上的整数，且q为0以上的整数，更优选p为1以上的整数，且q为1以上的整数，尤其优选p为3以上的整数，且q为3以上的整数。

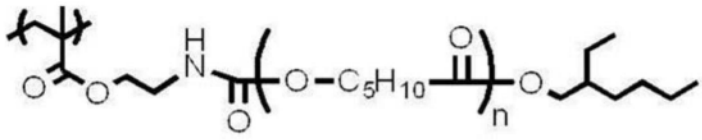
[0166] 并且，优选p及q分别独立地表示50以下，更优选30以下，尤其优选20以下。

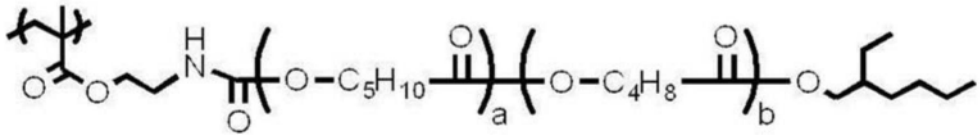
[0167] 从分散稳定性的观点考虑，式5中的Z^1优选碳原子数1～20的脂肪族烃基，更优选碳原子数4～20的烷基，尤其优选碳原子数6～20的烷基。

[0168] 并且，从分散稳定性的观点考虑，Z^1中的上述烷基优选分支烷基。

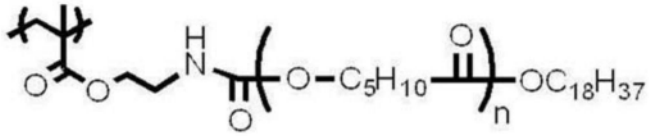
[0169] 作为由式5表示的结构单元，可优选地举出以下所示的结构，但并不限定于这些。

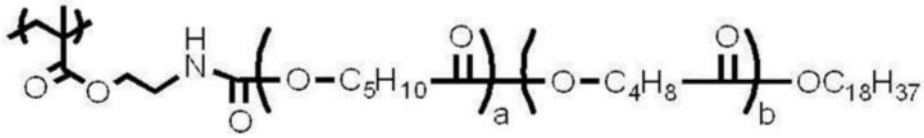
[0170] [化学式18]





[0171]





[0172] 此外，n表示1以上的整数，a及b分别独立地表示1以上的整数。

[0173] 上述树脂可以单独具有1种由式5表示的结构单元，也可以具有2种以上。

[0174] 从显影性及分散稳定性的观点考虑，由式5表示的结构单元的含量相对于树脂的总质量优选5质量％～80质量％，更优选5质量％～70质量％，尤其优选5质量％～60质量％。

[0175] -其他结构单元-

[0176] 上述树脂可以具有除上述由式1、式4或式5表示的结构单元以外的其他结构单元。

[0177] 作为其他结构单元，并无特别限制，能够具有公知的结构单元。

[0178] 上述树脂的重均分子量(Mw)优选1,000以上，更优选1,000～200,000，尤其优选1,000～100,000。

[0179] 从深部固化性、图案形状及基材密合性的观点考虑，上述树脂的烯属不饱和键价优选0.01mmol/g～2.5mmol/g，更优选0.05mmol/g～2.3mmol/g，进一步优选0.1mmol/g～2.2mmol/g，尤其优选0.1mmol/g～2.0mmol/g。

[0180] 树脂的烯属不饱和键价表示树脂的固体成分每1g的烯属不饱和基的摩尔量，通过碱处理从树脂取出烯属不饱和基部位(例如，在上述树脂的由式1表示的结构单元中具有丙烯酰氧基时为丙烯酸)的低分子成分(a)，其含量通过高速液相色谱法(HPLC)测定，并根据该测定值用下述式算出烯属不饱和键价。具体而言，将测定样品0.1g溶解于四氢呋喃/甲醇混合液(50mL/15mL)，添加4mol/L氢氧化钠水溶液10mL，并在40℃使其反应2小时。利用4mol/L甲磺酸水溶液10.2mL中和反应液，之后，将添加了离子交换水5mL和甲醇2mL的混合液移液到100mL容量瓶并用甲醇定容，从而制备HPLC测定样品，用以下条件进行了测定。此外，低分子成分(a)的含量从另外制作的低分子成分(a)的校准曲线算出，烯属不饱和键价用下述式算出。

[0181] -烯属不饱和键价计算式-

[0182] 烯属不饱和键价[mmol/g]＝(低分子成分(a)含量[ppm]/低分子成分(a)的分子量

[g/mol])/(调液聚合物的称量值[g]×(聚合物液的固体成分浓度[%]/100)×10)

[0183] -HPLC测定条件-

[0184] 测定机器:Agilent-1200(Agilent Technologies Japan,Ltd.制造)

[0185] 管柱:Phenomenex Inc.制Synergi 4u Polar-RP 80A,250mm×4.60mm(内径)+保护管柱

[0186] 管柱温度:40℃

[0187] 分析时间:15分钟

[0188] 流速:1.0mL/min(最大送液压力:182bar)

[0189] 注入量:5μl

[0190] 检测波长:210nm

[0191] 洗脱液:四氢呋喃(不含稳定剂,HPLC用)/缓冲溶液(含有磷酸0.2vol%及三乙胺0.2vol%的离子交换水溶液)=55/45(vol%)

[0192] 作为上述树脂的具体例,可优选地举出在后述实施例中制作的树脂。

[0193] 固化性组合物中可以仅包含1种上述树脂,也可以包含2种以上。

[0194] 从深部固化性及分散稳定性的观点考虑,上述树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选10质量%～45质量%,更优选12质量%～40质量%,尤其优选14质量%～35质量%。此外,在本说明书中,总固体成分表示从组合物的总成分去除溶剂的成分的合计量。

[0195] 并且,从深部固化性及分散稳定性的观点考虑,上述树脂的含量相对于颜料的含量100质量份,优选20质量份～60质量份,更优选22质量份～55质量份,尤其优选24质量份～50质量份。

[0196] 具有式1表示的结构单元的树脂的合成方法,并无特别限制,能够应用公知的方法合成。

[0197] 例如,可举出通过公知的方法合成上述树脂的前驱物之后,通过高分子反应导入具有由上述式1表示的结构单元中的丙烯酸基的基团的方法。作为上述高分子反应,可举出上述树脂的前驱物所具有的羧基与具有环氧基及丙烯酸基的化合物的反应、以及上述树脂的前驱物所具有的羟基与具有异氰酸基及丙烯酸基的化合物的反应等。

[0198] 并且,上述树脂由负责显影性的结构重复单元、负责分散性的结构重复单元、负责固化性的结构重复单元等不同的结构重复单元组成,为了有效显现不同功能,优选均匀化上述树脂的组成。

[0199] 作为均匀化上述树脂的组成的方法,例如可举出以配合不同单体种类的聚合速度的方式向反应体系内滴加单体的方法。通常,通过提高聚合速度慢的单体种类在反应体系内的初始浓度,并滴加聚合速度快的单体种类,在反应体系内产生浓度差,从而能够平衡反应速度。

[0200] <颜料>

[0201] 本发明的固化性组合物包含颜料。

[0202] 作为颜料,可举出无机颜料、有机颜料。

[0203] 作为无机颜料,可举出碳黑及钛黑等黑色颜料;铁、钴、铝、镉、铅、铜、钛、镁、铬、锌、锑等金属的氧化物、金属错盐等。作为有机颜料或无机颜料,能够举出以下。

[0204] 比色指数(C.I.)颜料黄1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214(以上为黄色颜料)；

[0205] C.I.颜料橙2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73(以上为橙色颜料)；

[0206] C.I.颜料红1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、270、272、279(以上为红色颜料)；

[0207] C.I.颜料绿7、10、36、37、58、59(以上为绿色颜料)；

[0208] C.I.颜料紫1、19、23、27、32、37、42、58、59(以上为紫色颜料)；

[0209] C.I.颜料蓝1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、60、64、66、79、80(以上为蓝色颜料)。

[0210] 并且,作为绿色颜料,还能够使用分子中的卤素原子数为平均10个～14个、溴原子数为平均8个～12个、氯原子数为平均2个～5个的卤化锌酞菁颜料。作为具体例,可举出国际公开第2015/118720号中记载的化合物。

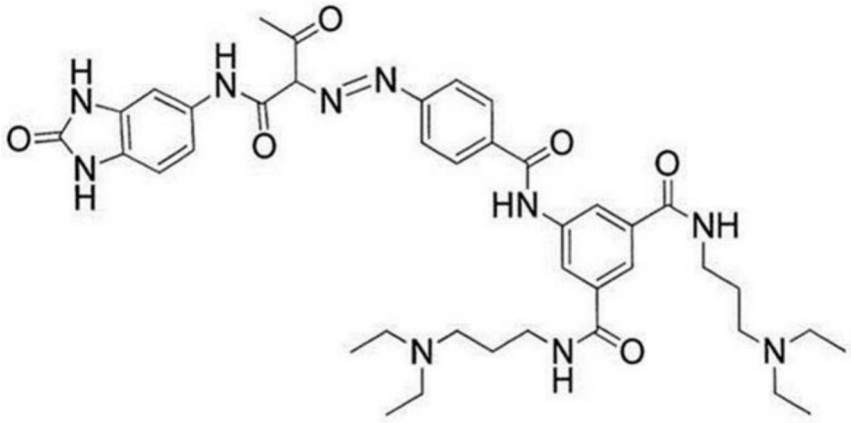
[0211] 并且,作为蓝色颜料,还能够使用具有磷原子的铝酞菁化合物。作为具体例,可举出日本特开2012-247591号公报的段落0022～0030、日本特开2011-157478号公报的段落0047中记载的化合物等。

[0212] -颜料衍生物-

[0213] 本发明的固化性组合物还可以含有颜料衍生物。

[0214] 作为颜料衍生物,可举出用具有酸性基团、碱性基团或酞酰亚胺甲基取代有机颜料的一部分而得的结构的化合物。作为用于构成颜料衍生物的有机颜料,可举出二酮吡咯并吡咯系颜料、偶氮系颜料、酞菁系颜料、蒽醌系颜料、喹吖酮系颜料、二噁嗪系颜料、紫环酮系颜料、苝系颜料、硫靛蓝系颜料、异吲哚啉系颜料、异吲哚啉酮系颜料、喹啉黄系颜料、士林系颜料、金属络合物系颜料等。并且,作为具有颜料衍生物的酸性基团,优选磺酸基、羧酸基及其季铵盐,进一步优选羧酸基及磺酸基,尤其优选磺酸基。作为具有颜料衍生物的碱性基团,优选氨基,尤其优选叔氨基。作为颜料衍生物的具体例,例如可举出下述化合物。并且,能够参考日本特开2011-252065号公报的0162～0183段的记载,该内容被编入本说明书中。

[0215] [化学式19]

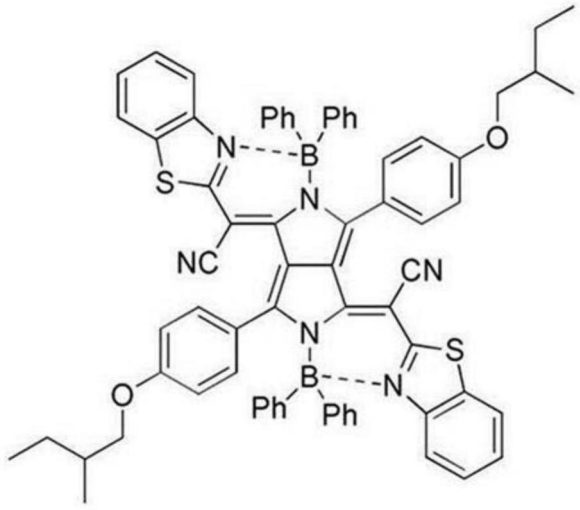
[0216] 

[0217] 并且，作为颜料，能够优选地使用红外线吸收颜料。

[0218] 作为红外线吸收颜料，并无特别限定，可使用公知的红外线吸收颜料，优选例如二亚胺鎓化合物、方酸化合物、花青化合物、酞菁化合物、萘酞菁化合物、夸特锐烯化合物、胺鎓化合物、亚胺鎓化合物、偶氮化合物、蒽醌化合物、卟啉化合物、吡咯并吡咯化合物、氧杂菁化合物、克酮鎓化合物、六元卟啉化合物、金属二硫醇化合物、铜化合物、钨化合物及金属硼化物，更优选二亚胺鎓化合物、方酸化合物、花青化合物、酞菁化合物、萘酞菁化合物、夸特锐烯化合物、吡咯并吡咯化合物、金属二硫醇化合物、铜化合物及钨化合物，进一步优选方酸化合物、花青化合物、酞菁化合物及吡咯并吡咯化合物，尤其优选方酸化合物及吡咯并吡咯化合物。

[0219] 并且，作为红外线吸收颜料，可举出日本特开2009-263614号公报、日本特开2011-068731号公报、国际公开第2015/166873号等中记载的红外线吸收剂等红外线吸收颜料。具体而言，可举出下述结构的化合物。

[0220] [化学式20]

[0221] 

[0222] 作为红外线吸收颜料，例如，优选在700nm～2,000nm的波长范围内具有吸收的化合物，更优选在700nm～2,000nm的波长范围内具有最大吸收波长的化合物。

[0223] 作为颜料(优选红外线吸收颜料)的体积平均粒径，并无特别限制，优选0.01μm～0.1μm，更优选0.01μm～0.05μm。

[0224] 可以单独使用1种颜料，也可以并用2种以上。

[0225] 从着色性、显影性及固化性的观点考虑，颜料的含量相对于固化性组合物的总固

体成分优选10质量%～80质量%，更优选40质量%～70质量%，进一步优选50质量%～70质量%，尤其优选60质量%～70质量%。

[0226] ＜光聚合引发剂＞

[0227] 本发明的固化性组合物包含光聚合引发剂。

[0228] 作为光聚合引发剂，只要具有引发聚合的能力，则并无特别限制，能够从公知的光聚合引发剂中适当选择。例如，优选对紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的化合物。并且，可以为与经光激励的敏化剂产生某种作用，并生成活性自由基的化合物。

[0229] 作为光聚合引发剂，从固化性及感度的观点考虑，优选光自由基聚合引发剂，更优选具有肟结构的化合物。

[0230] 作为光聚合引发剂，优选例如可举出卤化烃衍生物(例如，具有三嗪骨架的化合物、具有噁二唑骨架的化合物等)、酰基膦化合物、六芳基双咪唑、肟化合物、有机过氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓盐、α-羟基酮化合物、α-氨基酮化合物等。从曝光灵敏度的观点考虑，光聚合引发剂为选自由三卤甲基三嗪(trihalo methyl triazine)化合物、苄基二甲基缩酮化合物、α-羟基酮化合物、α-氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、环戊二烯-苯-铁络合物、卤甲基噁二唑化合物及3-芳基取代香豆素化合物组成的组中的至少一种化合物，更优选选自由肟化合物、α-羟基酮化合物、α-氨基酮化合物及酰基膦化合物组成的组中的至少一种化合物，进一步优选肟化合物。

[0231] 关于光聚合引发剂，能够参考日本特开2014-130173号公报的0065～0111段、日本特开2013-029760号公报的0274～0306段的记载，该内容被编入本说明书中。

[0232] 作为α-羟基酮化合物的市售品，可举出IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127(以上，BASF公司制造)等。作为α-氨基酮化合物的市售品，可举出IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379及IRGACURE-379EG(以上，BASF公司制造)等。作为酰基膦化合物的市售品，可举出IRGACURE-819、DAROCUR-TPO(以上，BASF公司制造)等。

[0233] 作为肟化合物，例如可举出日本特开2001-233842号公报中记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年，pp.1653-1660)中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年，pp.156-162)中记载的化合物、光聚合物科学与技术杂志(Journal of Photopolymer Science and Technology)(1995年，pp.202-232)中记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中记载的化合物、日本专利第6065596号公报中记载的化合物、国际公开第2015/152153号中记载的化合物、国际公开第2017/051680号中记载的化合物等。作为肟化合物的具体例，例如可举出3-苯甲酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁烷-2-酮及2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮等。作为肟化合物的市售品，还可优选地使用IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04(以上，BASF公

司制造)。并且,可举出TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305(CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS Co.,LTD制造)、ADEKA ARKLS NCI-930、ADECA OPTOMER N-1919(日本特开2012-014052号公报的光聚合引发剂2)(以上,ADEKA CORPORATION制造)。

[0234] 并且,作为上述以外的肟化合物,可以使用在咔唑环的N位连接有肟的日本特表2009-519904号公报中记载的化合物、在二苯甲酮部位导入有杂(hetero)取代基的美国专利第7626957号公报中记载的化合物、在色素部位导入有硝基的日本特开2010-015025号公报及美国专利公开2009-292039号说明书中记载的化合物、国际公开第2009/131189号中记载的酮肟化合物、在同一分子内含有三嗪骨架和肟骨架的美国专利第7556910号公报中记载的化合物、在405nm处具有极大吸收波长且对g射线光源具有良好的灵敏度的日本特开2009-221114号公报中记载的化合物等。

[0235] 作为光聚合引发剂,还能够使用具有芴环的肟化合物。作为具有芴环的肟化合物的具体例,可举出日本特开2014-137466号公报中记载的化合物。该内容被编入本说明书中。

[0236] 作为光聚合引发剂,还能够使用具有苯并呋喃骨架的肟化合物。作为具体例,可举出国际公开第2015/036910号中记载的化合物OE-01～化合物OE-75。

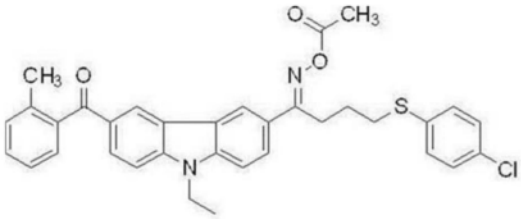
[0237] 作为光聚合引发剂,还能够使用具有咔唑环的至少1个苯环成为萘环的骨架的肟化合物。作为此类肟化合物的具体例,可举出国际公开第2013/083505号中记载的化合物。

[0238] 作为光聚合引发剂,还能够使用具有氟原子的肟化合物。作为具有氟原子的肟化合物的具体例,可举出日本特开2010-262028号公报中记载的化合物、日本特表2014-500852号公报中记载的化合物24、化合物36～化合物40、日本特开2013-164471号公报中记载的化合物(C-3)等。该内容被编入本说明书中。

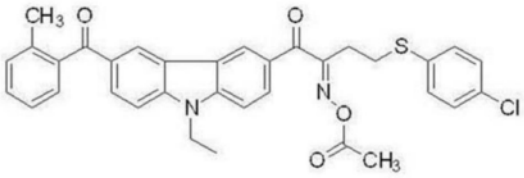
[0239] 作为光聚合引发剂,还能够使用具有硝基的肟化合物。也优选将具有硝基的肟化合物设为二聚体。作为具有硝基的肟化合物的具体例,可举出日本特开2013-114249号公报的段落0031～0047、日本特开2014-137466号公报的段落0008～0012、0070～0079段中记载的化合物、日本专利第4223071号段落0007～0025中记载的化合物、ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION制造)等。

[0240] 以下示出肟化合物的优选的具体例,但并不限定于此。

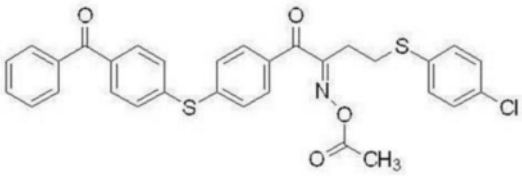
[0241] [化学式21]



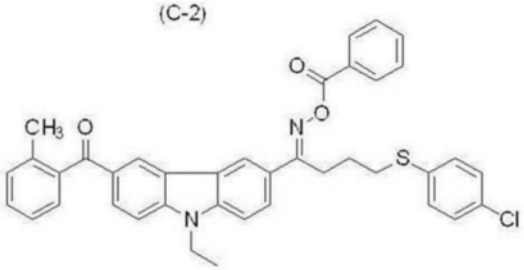
(C-1)



(C-2)

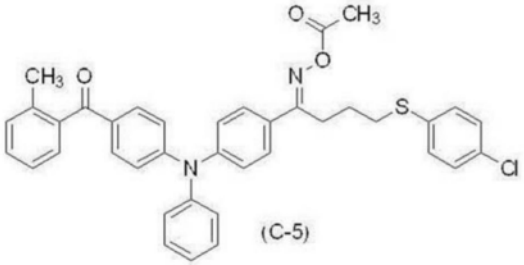


(C-3)

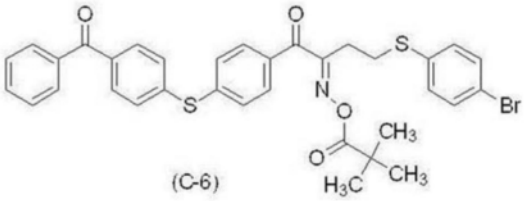


(C-4)

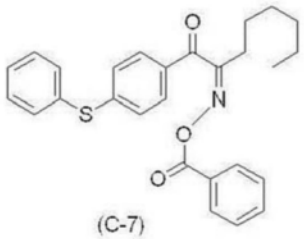
[0242]



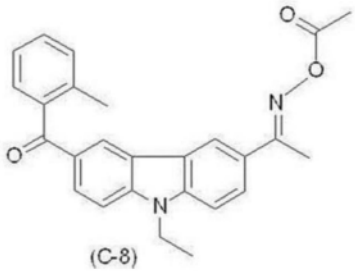
(C-5)



(C-6)



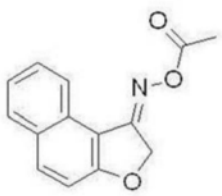
(C-7)



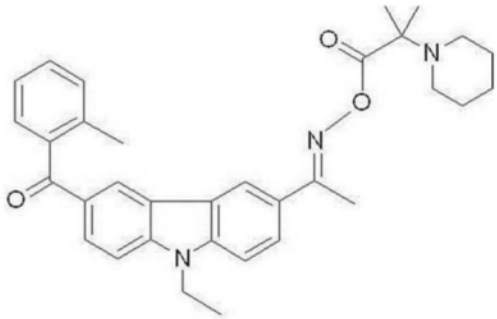
(C-8)

[0243] [化学式22]

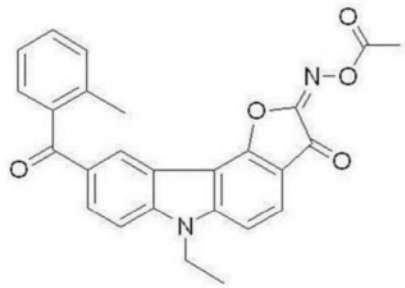
[0244]



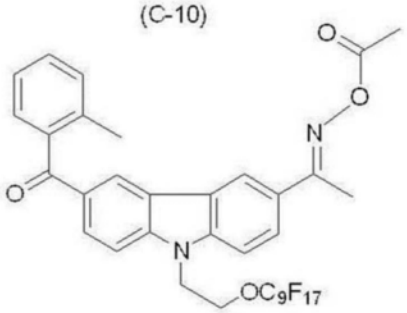
(C-9)



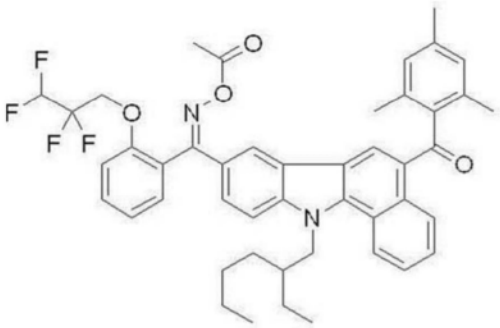
(C-10)



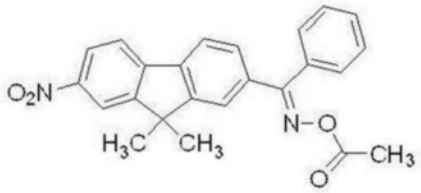
(C-11)



(C-12)



(C-13)



(C-14)

[0245] 肟化合物优选在350nm～500nm的波长区域具有最大吸收波长的化合物，更优选在360nm～480nm的波长区域具有最大吸收波长的化合物。并且，肟化合物优选波长365nm及405nm的吸光度高的化合物。

[0246] 从灵敏度的观点考虑，肟化合物在波长365nm或405nm下的摩尔吸光系数优选1,000～300,000，更优选2,000～300,000，尤其优选5,000～200,000。化合物的摩尔吸光系数能够使用公知的方法来进行测定。例如，优选通过紫外可见分光光度计(Varian公司制Cary-5spectrophotometer)，使用乙酸乙酯溶剂，以0.01g/L的浓度进行测定。

[0247] 作为光聚合引发剂，可以使用2官能或3官能以上的光聚合引发剂。作为此类光聚合引发剂的具体例，可举出日本特表2010-527339号公报、日本特表2011-524436号公报、国际公开第2015/004565号、日本特表2016-532675号公报的段落0412～0417、国际公开第2017/033680号的段落0039～0055中记载的肟化合物的二聚体、日本特表2013-522445号公报中记载的化合物(E)及化合物(G)、国际公开2016/034963号公报中记载的Cmpd1～7等。

[0248] 聚合引发剂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0249] 从感度及图案形成性的观点考虑，光聚合引发剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选0.1质量％～50质量％，更优选0.5质量％～30质量％，尤其优选1质量％～20

质量%。

[0250] ＜阻聚剂＞

[0251] 从保存稳定性的观点考虑，优选本发明的固化性组合物包含阻聚剂。

[0252] 作为阻聚剂，可以举出2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、氢醌、对甲氧基苯酚、二-叔丁基-对甲苯酚、邻苯三酚、叔丁基邻苯二酚、对苯醌、4,4’-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2’-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-亚硝基苯基羟基胺盐(铵盐、铈盐等)。

[0253] 其中，从保存稳定性的观点考虑，优选具有N-氧自由基结构的化合物，尤其优选2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

[0254] 此外，阻聚剂有时作为抗氧化剂发挥功能。

[0255] 从固化性及图案形状的观点考虑，优选阻聚剂的分子量为200以下，更优选180以下，进一步优选160以下，尤其优选120以上且160以下。

[0256] 并且，从固化性及图案形状的观点考虑，优选阻聚剂为不具有芳香环的化合物。

[0257] 聚合引发剂可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0258] 从保存稳定性的观点考虑，阻聚剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选0.1ppm～1,000ppm，更优选1ppm～500ppm，尤其优选1ppm～100ppm。

[0259] ＜其他成分＞

[0260] 本发明的固化性组合物优选通过最终固化而获得固化膜的组合物。

[0261] 并且，本发明的固化性组合物例如优选能够通过图案曝光形成固化膜的图案的组合物，只要最终可获得固化膜，则可以为负型组合物，也可以为正型组合物。

[0262] 在本发明的固化性组合物为负型组合物时，优选例如包含聚合引发剂、聚合性化合物及碱可溶性树脂的方式。

[0263] 并且，在本发明的固化性组合物为正型组合物时，例如可举出包含光酸产生剂、具有酸基被酸分解性基保护的基团的结构单元的聚合物及包含具有交联性基的结构单元的聚合物的方式。

[0264] 以下，记载对在本发明的固化性组合物为负型组合物的方式中包含的各成分物。

[0265] 关于在本发明的固化性组合物为正型组合物的方式中包含的各成分，可举出国际公开第2014/003111号中记载的各成分，优选方式也相同。

[0266] -聚合性化合物-

[0267] 本发明的固化性组合物优选包含聚合性化合物。

[0268] 作为能够在本发明中使用的聚合性化合物，优选烯属不饱和化合物，更优选具有末端烯属不饱和基的化合物。

[0269] 作为此类化合物组，能够无特别限定地使用公知的化合物组。

[0270] 这些具有例如单体、预聚物即二聚体、三聚体及寡聚物或它们的混合物以及它们的共聚物等化学形态。作为单体及其共聚物的例子，可举出不饱和羧酸(例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、异巴豆酸、马来酸等)、其酯类、酰胺类，可优选地使用不饱和羧酸与脂肪族多元醇化合物的酯、不饱和羧酸与脂肪族多元胺化合物的酰胺类。并且，还可优选地使用具有羟基、氨基、巯基等亲核性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能异氰酸酯类或环氧类的加成反应物、及与单官能或多官能的羧酸的脱水缩合反应物等。并

且，也优选具有异氰酸酯基、环氧基等亲电子性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的加成反应物、以及具有卤素基团、对甲苯磺酰氧基等脱离性取代基的不饱和羧酸酯或酰胺类与单官能或多官能的醇类、胺类、硫醇类的取代反应物。并且，作为另一例，还能够使用取代为不饱和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等而得的化合物组，来代替上述不饱和羧酸。

[0271] 作为脂肪族多元醇化合物与不饱和羧酸的酯的单体的具体例，作为丙烯酸酯，有乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、四亚甲基二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、季戊二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(丙烯酰氧基丙基)醚、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、双季戊四醇二丙烯酸酯、双季戊四醇六丙烯酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯寡聚物、异氰脲酸EO改性三丙烯酸酯等。

[0272] 作为甲基丙烯酸酯，有四亚甲基二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、季戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、双季戊四醇二甲基丙烯酸酯、双季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨醇三甲基丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、双〔对(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基〕二甲基甲烷、双-〔对(甲基丙烯酰氧基乙氧基)苯基〕二甲基甲烷等。

[0273] 并且，也优选使用异氰酸酯与羟基的加成反应而制造的氨基甲酸酯系加成聚合性化合物，作为此类具体例，例如可举出将由下述通式(I)表示的含有羟基的乙烯基单体加成到日本特公昭48-041708号公报中记载的在1分子中具有2个以上的异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物而得的在1分子中含有2个以上的聚合性乙烯基的乙烯基胺酯化合物等。

[0274] $CH_2=C(R)COOCH_2CH(R')OH$ (I)

[0275] (其中，R及R'表示H或CH_3。)

[0276] 并且，也优选如日本特开昭51-037193号、日本特公平2-032293号、日本特公平2-016765号的各公报中记载的氨基甲酸乙酯丙烯酸酯类或日本特公昭58-049860号、日本特公昭56-017654号、日本特公昭62-039417号、日本特公昭62-039418号的各公报中记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸乙酯化合物类。而且，通过使用日本特开昭63-277653号、日本特开昭63-260909号、日本特开平1-105238号的各公报中记载的在分子内具有氨基结构或硫醚结构的加成聚合性化合物类，能够获得感光速度非常优异的固化性组合物。

[0277] 除此以外，作为聚合性化合物，例如可举出日本特开2007-277514号公报的0178～0190段中记载的化合物。

[0278] 从着色性、显影性及固化性的观点考虑，聚合性化合物的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选0质量%～90质量%，更优选0质量%～25质量%，进一步优选0质量%～20质量%，进一步优选0质量%～15质量%。

[0279] -碱可溶性树脂-

[0280] 本发明的固化性组合物优选包含碱可溶性树脂。

[0281] 作为碱可溶性树脂，能够从作为高分子聚合物且在分子(优选将丙烯酸系共聚物、苯乙烯系共聚物作为主链的分子)中具有至少1个促进碱可溶性的基团(例如羧基、磷酸基、磺酸基等)的碱可溶性树脂中适当选择。其中，进一步优选可溶于有机溶剂并能够通过弱碱水溶液进行显影的碱可溶性树脂。

[0282] 制造碱可溶性树脂时，例如能够适用根据公知的自由基聚合法的方法。关于通过自由基聚合法制造碱可溶性树脂时的温度、压力、自由基引发剂的种类及其量、溶剂的种类等聚合条件，能够由本领域技术人员容易地设定，还能够实验性地规定条件。

[0283] 作为上述高分子聚合物，优选在侧链上具有羧酸的聚合物。例如，可举出如日本特开昭59-044615号、日本特公昭54-034327号、日本特公昭58-012577号、日本特公昭54-025957号、日本特开昭59-053836号、日本特开昭59-071048号的各公报中记载的甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、伊康酸共聚物、巴豆酸共聚物、马来酸共聚物、部分酯化马来酸共聚物等、以及在侧链上具有羧酸的酸性纤维素衍生物、在将酸酐加成到具有羟基的聚合物中而得的物质等，还可举出在侧链上具有(甲基)丙烯酰基的高分子聚合物来作为更优选的聚合物。

[0284] 作为碱可溶性树脂，具体而言，尤其优选(甲基)丙烯酸与能够与该(甲基)丙烯酸共聚的其他单体的共聚物。

[0285] 作为能够与上述(甲基)丙烯酸共聚的其他单体，可举出(甲基)丙烯酸酯类、巴豆酸酯类、乙烯酯类、马来酸二酯类、反丁烯二酸二酯类、伊康酸二酯类、(甲基)丙烯酰胺类、苯乙烯类、乙烯基醚类、乙烯基酮类、烯烃类、马来亚酰胺类、(甲基)丙烯腈等。

[0286] 作为(甲基)丙烯酸酯类的例子，可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸叔辛酯、(甲基)丙烯酸十二烷酯、(甲基)丙烯酸十八烷酯、(甲基)丙烯酸乙酰氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羟丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟丁酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸3-苯氧基-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-环氧环己基甲酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸-2-苯乙烯酯、(甲基)丙烯酸-1-丙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸-2-烯丙氧乙酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二乙二醇单甲醚、(甲基)丙烯酸二乙二醇单乙醚、(甲基)丙烯酸三乙二醇单甲醚、(甲基)丙烯酸三乙二醇单乙醚、(甲基)丙烯酸聚乙二醇单甲醚、(甲基)丙烯酸聚乙二醇单乙醚、(甲基)丙烯酸β-苯氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基聚乙二醇、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯、(甲基)丙烯酸三溴苯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸-γ-丁内酯等。

[0287] 作为能够在本发明中使用的碱可溶性树脂的重均分子量，优选5,000以上，更优选1万～30万的范围，关于数均分子量，优选1,000以上，更优选2,000～25万的范围。多分散性(重均分子量/数均分子量)优选在1.1～10的范围，更优选1.2～5的范围。

[0288] 这些碱可溶性树脂可以为无规聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物等任意的聚合物。

[0289] 除此以外，作为碱可溶性树脂，例如可举出日本特开2007-277514号公报的0162～0175段中记载的化合物。

[0290] 此外，还能够将选自由本发明的第一高分子化合物及第二高分子化合物组成的组中的至少一者用作碱可溶性树脂。

[0291] 碱可溶性树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选1质量％～20质量％，更优选2质量％～15质量％，尤其优选3质量％～12质量％。

[0292] -溶剂-

[0293] 本发明的固化性组合物可以包含溶剂。

[0294] 作为溶剂，可举出酯类，例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异丁酯、甲酸戊酯、乙酸异戊酯、乙酸异丁酯、丙酸丁酯、丁酸异丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、烷基酯类、乳酸甲酯、乳酸乙酯、氧基乙酸甲酯、氧基乙酸乙酯、氧基乙酸丁酯、甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯以及3-烷氧基丙酸甲酯及3-烷氧基丙酸乙酯等3-烷氧基丙酸烷基酯类(例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯)以及2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯及2-烷氧基丙酸丙酯等2-烷氧基丙酸烷基酯类(例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-氧基-2-甲基丙酸乙酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯)以及丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等；

[0295] 醚类，例如可举出二乙二醇二甲醚、四氢呋喃、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、甲基溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯等；

[0296] 酮类，例如可举出甲基乙基酮、环己酮、2-庚酮、3-庚酮等；

[0297] 芳香族烃类，例如可举出甲苯、二甲苯等。

[0298] 其中，优选3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、环己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯等。

[0299] 溶剂的含量优选固化性组合物的总固体成分成为10质量％～90质量％的量。下限更优选15质量％以上，进一步优选20质量％以上。上限更优选80质量％以下，进一步优选70质量％以下。

[0300] 溶剂可以仅为1种，也可以为2种以上，在2种以上时，优选合计量成为上述范围。

[0301] -敏化剂-

[0302] 以自由基引发剂的自由基产生效率的提高、感光波长的长波长化为目的，本发明的固化性组合物可以含有敏化剂。作为能够在本发明中使用的敏化剂，优选用电子转移机构或能量转移机构使上述光聚合引发剂敏化的敏化剂。

[0303] 作为能够在本发明中使用的敏化剂，可举出属于以下所例举的化合物类，且在300nm～450nm的波长区域具有吸收波长的敏化剂。

[0304] 作为优选的敏化剂的例子，能够举出属于以下化合物类，且在330nm至450nm区域中具有吸收波长的敏化剂。

[0305] 例如,可举出多核芳香族类(例如,菲、蒽、芘、苉、三亚苯、9,10-二烷氧基)、呫吨类(例如,荧光素、曙红、红霉素、玫瑰红B、孟加拉玫红)、噻吨酮类(例如,异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、氯噻吨酮)、花青类(例如硫代羰花青、氧代羰花青)、部花青类(例如,部花青、羰部花青)、酞菁类、噻嗪类(例如,硫堇、亚甲基蓝、甲苯胺蓝)、吖啶类(例如,吖啶橙、氯黄素、吖啶黄素)、蒽醌类(例如,蒽醌)、方酸类(例如,方酸)、吖啶橙、香豆素类(例如,7-二乙基氨基-4-甲基香豆素)、香豆素酮、吩噻嗪类、吩嗪类、苯乙烯苯类、偶氮化合物、二苯基甲烷、三苯基甲烷、二苯乙烯苯类、吡唑类、卟啉、螺环化合物、喹吖酮、靛蓝、苯乙烯、吡喃鎓化合物、吡咯甲川化合物、吡唑并三唑化合物、苯并噻唑化合物、巴比妥酸衍生物、硫代巴比妥酸衍生物、苯乙酮、二苯甲酮、米氏酮等芳香族酮化合物、N-芳基噁唑啉酮等杂环化合物等。还可举出欧洲专利第568,993号说明书、美国专利第4,508,811号说明书、美国专利第5,227,227号说明书、日本特开2001-125255号公报、日本特开平11-271969号公报等中记载的化合物等。

[0306] 敏化剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0307] 从对深部的光吸收效率和引发分解效率的观点考虑,有关本发明的固化性组合物中的敏化剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选0.1质量%～20质量%,更优选0.5质量%～15质量%。

[0308] -共敏剂-

[0309] 本发明的固化性组合物可以含有共敏剂。共敏剂具有进一步提高敏化色素或引发剂对活性放射线的灵敏度或抑制由氧引起的聚合性化合物的聚合阻碍等作用。

[0310] 除此以外,作为共敏剂,例如可举出日本特开2007-277514号公报的段落0233～0241中记载的化合物。

[0311] 从提高聚合生长速度和根据链转移的平衡的固化速度的观点考虑,这些共敏剂的含量,相对于固化性组合物的总固体成分的质量,优选0.1质量%～30质量%的范围,更优选1～25质量%的范围,进一步优选0.5质量%～20质量%的范围。

[0312] -其他着色剂-

[0313] 本发明的固化性组合物还可以含有除上述粒子以外的其他着色剂。

[0314] 作为其他着色剂,例如可举出染料。

[0315] 作为染料,例如可举出日本特开昭64-090403号公报、日本特开昭64-091102号公报、日本特开平1-094301号公报、日本特开平6-011614号公报、美国专利4808501号说明书、美国专利505950号说明书、美国专利5667920号说明书、日本特开平5-333207号公报、日本特开平6-035183号公报、日本特开平6-051115号公报、日本特开平6-194828号公报等中揭示的染料。若以化学结构区分,则可举出吡唑偶氮化合物、吡咯甲川化合物、苯胺偶氮化合物、三芳基甲烷化合物、蒽醌化合物、苯亚甲基化合物、氧杂菁化合物、吡唑并三唑偶氮化合物、吡啶酮偶氮化合物、花青化合物、吩噻嗪化合物、吡咯并吡唑偶氮次甲基化合物等。

[0316] 并且,也可以使用色素多聚物来作为着色剂。色素多聚物优选溶解于溶剂中而使用的染料,但也可以形成粒子。在色素多聚物为粒子时,将色素多聚物分散于溶剂等中而使用。粒子状态的色素多聚物例如能够通过乳化聚合而获得。作为粒子状态的色素多聚物,例如可举出日本特开2015-214682号公报中记载的化合物。并且,作为色素多聚物,还能够使用日本特开2011-213925号公报、日本特开2013-041097号公报、日本特开2015-028144号公

报、日本特开2015-030742号公报等中记载的化合物。

[0317] 本发明的固化性组合物能够根据需要含有氟系有机化合物、其他填充剂、除具有由上述式1表示的结构单元的树脂及碱可溶性树脂以外的高分子化合物、表面活性剂、粘附促进剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗聚集剂等各种添加物。

[0318] 作为其他成分，例如可举出日本特开2007-277514号公报的0238～0249段中记载的化合物。

[0319] ＜固化性组合物的制备＞

[0320] 本发明的固化性组合物的制备方法，并无特别限定，可通过公知的方法混合固化性组合物中包含的各成分而获得。

[0321] 并且，关于本发明的固化性组合物，为了提高粒子的分散性，可以混合粒子与第一高分子化合物及第二高分子化合物中的至少一者，并在制备粒子的分散液之后，进一步追加添加其他成分，并进行混合。

[0322] 并且，为了去除异物或减少缺陷等，可以用过滤器进行过滤。作为过滤器，只要是从以往一直用于过滤用途等的过滤器，则能够并无特别限定地使用。

[0323] (固化物)

[0324] 本发明的固化物为使本发明的固化性组合物固化而成的固化物。

[0325] 上述固化的方法并无特别限定，可举出利用紫外光等活化光线的曝光的固化、利用加热的固化等。

[0326] 本发明的固化物例如优选薄膜状。

[0327] 本发明的固化物可优选地用作滤色器、红外吸收滤光片、设置于滤色器的像素之间的黑色矩阵、折射率调整膜等，尤其可优选地用作滤色器。

[0328] (滤色器及其制造方法)

[0329] 本发明的滤色器具备本发明的固化物。

[0330] 本发明的滤色器优选在支承体上具备本发明的固化物。

[0331] 在滤色器中，本发明的固化物可以为滤色器的像素，也可以为设置于滤色器的像素之间的黑色矩阵，还可以为滤色器的像素和黑色矩阵均为本发明的固化物。

[0332] 以下，关于本发明的滤色器，通过其制造方法进行详细叙述。

[0333] (滤色器的制造方法的第一方式)

[0334] 本发明的滤色器的制造方法的第一方式包含：将本发明的固化性组合物赋予到支承体上来形成组合物膜的工序(组合物膜形成工序)；将所形成的组合物膜曝光在图案上的工序(以下，适当地简称为“曝光工序”。)；及对曝光后的组合物膜进行显影来形成着色图案的工序(以下，适当地简称为“显影工序”。)。

[0335] 以下，对各工序进行说明。

[0336] ＜组合物膜形成工序＞

[0337] 在组合物膜形成工序中，将本发明的固化性组合物赋予到支承体上来形成组合物膜。

[0338] 作为能够在本工序中使用的支承体，例如可举出液晶显示元件等中使用的钠玻璃、Pyrex(注册商标)玻璃、石英玻璃及对这些粘附透明导电膜的玻璃、摄像元件等中使用的光电转换元件基板、例如硅基板等、互补金属氧化物膜半导体(CMOS)等。这些基板中，有

时还形成有隔离各像素的黑色条纹。

[0339] 并且,可以根据需要,为了改善与上层的密合、防止物质的扩散或基板表面的平坦化而在这些基板上设置底涂层(其他层)。

[0340] 作为将本发明的固化性组合物赋予到支承体上的方法,能够适用狭缝涂布、喷墨法、旋转涂布、流延涂布、辊涂布、网版印刷法等各种涂布方法。

[0341] 作为固化性组合物的涂布膜厚,优选0.1μm～10μm,更优选0.2μm～5μm,进一步优选0.2μm～3μm。

[0342] 可以用加热板、烘箱等,优选在50℃～140℃的温度下经10秒～300秒进行对被涂布到支承体上的组合物膜的干燥(预烘烤)。

[0343] ＜曝光工序＞

[0344] 曝光工序中,将在上述组合物膜形成工序中形成的组合物膜曝光成图案状。作为曝光成图案状的方法,例如可举出隔着具有规定的掩膜图案的掩膜进行曝光的方法。

[0345] 本工序中,在本发明的固化性组合物为负型固化性组合物时,能够使经光照射的部分固化。在为正型固化性组合物时,经光照射的部分对显影液的溶解性增加。

[0346] 作为能够在曝光中使用的放射线,尤其可优选地使用g射线、i射线等紫外线。曝光量优选5mJ/cm^2～1500mJ/cm^2,更优选10mJ/cm^2～1000mJ/cm^2,尤其优选10mJ/cm^2～500mJ/cm^2。

[0347] 在本发明的滤色器用于液晶显示元件时,在上述范围中,优选5～200mJ/cm^2,更优选10mJ/cm^2～150mJ/cm^2,尤其优选10mJ/cm^2～100mJ/cm^2。

[0348] 并且,在本发明的滤色器用于固体摄像元件时,在上述范围中,优选30mJ/cm^2～1,500mJ/cm^2,更优选50mJ/cm^2～1,000mJ/cm^2,尤其优选80mJ/cm^2～500mJ/cm^2。

[0349] ＜显影工序＞

[0350] 接着,通过进行显影处理,曝光工序中的未曝光部分溶出到显影液中,作为着色图案可获得光固化的部分。作为显影液,只要能够去除未固化部中的固化性组合物,则并无特别限制,能够使用公知的显影液。具体而言,能够使用各种有机溶剂的组合或碱性水溶液。

[0351] 作为显影温度,优选20℃～30℃,显影时间优选20秒～90秒。

[0352] 作为上述有机溶剂,可举出能够在制备本发明的固化性组合物时使用的已叙述的溶剂。

[0353] 作为上述碱性水溶液,例如可优选地将如下获得的碱性水溶液用作显影液:利用纯水稀释氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环-[5.4.0]-7-十一碳烯等碱性化合物,以使浓度成为0.001质量%～10质量%,优选成为0.01质量%～1质量%。

[0354] 此外,在使用包含此类碱性水溶液的显影液时,还可优选地举出在显影之后用纯水进行清洗(冲洗)的方式。

[0355] 可以在显影工序之后,清洗去除剩余的显影液,并实施干燥之后进行加热处理(后烘烤)。

[0356] 后烘烤为显影后的加热处理,优选进行100℃～240℃的热固化处理。在基板为玻璃基板或硅基板时,在上述温度范围内,更优选200℃～240℃。

[0357] 以成为上述条件的方式，使用加热板或对流烘箱(热风循环式干燥机)、高频加热机等加热机构，以连续式或间歇式对显影后的涂布膜进行后烘烤处理。

[0358] 通过仅与所需色相数对应地重复进行上述说明的组合物膜形成工序、曝光工序及显影工序(进而，根据需要加热处理)，可制作包含所需色相的滤色器。

[0359] 在将本发明的固化性组合物赋予到基板上来形成膜时，作为膜的干燥厚度，优选0.3μm～5.0μm，更优选0.5μm～3.5μm，进一步优选1.0μm～2.5μm。

[0360] 作为基板，例如可举出液晶显示元件等中使用的无碱玻璃、钠玻璃、Pyrex(注册商标)玻璃、石英玻璃及对这些粘附透明导电膜的玻璃、固体摄像元件等中使用的光电转换元件基板、例如硅基板等以及塑胶基板。优选在这些基板上形成有隔离各像素的黑色条纹。

[0361] 优选在塑胶基板其表面上具有阻气层和/或耐溶剂层。

[0362] 上述制造方法为滤色器的像素的制造方法，但根据本发明的固化性组合物，例如还可制造设置于滤色器的像素之间的黑色矩阵。黑色矩阵例如能够如下形成：使用在本发明的固化性组合物中添加作为着色剂的碳黑、钛黑等黑色着色剂，除此以外，以与上述像素的制作方法同样地，进行图案曝光、碱显影，然后进一步进行后烘烤来促进膜的固化。

[0363] (滤色器的制造方法的第二方式)

[0364] 本发明的滤色器的制造方法的第二方式包含：将本发明的固化性组合物赋予到支承体上并进行固化来形成固化物的工序(固化物形成工序)；在上述固化物上形成光致抗蚀剂层的工序(光致抗蚀剂层形成工序)；通过将上述光致抗蚀剂层曝光成图案状并进行显影来形成抗蚀剂图案的工序(抗蚀剂图案形成工序)；及隔着上述抗蚀剂图案蚀刻上述固化物的工序(蚀刻工序)。以下，对各工序进行说明。

[0365] ＜固化物形成工序＞

[0366] 在固化物形成工序中，将本发明的固化性组合物赋予到支承体上并进行固化来形成固化物。

[0367] 作为支承体，可优选地使用上述组合物膜形成工序中的支承体。

[0368] 并且，作为固化性组合物的施加方法，可优选地使用上述组合物膜形成工序中的施用方法。

[0369] 作为被施用的固化性组合物的固化方法，并无特别限定，通过光或热进行固化优选。

[0370] 在通过光进行固化时，作为光，可以根据组合物中包含的引发剂而适当选择，例如可优选地使用g射线、i射线等紫外线。曝光量优选5mJ/cm^2～1500mJ/cm^2，更优选10mJ/cm^2～1000mJ/cm^2，最优选10mJ/cm^2～500mJ/cm^2。

[0371] 在通过热进行固化时，加热温度优选120℃～250℃，更优选160℃～230℃。加热时间根据加热机构而不同，但在加热板上进行加热时，优选3分钟～30分钟左右，在烘箱中进行加热时，优选30分钟～90分钟左右。

[0372] ＜光致抗蚀剂层形成工序＞

[0373] 光致抗蚀剂层形成工序中，在上述固化物上形成光致抗蚀剂层。

[0374] 形成光致抗蚀剂层时，例如可使用公知的负型或正型感光性组合物，优选正型感光性组合物。

[0375] 通过将上述感光性组合物涂布于上述固化物上，并根据需要进行干燥来获得光致

抗蚀剂层。

[0376] 作为光致抗蚀剂层的形成方法,并无特别限定,可以通过公知的方法来进行。

[0377] 作为光致抗蚀剂层的厚度,优选0.1μm～3μm,更优选0.2μm～2.5μm,进一步优选0.3μm～2μm。

[0378] ＜抗蚀剂图案形成工序＞

[0379] 在抗蚀剂图案形成工序中,通过将上述光致抗蚀剂层曝光成图案状并进行显影来形成抗蚀剂图案。

[0380] 关于上述曝光及显影,并无特别限定,可以通过公知的方法进行。

[0381] ＜蚀刻工序＞

[0382] 在蚀刻工序中,隔着上述抗蚀剂图案蚀刻上述固化物。

[0383] 作为蚀刻方法,并无特别限定,可以通过公知的方法进行,例如可举出利用干式蚀刻的方法。

[0384] ＜剥离抗蚀剂图案的工序＞

[0385] 本发明的滤色器的制造方法的第2方式中,可以在上述蚀刻工序之后,还包含剥离抗蚀剂图案的工序。

[0386] 作为抗蚀剂图案的剥离方法,并无特别限定,可使用公知的方法。

[0387] (固体摄像元件)

[0388] 本发明的固体摄像元件(例如,CCD(电荷耦合元件:Charge Coupled Device)、CMOS(互补型金属氧化膜半导体:complementary metal oxide semiconductor)等影像传感器)具有本发明的滤色器。

[0389] 例如,通过在受光元件上形成滤色器,可获得本发明的固体摄像元件。

[0390] 具体而言,可举出如下结构:在基板上具有构成固体摄像元件(CCD影像传感器、CMOS影像传感器等)的受光区域的多个光电二极管及包含多晶硅等的迁移电极,在上述光电二极管及上述迁移电极上具有只有光电二极管的受光部开口的包含钨等的遮光膜,在遮光膜上具有以覆盖遮光膜整个表面及光电二极管受光部的方式形成的包含氮化硅等的器件保护膜,在上述器件保护膜上具有本发明的固体摄像元件用滤色器。

[0391] 还可以为在上述器件保护层上且在滤色器下(靠近支承体侧)具有聚光机构(例如,微透镜等。以下相同)的结构、或在滤色器上具有聚光机构的结构等。

[0392] (图像显示装置)

[0393] 本发明的图像显示装置(例如,液晶显示装置、有机EL(电致发光)显示装置、电子纸等)具有本发明的滤色器。

[0394] 具体而言,例如,在滤色器的内表面侧形成配向膜,并与电极基板对置,在间隙部填满液晶并进行密封,从而可获得作为本发明的图像显示装置的液晶面板。

[0395] 关于图像显示装置的定义或各图像显示装置的详细内容,例如记载于“电子显示器器件(佐佐木昭夫著,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1990年发行)”、“显示器器件(伊吹顺章著,Sangyo Tosho Publishing Co.,Ltd.,平成元年发行)”等。并且,关于液晶显示装置,例如记载于“下一代液晶显示器技术(内田龙男编辑、(株)工业调查会1994年发行)”中。对本发明能够适用的液晶显示装置并没有特别限制造,例如能够适用于上述“下一代液晶显示器技术”中记载的各种方式的液晶显示装置。

[0396] 实施例

[0397] 以下,通过实施例对本发明进行详细说明,但本发明并不限于这些。

[0398] 在本实施例中,所谓“%”、“份”,只要无特别说明,则分别表示“质量%”、“质量份”。此外,高分子化合物中,除非特别规定,否则分子量为重均分子量(Mw),结构重复单元的比率为摩尔百分比。

[0399] 重均分子量(Mw)为通过凝胶渗透色谱(GPC)法并作为聚苯乙烯换算值测定的值。

[0400] ＜合成例A1:大分子单体B-1的合成＞

[0401] 以下示出能够形成由上述式5表示的结构单元的大分子单体B-1的合成方法。

[0402] 将ε-己内酯(1,044.2份,符合环状化合物。)、δ-戊内酯(184.3份,符合环状化合物。)及2-乙基-1-己醇(71.6份,符合开环聚合引发剂。)放入三口烧瓶中获得了混合物。接着,一边吹送氮气一边搅拌了上述混合物。

[0403] 接着,向混合物添加单丁基氧化锡(0.61份),将所获得的混合物加热至90℃。6小时后,利用^{1}H-NMR(核磁共振:nuclear magnetic resonance)确认到来自混合物中的2-乙基-1-己醇的信号消失后,将混合物加热至110℃。聚合反应在氮气下,以110℃持续12小时后,利用^{1}H-NMR确认来自ε-己内酯及δ-戊内酯的信号的消失,并利用GPC法(凝胶渗透色谱法:Gel permeation chromatogRAphy,根据后述测定条件。)对所获得的化合物进行了分子量测定。确认到化合物的分子量达到所需值之后,向含有上述化合物的混合物添加2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(0.35份)后,进而向所获得的混合物经30分钟滴加了2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(87.0份)。滴加结束6小时后,利用^{1}H-NMR确认来自2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯(MOI)的信号消失后,将丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)(1,387.0份)添加至混合物,从而获得了浓度为50质量%的大分子单体B-1溶液(2,770份)。大分子单体B-1的结构通过^{1}H-NMR确认。所获得的大分子单体B-1的重均分子量为3,000。

[0404] ＜合成例A2及A3:大分子单体B-2及B-3的合成＞

[0405] 变更表1中记载的单体及使用量,除此以外,以与合成例A1相同的方法进行了合成。

[0406] [表1]

[0407]

	大分子单体	开环聚合引发剂	结构单元L^1		结构单元L^2		重量平均分子量	重复数(p+q)
			环状化合物	含量(质量%)	环状化合物	含量(质量%)		
合成例A1	B-1	2-乙基-1-己醇	ε-己内脂	100	δ-戊内酯	0	3,000	9
合成例A2	B-2	硬脂醇	ε-己内脂	100	δ-戊内酯	0	3,400	9
合成例A3	B-3	2-乙基-1-己醇	ε-己内脂	80	δ-戊内酯	20	6,000	20

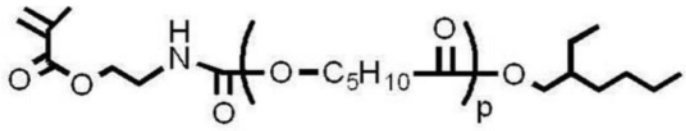
[0408] 以下示出B-1～B-3及后述记载的B-4～B-6的结构。

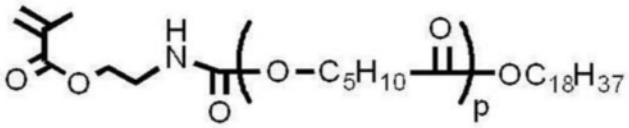
[0409] B-4:BLEMMER PSE1300(NOF CORPORATION制造,硬脂氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯)

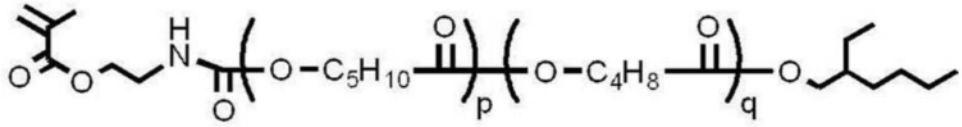
[0410] B-5:BLEMMER 75ANEP-600(NOF CORPORATION制造,壬基苯氧基(聚乙二醇-聚丙二醇)单丙烯酸酯)

[0411] B-6:BLEMMER 50POEP800B(NOF CORPORATION制造,辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、m≈8、n≈6)

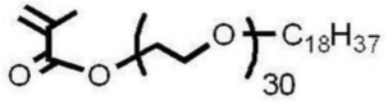
[0412] [化学式23]

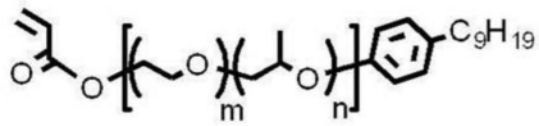
B - 1 

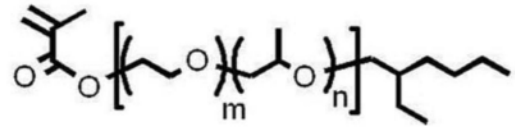
B - 2 

B - 3 

[0413]

B - 4 

B - 5 

B - 6 

[0414] ＜树脂PA-1的合成＞

[0415] 将浓度(固体成分含量)为50质量％的大分子单体B-1溶液52.2份(PGMEA:26.1份、大分子单体B-1:26.1份)、ω-羧基-聚己内酯单丙烯酸酯:33.9份、PGMEA:114份)放入三口烧瓶中获得了混合物。

[0416] 一边吹送氮气一边搅拌了上述混合物。接着,一边使氮气流入烧瓶内,一边将混合物升温至75℃。接着,向混合物添加十二烷基硫醇(0.96份)后添加2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸甲酯)0.24份、以下,也称为“V-601”。),并开始聚合反应。

[0417] 将混合物以75℃加热2小时后,进而向混合物追加了V-601(0.24份)。2小时后,进而向混合物追加了V-601(0.24份)。

[0418] 进而,2小时反应后,将混合物升温至90℃,并搅拌了3小时。通过上述操作,结束聚合反应。

[0419] 反应结束后,在空气中添加十二烷基二甲胺(1.8份)和2,2,6,6,-四甲基哌啶1-氧基(TEMPO,0.38份)后,滴加了4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚(C-1)(5.21份)。

[0420] 滴加结束后,反应在空气中以90℃持续24小时之后,通过酸价测定确认了反应结束。通过向所获得的混合物追加PGMEA(9.3份),获得了树脂PA-1的30质量％溶液。

[0421] 所获得的树脂PA-1的重均分子量为16,200,酸价为75mgKOH/g。

[0422] ＜树脂PB-2的合成＞

[0423] 将浓度(固体成分含量)为50质量％的大分子单体B-1溶液:59.9份(PGMEA:29.95份、大分子单体A-1:29.95份)、ω-羧基-聚己内酯单丙烯酸酯:26.4份、甲基丙烯酸2-羟丙

酯:3.7份、PGMEA:110份)放入三口烧瓶中获得了混合物。

[0424] 一边吹送氮气一边搅拌了上述混合物。接着,一边使氮气流入烧瓶内,一边将混合物升温至75℃。接着,向混合物添加十二烷基硫醇(1.34份)后添加2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸甲酯)0.5份、以下,也称为"V-601"。),并开始聚合反应。

[0425] 将混合物以75℃加热2小时后,进而向混合物追加了V-601(0.5份)。2小时后,进而向混合物追加了V-601(0.5份)。

[0426] 进而,2小时反应后,将混合物升温至90℃,并搅拌了3小时。通过上述操作,结束聚合反应。

[0427] 反应结束后,在空气中添加NEOSTANN U-600(NITTOH CHEMICAL co,.ltd.制造)(0.11份)和2,2,6,6,-四甲基哌啶1-氧基(TEMPO、0.38份)之后,滴加了2-异氰酸乙基丙烯酸酯(C-9)(3.24份)。

[0428] 滴加结束后,在空气中以60℃持续了24小时反应。通过向所获得的混合物追加PGMEA(5.8份),获得了树脂PB-2的30质量%溶液。

[0429] 所获得的树脂PB-2的重均分子量为17,800,酸价为75mgKOH/g。

[0430] 在下述测定条件下,利用GPC(凝胶渗透色谱法:Gel permeation chromatogRAphy)测定算出了各大分子单体及树脂的重均分子量(Mw)。

[0431] 装置:HLC-8220GPC(TOSOH CORPORATION制造)

[0432] 检测器:差示折射仪(RI检测器)

[0433] 前置管柱:TSKGUARDCOLUMN MP(XL)6mm×40mm(TOSOH CORPORATION制造)

[0434] 样品侧管柱:直接连接以下4根(均为TOSOH CORPORATION制造)

[0435] TSK-GEL Multipore-HXL-M 7.8mm×300mm

[0436] 参考侧管柱:与样品侧管柱相同

[0437] 恒温槽温度:40℃

[0438] 移动相:四氢呋喃

[0439] 样品侧移动相流量:1.0mL/分钟

[0440] 参考侧移动相流量:0.3mL/分钟

[0441] 试样浓度:0.1质量%

[0442] 试样注入量:100μL

[0443] 采集数据时间:试样注入后16分钟～46分钟

[0444] 采样间隔:300msec

[0445] 并且,通过利用氢氧化钠水溶液的中和滴定求出各树脂的酸价。具体而言,如下求出:利用电位差测定法,通过氢氧化钠水溶液对通过所获得的树脂溶解于溶剂的溶液进行滴定,并算出包含于树脂的固体1g中的酸的毫摩尔数,接着,将该值乘于KOH的分子量56.1。

[0446] 并且,以从^{1}H-NMR测定确认了4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚或2-异氰酸乙基丙烯酸酯等的反应结束的基础上,从所加入的固体成分量中的4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚或2-异氰酸乙基丙烯酸酯等的加入量比例算出了各树脂的烯属不饱和键价。

[0447] <树脂PA-2～树脂23及树脂25、树脂PZ-1～树脂4以及树脂PB-1及树脂3～树脂18的合成>

[0448] 变更为表2～表5中记载的单体、原料及它们的使用量,除此以外,以与上述树脂

PA-1或树脂PB-2的合成相同的方法，分别进行了合成。

[0449] ＜树脂PA-24的合成＞

[0450] 将ω-羧基-聚己内酯单丙烯酸酯：16.95份、十二烷基硫醇：0.27份、PGMEA：63.1份放入三口烧瓶，一边使氮气流入烧瓶内，一边将混合物升温至75℃。并且，另外制备在容器中混合有浓度(固体成分含量)为50质量％的大分子单体B-1溶液52.2份(PGMEA：26.1份、大分子单体B-1：26.1份)、ω-羧基-聚己内酯单丙烯酸酯：16.95份、PGMEA：50.9份、十二烷基硫醇：0.69份、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸甲酯)0.484份(以下，也称为“V-601”。)的溶液，并将该溶液经4小时滴加到三口烧瓶。

[0451] 将混合物以75℃加热2小时之后，进而向混合物追加V-601(0.24份)，升温至90℃，并搅拌了3小时。通过上述操作，结束聚合反应。

[0452] 反应结束后，在空气中添加十二烷基二甲胺(1.8份)和2,2,6,6,-四甲基哌啶1-氧基(TEMPO,0.38份)后，滴加了4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚(5.21份)。

[0453] 滴加结束后，反应在空气中以90℃持续24小时之后，通过酸价测定确认了反应结束。通过向所获得的混合物追加PGMEA(9.3份)，获得了树脂PA-24的30质量％溶液。

[0454] 所获得的树脂PA-24的重均分子量为16,800，酸价为75mgKOH/g。

[0455]

[表 2]

树脂	结构单元A		结构单元B		结构单元C		结构单元E		催化剂		阻聚剂		重均分子量	酸价 (mgKOH/g)	烯属不饱和键价 (mmol/g)
	酸基单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)			
PA-1	A-1	52.17	B-1	39.82	C-1	8.01			F-1	0.24	Q-1	0.3	16200	75	0.40
PA-2	A-1	52.17	B-1	40.54	C-2	7.29			F-2	0.22	Q-2	0.3	16800	75	0.40
PA-3	A-1	52.17	B-1	42.71	C-3	5.13			F-2	0.15	Q-1	0.3	12700	75	0.40
PA-4	A-1	52.17	B-1	38.22	C-4	9.61			F-2	0.29	Q-1	0.3	18900	75	0.40
PA-5	A-1	52.17	B-1	39.82	C-5	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	21300	75	0.40
PA-6	A-1	46.16	B-1	49.01	C-6	4.83			F-3	0.14	Q-1	0.3	25800	75	0.40
PA-7	A-2	33.83	B-1	58.16	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.1	18800	60	0.40
PA-8	A-3	49.35	B-1	42.64	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.5	34100	80	0.40
PA-9	A-4	35.31	B-1	56.68	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	29600	115	0.40
PA-10	A-5	31.81	B-1	60.18	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	9700	98	0.40
PA-11	A-6	43.54	B-1	48.45	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.05	41800	70	0.40
PA-12	A-7	49.23	B-1	42.77	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	27500	75	0.40
PA-13	A-8	45.90	B-1	46.09	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	20900	75	0.40
PA-14	A-1	52.17	B-2	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	17700	75	0.40
PA-15	A-1	52.17	B-3	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	18000	75	0.40
PA-16	A-1	52.17	B-4	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	16400	75	0.40
PA-17	A-1	52.17	B-5	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	15200	75	0.40
PA-18	A-1	52.17	B-6	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	19600	75	0.40
PA-19	A-1	76.20			C-1	24.02			F-2	0.72	Q-1	1	14800	75	1.20
PA-20	A-2	70.19			C-2	20.02	E-6	9.79	F-2	0.60	Q-1	0.6	15300	75	1.00
PA-21	A-3	70.19			C-3	20.02	E-4	9.79	F-2	0.60	Q-1	0.6	16600	75	1.00
PA-22	A-1	43.16	B-1	54.84	C-1	2.00			F-2	0.06	Q-1	0.3	17200	75	0.10
PA-23	A-1	52.17	B-1	40.42	C-12	7.41			F-3	0.22	Q-2	0.3	14100	75	0.40
PA-24	A-1	52.17	B-1	39.82	C-1	8.01			F-1	0.24	Q-1	0.6	16800	75	0.40
PA-25	A-9	14.24			C-3	0.64	E-6	85.12	F-5	0.00	Q3	0.05	19000	90	0.05

[0456]

[表 3]

树脂	结构单元A		结构单元C		结构单元D		结构单元E		催化剂		阻聚剂		重均分子量	酸价 (mgKOH/g)	烯属不饱和键价 (mmol/g)
	酸基单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)			
PZ-1	A-9	18.97	C-7	8.53			E-6	72.50	F-4	0.26	Q3	0.05	15300	90	0.60
PZ-2	A-9	16.78	C-8	13.24			E-6	69.98	无催化剂		Q3	0.05	18100	90	0.60
PZ-3	A-9	18.97	C-11	9.31	D-1	8.65	E-4	63.07	F-6	0.28	Q3	0.05	17200	90	0.60
PZ-4	A-9	16.78	C-8	13.24			E-4	69.98	无催化剂		Q3	0.05	17500	90	0.60

[0457]

[表4]

树脂	结构单元A		结构单元B		结构单元C		结构单元D		催化剂		阻聚剂		重均分子量	酸价 (mgKOH/g)	烯属不饱和键价 (mmol/g)
	酸基单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)			
PB-1	A-1	40.15	B-1	49.00	C-9	5.65	D-1	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	17800	75	0.40
PB-2	A-1	40.15	B-1	48.39	C-9	5.69	D-2	5.77	F-6	0.17	Q-1	0.3	21100	75	0.40
PB-3	A-1	40.15	B-1	47.79	C-9	5.73	D-3	6.33	F-6	0.17	Q-2	0.3	19800	75	0.40
PB-4	A-1	40.15	B-1	47.11	C-9	5.77	D-4	6.97	F-6	0.17	Q-1	0.3	13800	75	0.40
PB-5	A-1	49.26	B-1	29.90	C-9	5.81	D-5	15.04	F-6	0.17	Q-1	0.3	35800	92	0.40
PB-6	A-1	48.18	B-1	31.65	C-9	5.85	D-6	14.32	F-6	0.18	Q-1	0.3	32100	90	0.40
PB-7	A-1	45.51	B-1	48.35	C-9	2.94	D-7	3.20	F-6	0.09	Q-1	0.3	28300	85	0.40
PB-8	A-1	40.15	B-1	52.46	C-10	4.78	D-2	2.60	F-6	0.14	Q-1	0.3	21500	75	0.40
PB-9	A-2	24.62	B-1	64.53	C-9	5.65	D-2	5.21	F-6	0.17	Q-2	0.3	16400	60	0.40
PB-10	A-3	39.51	B-1	49.64	C-9	5.65	D-2	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	7800	82	0.40
PB-11	A-4	29.03	B-1	60.12	C-9	5.65	D-1	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	12800	113	0.40
PB-12	A-5	25.09	B-1	64.06	C-9	5.65	D-1	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	10400	95	0.40
PB-13	A-6	32.97	B-1	56.18	C-9	5.65	D-3	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	13800	70	0.40
PB-14	A-7	37.89	B-1	51.26	C-9	5.65	D-3	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	27800	75	0.40
PB-15	A-8	35.33	B-1	53.82	C-9	5.65	D-3	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	18300	75	0.40
PB-16	A-1	40.15			C-9	29.64	D-2	30.28	F-6	0.89	Q-1	1	8100	75	2.10
PB-17	A-1	40.15	B-1	57.13	C-9	1.41	D-1	1.30	F-6	0.04	Q-1	0.3	16400	75	0.10

[表5]

树脂	结构单元A		结构单元C		结构单元D		结构单元E		催化剂		阻聚剂		重均分子量	酸价 (mgKOH/g)	烯属不饱和键价 (mmol/g)
	酸基单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	聚合性单体	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)	化合物 (原料)	含量 (质量%)			
PB-18	A-9	14.24	C-9	0.71	D-1	0.72	E-4	84.34	F-6	0.02	Q3	0.05	18400	90	0.05

[0458] 以下示出除上述以外的在表2～表5中记载的缩写的详细。

[0459] A-1:ARONIX M-5300(ω-羧基-聚己内酯单丙烯酸酯、TOAGOSEI Co.,Ltd.制造)

[0460] A-2:LIGHT ESTER HO-MS(2-甲基丙烯酰氧基乙基琥珀酸,KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)

[0461] A-3:LIGHT ESTER HOA-HH(2-丙烯酰氧基乙基六氢邻苯二甲酸,KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)

[0462] A-4:β-羧基乙基丙烯酸酯(β-CEA,DAICEL-ALLNEX LTD.制造)

[0463] A-5:乙烯基苯甲酸(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0464] A-6:CB-1(2-甲基丙烯酰氧基乙基邻苯二甲酸,Shin NakamuRA Chemical Co.,Ltd.制造)

[0465] A-7:12-甲基丙烯酰胺二十二烷酸

[0466] A-8:4-(4-(丙烯酰氧基)丁氧基)苯甲酸

[0467] A-9:甲基丙烯酸(MAA)

[0468] C-1:4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚(4HBAGE,Nihon Kasei Co.,LTD制造)

[0469] C-2:3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯(Daicel CorpoRAtion.制造)

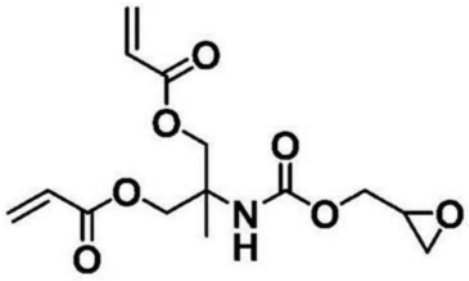
[0470] C-3:丙烯酸缩水甘油酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0471] C-4:9-(环氧乙烷-2-基)壬基丙烯酸酯(合成品)

[0472] C-5:3-(环氧乙烷-2-基甲氧基)-3-氧代丙基丙烯酸酯(合成品)

[0473] C-6:2-甲基-2-(((环氧乙烷-2-基甲氧基)羰基)氨基)丙烷-1,3-二-基丙烯酸酯(合成品,下述化合物)

[0474] [化学式24]

[0475] 

C－6

[0476] C-7:甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0477] C-8:2-((3-氯丙酰基)氧基)乙基甲基丙烯酸酯

[0478] C-9:Karenz AOI(乙基丙烯酸2-异氰酸酯,Showa Denko K.K.制造)

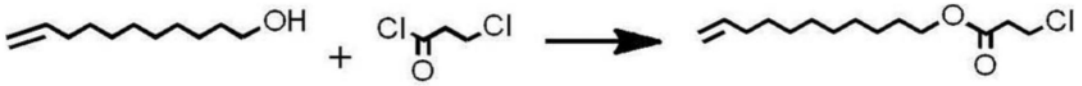
[0479] C-10:Karenz BEI(1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯,Showa Denko K.K.制造)

[0480] C-11:Karenz MOI(甲基丙烯酸2-异氰酸酯,Showa Denko K.K.制造)

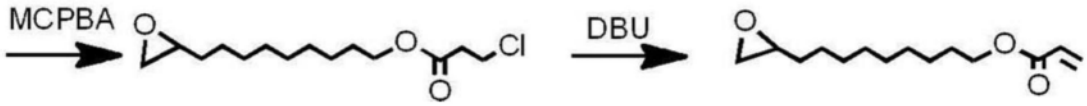
[0481] C-12:N-甲基-N-羟乙基丙烯酰胺缩水甘油醚

[0482] ＜C-4的合成例＞

[0483] [化学式25]



[0484]



[0485] 一边冰冷却投入有10-十一碳烯-1-醇(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)200g、DMAc:二甲基乙酰胺1,378g的烧瓶,一边滴加3-氯丙酰氯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)153.65g,并在冰冷却下搅拌了1.5小时。利用^{1}H-NMR确认原料醇的消失及目标物之后停止了搅拌。添加乙酸乙酯2,000mL,用3.5质量%盐酸水溶液2,000mL水洗2次,用5质量%碳酸氢钠水溶液2,000mL水洗2次,用硫酸镁干燥有机层,并减压蒸馏溶剂,从而获得了中间体296g。

[0486] 将200g间氯过氧苯甲酸:mCPBA在水浴下,隔1小时分5次添加至投入有该中间体192g和二氯甲烷918g的烧瓶,并彻夜搅拌。

[0487] 利用^{1}H-NMR确认原料的末端双键的峰值消失,对反应液添加5质量%碳酸氢钠水溶液1487g,并搅拌了2小时。然后,添加乙酸乙酯500mL,进行提取,添加5质量%硫代硫酸钠水溶液500mL并搅拌1小时,撇去水层,减压浓缩有机层,从而获得了中间体211.5g。

[0488] 添加该中间体210g、二氯甲烷822g、对甲氧基苯酚182.3mg,在冰冷却下,一边保持10℃以下一边滴加DBU231g和二氯甲烷441g的混合液。

[0489] 利用^{1}H-NMR确认生成物,一边保持10℃以下一边滴加乙酸91.1g、二氯甲烷147g的混合液,并在室温搅拌了2小时。

[0490] 减压浓缩二氯甲烷,添加己烷1050g,用水420g进行水洗,且用5质量%碳酸氢钠水溶液420g进行水洗,从而获得了目标物137.9g。

[0491] <C-5的合成>

[0492] 将β-羧基乙基丙烯酸酯23.3g、对甲氧基苯酚87mg、氯仿117g、缩水甘油16.8g、N,N-二甲氨基吡啶1.98g加入烧瓶,在冰冷却下分割添加1-(3-二甲基氨基丙基)-3-乙基碳二酰亚胺盐酸盐37.26g,并搅拌了1小时。然后,利用0.1mol/L盐酸水150mL进行水洗,还用水150mL进行水洗,并减压浓缩有机层,从而获得了目标物20g。

[0493] <C-6的合成>

[0494] 将缩水甘油(Sigma-Aldrich Co.LLC制造)5.0g、乙酸丁酯53g、对甲氧基苯酚0.04g、Karenz BEI(Showa Denko K.K.制造)14.5g、NEOSTANN U600(NITTOH CHEMICAL co,.ltd.制造)0.04g加入200mL三口烧瓶,并缓慢升温至60℃。在60℃持续4小时聚合反应之后,利用^{1}H-NMR确认来自Karenz BEI的信号的消失,添加水50g并搅拌。通过进行分液,撇去水层来获得的有机层再次用水50g清洗。向清洗后的有机层添加硫酸镁3g,过滤后添加2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(0.4g)并浓缩,从而获得了12g的C-6。

[0495] D-1:ACRYL ESTER HO(甲基丙烯酸2-羟乙酯,Mitsubishi Chemical CorpoRAtion制造)

[0496] D-2:LIGHT ESTER HOP(甲基丙烯酸2-羟丙酯,KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)

[0497] D-3:LIGHT ESTER HOB(甲基丙烯酸2-羟丁酯,KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制

造)

[0498] D-4:BLEMMER PE-90(聚乙二醇单甲基丙烯酸酯,n≈2、NOF CORPORATION制造)

[0499] D-5:BLEMMER PP1000(聚丙二醇单甲基丙烯酸酯,n≈4～6、NOF CORPORATION制造)

[0500] D-6:PLACCEL FM2D(不饱和脂肪酸羟基烷基酯修饰ε-己内酯,CH_2＝C(CH_3)COO(CH_2)$_2$O[CO(CH_2)$_5$O]$_n$H,Daicel CorpoRAtion.制造)

[0501] D-7:BLEMMER GLM(甘油单甲基丙烯酸酯,NOF CORPORATION制造)

[0502] E-1:甲基丙烯酸环己酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0503] E-2:BLEMMER TBCHMA(4-叔丁基甲基丙烯酸环己酯,NOF CORPORATION制造)

[0504] E-3:甲基丙烯酸2-乙基己酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0505] E-4:ARONIX M120(2-(2-((2-乙基己基)氧基)乙氧基)丙烯酸乙酯,TOAGOSEI Co.,Ltd.制造)

[0506] E-5:双环戊二烯甲基丙烯酸酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0507] E-6:丙烯酸2-甲氧基乙酯(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)

[0508] F-1:十二烷基二甲胺

[0509] F-2:二甲基丁胺

[0510] F-3:二甲基苄胺

[0511] F-4:四丁基溴化铵

[0512] F-5:三苯基膦

[0513] F-6:NEOSTANN U-600(2-乙基己酸铋)、NITTOH CHEMICAL co,.ltd.制造)

[0514] Q-1:2,2,6,6,-四甲基哌啶1-氧基(TEMPO)

[0515] Q-2:4-羟基-2,2,6,6,-四甲基哌啶2-氧基(4-hydroxy-TEMPO)

[0516] Q-3:对甲氧基苯酚

[0517] ＜颜料分散液的制备＞

[0518] 混合下述表6或表7中记载的原料之后,添加直径0.3mm的氧化锆珠230质量份,利用油漆搅拌器进行5小时分散处理,通过过滤分离珠子而制造了各颜料分散液。

[0519] [表6]

[0520]

	颜料		分散助剂(衍生物、树脂)		树脂		阻聚剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
颜料分散液R-1	PR254	12.00	B1	1.39	PA-1	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-2	PR254	12.00	B1	1.39	PA-2	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-3	PR254	12.00	B1	1.39	PA-3	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-4	PR254	12.00	B1	1.39	PA-4	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-5	PR254	12.00	B1	1.39	PA-5	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-6	PR254	12.00	B1	1.39	PA-6	4.2	Q1	0.01	J4	82.40
颜料分散液R-7	PR254	12.00	B2	1.39	PA-7	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-8	PR254	12.00	B1	1.39	PA-8	4.2	Q1	0.001	J1	82.41
颜料分散液R-9	PR254	12.00	B1	1.39	PA-9	4.2	Q2	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-10	PR254	12.00	B1	1.39	PA-10	3.6	Q1	0.01	J1	83.00
颜料分散液R-11	PR254	12.00	B1	1.39	PA-11	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-12	PR254	12.00	B1	1.39	PA-12/PA-1=1/1	4.2	Q1	0.05	J1	82.36
颜料分散液R-13	PR254	12.00	B1	1.39	PA-1/PA-13=1/1	4.2	Q1	0.01	J2	82.40
颜料分散液R-14	PR254	12.00	B1	1	PA-14	4.8	Q1	0.01	J1	82.19
颜料分散液R-15	PR254	12.00	B1	1.39	PA-15	4.2	Q1	0.01	J1/J3=1/1	82.40
颜料分散液R-16	PR254	12.00	B3	1.39	PA-16	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-17	PR254	12.00	B1	1.39	PA-17	4.2	Q1	0.01	J3	82.40
颜料分散液R-18	PR264	12.00	B1	1.39	PA-18	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-19	PR272	12.00	B1	1.39	PA-19	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-20	PR254 PY139	8.3 3.7	B1	2.3	PA-20	4.4	Q1	0.01	J1	81.29
颜料分散液R-21	PR254	12.00	B1	1.39	PA-21	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-22	PR254	12.00	B1	1.39	PA-22	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-23	PR254	12.00	B1	1.39	PB-1	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-24	PR254	12.00	B1	1.39	PB-2	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-25	PR254	12.00	B1	1.39	PB-3	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-26	PR254	12.00	B3	1.39	PB-4	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-27	PR254	12.00	B1	1.39	PB-5	4.2	Q1	0.01	J2	82.40
颜料分散液R-28	PR254	12.00	B1	1.39	PB-6	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-29	PR254	12.00	B1	1.39	PB-7	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-30	PR254	12.00	B1	1.39	PB-8	4.2	Q1	0.01	J3	82.40
颜料分散液R-31	PR254	12.00	B2	139	PB-9	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-32	PR254	12.00	B1	1.39	PB-10	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-33	PR254	12.00	B1	1.39	PB-11	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-34	PR264	12.00	B1	1.39	PB-12	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-35	PR272	12.00	B1	1.39	PB-13	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-36	PR254 PY139	8.3 3.7	B1	2.3	PB-14	4.4	Q1	0.01	J1	81.29
颜料分散液R-37	PR254	12.00	B1	1.39	PB-15	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-38	PR254	12.00	B1	1.39	PB-16	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-39	PR254	12.00	B1	1.39	PB-17	4.2	Q1	0.01	J1/J3=1/1	82.40
颜料分散液R-40	PR254	12.00	B1	1.39	PZ-1	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-41	PR254	12.00	B1	1.39	PZ-2	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-42	PR254	12.00	B1	1.39	PZ-3	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-43	PR254	12.00	B1	1.39	PZ-4	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-44	PR254	12.00	B1	1.39	PA-25	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-45	PR254	12.00	B1	1.39	PB-18	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-46	PR254	12.00	B1	1.39	PA-23	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液R-47	PR254	12.00	B1	1.39	PA-24	4.2	Q1	0.01	J1	82.40
颜料分散液Y-1	PY139	11.00	B1	1.59	PA-1	4.4	Q1	0.01	J1	83.01
颜料分散液Y-2	PY139/PY150=8/2	11.00	B1	1.59	PA-1	4.4	Q1	0.01	J1	83.01
颜料分散液Y-3	PY139	11.00	B1	1.59	PA-1	4.4	Q1	0.01	J1	83.01
颜料分散液Y-4	PY150	11.00	B1	1.59	PA-1	4.4	Q1	0.01	J1	83.01
颜料分散液Y-5	PY150	11.00	B1	1.59	PA-1	4.4	Q1	0.01	J1	83.01
颜料分散液Y-6	PY139	11.00	B1	1.59	PZ-1	4.4	Q1	0.01	J1	83.01

[0521] [表7]

[0522]

	颜料		分散助剂(衍生物、树脂)		树脂		阻聚剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
颜料分散液B-1	PB15:6 PV23	10.0 2.59			PA-1	5.38	Q1	0.01	J1	83.01
颜料分散液G-1	PG58 PY185	9.2 2.3	B1	1.2	PA-2	4.95	Q1	0.01	J1	82.34
颜料分散液G-2	PG36 PY150 PY185	12.1 1.8 0.7	B1	1.2	PA-2	4.95	Q1	0.01	J1	79.24
颜料分散液G-3	PG58 PG36 PY185	6.2 3.0 2.3	B1	1.2	PA-2	4.95	Q1	0.01	J1	82.34
颜料分散液Bk-1	TiON	12.00			PA-19	4.2	Q1	0.01	J2	74.90
颜料分散液IR-1	K1	11.00	B1	1.59	PA-1	6.0	Q1	0.01	J1	81.41
颜料分散液IR-2	K2	6.70	K3	0.8	PB-1	6.0	Q1	0.01	J1	86.50
颜料分散液IR-3	K2	6.70	K3	0.8	PA-1	6.0	Q1	0.01	J1	86.50

[0523] 以下示出除上述以外在表6或表7中记载的缩写的详细。

[0524] PR254:C.I.颜料红254

[0525] PR264:C.I.颜料红264

[0526] PR272:C.I.颜料红272

[0527] PY139:C.I.颜料黄139

[0528] PY150:C.I.颜料黄150

[0529] PY185:C.I.颜料黄185

[0530] PB15:6:C.I.颜料蓝15:6

[0531] PV23:C.I.颜料紫23

[0532] PG36:C.I.颜料绿36

[0533] PG58:C.I.颜料绿58

[0534] TiON:钛黑

[0535] K1:下述化合物

[0536] K2:下述化合物

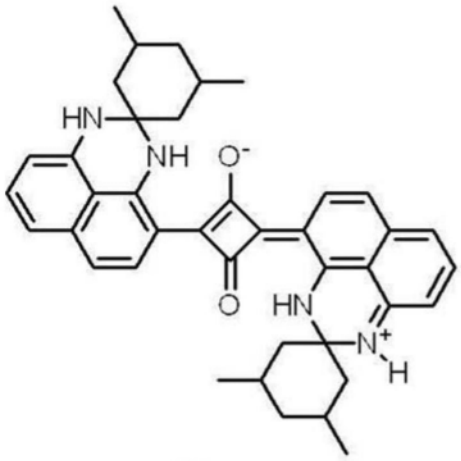
[0537] K3:下述化合物

[0538] B1:下述化合物

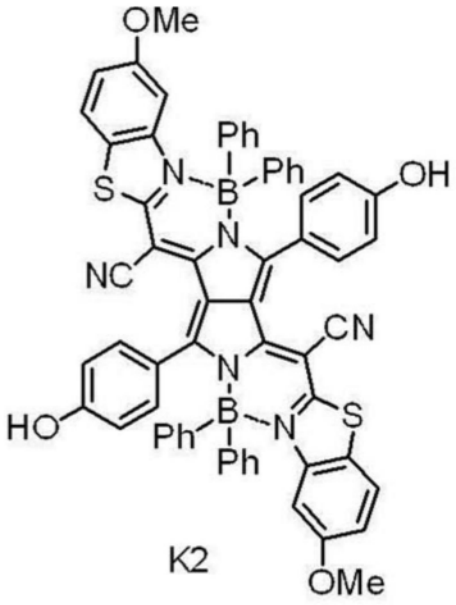
[0539] B2:下述化合物

[0540] B3:下述化合物

[0541] [化学式26]

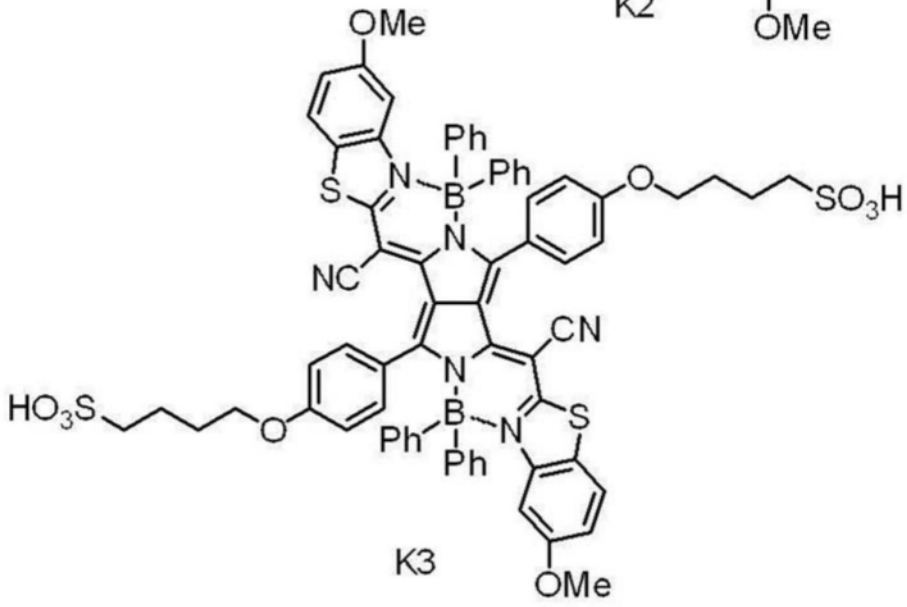


K1

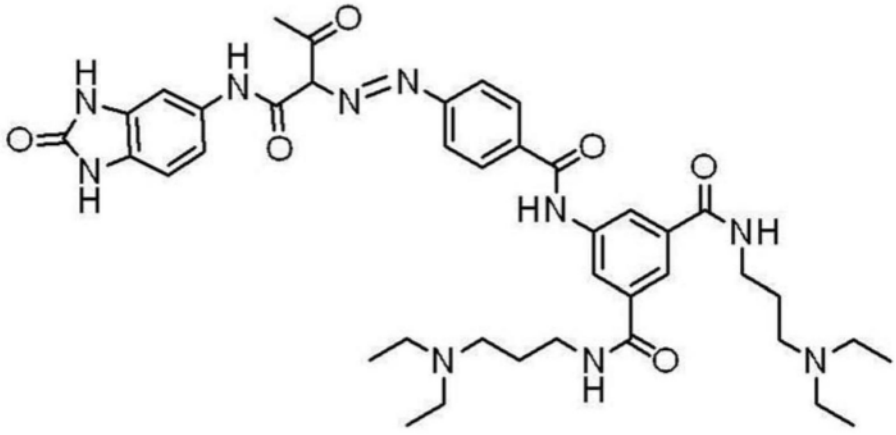


K2

[0542]

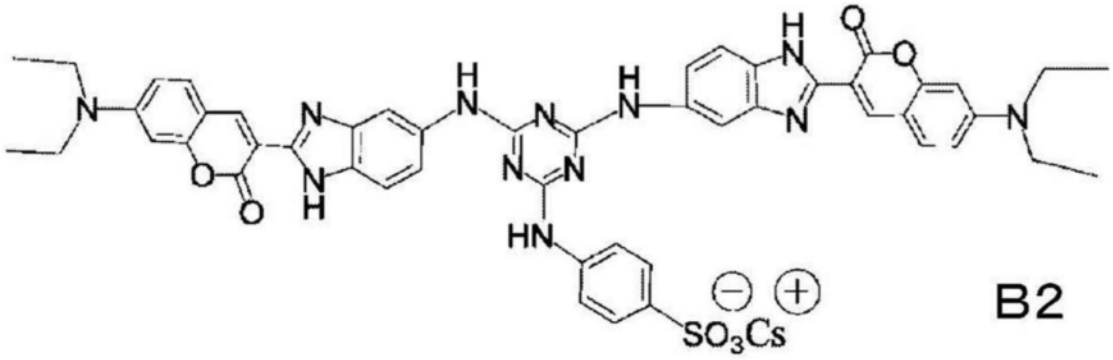


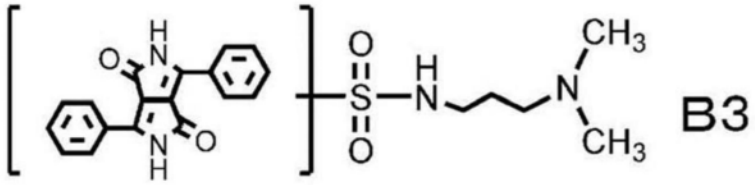
K3



B1

[0543] [化学式27]

[0544] 



[0545] Q1:2,2,6,6,-四甲基哌啶1-氧基(TEMPO)

[0546] Q2:4-羟基-2,2,6,6,-四甲基哌啶2-氧基(4-hydroxy-TEMPO)

[0547] J1:丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)

[0548] J2:环己酮

[0549] J3:环戊酮

[0550] J4:丙二醇单甲醚(PGME)

[0551] (实施例1～实施例51及比较例1～比较例4)

[0552] ＜固化性组合物的制备＞

[0553] 将下述表8～表10中记载的各成分以下述表8～表10中记载的量混合,从而分别制备了各固化性组合物。

[0554] ＜评价＞

[0555] 通过以下的方法进行了固化性组合物的评价。评价结果示于表8～表10。

[0556] -图案密合性的评价-

[0557] 在预先喷涂六甲基二硅氮烷的8英寸的硅晶圆上,利用旋涂机以干燥后膜厚成为记载的膜厚(μm)的方式涂布在上述中获得的固化性组合物,并以100℃预烘烤120秒。

[0558] 使用i射线步进机曝光装置FPA-i5+(Canon Inc.制造),以365nm的波长,通过具有1.1μm见方的岛状图案的掩膜,以50mJ/cm^2～1,700mJ/cm^2的曝光量照射了涂布膜。曝光后,使用碱显影液CD-2000(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造),以25℃、40秒的条件进行显影。然后,以流水冲洗30秒后,进行喷涂来获得了着色图案。

[0559] 利用扫描型电子显微镜(Hitachi,Ltd.制S-9220)从图案上方观察所获得的1.1μm见方的岛状图案,并进行了图案尺寸的计量。并且,利用光学显微镜进行了密合性的评价。以下述5阶段评价了所有图案均密合时的图案尺寸。

[0560] 优选评价3以上,评价4及评价5评价为具有优异性能。

[0561] 5:以0.9μm以上且小于1.0μm的状态密合

[0562] 4:以1.0μm以上且小于1.05μm的状态密合

[0563] 3:以1.05μm以上且小于1.1μm的状态密合

[0564] 2:以1.1μm以上且小于1.2μm的状态密合

[0565] 1:为1.2μm以上,未密合

[0566] -深部固化性评价(固化物的边缘形状的评价)-

[0567] 通过以下方法,对使用各固化性组合物形成的图案状的固化物的边缘形状进行了评价。

[0568] 〔固化性组合物膜形成工序〕

[0569] 在硅晶圆上形成了固化性组合物膜(组合物膜),以使干燥后的膜厚成为0.9μm。利用旋涂形成了固化性组合物膜。调节了旋涂的转速,以使成为上述膜厚。将涂布后的固化性组合物膜以使硅晶圆朝下的方式放置在加热板上进行了干燥。将加热板的表面温度设为100℃,且将干燥时间设为120秒。

[0570] 〔曝光工序〕

[0571] 在以下条件下曝光了所获得的固化性组合物膜。

[0572] 利用i射线步进机(商品名“FPA-3000iS+”,Canon Inc.制造)进行了曝光。隔着具有线形20μm(宽度为20μm,长度为4mm)的掩膜,以400mJ/cm^{2}的曝光量(照射时间0.5秒),对固化性组合物膜进行了照射(曝光)。

[0573] 〔显影工序〕

[0574] 通过以下条件对固化后的固化性组合物膜进行显影,获得了图案状的固化膜。

[0575] 对于固化后的固化性组合物膜,使用四甲基氢氧化铵(TMAH)0.3质量%水溶液,在23℃下,重复进行60秒的浸没显影5次,以获得了图案状的固化物。然后,使用旋转喷淋冲洗图案状的固化物,进而用纯水进行了清洗。

[0576] 〔后烘烤工序〕

[0577] 使用清洁烘箱CLH-21CDH(Koyo Thermo Systems Co.,Ltd.制造),在220℃下,将上述中所获得的图案状的固化物加热了300秒。

[0578] 而且,将加热后的图案状的固化物放置在表面温度为220℃的加热板上加热了300秒。

[0579] 〔评价〕

[0580] 通过扫描型电子显微镜拍摄上述图案状的固化物,并根据下述基准评价了1.5μm图案截面的边缘形状。

[0581] 如图1所示,测定了在晶圆4上形成的图案状的固化物的图案边缘部2的底部的缺口的长度T。此外,在图1中,L_1相当于曝光区域,L_2相当于未曝光区域。按照以下基准进行了评价。

[0582] 优选评价A以上,评价AA评价为具有优异性能。

[0583] -评价基准-

[0584] AA:底切宽度超过0μm且0.05μm以下。

[0585] A:底切宽度超过0.05μm且0.15μm以下。

[0586] B:底切宽度超过0.15μm且0.25μm以下。

[0587] C:底切宽度超过0.25μm。

[0588] -保存稳定性的评价-

[0589] 〔1.固化性组合物的曝光灵敏度(初始)〕

[0590] 各实施例或比较例中，利用旋涂将刚制备完的各固化性组合物涂布于玻璃基板上，并进行干燥而形成了膜厚为1.0μm的固化性组合物膜。将旋涂的条件设为：首先，以转速：300rpm(rotation per minute(每分钟转数))进行5秒，接着，以800rpm进行了20秒。并且，将干燥条件设为在100℃下进行了80秒。

[0591] 使用i射线步进曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造)，通过具有1μm的线与空间的图案掩膜，以10mJ/cm^2～1,600mJ/cm^2的曝光量对通过上述获得的涂膜照射了365nm波长的光。接着，使用60％CD-2000(FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制造)显影液，以25℃、60秒的条件，对曝光后的固化性组合物膜进行显影而获得了图案状的固化膜。然后，在流水下经20秒冲洗图案状的固化膜之后，进行了风干。

[0592] 上述曝光工序中，将照射光的区域的显影后的图案线宽成为1.0μm以上的最小曝光量设为曝光灵敏度，并将该曝光灵敏度设为初始的曝光灵敏度。

[0593] 〔2.固化性组合物的曝光灵敏度(经时后：在45℃下经过30天后)〕

[0594] 将刚制备完的固化性组合物封入密闭容器中，并保持于将容器内部温度设定为45℃的恒温器(EYELA/LTI-700)内，经过30天之后取出。使用所取出的固化性组合物，进行与使用刚制备完的固化性组合物进行的试验相同的试验，并求出了曝光灵敏度。将其作为经时后的曝光灵敏度。

[0595] 〔评价〕

[0596] 根据初始的曝光灵敏度和经时后的曝光灵敏度，算出了由以下式求出的曝光灵敏度的变化率(％)。上述变化率(％)的值越小，则表示固化性组合物的保存稳定性越优异。

[0597] (式)变化率＝[(经时后的曝光灵敏度-初始的曝光灵敏度)/初始的曝光灵敏度]×100

[0598] 优选评价3以上，评价4及评价5评价为具有优异性能。

[0599] -评价基准-

[0600] 5：变化率为0％～3％。

[0601] 4：变化率超过3％且为6％以下。

[0602] 3：变化率超过6％且为10％以下。

[0603] 2：变化率超过10％且为15％以下。

[0604] 1：变化率超过15％。

[0605] -显影残渣(未曝光部残渣)的评价-

[0606] 上述〔1.固化性组合物的曝光灵敏度(初始)〕的试验中，将以显影后的图案线宽成为1.0μm以上的最小曝光量获得的固化膜，每个玻璃基板在220℃的烘箱中加热了1小时。加热固化膜之后，通过SEM(Scanning Electron Microscope(扫描电子显微镜)，倍率：20000倍)，观察在玻璃基板上的曝光工序中未照射光的区域(未曝光份)中存在的残渣的数量，并对未曝光部残渣进行了评价。按照以下基准进行了评价。此外，在实用上，优选评价3以上，评价4及评价5评价为具有优异性能。

[0607] -评价基准-

[0608] 5：形成图案，在未曝光部中完全未观察到残渣。

[0609] 4：形成图案，在未曝光部1.0μm见方观察到1～3个残渣。

[0610] 3：形成图案，在未曝光部1.0μm见方观察到4～10个残渣。

[0611] 2:形成图案,在未曝光部1.0μm见方观察到11个以上的残渣。

[0612] 1:显影不良且未形成图案。

[0613] [表8]

	颜料分散液1		颜料分散液2		树脂		光聚合引发剂		聚合性化合物		表面活性剂		溶剂		性能评价			
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	密合灵敏度	图案形状	显影残渣	保存稳定性
实施例1	颜料分散液R-1	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
实施例2	颜料分散液R-2	48.2	颜料分散液Y-1	21.2			I2	0.37	M5	0.1	H1	3.34	J1	26.79	5	A	5	5
实施例3	颜料分散液R-3	48.2	颜料分散液Y-1	21.2			I2	0.37			H1	3.34	J1	26.89	5	A	5	5
实施例4	颜料分散液R-4	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
实施例5	颜料分散液R-5	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	037	M1	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
实施例6	颜料分散液R-6	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I6	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J4	30.06	5	A	5	5
实施例7	颜料分散液R-7	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M3	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
实施例8	颜料分散液R-8	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			II	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
实施例9	颜料分散液R-9	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I3	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	4	4
实施例10	颜料分散液R-10	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M2/M6 =2/3	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	A	4	4
实施例11	颜料分散液R-11	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1/I6 =8/2	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
实施例12	颜料分散液R-12	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
实施例13	颜料分散液R-13/颜料分散液R-19 =9/1	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J2	30.06	5	A	5	5
实施例14	颜料分散液R-14	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
实施例15	颜料分散液R-15	44.8	颜料分散液Y-3	20.2			I4	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1/J3 =1/1	30.06	5	AA	5	5
实施例16	颜料分散液R-16	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
实施例17	颜料分散液R-17	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J3	32.5	5	AA	5	5
实施例18	颜料分散液R-18	42	颜料分散液Y-1	19	P1/P2 =1/1	1.02	I1	0.45	M4	086	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
实施例19	颜料分散液R-19	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	3
实施例20	颜料分散液R-20	71					I2	0.37			H1	3.34	J1	25.29	5	AA	5	3

[0614]

[表 9]

	颜料分散液1		颜料分散液2		树脂		光聚合引发剂		聚合性化合物		表面活性剂		溶剂		性能评价			
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	密合灵敏度	图案形状	显影残渣	保存稳定性
实施例21	颜料分散液R-21	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	3
实施例22	颜料分散液R-22	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	4	A	5	5
实施例23	颜料分散液R-23	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
实施例24	颜料分散液R-24	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
实施例25	颜料分散液R-25	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
实施例26	颜料分散液R-26	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
实施例27	颜料分散液R-27	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J2	30.06	5	A	5	4
实施例28	颜料分散液R-28	44.8	颜料分散液Y-3	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
实施例29	颜料分散液R-29	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I5	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
实施例30	颜料分散液R-30	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J3	30.06	5	AA	5	5
实施例31	颜料分散液R-31	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
实施例32	颜料分散液R-32	44.8	颜料分散液Y-2	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
实施例33	颜料分散液R-33	44.8	颜料分散液Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	3	3
实施例34	颜料分散液R-34	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	A	3	3
实施例35	颜料分散液R-35	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
实施例36	颜料分散液R-36	71					I2	0.37			H1	3.34	J1	25.29	5	AA	5	5
实施例37	颜料分散液R-37	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
实施例38	颜料分散液R-38	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	3
实施例39	颜料分散液R-39	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1/J3 =1/1	32.5	3	A	5	4
实施例40	颜料分散液R-44	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	3	B	3	3
实施例41	颜料分散液R-45	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	3	B	3	3
实施例42	颜料分散液R-46	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	A	5	4
实施例43	颜料分散液R-47	42	颜料分散液Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
比较例1	颜料分散液R-40	44.8	颜料分散液Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1
比较例2	颜料分散液R-41	44.8	颜料分散液Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1
比较例3	颜料分散液R-42	44.8	颜料分散液Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1
比较例4	颜料分散液R-43	44.8	颜料分散液Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1

[0615]

[表 10]

	颜料分散液 1		颜料分散液 2		树脂		光聚合引发剂		聚合性化合物		表面活性剂		溶剂		性能评价			
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	密合灵敏度	图案形状	显影残渣	保存稳定性
实施例 44	颜料分散液 B-1	71.3					I2	0.37			H1	3.34	J1	24.99	5	AA	5	5
实施例 45	颜料分散液 G-1	65					I2	0.37	M4	0.3	H1	3.34	J1	30.99	5	AA	5	5
实施例 46	颜料分散液 G-2	68					I2	0.37	M4	0.3	H1	3.34	J1	27.99	5	AA	5	5
实施例 47	颜料分散液 G-3	68					I1	0.37	M4	0.4	H1	3.34	J1	27.89	5	AA	5	5
实施例 48	颜料分散液 Bk-1	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5
实施例 49	颜料分散液 IR-1	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5
实施例 50	颜料分散液 IR-2	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5
实施例 51	颜料分散液 IR-3	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5

[0616] 以下示出除上述以外的在表8～表10中记载的缩写的详细。

[0617] I1:肟系聚合引发剂,IRGACURE OXE-02(BASF公司制造)

[0618] I2:肟系聚合引发剂,IRGACURE OXE-03(BASF公司制造)

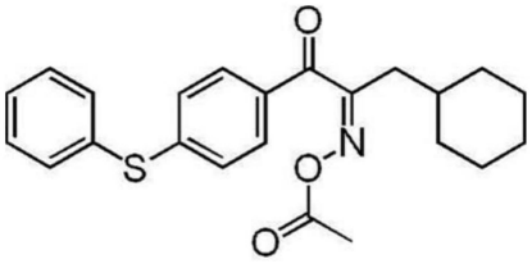
[0619] I3:肟系聚合引发剂,IRGACURE OXE-04(BASF公司制造)

[0620] I4::下述化合物

[0621] I5:肟系聚合引发剂,ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA公司制造,含有硝基。)

[0622] I6:2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮,IRGACURE 369(BASF公司制造)

[0623] [化学式28]

[0624] 

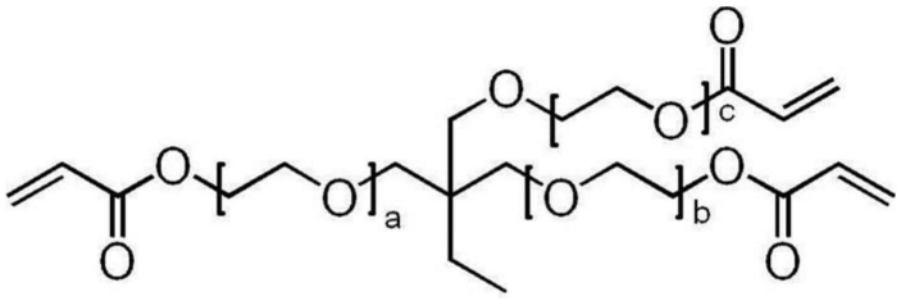
I4

[0625] M1:a+b+c＝3的下述化合物

[0626] M2:a+b+c＝4的下述化合物

[0627] M3:KAYARAD DPHA(二季戊四醇六丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)

[0628] [化学式29]

[0629] 

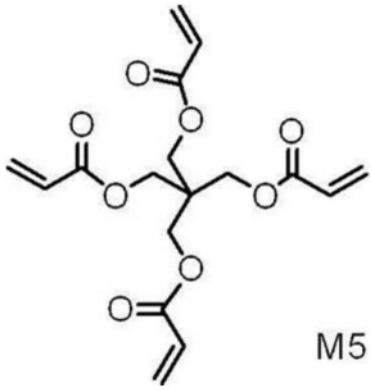
M1,M2

[0630] M4:UA-7200(氨基甲酸乙酯丙烯酸酯,Shin NakamuRA Chemical Co.,Ltd.制造)

[0631] M5:下述化合物

[0632] M6:双季戊四醇六丙烯酸酯与双季戊四醇五丙烯酸酯的混合物(质量比为7:3)

[0633] [化学式30]

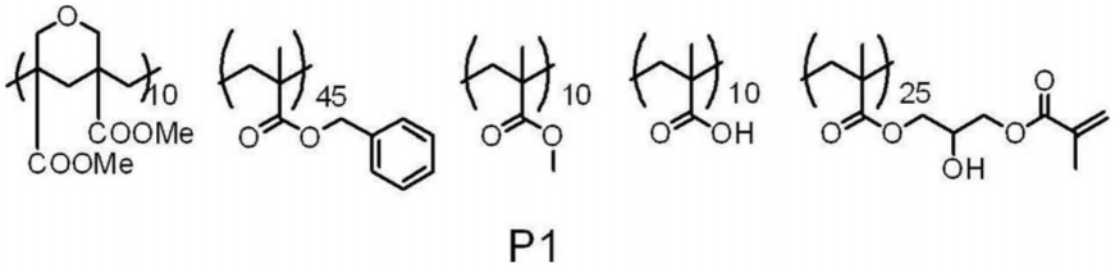
[0634] 

[0635] P1:下述结构的树脂、括弧右下的数值表示质量比。

[0636] P2:下述结构的树脂

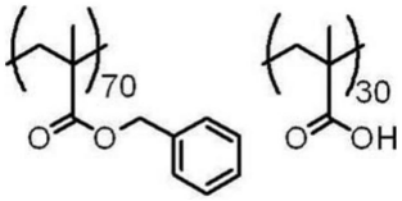
[0637] H1:氟系表面活性剂,MEGAFACE F-781F(DIC CorpoRAtion制造)

[0638] [化学式31]

[0639] 

P1

[0640] [化学式32]

[0641] 

P2

[0642] (实施例101～实施例147)

[0643] 以颜色与上述固化性组合物不重复的方式,以旋涂法,将绿色组合物、蓝色组合物及红色组合物中的任1种涂布至制膜后的膜厚成为1.0μm。例如,实施例1～实施例43的固化性组合物的颜色为红色,实施例44的固化性组合物的颜色为蓝色,实施例45～实施例47的固化性组合物的颜色为绿色。

[0644] 接着,利用加热板,以100℃加热了2分钟。接着,利用i射线步进机曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造),以1,000mJ/cm^2,经由2μm见方的点图案的掩膜进行了曝光。接着,利用四甲基氢氧化铵(TMAH)0.3质量%水溶液,在23℃进行了60秒旋覆浸没显影。然后,通过旋转淋浴进行冲洗,进而用水进行了水洗。接着,利用加热板,以200℃加热5分钟,从而在红外截止滤光片的图案上对红色组合物进行了图案化。同样地,将绿色组合物、蓝色组合物及红色组合物中剩下的1种依次图案化,从而能形成了红、绿及蓝的着色图案(拜尔图案)。

[0645] 此外,如美国专利第3,971,065号说明书中所公开,拜尔图案是指重复具有1个红色(Red)元件、2个绿色(Green)元件、1个蓝色(Blue)元件的滤色器元件的2×2阵列的图案。

[0646] 对所获得的固体摄像元件导入图像，并评价了图像性能。在使用了实施例1～实施例47中获得的任意组合物时，即使在低照度的环境下，也能够清晰地辨识了图像。

[0647] 在实施例101～实施例147中使用的红色组合物、绿色组合物、蓝色组合物及红外线透射滤光片形成用组合物如以下。

[0648] -红色组合物-

[0649] 将下述成分混合并搅拌之后，用孔径0.45μm的尼龙制过滤器(Nihon Pall Ltd.制造)过滤而制备了红色组合物。

[0650] 红色颜料分散液:51.7质量份

[0651] 树脂4(40质量%PGMEA溶液):0.6质量份

[0652] 聚合性化合物4:0.6质量份

[0653] 光聚合引发剂1:0.3质量份

[0654] 表面活性剂1:4.2质量份

[0655] PGMEA:42.6质量份

[0656] -绿色组合物-

[0657] 将下述成分混合并搅拌之后，用孔径0.45μm的尼龙制过滤器(Nihon Pall Ltd.制造)过滤而制备了绿色组合物。

[0658] 绿色颜料分散液:73.7质量份

[0659] 树脂4(40质量%PGMEA溶液):0.3质量份

[0660] 聚合性化合物1:1.2质量份

[0661] 光聚合引发剂1:0.6质量份

[0662] 表面活性剂1:4.2质量份

[0663] 紫外线吸收剂(UV-503,DAITO CHEMICAL Co.,LTD.制造):0.5质量份

[0664] PGMEA:19.5质量份

[0665] -蓝色组合物-

[0666] 将下述成分混合并搅拌之后，用孔径0.45μm的尼龙制过滤器(Nihon Pall Ltd.制造)过滤而制备了蓝色组合物。

[0667] 蓝色颜料分散液:44.9质量份

[0668] 树脂4(40质量%PGMEA溶液):2.1质量份

[0669] 聚合性化合物1:1.5质量份

[0670] 聚合性化合物4:0.7质量份

[0671] 光聚合引发剂1:0.8质量份

[0672] 表面活性剂1:4.2质量份

[0673] PGMEA:45.8质量份

[0674] -红外线透射滤光片形成用组合物-

[0675] 将下述成分混合并搅拌之后，用孔径0.45μm的尼龙制过滤器(Nihon Pall Ltd.制造)过滤而制备了红外线透射滤光片形成用组合物。

[0676] ＜组成100＞

[0677] 颜料分散液1-1:46.5质量份

[0678] 颜料分散液1-2:37.1质量份

[0679] 聚合性化合物5:1.8质量份

[0680] 树脂4:1.1质量份

[0681] 光聚合引发剂2:0.9质量份

[0682] 表面活性剂1:4.2质量份

[0683] 阻聚剂(对甲氧基苯酚):0.001质量份

[0684] 硅烷偶联剂:0.6质量份

[0685] PGMEA:7.8质量份

[0686] ＜组成101＞

[0687] 颜料分散液2-1:1,000质量份

[0688] 聚合性化合物(二季戊四醇六丙烯酸酯):50质量份

[0689] 树脂:17质量份

[0690] 光聚合引发剂(1-[4-(苯硫基)]-1,2-辛二酮-2-(邻苯甲酰肟)):10质量份

[0691] PGMEA:179质量份

[0692] 碱可溶性聚合物F-1:17质量份(固体成分浓度35质量%)

[0693] ＜碱可溶性聚合物F-1的合成例＞

[0694] 在反应容器中,将甲基丙烯酸苄酯14份、N-苯基马来酰亚胺12份、甲基丙烯酸2-羟乙酯15份、苯乙烯10份及甲基丙烯酸20份溶解于丙二醇单甲醚乙酸酯200份,进而投入了2,2'-偶氮二异丁腈3份及α-甲基苯乙烯二聚体5份。将反应容器内进行氮气吹扫后,一边进行搅拌及氮气鼓泡,一边以80℃加热5小时,从而获得了包含碱可溶性聚合物F-1的溶液(固体成分浓度35质量%)。该聚合物的聚苯乙烯换算的重均分子量为9,700,数均分子量为5,700,Mw/Mn为1.70。

[0695] ＜颜料分散液2-1＞

[0696] 混合60份C.I.颜料黑32、20份C.I.颜料蓝15:6、20份C.I.颜料黄139、80份Lubrizol Japan Ltd.制造的SOLSPERSE 76500(固体成分浓度50质量%)、120份包含碱可溶性聚合物F-1的溶液(固体成分浓度35质量%)、700份丙二醇单甲醚乙酸酯,利用油漆搅拌器分散8小时,从而获得了着色剂分散液2-1。

[0697] 在红色组合物、绿色组合物、蓝色组合物及红外线透射滤光片形成用组合物中使用的原料如以下。

[0698] 红色颜料分散液

[0699] 将由9.6质量份C.I.颜料红254、4.3质量份C.I.颜料黄139、6.8质量份分散剂(DispeRByk-161、BYK-Chemie GmbH制造)、79.3质量份PGMEA构成的混合液利用珠磨(0.3mm直径的氧化锆珠)混合并分散3小时,从而制备了颜料分散液。然后,进一步利用带减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Japan BEE Co.,Ltd.制造),在2,000kg/cm^{2}的压力下,以500g/min流量进行了分散处理。重复该分散处理10次而获得了红色颜料分散液。

[0700] 绿色颜料分散液

[0701] 将由6.4质量份C.I.颜料绿36、5.3质量份C.I.颜料黄150、5.2质量份分散剂(DispeRByk-161、BYK-Chemie GmbH制造)、83.1质量份PGMEA构成的混合液利用珠磨(0.3mm直径的氧化锆珠)混合并分散3小时,从而制备了颜料分散液。然后,进一步利用带减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Japan BEE Co.,Ltd.制造),在2,000kg/cm^{2}的压力下,以

500g/min流量进行了分散处理。重复该分散处理10次而获得了绿色颜料分散液。

[0702] 蓝色颜料分散液

[0703] 将由9.7质量份C.I.颜料蓝15:6、2.4质量份C.I.颜料紫23、5.5份分散剂(DispeRByk-161、BYK-Chemie GmbH制造)、82.4份PGMEA构成的混合液利用珠磨机(0.3mm直径的氧化锆珠)混合并分散3小时,从而制备了颜料分散液。然后,进一步利用带减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Japan BEE Co.,Ltd.制造),在2,000kg/cm^{2}的压力下,以500g/min流量进行了分散处理。重复该分散处理10次而获得了蓝色颜料分散液。

[0704] 颜料分散液1-1

[0705] 使用0.3mm直径的氧化锆珠,利用珠磨机(带减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Nippon BEE Co.,Ltd.制造)),将下述组成的混合液混合并分散3小时而制备了颜料分散液1-1。

[0706] • 由红色颜料(C.I.颜料红254)及黄色颜料(C.I.颜料黄139)构成的混合颜料:11.8质量份

[0707] • 树脂(DispeRByk-111,BYK-Chemie GmbH制造):9.1质量份

[0708] • PGMEA:79.1质量份

[0709] 颜料分散液1-2

[0710] 用0.3mm直径的氧化锆珠,利用珠磨机(带减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Nippon BEE Co.,Ltd.制造)),将下述组成的混合液混合并分散3小时而制备了颜料分散液1-2。

[0711] • 由蓝色颜料(C.I.颜料蓝15:6)及紫色颜料(C.I.颜料紫23)构成的混合颜料:12.6质量份

[0712] • 树脂(DispeRByk-111、BYK-Chemie GmbH制造):2.0质量份

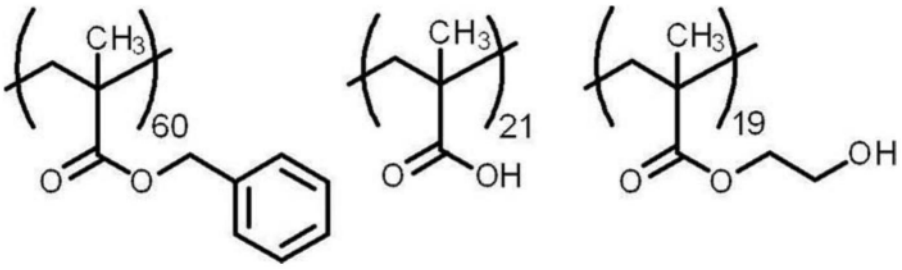
[0713] • 树脂A:3.3质量份

[0714] • 环己酮:31.2质量份

[0715] • PGMEA:50.9质量份

[0716] 树脂A:下述结构(Mw＝14,000,各结构单元中的比为摩尔比。)

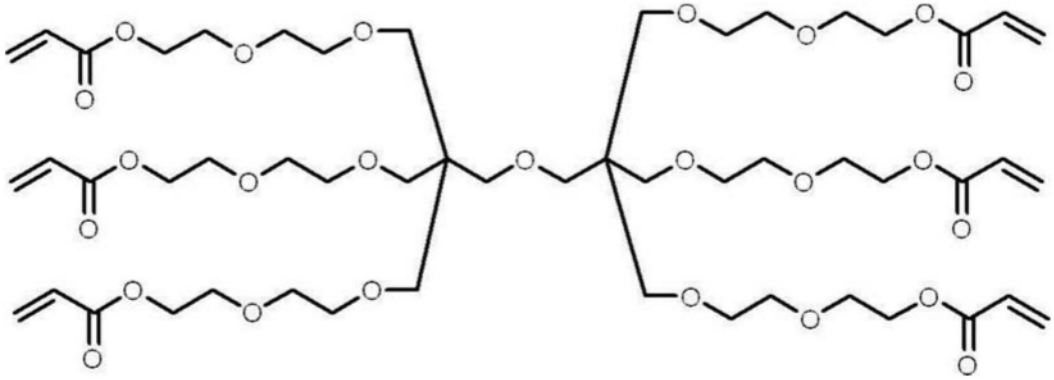
[0717] [化学式33]

[0718] 

[0719] 聚合性化合物1:KAYARAD DPHA(二季戊四醇六丙烯酸酯和二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)

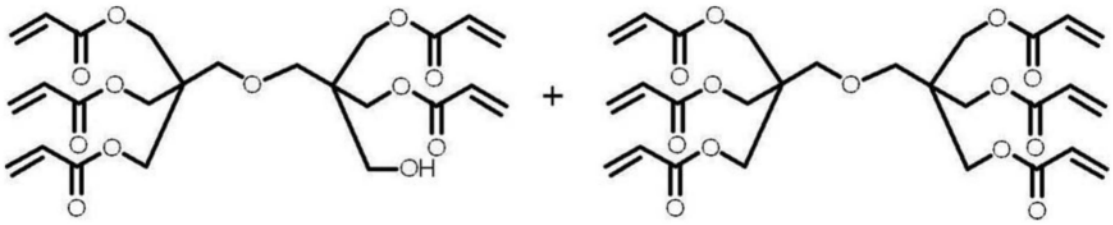
[0720] • 聚合性化合物4:下述结构

[0721] [化学式34]

[0722] 

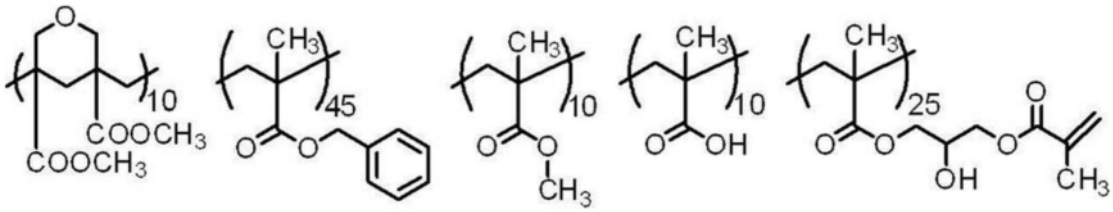
[0723] 聚合性化合物5:下述结构(左侧化合物与右侧化合物的摩尔比为7:3的混合物)

[0724] [化学式35]

[0725] 

[0726] 树脂4:下述结构(酸价:70mgKOH/g、Mw＝11,000,各结构单元中的比为摩尔比。)

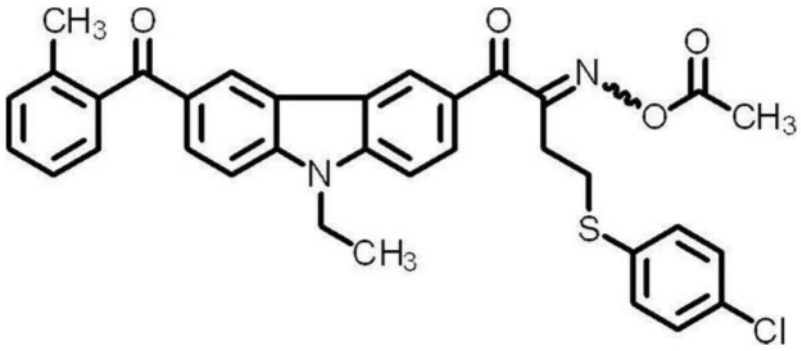
[0727] [化学式36]

[0728] 

[0729] 光聚合引发剂1:IRGACURE-OXE01(BASF公司制造)〔1-[4-(苯硫基)]-1,2-辛二酮-2-(邻苯甲酰肟)〕

[0730] •光聚合引发剂2:下述结构

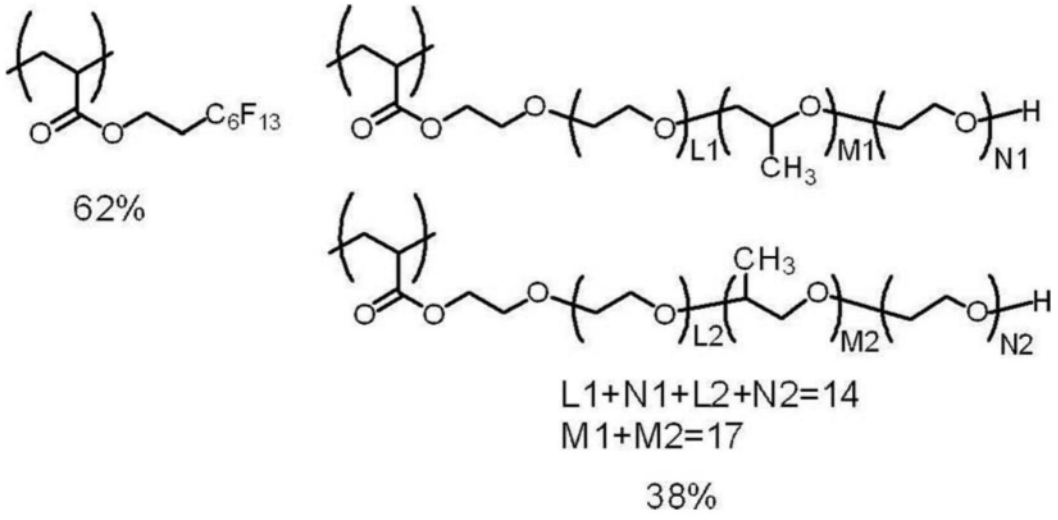
[0731] [化学式37]

[0732] 

[0733] 表面活性剂1:下述混合物(Mw＝14,000)的1质量%PGMEA溶液。在下述式中,表示结构单元的比例的%(62%及38%)的单位为质量%。

[0734] [化学式38]

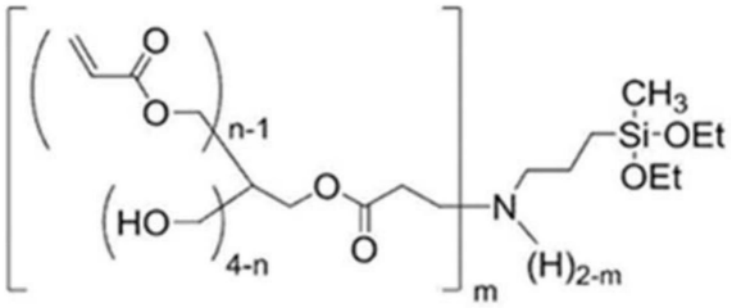
[0735]



[0736] 硅烷偶联剂:下述结构的化合物。在以下结构式中,Et表示乙基。

[0737] [化学式39]

[0738]



n=4,3,2
(n=4主反应物)

m=2或1
(m=主产物)

[0739] 关于2018年2月21日申请的日本专利申请第2018-029219号的公开,将其整体通过参考编入本说明书中。

[0740] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术规格与通过参考编入各个文献、技术方案及技术规格的情况被具体且各个记入的情况相同程度地,通过参考编入本说明书中。

[0741] 符号说明

[0742] 2-固化物的图案边缘部,4-晶圆,T-固化物的图案边缘部中的底部的缺口的长度,L_1-曝光区域,L_2-未曝光区域。

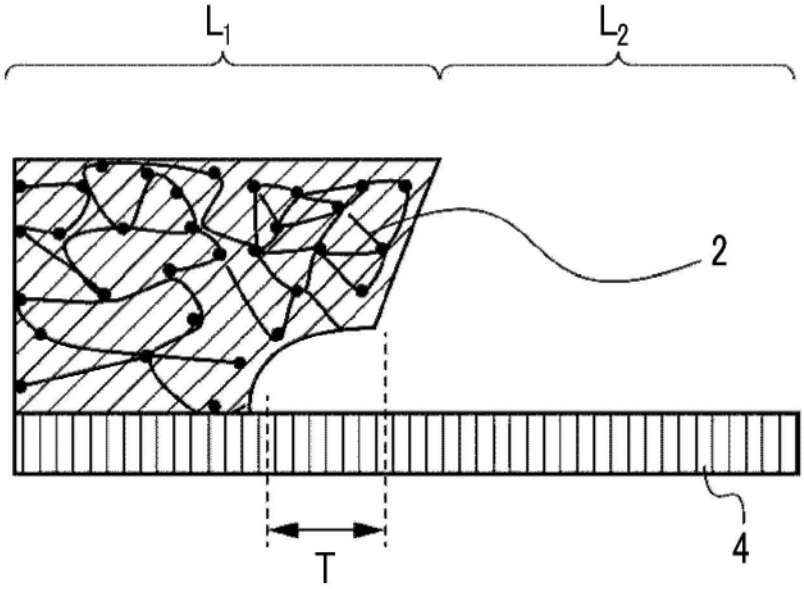


图1