(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115210612 B
(45)授权公告日 2024.05.28

(21)申请号 202180009003.X
(22)申请日 2021.01.15
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115210612 A
(43)申请公布日 2022.10.18
(30)优先权数据
2020-006569 2020.01.20 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/001140 2021.01.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/149595 JA 2021.07.29
(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 牧野雅臣 川岛敬史
(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.
G02B 5/20(2006.01)
C08F 12/22(2006.01)
C08F 12/26(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/031(2006.01)
G03F 7/033(2006.01)
(56)对比文件
CN 101907826 A,2010.12.08
JP 2004126073 A,2004.04.22
JP 2009155410 A,2009.07.16
JP 2009287002 A,2009.12.10
JP 2019044001 A,2019.03.22
WO 2019058859 A1,2019.03.28
WO 2019146685 A1,2019.08.01
审查员 宋乐园

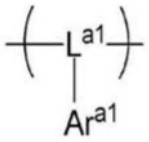
权利要求书2页 说明书70页

(54)发明名称

着色树脂组合物、膜、滤色器、固体摄像元件及图像显示装置

(57)摘要

本发明提供一种着色树脂组合物,其包含树脂、色材及有机溶剂,树脂包含含有由下述式(a)表示的重复单元(A)的树脂A。式(a)中,L^{a1}表示三价基团,Ar^{a1}表示具有取代基的芳香族烃基,上述取代基为与芳香族烃基的键合部为酯键或酰胺键的结构的基团,在上述酯键中,与酯键中的氧原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧,在上述酰胺键中,与酰胺键中的氮原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧。本发明还提供一种使用着色树脂组合物而成的膜、滤色器、固体摄像元件及图像显示装置。

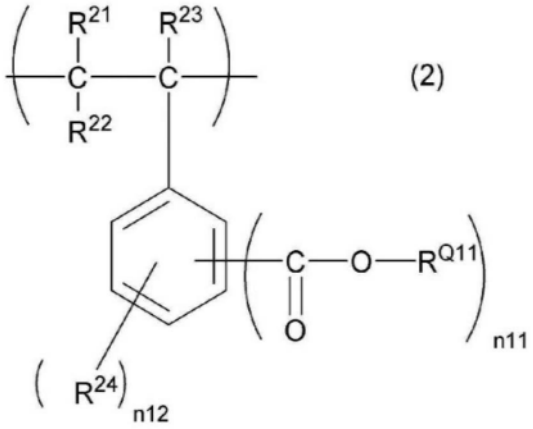


(a)

CN 115210612 B

1.一种着色树脂组合物,其包含树脂、色材、聚合性化合物、光聚合引发剂及有机溶剂,

所述树脂包含含有由下述式(2)表示的重复单元的树脂A,



(2)

式(2)中,R^{21}～R^{23}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{24}表示取代基,R^{Q11}表示取代基,n11表示1～5的整数,n12表示0～4的整数,n11+n12为1～5。

2.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述树脂A具有羧基。

3.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述树脂A的酸值为20mgKOH/g～200mgKOH/g。

4.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述树脂A的重均分子量为10000～100000。

5.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述树脂A具有交联性基团。

6.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述树脂A为接枝高分子或星型高分子。

7.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述树脂A为具有含有由所述式(2)表示的重复单元的接枝链的接枝高分子。

8.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述色材包含选自彩色色材及近红外线吸收色材中的至少一种。

9.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述色材包含彩色色材及近红外线吸收色材。

10.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述色材包含黑色色材。

11.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其中,

所述色材包含选自红色色材、黄色色材、蓝色色材及紫色色材中的至少一种彩色色材。

12.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其还包含光聚合引发剂。

13.根据权利要求12所述的着色树脂组合物,其中,

光聚合引发剂为肟化合物。

14.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其用于基于光刻法的图案形成。

15.根据权利要求1所述的着色树脂组合物,其用于固体摄像元件。

16.一种膜,其是由权利要求1至15中任一项所述的树脂组合物获得的。

17.一种滤色器,其包含权利要求16所述的膜。

18.一种固体摄像元件,其包含权利要求16所述的膜。

19.一种图像显示装置,其包含权利要求16所述的膜。

着色树脂组合物、膜、滤色器、固体摄像元件及图像显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种着色树脂组合物、膜、滤色器、固体摄像元件及图像显示装置。

背景技术

[0002] 近年来,随着数码相机、带有照相机的移动电话等的普及,电荷耦合器件(CCD)图像传感器等固体摄像元件的需求大幅增加。固体摄像元件中使用滤色器等包含颜料的膜。滤色器等包含色彩的膜使用包含色材、树脂及溶剂的着色树脂组合物等来制造。

[0003] 例如,专利文献1中记载有一种关于滤色器用喷墨油墨组合物的发明,其特征在于,作为主聚合物,含有重均分子量为5000～20000且主链及接枝部分中的一者由含有苯乙烯系单体单元的苯乙烯系聚合物链构成,另一者由含有甲基丙烯酸酯系单体单元的甲基丙烯酸酯系聚合物链构成的接枝聚合物。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2003-128966号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 在固体摄像元件的制造工艺中,近年来,还研究使用包含色材、树脂及溶剂的着色树脂组合物来制造滤色器等膜之后,再将该膜供于需要高温(例如300℃以上)的加热处理的工序的技术。

[0009] 因此,本发明的目的在于提供一种能够实现制造膜之后的工序的工艺窗口的扩大的新型着色树脂组合物、膜、滤色器、固体摄像元件及图像显示装置。

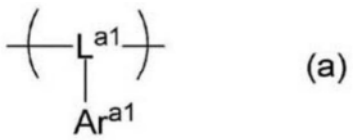
[0010] 用于解决技术课题的手段

[0011] 以下示出本发明的代表性实施方式的例子。

[0012] <1>一种着色树脂组合物,其包含树脂、色材及有机溶剂,

[0013] 上述树脂包含含有由下述式(a)表示的重复单元(A)的树脂A,

[0014] [化学式1]

[0015] 

(a)

[0016] 式(a)中,L^{a1}表示三价基团,

[0017] Ar^{a1}表示具有取代基的芳香族烃基,

[0018] 上述取代基为与上述芳香族烃基的键合部为酯键或酰胺键的结构的基团,

[0019] 在上述酯键中,与酯键中的氧原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧,

[0020] 在上述酰胺键中,与酰胺键中的氮原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键

合部侧。

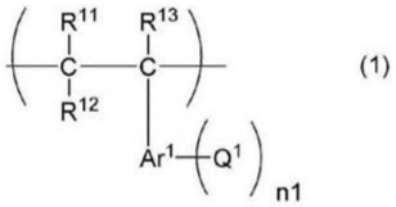
[0021] ＜2＞根据＜1＞所述的着色树脂组合物,其中,

[0022] 上述L^{a1}为脂肪族烃基。

[0023] ＜3＞根据＜1＞或＜2＞所述的着色树脂组合物,其中,

[0024] 上述重复单元(A)为由下述式(1)表示的重复单元,

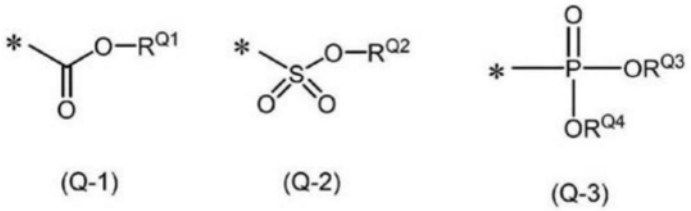
[0025] [化学式2]

[0026] 

(1)

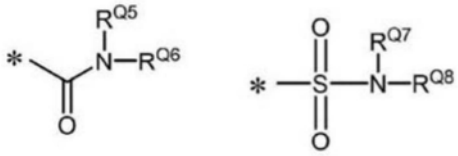
[0027] 式(1)中,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,Ar^1表示芳香族烃基,Q^1表示由式(Q-1)～式(Q-5)中的任一个表示的基团,

[0028] [化学式3]



(Q-1) (Q-2) (Q-3)

[0029]



(Q-4) (Q-5)

[0030] 式中,R^{Q1}、R^{Q2}、R^{Q3}、R^{Q6}及R^{Q8}分别独立地表示取代基,

[0031] R^{Q4}、R^{Q5}及R^{Q7}分别独立地表示氢原子或取代基,

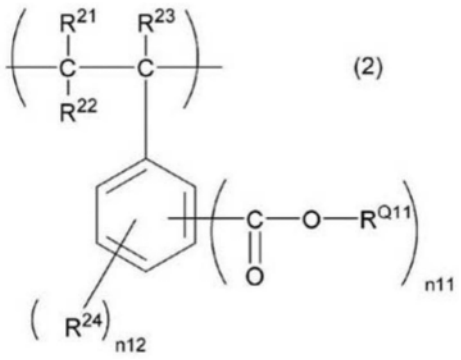
[0032] *表示连结键,

[0033] n1表示1以上且Ar^1的最大取代数以下的整数。

[0034] ＜4＞根据＜1＞或＜2＞所述的着色树脂组合物,其中,

[0035] 上述重复单元(A)为由下述式(2)表示的重复单元,

[0036] [化学式4]

[0037] 

(2)

[0038] 式(2)中,R^{21}～R^{23}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{24}表示取代基,R^{Q11}表示取代基,n11表示1～5的整数,n12表示0～4的整数,n11+n12为1～5。

[0039] ＜5＞根据＜1＞至＜4＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0040] 上述树脂A具有羧基。

[0041] ＜6＞根据＜1＞至＜5＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0042] 上述树脂A的酸值为20～200mgKOH/g。

[0043] ＜7＞根据＜1＞至＜6＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0044] 上述树脂A的重均分子量为10000～100000。

[0045] ＜8＞根据＜1＞至＜7＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0046] 上述树脂A具有交联性基团。

[0047] ＜9＞根据＜1＞至＜8＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0048] 上述树脂A为接枝高分子或星型高分子。

[0049] ＜10＞根据＜1＞至＜9＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0050] 上述树脂A为具有含有上述重复单元(A)的接枝链的接枝高分子。

[0051] ＜11＞根据＜1＞至＜10＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0052] 上述色材包含选自彩色色材及近红外线吸收色材中的至少一种。

[0053] ＜12＞根据＜1＞至＜11＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0054] 上述色材包含彩色色材及近红外线吸收色材。

[0055] ＜13＞根据＜1＞至＜12＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0056] 上述色材包含黑色色材。

[0057] ＜14＞根据＜1＞至＜13＞中任一项所述的着色树脂组合物,其中,

[0058] 上述色材包含选自红色色材、黄色色材、蓝色色材及紫色色材中的至少一种色材。

[0059] ＜15＞根据＜1＞至＜14＞中任一项所述的着色树脂组合物,其还包含光聚合引发剂。

[0060] ＜16＞根据＜15＞所述的着色树脂组合物,其中,

[0061] 光聚合引发剂为肟化合物。

[0062] ＜17＞根据＜1＞至＜16＞中任一项所述的着色树脂组合物,其用于基于光刻法的图案形成。

[0063] ＜18＞根据＜1＞至＜17＞中任一项所述的着色树脂组合物,其用于固体摄像元件。

[0064] ＜19＞一种膜,其是由＜1＞至＜18＞中任一项所述的着色树脂组合物获得的。

[0065] ＜20＞一种滤色器,其包含＜19＞所述的膜。

[0066] ＜21＞一种固体摄像元件,其包含＜19＞所述的膜。

[0067] ＜22＞一种图像显示装置,其包含＜19＞所述的膜。

[0068] 发明效果

[0069] 根据本发明,可提供一种能够实现制造膜之后的工序的工艺窗口的扩大的新型着色树脂组合物、膜、滤色器、固体摄像元件及图像显示装置。

具体实施方式

[0070] 以下,对本发明的主要实施方式进行说明。然而,本发明并不限定于明确描述的实施方式。

[0071] 本说明书中,“~”以包括记载于其前后的数值作为下限值及上限值的含义来使用。

[0072] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有经取代及未经取代的标记不仅包括不具有取代基的基团(原子团),而且还包括具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未经取代烷基),而且还包括具有取代基的烷基(经取代烷基)。

[0073] 关于本说明书中的“曝光”,除非另有指明,则不仅包括使用光的曝光,使用电子束及离子束等粒子束的描绘也包括在曝光中。并且,作为用于曝光的光,可举出汞灯的明线光谱、准分子激光器为代表的远紫外线、极紫外线(EU V光)、X射线及电子束等活性光线或放射线。

[0074] 本说明书中,(甲基)烯丙基表示烯丙基及甲基烯丙基这两者或任一者,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两者或任一者,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸这两者或任一者,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两者或任一者。

[0075] 本说明书中,重均分子量及数均分子量为通过GPC(凝胶渗透色谱)法来测定的聚苯乙烯换算值。

[0076] 本说明书中,近红外线是指波长700~2500nm的光。

[0077] 本说明书中,总固体成分是指从组合物的所有成分中去除溶剂的成分的总质量。

[0078] 本说明书中,“工序”这一用语不仅指独立的工序,而且即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要可实现该工序的预期作用,则也包括在本用语中。

[0079] 在本说明书中,优选方式的组合为更优选的方式。

[0080] <着色树脂组合物>

[0081] 本发明的着色树脂组合物的特征在于,包含树脂、色材及有机溶剂,

[0082] 上述树脂包含含有由后述式(a)表示的重复单元(A)的树脂A。

[0083] 根据本发明的着色树脂组合物,通过包含上述树脂A(以下,也称为特定树脂),能够形成即使在高温下也不易分解,且在高温下的加热处理后也不易发生膜收缩的耐热性优异的膜。因此,使用本发明的着色树脂组合物形成膜之后,即使进行高温(例如300℃以上)的加热处理,也可以抑制膜收缩,即使在膜上形成无机膜等其他膜等时,也能够抑制在其他膜上发生裂纹等。因此,根据本发明的着色树脂组合物,能够扩大制造膜之后的工序的工艺窗口。虽然获得这种效果的详细原因尚不明确,但推测为上述特定树脂通过在形成分子链的三价基团L^{a1}上键合芳香族烃基,提高了树脂的解聚温度。并且,推测为由于上述芳香族烃基具有特定取代基,因此即使在解聚树脂时产生自由基,也能够使所产生的自由基不稳定化,从而抑制由自由基引起的树脂的解聚。上述特定取代基为与上述芳香族烃基的键合部为酯键或酰胺键的结构的基团,在上述酯基中,与酯键中的氧原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧,在上述酰胺键中,与酰胺键中的氮原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧。

[0084] 因此,推测为包含上述特定树脂的本发明的着色树脂组合物能够形成即使在高温

下也不易分解,且在高温下的加热处理后也不易发生膜收缩的耐热性优异的膜。另外,由于树脂A具有上述特定取代基,因此也能够提高着色树脂组合物中的色材的分散性,且能够提高着色树脂组合物的保存稳定性。

[0085] 使用本发明的着色树脂组合物在200℃下加热30分钟以形成厚度0.60μm的膜时,将上述膜在氮气气氛下在300℃下加热处理5小时后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0086] 并且,将上述膜在氮气气氛下在350℃下加热处理5小时之后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0087] 并且,将上述膜在氮气气氛下在400℃下加热处理5小时之后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0088] 上述物理性质能够通过调整所使用的特定树脂的种类或含量等的方法来实现。

[0089] 并且,使用本发明的着色树脂组合物在200℃下加热30分钟以形成厚度0.60μm的膜时,将上述膜在氮气气氛下在300℃下加热处理5小时时,加热处理后的膜的由下述式(1)表示的吸光度的变化率ΔA优选为50%以下,更优选为45%以下,进一步优选为40%以下,尤其优选为35%以下。

[0090] $\Delta A(\%)=|100-(A2/A1)\times100|\cdots\cdots(1)$

[0091] ΔA为加热处理后的膜的吸光度的变化率,

[0092] A1为加热处理前的膜在波长400~1100nm的范围内的吸光度的最大值,

[0093] A2为加热处理后的膜的吸光度,其为表示加热处理前的膜在波长400~1100nm的范围内的吸光度的最大值的波长的吸光度。

[0094] 上述物理性质能够通过调整所使用的特定树脂的种类或含量等的方法来实现。

[0095] 并且,使用本发明的着色树脂组合物在200℃下加热30分钟以形成厚度0.60μm的膜时,表示上述膜在波长400~1100nm的范围内的吸光度的最大值的波长λ1与表示将上述膜在氮气气氛下在300℃下加热处理5小时之后的膜的吸光度的最大值的波长λ2之差的绝对值优选为50nm以下,更优选为45nm以下,进一步优选为40nm以下。

[0096] 上述物理性质能够通过调整所使用的特定树脂的种类或含量等的方法来实现。

[0097] 并且,使用本发明的着色树脂组合物在200℃下加热30分钟以形成厚度0.60μm的膜时,将上述膜在氮气气氛下在300℃下热处理5小时时,加热处理后的膜在波长400~1100nm的范围内的吸光度的变化率ΔA_λ的最大值优选为30%以下,更优选为27%以下,进一步优选为25%以下。另外,吸光度的变化率为根据下述式(2)计算出的值。

[0098] $\Delta A_\lambda=|100-(A2_\lambda/A1_\lambda)\times100|\cdots\cdots(2)$

[0099] ΔA_λ为加热处理后的膜在波长λ下的吸光度的变化率,

[0100] $A1_\lambda$为加热处理前的膜在波长λ下的吸光度,

[0101] $A2_\lambda$为加热处理后的膜在波长λ下的吸光度。

[0102] 上述物理性质能够通过调整所使用的特定树脂的种类或含量等的方法来实现。

[0103] 并且,本发明的着色树脂组合物优选为如下组合物:涂布于玻璃基板上并在100℃下加热120秒钟以形成膜厚0.6μm的膜时,上述膜在波长400nm下的透射率为80%以上。并且,上述膜在波长450nm下的透射率优选为90%以上。上述膜的更优选方式为,波长400nm下的透射率为90%以上,且波长450nm下的透射率为95%以上。

[0104] 本发明的着色树脂组合物能够用于滤色器、近红外线透射滤波器、近红外线截止滤波器、黑矩阵、遮光膜等。

[0105] 作为滤色器,可举出具有使特定波长的光透射的着色像素的滤波器,优选为具有选自红色像素、蓝色像素、绿色像素、黄色像素、青色像素及品红色像素中的至少一种着色像素的滤波器。滤色器能够使用包含彩色色材的着色树脂组合物来形成。

[0106] 作为近红外线截止滤波器,可举出在波长700～1800nm的范围内具有极大吸收波长的滤波器。近红外线截止滤波器优选为在波长700～1300nm的范围内具有极大吸收波长的滤波器,更优选为在波长700～1100nm的范围内具有极大吸收波长的滤波器。并且,近红外线截止滤波器在波长400～650nm的整个范围内的透射率优选为70％以上,更优选为80％以上,进一步优选为90％以上。并且,在波长700～1800nm的范围的至少一处的透射率优选为20％以下。并且,近红外线截止滤波器在极大吸收波长下的吸光度Amax与波长550nm下的吸光度A550之比即吸光度Amax/吸光度A550优选为20～500,更优选为50～500,进一步优选为70～450,尤其优选为100～400。近红外线截止滤波器能够使用包含近红外线吸收色材的着色树脂组合物来形成。

[0107] 近红外线透射滤波器为使近红外线的至少一部分透射的滤波器。近红外线透射滤波器可以是使可见光和近红外线中的任一种透射的滤波器(透明膜),也可以是遮蔽可见光的至少一部分而使近红外线的至少一部分透射的滤波器。作为近红外线透射滤波器,可优选地举出满足波长400～640nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下),波长1100～1300nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的光谱特性的滤波器等。近红外线透射滤波器优选为满足以下(1)～(4)中的任一个光谱特性的滤波器。

[0108] (1):波长400～640nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下),波长800～1300nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0109] (2):波长400～750nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下),波长900～1300nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0110] (3):波长400～830nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下),波长1000～1300nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0111] (4):波长400～950nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下),波长1100～1300nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0112] 本发明的着色树脂组合物能够优选地用作滤色器用着色树脂组合物。具体而言,能够优选地用作滤色器的像素形成用着色树脂组合物,能够更优选地用作滤色器的红色或蓝色像素形成用着色树脂组合物。并且,本发明的着色树脂组合物能够优选地用作用于固体摄像元件的滤色器的像素形成用着色树脂组合物。

[0113] 将本发明的着色树脂组合物涂布于玻璃基板上,并在100℃下加热120秒钟以形成膜厚0.6μm的膜时,上述膜在波长400～1100nm内的透射率优选为最大值为70％以上(优选

为75％以上,更优选为80％以上,进一步优选为85％以上),最小值为30％以下(优选为25％以下,更优选为20％以下,进一步优选为15％以下)。能够形成满足上述光谱特性的膜的着色树脂组合物,能够尤其优选地用作滤色器、近红外线透射滤波器或近红外线截止滤波器形成用着色树脂组合物。

[0114] 并且,本发明的着色树脂组合物也优选为基于光刻法的图案形成用着色树脂组合物。根据该方式,能够容易地形成微细尺寸的像素。因此,能够尤其优选地用作用于固体摄像元件的滤色器的像素形成用着色树脂组合物。例如,含有具有聚合性基的成分(例如,具有聚合性基的树脂或聚合性化合物)和光聚合引发剂的着色树脂组合物能够优选地用作基于光刻法的图案形成用着色树脂组合物。也优选基于光刻法的图案形成用着色树脂组合物还包含碱溶性树脂。

[0115] 以下,对本发明的着色树脂组合物中所使用的各成分进行说明。

[0116] ＜色材＞

[0117] 本发明的着色树脂组合物含有色材。作为色材,可举出白色色材、黑色色材、彩色色材、近红外线吸收色材。另外,本发明中,白色色材不仅包括纯白色,还包括接近白色的鲜亮的灰色(例如灰白色、浅灰色等)的色材。

[0118] 色材优选包含选自彩色色材、黑色色材及近红外线吸收色材中的至少一种,更优选包含选自彩色色材及近红外线吸收色材中的至少一种,进一步优选包含彩色色材,进一步优选包含选自红色色材、黄色色材、蓝色色材及紫色色材中的至少一种彩色色材。

[0119] 并且,色材也优选包含彩色色材及近红外线吸收色材,也优选包含2种以上彩色色材和近红外线吸收色材。并且,也可以利用2种以上的彩色色材的组合形成黑色。并且,色材也优选包含黑色色材及近红外线吸收色材。根据该方式,能够将本发明的着色树脂组合物优选地用作近红外线透射滤波器形成用着色树脂组合物。关于利用2种以上的彩色色材的组合形成黑色的色材的组合,能够参考日本特开2013-077009号公报、日本特开2014-130338号公报、国际公开第2015/166779号等。

[0120] 作为色材,可举出染料及颜料,从耐热性的观点出发,优选为颜料。并且,颜料可以是无机颜料、有机颜料中的任一种,但从颜色变化之多、分散的容易性、安全性等观点出发,优选为有机颜料。并且,颜料优选含有选自彩色颜料及近红外线吸收颜料的至少一种,更优选含有彩色颜料。

[0121] 并且,颜料优选含有选自酞菁颜料、二恶嗪颜料、喹吖啶酮颜料、蒽醌颜料、苝颜料、偶氮颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、吡咯并吡咯颜料、异吲哚啉颜料及喹酞酮颜料中的至少一种,更优选含有选自酞菁颜料、二酮吡咯并吡咯颜料及吡咯并吡咯颜料中的至少一种,进一步优选含有酞菁颜料或二酮吡咯并吡咯颜料。并且,出于容易形成加热至高温(例如300℃以上)之后光谱特性也不易变动的膜的理由,酞菁颜料优选为不具有中心金属的酞菁颜料或作为中心金属具有铜或锌的酞菁颜料。

[0122] 并且,出于容易形成着色树脂组合物中所包含的色材加热至高温(例如300℃以上)之后光谱特性也不易变动的膜的理由,优选包含选自红色颜料、黄色颜料及蓝色颜料及近红外线吸收颜料的至少一种,更优选包含选自红色颜料及蓝色颜料的至少一种,进一步优选包含蓝色颜料。

[0123] 着色树脂组合物中所包含的色材优选包含满足以下所示的条件1的颜料A。通过使

用这种特性的色材,能够形成加热至高温(例如300℃以上)之后光谱特性也不易变动的膜。着色树脂组合物中所包含的颜料总量中的颜料A的比例优选为20～100质量%,更优选为30～100质量%,进一步优选为40～100质量%。

[0124] 条件1)

[0125] 使用含有6质量%的颜料A、10质量%的树脂1、84质量%的丙二醇单甲醚乙酸酯的组合物,在200℃下加热30分钟以形成厚度0.60μm的膜时,将上述膜在氮气气氛下在300℃下加热处理5小时时,加热处理后的膜的由下述式(10)表示的吸光度的变化率ΔA10为50%以下,

[0126] $\Delta A10 = |100-(A12/A11)\times 100| \cdots\cdots (10)$

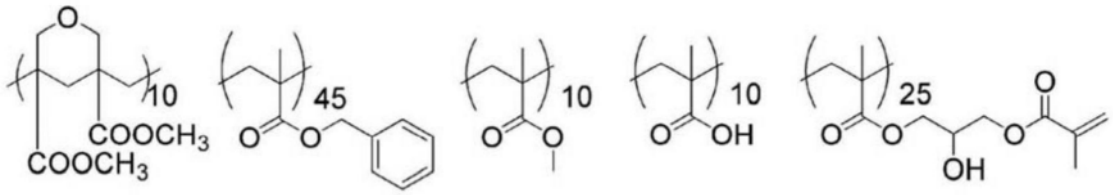
[0127] ΔA10为加热处理后的膜的吸光度的变化率,

[0128] A11为加热处理前的膜在波长400～1100nm的范围内的吸光度的最大值,

[0129] A12为加热处理后的膜的吸光度,其为表示加热处理前的膜在波长400～1100nm的范围内的吸光度的最大值的波长下的吸光度,

[0130] 树脂1为下述结构的树脂,主链上标注的数值为摩尔比,重均分子量为11000,酸值为32mgKOH/g。

[0131] [化学式5]

[0132] 

[0133] 作为满足上述条件1的颜料A,可举出C.I.Pigment Red 254、C.I.Pigment Red 264、Pigment Red 272、Pigment Red 122、Pigment Red 177、C.I.Pig ment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 15:4、C.I.Pigment Blue 15:6、C.I.Pi gment Blue 16等。

[0134] 颜料的平均一次粒径优选为1～200nm。下限优选为5nm以上,更优选为10nm以上。上限优选为180nm以下,更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。只要颜料的平均一次粒径在上述范围内,则着色树脂组合物中的颜料的分散稳定性便良好。另外,本发明中,能够通过透射型电子显微镜观察颜料的一次粒子,并根据所获得的照片求出颜料的一次粒径。具体而言,求出颜料的一次粒子的投影面积,并将与此相对应的圆当量直径作为颜料的一次粒径来计算。并且,本发明中的平均一次粒径为400个颜料的一次粒子的一次粒径的算术平均值。并且,颜料的一次粒子是指没有凝聚的独立的粒子。

[0135] 〔彩色色材〕

[0136] 作为彩色色材,可举出在波长400～700nm的范围内具有极大吸收波长的色材。例如,可举出黄色色材、橙色色材、红色色材、绿色色材、紫色色材、蓝色色材等。从耐热性的观点出发,彩色色材为优选为颜料(彩色颜料),更优选为红色颜料、黄色颜料及蓝色颜料,进一步优选为红色颜料及蓝色颜料。作为彩色颜料的具体例,例如可举出以下所示者。

[0137] 比色指数(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(氨基酮系),235(氨基酮系),236(氨基酮系)等(以上为黄色颜料)、

[0138] C.I.Pigment Orange 2,5,13,16,17:1,31,34,36,38,43,46,48,49,51,52,55,59,60,61,62,64,71,73等(以上为橙色颜料)、

[0139] C.I.Pigment Red 1,2,3,4,5,6,7,9,10,14,17,22,23,31,38,41,48:1,48:2,48:3,48:4,49,49:1,49:2,52:1,52:2,53:1,57:1,60:1,63:1,66,67,81:1,81:2,81:3,83,88,90,105,112,119,122,123,144,146,149,150,155,166,168,169,170,171,172,175,176,177,178,179,184,185,187,188,190,200,202,206,207,208,209,210,216,220,224,226,242,246,254,255,264,269,270,272,279,291,294(呫吨系、Organo Ultramarine、Bluish Red),295(单偶氮系),296(重氮系),297(氨基酮系)等(以上为红色颜料)、

[0140] 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(以上为绿色颜料)、

[0141] C.I.Pi gment Violet 1,19,23,27,32,37,42,60(三芳基甲烷系),61(呫吨系)等(以上为紫色颜料)、

[0142] C.I.Pigment Blue 1,2,15,15:1,15:2,15:3,15:4,15:6,16,22,29,60,64,66,79,80,87(单偶氮系),88(次甲基系)等(以上为蓝色颜料)。

[0143] 出于容易形成加热至高温(例如300℃以上)之后光谱特性也不易变动的膜的理由,这些彩色颜料中作为红色颜料,优选C.I.Pigment Red 254、C.I.P igment Red 264、Pigment Red 272、Pigment Red 122、Pigment Red 177。并且,作为蓝色颜料,优选C.I.Pigment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 15:4、C.I.Pigment Blue 15:6、C.I.Pigment Blue 16。

[0144] 并且,作为绿色色材,也能够使用一分子中的卤素原子数为平均10～14个,溴原子数为平均8～12个,氯原子数为平均2～5个的卤化锌酞菁颜料。作为具体例,可举出国际公开第2015/118720号中所记载的化合物。并且,作为绿色颜料,也能够使用中国专利申请公开第106909027号说明书中所记载的化合物、国际公开第2012/102395号中所记载的作为配体具有磷酸酯的酞菁化合物、日本特开2019-008014号公报中所记载的酞菁化合物及日本特开2018-180023号公报中所记载的酞菁化合物、日本特开2019-038958号公报中所记载的化合物等。

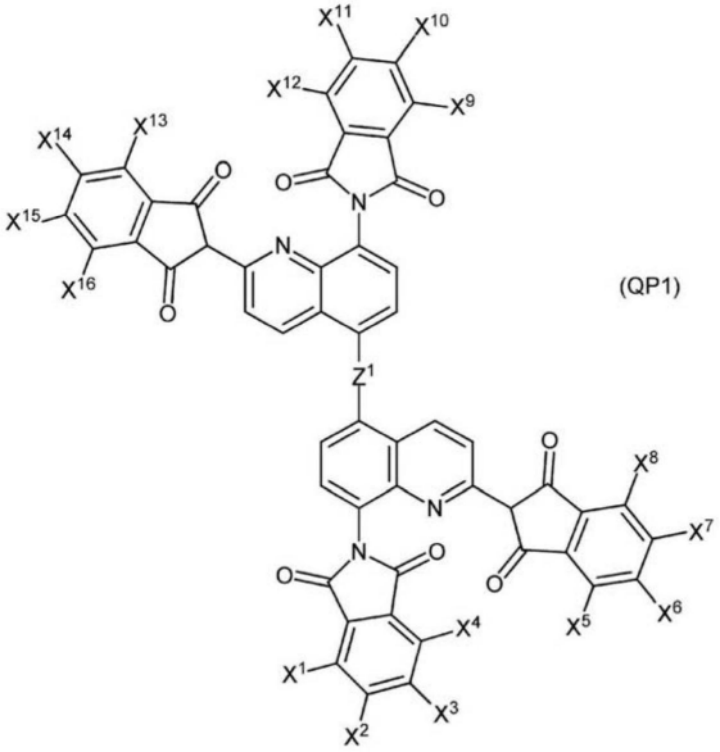
[0145] 并且,作为蓝色色材,也能够使用具有磷原子的铝酞菁化合物。作为具体例,可举出日本特开2012-247591号公报的0022～0030段、日本特开2011-157478号公报的0047段中所记载的化合物。

[0146] 并且,作为黄色色材,也能够使用日本特开2017-201003号公报中所记载的化合物、日本特开2017-197719号公报中所记载的化合物、日本特开2017-171912号公报的0011～0062段、0137～0276段中所记载的化合物、日本特开2017-171913号公报的0010～0062段、0138～0295段中所记载的化合物、日本特开2017-171914号公报的0011～0062段、0139～0190段中所记载的化合物、日本特开2017-171915号公报的0010～0065段、0142～0222段中所记载的化合物、日本特开2013-054339号公报的0011～0034段中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2014-026228号公报的0013～0058段中所记载的喹酞酮化合物、日本特开

2018-062644号公报中所记载的异吲哚啉化合物、日本特开2018-203798号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-062578号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本专利第6432076号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-155881号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-111757号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-040835号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2017-197640号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2016-145282号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2014-085565号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2014-021139号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-209614号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-209435号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-181015号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-061622号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-032486号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2012-226110号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-074987号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-081565号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-074986号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-074985号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-050420号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-031281号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本专利公开昭48-032765号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2019-008014号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本专利第6607427号公报中所记载的喹酞酮化合物、日本特开2019-073695号公报中所记载的次甲基染料、日本特开2019-073696号公报中所记载的次甲基染料、日本特开2019-073697号公报中所记载的次甲基染料、日本特开2019-073698号公报中所记载的次甲基染料、由下述式(QP1)表示的化合物、由下述式(QP2)表示的化合物。并且,从提高色值的观点出发,也优选使用使这些化合物的多聚体。并且,作为黄色色材,从改善耐性的观点出发,也优选使用C.I.Pigment Yellow129或C.I.Pigment Yellow215。

[0147] [化学式6]

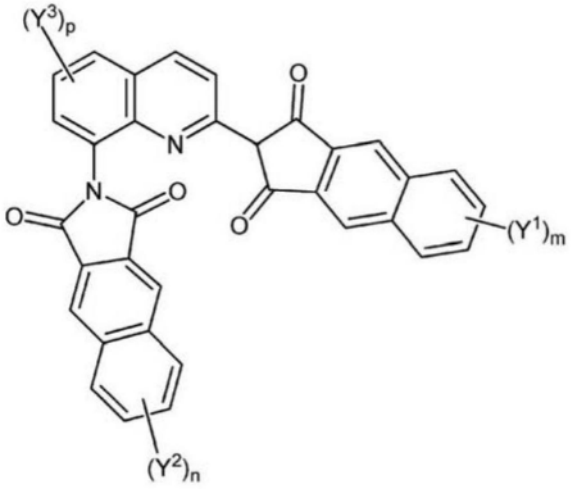
[0148]



(QP1)

[0149] 式(QP1)中,X^1～X^{16}分别独立地表示氢原子或卤素原子,Z^1表示碳原子数1～3的亚烷基。作为由式(QP1)表示的化合物的具体例,可举出日本专利第6443711号公报的0016段中所记载的化合物。

[0150] [化学式7]

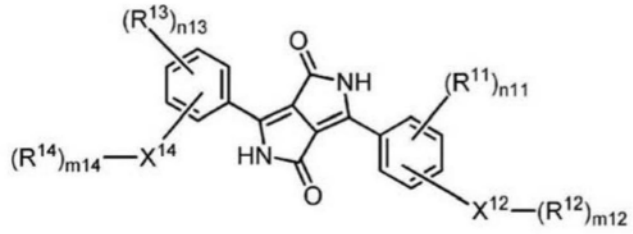
[0151] 

(QP2)

[0152] 式(QP2)中,Y^1～Y^3分别独立地表示卤素原子。n、m表示0～6的整数,p表示0～5的整数。(n+m)为1以上。作为由式(QP2)表示的化合物的具体例,可举出日本专利6432077号公报的0047～0048段中所记载的化合物。

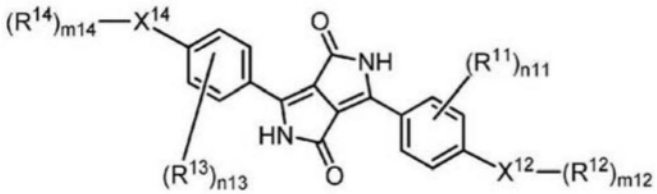
[0153] 作为红色色材,也能够使用日本特开2017-201384号公报中所记载的结构中由至少一个溴原子所取代的二酮吡咯并吡咯化合物、日本专利第6248838号的0016～0022段中所记载的二酮吡咯并吡咯化合物、国际公开第2012/102399号中所记载的二酮吡咯并吡咯化合物、国际公开第2012/117965号中所记载的二酮吡咯并吡咯化合物、日本特开2012-229344号公报中所记载的萘酚偶氮化合物、日本专利第6516119号中所记载的化合物、日本专利第6525101号中所记载的化合物等。并且,作为红色色材,也能够使用具有对芳香族环导入了键合有氧原子、硫原子或氮原子的基团的芳香族环基键合于二酮吡咯并吡咯骨架而成的结构的化合物。作为这种化合物,优选为由式(DPP1)表示的化合物,更优选为由式(DPP2)表示的化合物。

[0154] [化学式8]



(DPP1)

[0155]



(DPP2)

[0156] 上述式中,R^{11}及R^{13}分别独立地表示取代基,R^{12}及R^{14}分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或杂芳基,n11及n13分别独立地表示0～4的整数,X^{12}及X^{14}分别独立地表示氧原子、硫原子或氮原子,X^{12}为氧原子或硫原子时,m12表示1,X^{12}为氮原子时,m12表示2,X^{14}为氧原子或硫原子时,m14表示1,X^{14}为氮原子时,m14表示2。作为R^{11}及R^{13}所表示的取代基,作为优选的具体例可举出烷基、芳基、卤素原子、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、杂芳氧基羰基、酰胺基、氰基、硝基、三氟甲基、亚砜基、磺基等。

[0157] 作为彩色染料,可举出吡唑偶氮化合物、苯胺偶氮化合物、三芳基甲烷化合物、蒽醌化合物、蒽吡啶酮化合物、亚苄基化合物、氧杂酚化合物、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、吡咯并吡唑偶氮甲碱化合物、呫吨化合物、酞菁化合物、苯并吡喃化合物、靛蓝化合物、吡咯亚甲基化合物。

[0158] 彩色色材也可以组合两种以上来使用。并且,彩色色材组合两种以上来使用时,也可以以两种以上的彩色色材的组合来形成黑色。作为这种组合,例如可举出以下(1)～(7)的方式。着色树脂组合物中含有两种以上的彩色色材,并且以两种以上的彩色色材的组合呈现黑色时,本发明的着色树脂组合物能够优选地用作近红外线透射滤波器。

[0159] (1)含有红色色材和蓝色色材的方式。

[0160] (2)含有红色色材、蓝色色材及黄色色材的方式。

[0161] (3)含有红色色材、蓝色色材、黄色色材及紫色色材的方式。

[0162] (4)含有红色色材、蓝色色材、黄色色材、紫色色材及绿色色材的方式。

[0163] (5)含有红色色材、蓝色色材、黄色色材及绿色色材的方式。

[0164] (6)含有红色色材、蓝色色材及绿色色材的方式。

[0165] (7)含有黄色色材和紫色色材的方式。

[0166] 〔白色色材〕

[0167] 作为白色色材,可举出氧化钛、钛酸锶、钛酸钡、氧化锌、氧化镁、氧化锆、氧化铝、硫酸钡、二氧化硅、滑石、云母、氢氧化铝、硅酸钙、硅酸铝、中空树脂粒子、硫化锌等无机颜料(白色颜料)。白色颜料优选为具有钛原子的粒子,更优选为氧化钛。并且,白色颜料优选为相对于波长589nm的光的折射率为2.10以上的粒子。所述折射率优选为2.10～3.00,更优选为2.50～2.75。

[0168] 并且,白色颜料也能够使用“氧化钛物理性质与应用技术清野学著13～45页1991年6月25日发行、技报堂出版发行”中所记载的氧化钛。

[0169] 白色颜料不仅可以使用由单一的无机物构成的粒子,也可以使用与其他材料合成的粒子。例如,优选使用内部具有孔隙或其他材料的粒子、在核粒子上附着由多个无机粒子的粒子、由核粒子(由聚合物粒子构成)与壳层(由无机纳米微粒构成)构成的核-壳复合粒子。作为由核粒子(由聚合物粒子构成)与壳层(由无机纳米微粒构成)构成的核-壳复合粒子,例如能够参考日本特开2015-047520号公报的0012～0042段的记载,且该内容被编入本说明书中。

[0170] 白色颜料也能够使用中空无机粒子。中空无机粒子是指内部具有空洞的结构的无机粒子,且具有被外壳包围的空洞的无机粒子。作为中空无机粒子,可举出日本特开2011-075786号公报、国际公开第2013/061621号、日本特开2015-164881号公报等中所记载的中空无机粒子,且这些内容被编入本说明书中。

[0171] 〔黑色色材〕

[0172] 作为黑色色材,并无特别限定,能够使用公知色材。例如,可举出碳黑、钛黑、石墨等无机颜料(黑色颜料),优选为碳黑、钛黑,更优选为钛黑。钛黑是指含有钛原子的黑色粒子,优选为低级氧化钛或氮氧化钛。以提高分散性、抑制凝聚性为目的,钛黑能够根据需要修饰表面。例如能够用氧化硅、氧化钛、氧化锗、氧化铝、氧化镁或氧化锆包覆钛黑的表面。并且,也能够用如日本特开2007-302836号公报中所示的防水性物质进行处理。作为黑色颜料,可举出比色指数(C.I.)Pigment Black 1,7等。钛黑的每个粒子的一次粒径及平均一次粒径优选均为小。具体而言,优选平均一次粒径为10～45nm。钛黑也能够用作分散物。例如,可举出含有钛黑粒子和二氧化硅粒子,且分散物中的Si原子与Ti原子的含有比调整在0.20～0.50的范围内的分散物等。关于上述分散物,能够参考日本特开2012-169556号公报的0020～0105段的记载,且该内容被编入本说明书中。作为钛黑的市售品的例子,可举出钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C、13R-N、13M-T(商品名称:Mitsubishi Materials Corporat ion制)、Tilack D(商品名称:Ako Kasei Co.,Ltd.制)等。

[0173] 并且,作为黑色色材,也能够使用双苯并呋喃酮化合物、偶氮甲碱化合物、苝化合物、偶氮化合物等有机黑色色材。作为双苯并呋喃酮化合物,可举出日本特表2010-534726号公报、日本特表2012-515233号公报、日本特表2012-515234号公报等中所记载的化合物,例如能够采用BASF公司制的“Irgaphor Black”。作为苝化合物,可举出日本特开2017-226821号公报的0016～0020段中所记载的化合物、C.I.Pigment Black 31、32等。作为偶氮甲碱化合物,可举出日本特开平01-170601号公报、日本特开平02-034664号公报等中所记载的化合物,例如能够采用Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.制的“Chromo Fine Black A1103”。

[0174] 用于本发明的着色树脂组合物的色材可以仅为上述的黑色色材,也可以还包含彩色色材。根据该方式,容易获得能够形成可见区域的遮光性高的膜的组合物。作为色材并用黑色色材和彩色色材时,两者的质量比优选为黑色色材:彩色色材＝100:10～300,更优选为100:20～200。并且,作为上述黑色色材优选使用黑色颜料,作为上述彩色色材优选使用彩色颜料。

[0175] 作为黑色色材与彩色色材的优选组合,例如可举出如下。

[0176] (A-1)含有有机黑色色材及蓝色色材的方式。

[0177] (A-2)含有有机黑色色材、蓝色色材及黄色色材的方式。

[0178] (A-3)含有有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及红色色材的方式。

[0179] (A-4)含有有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及紫色色材的方式。

[0180] 在上述(A-1)的方式中,有机黑色色材与蓝色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材=100:1～70,更优选为100:5～60,进一步优选为100:10～50。

[0181] 在上述(A-2)的方式中,有机黑色色材、蓝色色材及黄色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材:黄色色材=100:10～90:10～90,更优选为100:15～85:15～80,进一步优选为100:20～80:20～70。

[0182] 在上述(A-3)的方式中,有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及红色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材:黄色色材:红色色材=100:20～150:1～60:10～100,更优选为100:30～130:5～50:20～90,进一步优选为100:40～120:10～40:30～80。

[0183] 在上述(A-4)的方式中,有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及紫色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材:黄色色材:紫色色材=100:20～150:1～60:10～100,更优选为100:30～130:5～50:20～90,进一步优选为100:40～120:10～40:30～80。

[0184] 〔近红外线吸收色材〕

[0185] 近红外线吸收色材优选为颜料,更优选为有机颜料。并且,近红外线吸收色材优选在超过波长700nm且1400nm以下的范围内具有极大吸收波长。并且,近红外线吸收色材的极大吸收波长优选为1200nm以下,更优选为1000nm以下,进一步优选为950nm以下。并且,近红外线吸收色材在波长550nm下的吸光度A_{550}与极大吸收波长下的吸光度A_{max}的比A_{550}/A_{max}优选为为0.1以下,更优选为0.05以下,进一步优选为0.03以下,尤其优选为0.02以下。下限并无特别限定,例如能够设为0.0001以上,也能够设为0.0005以上。只要上述吸光度的比在上述范围内,则能够设为可见光透明性及近红外线遮蔽性优异的近红外线吸收色材。另外,本发明中,在近红外线吸收色材的极大吸收波长及各波长下的吸光度的值为根据使用含有近红外线吸收色材的着色树脂组合物而形成的膜的吸收光谱求出的值。

[0186] 作为近红外线吸收色材,并无特别限定,可举出吡咯并吡咯化合物、花青化合物、方酸化合物、酞菁化合物、萘酞菁化合物、夸特锐烯化合物、部花青化合物、克酮鎓化合物、氧杂菁化合物、亚胺化合物、二硫醇化合物、三芳基甲烷化合物、吡咯亚甲基化合物、偶氮甲碱化合物、蒽醌化合物、二苯并呋喃酮化合物、二硫烯金属络合物等。作为吡咯并吡咯化合物,可举出日本特开2009-263614号公报的0016～0058段中所记载的化合物、日本特开2011-068731号公报的0037～0052段中所记载的化合物、国际公开第2015/166873号的0010～0033段中所记载的化合物等。作为方酸化合物,可举出日本特开2011-208101号公报的0044～0049段中所记载的化合物、日本专利第6065169号公报的0060～0061段中所记载的化合物、国际公开第2016/181987号的0040段中所记载的化合物、日本特开2015-176046号公报中所记载的化合物、国际公开第2016/190162号的0072段中所记载的化合物、日本特开2016-074649号公报的0196～0228段中所记载的化合物、日本特开2017-067963号公报的0124段中所记载的化合物、国际公开第2017/135359号中所记载的化合物、日本特开2017-114956号公报中所记载的化合物、日本专利6197940号公报中所记载的化合物、国际公开第2016/120166号中所记载的化合物等。作为花青化合物,可举出日本特开2009-108267号公

报的0044～0045段中所记载的化合物、日本特开2002-194040号公报的0026～0030段中所记载的化合物、日本特开2015-172004号公报中所记载的化合物、日本特开2015-172102号公报中所记载的化合物、日本特开2008-088426号公报中所记载的化合物、国际公开第2016/190162号的0090段中所记载的化合物、日本特开2017-031394号公报中所记载的化合物等。作为克酮鎓化合物,可举出日本特开2017-082029号公报中所记载的化合物。作为亚胺化合物,例如可举出日本特表2008-528706号公报中所记载的化合物、日本特开2012-012399号公报中所记载的化合物、日本特开2007-092060号公报中所记载的化合物、国际公开第2018/043564号的0048～0063段中所记载的化合物。作为酞菁化合物,可举出日本特开2012-077153号公报的0093段中所记载的化合物、日本特开2006-343631号公报中所记载的氧钛酞菁、日本特开2013-195480号公报的0013～0029段中所记载的化合物、日本专利第6081771号公报中所记载的钒酞菁化合物。作为萘酞菁化合物,可举出日本特开2012-077153号公报的0093段中所记载的化合物。作为二硫烯金属络合物,可举出日本专利第5733804号公报中所记载的化合物。

[0187] 作为近红外线吸收色材,并且,也能够使用日本特开2017-197437号公报中所记载的方酸化合物、日本特开2017-025311号公报中所记载的方酸化合物、国际公开第2016/154782号中所记载的方酸化合物、日本专利第5884953号公报中所记载的方酸化合物、日本专利第6036689号公报中所记载的方酸化合物、日本专利第5810604号公报中所记载的方酸化合物、国际公开第2017/213047号的0090～0107段中所记载的方酸化合物、日本特开2018-054760号公报的0019～0075段中所记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-040955号公报的0078～0082段中所记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-002773号公报的0043～0069段中所记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-041047号公报的0024～0086段中所记载的在酰胺α位具有芳香环的方酸化合物、日本特开2017-179131号公报中所记载的酰胺连结型方酸化合物、日本特开2017-141215号公报中所记载的具有吡咯双型方酸骨架或克酮鎓骨架的化合物、日本特开2017-082029号公报中所记载的二氢咔唑双型方酸化合物、日本特开2017-068120号公报的0027～0114段中所记载的非对称型化合物、日本特开2017-067963号公报中所记载的含吡咯环化合物(咔唑型)、日本专利第6251530号公报中所记载的酞菁化合物、日本特开2013-077009号公报、日本特开2014-130338号公报、国际公开第2015/166779号中所记载的色材或这些文献中所记载的色材的组合等。

[0188] 着色树脂组合物的总固体成分中的色材的含量优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,更进一步优选为60质量%以上。着色树脂组合物的总固体成分中的色材的含量优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下。

[0189] 并且,着色树脂组合物的总固体成分中的颜料的含量优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上,更进一步优选为60质量%以上。着色树脂组合物的总固体成分中的颜料的含量优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下。

[0190] 并且,色材中的染料的含量优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

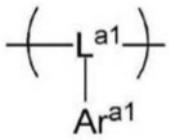
[0191] 并且,出于更容易有效地抑制将所获得的膜加热至高温时的膜厚变化的理由,也优选本发明的着色树脂组合物实质上不含有染料。本发明的着色树脂组合物实质上不含有染料时,本发明的着色树脂组合物的总固体成分中的染料的含量优选为0.1质量%以下,更

优选为0.05质量%以下,尤其优选为不含有染料。

[0192] ＜特定树脂＞

[0193] 本发明的着色树脂组合物包含树脂。着色树脂组合物中包含的树脂包含含有由下述式(a)表示的重复单元(A)的树脂A(以下,也称为特定树脂)。

[0194] [化学式9]

[0195]  (a)

[0196] 式(a)中,L^{a1}表示三价基团,

[0197] Ar^{a1}表示具有取代基的芳香族烃基,

[0198] 上述取代基为与上述芳香族烃基的键合部为酯键或酰胺键的结构的基团,

[0199] 在上述酯键中,与酯键中的氧原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧,

[0200] 在上述酰胺键中,与酰胺键中的氮原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧。

[0201] 作为上述式(a)的L^{a1}所表示的三价基团,可举出

[0202] 脂肪族烃基;

[0203] 芳香族烃基;

[0204] 杂环基;

[0205] 通过选自脂肪族烃基、芳香族烃基及杂环基中的至少2个的键表示的基团;及

[0206] 通过选自脂肪族烃基、芳香族烃基及杂环基中的至少1个与选自-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-及-N<中的至少1个的键表示的基团等。

[0207] 上述脂肪族烃基的碳原子数优选为1～20,更优选为1～15,进一步优选为1～10,更进一步优选为1～5。脂肪族烃基更优选为脂肪族饱和烃基。

[0208] 上述芳香族烃基的碳原子数优选为6～30,更优选为6～20,进一步优选为6～12。

[0209] 构成上述杂环基的环的杂原子的个数优选为1～3。构成杂环基的环的杂原子优选为氮原子、氧原子或硫原子。构成杂环基的环的碳原子的个数优选为3～20,更优选为3～15,进一步优选为3～12。L^{a1}所表示的杂环基优选为5元环或6元环的杂环。

[0210] 上述脂肪族烃基、芳香族烃基及杂环基可以具有取代基。作为取代基,可举出卤素原子、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氧基。取代基优选为烷基或芳基。

[0211] 出于容易获得本发明的显著效果的理由,作为L^{a1}所表示的三价基团,优选为脂肪族烃基,更优选为脂肪族饱和烃基。

[0212] 式(a)中的Ar^{a1}表示具有特定取代基的芳香族烃基(以下,也称为芳香族烃基A)。

[0213] 构成上述芳香族烃基A中的芳香族烃环的碳原子的个数优选为碳原子数6～30,更优选为6～20。作为芳香族烃环的具体例,可举出苯环及萘环,优选为苯环。

[0214] 上述芳香族烃基A所具有的特定取代基是与芳香族烃基的键合部为酯键或酰胺键的结构的基团。在特定取代基中的上述酯基中,与酯键中的氧原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧,在特定取代基中的上述酰胺键中,与酰胺键中的氮原子不同的一侧的原子位于与芳香族烃基的键合部侧。上述芳香族烃基A具有上述特定取代基(与芳香

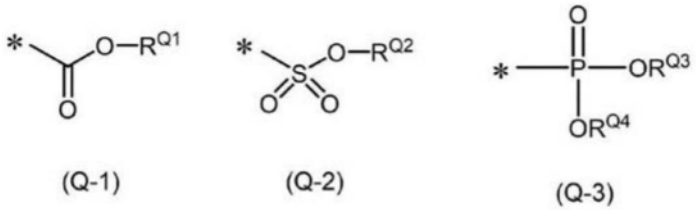
族烃基的键合部为酯基或酰胺基的结构的基团),由此能够更加提高所获得的膜的耐热性。另外,也能够提高着色树脂组合物中的色材的分散性等,且能够提高着色树脂组合物的保存稳定性。

[0215] 1个芳香族烃基A具有的特定取代基的个数优选为1个～3个,更优选为1个或2个,进一步优选为1个。其中,1个芳香族烃基A优选具有1个～3个上述特定取代基,更优选具有1个或2个,进一步优选具有1个。并且,芳香族烃基A可以在与L^{a1}的键合部的对位、邻位及间位中的任一处具有特定取代基,但出于更容易提高耐热性的理由,优选在与L^{a1}的键合部的对位具有特定取代基。

[0216] 另外,在本说明书中,酯键是指由含氧酸和醇所形成的键。作为含氧酸,可举出羧酸、磺酸、磷酸等。作为酯键的具体例,可举出羧酸酯键、磺酸酯键、磷酸酯键等,优选为羧酸酯键。并且,作为酰胺键,可举出羧酸酰胺键及磺酸酰胺键,优选羧酸酰胺键。

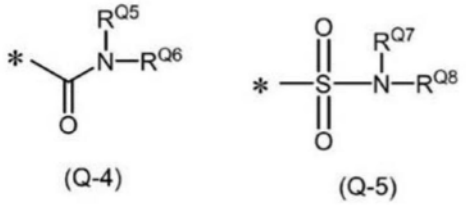
[0217] 作为上述特定取代基的具体例,可举出由式(Q-1)～式(Q-5)表示的基团,出于在着色树脂组合物中的色材的分散性良好,且更容易提高所获得的膜的耐热性的理由,优选为由式(Q-1)表示的基团。

[0218] [化学式10]



(Q-1) (Q-2) (Q-3)

[0219]



(Q-4) (Q-5)

[0220] R^{Q1}、R^{Q2}、R^{Q3}、R^{Q6}及R^{Q8}分别独立地表示取代基,

[0221] R^{Q4}、R^{Q5}及R^{Q7}分别独立地表示氢原子或取代基,

[0222] *表示连结键,

[0223] n1表示1以上且Ar^1的最大取代数以下的整数。

[0224] 作为R^{Q1}～R^{Q8}所表示的取代基,优选为脂肪族烃基、芳香族烃基、杂环基或通过选自脂肪族烃基、芳香族烃基、杂环基、-O-、-C(=O)-、-S-、-S(=O)$_2$-、-C(=O)O-、-C(=O)NR^N-、-OC(=O)NR^N-、-NR^NC(=O)NR^N-、-CH_2CH(OH)CH_2-、交联性基团及聚合物链中的至少2个的键合所表示的基团。

[0225] 作为上述脂肪族烃基,优选碳原子数1～20的脂肪族烃基,更优选碳原子数1～20的脂肪族饱和烃基。

[0226] 作为上述芳香族烃基,优选碳原子数6～30的芳香族烃基,更优选碳原子数6～20的芳香族烃基。芳香族烃基优选苯基或萘基,更优选苯基。

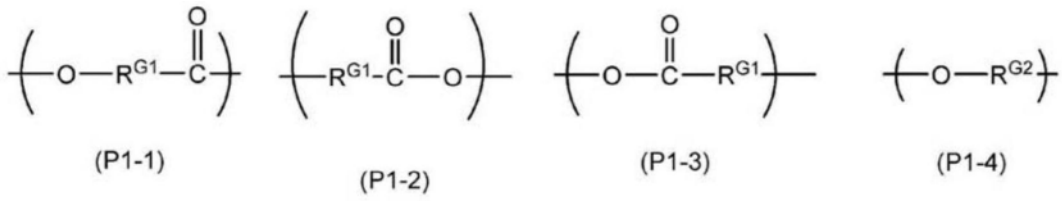
[0227] 脂肪族烃基及芳香族烃基可以进一步具有取代基。作为取代基,且作为酸基,可举出酚性羟基、羧基、磺基、磷酸基等酸基或交联性基团等。

[0228] 构成上述杂环基的环的杂原子的个数优选为1～3。构成杂环基的环的杂原子优选为氮原子、氧原子或硫原子。构成杂环基的环的碳原子的个数优选为3～20,更优选为3～18,进一步优选为3～12。

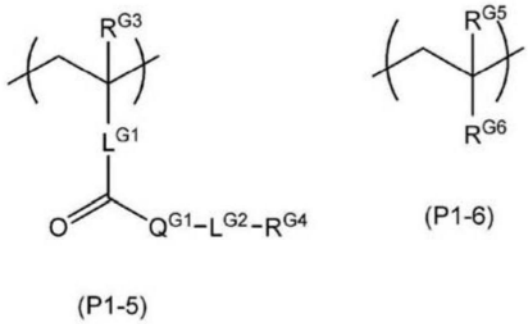
[0229] 作为上述交联性基团,可举出含有烯属不饱和键的基团、环状醚基等。作为含有烯属不饱和键的基团,可举出(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基、烯丙基等,从反应性的观点出发,优选(甲基)丙烯酰氧基。作为环状醚基,可举出环氧基及氧杂环丁基。

[0230] 作为上述聚合物链,可举出含有选自聚酯重复单元、聚醚重复单元、聚(甲基)丙烯酸重复单元及(聚)苯乙烯重复单元中的至少一种结构的重复单元的聚合物链。作为上述聚合物链的具体例,可举出含有由式(P1-1)～(P1-6)中的任一个表示的重复单元的聚合物链。聚合物链的重均分子量优选为500～10000。

[0231] [化学式11]



[0232]



[0233] 上述式中,R^{G1}及R^{G2}分别表示亚烷基。作为R^{G1}及R^{G2}所表示的亚烷基,优选为碳原子数1～20的直链状或支链状亚烷基,更优选为碳原子数2～16的直链状或支链状亚烷基,进一步优选为碳原子数3～12的直链状或支链状亚烷基。

[0234] 上述式中,R^{G3}表示氢原子、甲基、氟原子、氯原子或羟甲基,优选为氢原子或甲基。

[0235] 上述式中,Q^{G1}表示-O-或-NR^q-,R^q表示氢原子、烷基、芳基或杂环基。Q^{G1}优选为-O-。

[0236] 上述式中,L^{G1}表示单键或亚芳基,优选为单键。

[0237] 上述式中,L^{G2}表示单键或二价连结基,优选为单键。作为二价连结基,可举出亚烷基(优选为碳原子数1～12的亚烷基)、亚芳基(优选为碳原子数6～20的亚芳基)、-NH-、-SO-、-SO_2-、-CO-、-O-、-COO-、-OCO-、-S-、-NHCO-、-CONH-及组合这些中的2个以上而成的基团,优选为亚烷基或亚芳基。

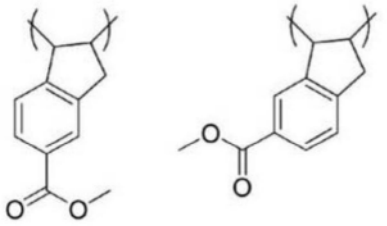
[0238] 上述式中,R^{G4}表示氢原子或取代基。作为取代基,可举出卤素原子、羟基、羧基、磺基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、交联性基团等。

[0239] 上述式中,R^{G5}表示氢原子或甲基,R^{G6}表示芳基。R^{G6}所表示的芳基的碳原子数优选

为6～30,更优选为6～20,进一步优选为6～12。R^{G6}所表示的芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出卤素原子、羟基、羧基、磺基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、交联性基团、上述特定取代基等。

[0240] 在式(a)中,L^{a1}与Ar^{a1}可以键合而形成环。作为所形成的环,优选为脂肪族烃环,更优选为5元环或6元环的脂肪族烃环。作为L^{a1}与Ar^{a1}键合而形成环时的重复单元,可举出以下重复单元(AB-3)、(AB-4)等。

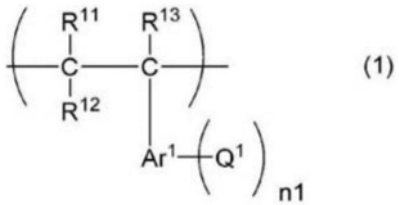
[0241] [化学式12]

[0242] 

(AB-3) (AB-4)

[0243] 重复单元(A)优选为由下述式(1)表示的重复单元。根据该方式,在着色树脂组合物中的色材的分散性良好,且更容易提高所获得的膜的耐热性。

[0244] [化学式13]

[0245] 

(1)

[0246] 式(1)中,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,Ar^1表示芳香族烃基,Q^1表示由上述式(Q-1)～式(Q-5)中的任一个表示的基团,n1表示1以上且Ar^1的最大取代数以下的整数。

[0247] 式(1)的R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子。

[0248] 作为上述烷基,优选为碳原子数1～10的烷基,更优选为碳原子数1～4的烷基,进一步优选为甲基。烷基可以为直链状、支链状及环状烷基中的任一种,但优选为直链状烷基。

[0249] 作为上述芳基,优选为碳原子数6～30的芳基,更优选为碳原子数6～20的芳基,进一步优选为苯基及萘基,尤其优选为苯基。

[0250] 式(1)的Ar^1表示芳香族烃基,优选为碳原子数6～30的芳香族烃基,更优选为碳原子数6～20的芳香族烃基。芳香族烃基优选苯基或萘基,更优选苯基。Ar^1所表示的芳香族烃基可以具有取代基。作为取代基,可举出卤素原子、羟基、羧基、磺基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、交联性基团等。

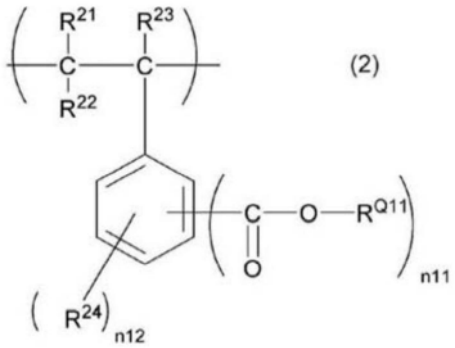
[0251] 式(1)的Q^1表示由式(Q-1)～式(Q-5)中的任一个表示的基团,优选为由式(Q-1)表示的基团。

[0252] n1表示1以上且Ar^1的最大取代数以下的整数,优选为1～3的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。另外,Ar^1的最大取代数是指由Ar^1表示的芳香族烃基能够具有的最大的取

代基数,Ar^1为苯基时,最大取代数为5。以下,上述内容在最大取代数的说明中相同。

[0253] 重复单元(A)优选为由下述式(2)表示的重复单元。根据该方式,在着色树脂组合物中的色材的分散性良好,且更容易提高所获得的膜的耐热性。

[0254] [化学式14]

[0255] 

[0256] 式(2)中,R^{21}~R^{23}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{24}表示取代基,R^{Q11}表示取代基,n11表示1~5的整数,n12表示0~4的整数,n11+n12为1~5。

[0257] 式(2)的R^{21}~R^{23}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,优选为氢原子或烷基,更优选为氢原子。R^{21}~R^{23}所表示的烷基及芳基的含义与式(1)的R^{11}~R^{13}所表示的烷基及芳基相同,优选范围也相同。

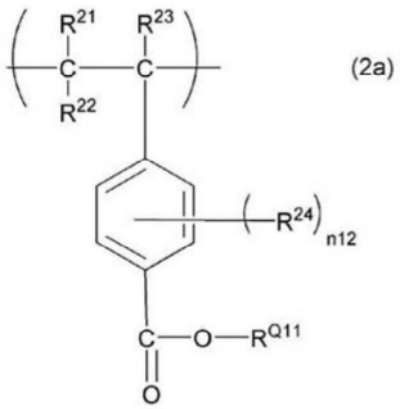
[0258] 式(2)的R^{Q11}所表示的取代基的含义与上述式(Q-1)的R^{Q1}所表示的取代基相同,优选范围也相同。

[0259] 作为式(2)的R^{24}所表示的取代基,可举出卤素原子、羟基、羧基、磺基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、酰基、酰氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、交联性基团等。

[0260] n11表示1~5的整数,优选为1~3的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。n12表示0~4的整数,优选为0~3的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0261] 由式(2)表示的重复单元优选为由下述式(2a)表示的重复单元。

[0262] [化学式15]

[0263] 

[0264] 式(2a)中,R^{21}~R^{23}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{24}表示取代基,R^{Q11}表示取代基,n12表示0~4的整数。

[0265] 从扩大工艺窗口的观点出发,相对于特定树脂中包含的重复单元的总摩尔量,特定树脂中的上述重复单元(A)的含量优选为10摩尔%以上,更优选为20摩尔%以上,进一步优选为30摩尔%以上。上限并无特别限定,能够设为100摩尔%以下。

[0266] 从扩大工艺窗口的观点出发,相对于特定树脂的质量,特定树脂中的上述重复单元(A)的含量优选为5质量%以上,更优选为10质量%以上,进一步优选为15质量%以上。上限并无特别限定,能够设为100质量%以下。

[0267] 除了上述重复单元(A)之外,特定树脂也优选包含具有酸基的重复单元。根据该方式,能够提高色材的分散性,或提高碱显影性。作为酸基,可举出酚性羟基、羧基、磺基、磷酸基等,优选为羧基。作为具有酸基的重复单元的结构,可举出选自聚酯重复单元、聚醚重复单元、聚(甲基)丙烯酸重复单元及(聚)苯乙烯重复单元中的至少一种结构的重复单元,从所获得的膜的耐热性的观点出发,优选(聚)苯乙烯重复单元、聚(甲基)丙烯酸重复单元。

[0268] 相对于特定树脂中包含的重复单元的总摩尔量,特定树脂中的具有酸基的重复单元的含量优选为30~95摩尔%,更优选为40~90摩尔%,进一步优选为50~85摩尔%。并且,相对于特定树脂的质量,特定树脂中的具有酸基的重复单元的含量优选为5~50质量%,更优选为10~40质量%,进一步优选为15~30质量%。

[0269] 除了上述重复单元(A)之外,特定树脂也优选包含具有交联性基团的重复单元。根据该方式,容易获得具有更优异的耐热性的膜。作为交联性基团,可举出含有烯属不饱和键的基团、环状醚基等。作为含有烯属不饱和键的基团,可举出(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基、烯丙基等,从反应性的观点出发,优选(甲基)丙烯酰氧基。作为环状醚基,可举出环氧基及氧杂环丁基。作为具有交联性基团的重复单元的结构,可举出选自聚酯重复单元、聚醚重复单元、聚(甲基)丙烯酸重复单元及(聚)苯乙烯重复单元中的至少一种结构的重复单元,从所获得的膜的耐热性的观点出发,优选为(聚)苯乙烯重复单元、聚(甲基)丙烯酸重复单元。

[0270] 相对于特定树脂中包含的重复单元的总摩尔量,特定树脂中的具有交联性基团的重复单元的含量优选为20~90摩尔%,更优选为30~85摩尔%,进一步优选为40~80摩尔%。并且,相对于特定树脂的质量,特定树脂中的具有交联性基团的重复单元的含量优选为20~90质量%,更优选为30~85质量%,进一步优选为40~80质量%。

[0271] 〔接枝高分子、星型高分子〕

[0272] 特定树脂可以是线性高分子、星型高分子、接枝高分子化合物中的任一种,但出于容易获得保存稳定性优异的着色树脂组合物的理由,优选为接枝高分子或星型高分子。

[0273] -接枝高分子-

[0274] 特定树脂为接枝高分子时,可以在接枝高分子的主链具有上述重复单元(A),也可以在接枝链具有上述重复单元(A)。并且,可以在主链与接枝链上分别具有重复单元(A)。作为接枝链,优选为分子量为1000~10000且不具有酸基及碱基的聚合物链。

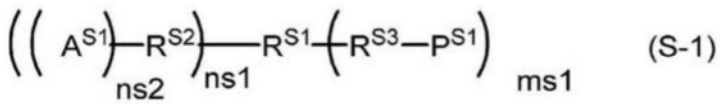
[0275] 作为接枝高分子的优选方式之一,可举出在聚酯重复单元、聚醚重复单元、聚(甲基)丙烯酸重复单元或(聚)苯乙烯重复单元的主链具有作为侧链含有具有上述重复单元(A)的接枝链的结构的重复单元的树脂。

[0276] 接枝高分子还可以具有含有酸基的重复单元、含有交联性基团的重复单元。

[0277] -星型高分子-

[0278] 特定树脂为星型高分子时,特定树脂优选为由下述式(S-1)表示的树脂。

[0279] [化学式16]

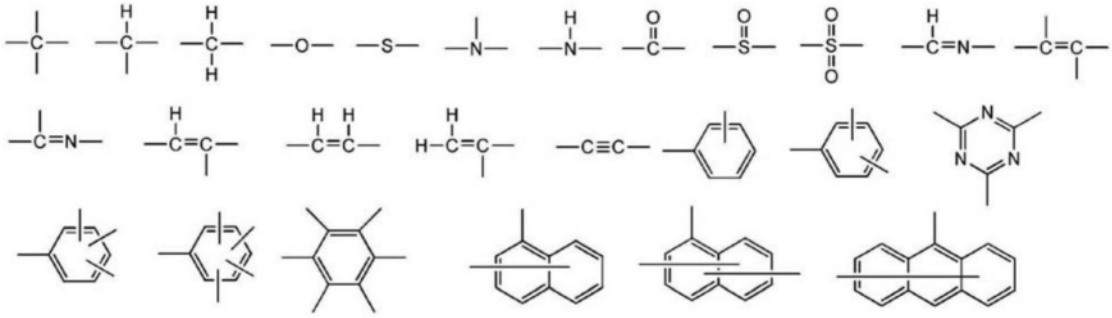
[0280] 

(S-1)

[0281] 式(S-1)中,R^{S1}表示(ms1+ns1)价的有机连结基,R^{S2}分别独立地表示单键或(ns2+1)价的连结基,A^{S1}分别独立地表示选自羟基、羧基、磺基、磷酸基及氨基中的至少一种基团,R^{S3}分别独立地表示单键或二价连结基,P^{S1}分别独立地表示聚合物链,ms1表示1～8的整数,ns1表示2～9的整数,ms1+ns1为3～10,ns2为1以上的整数。当ms为1时,P^{S1}为包含上述重复单元(A)的聚合物链,当ms为2时,ms个的P^{S1}中,至少一个P^{S1}为含有上述重复单元(A)的聚合物链。

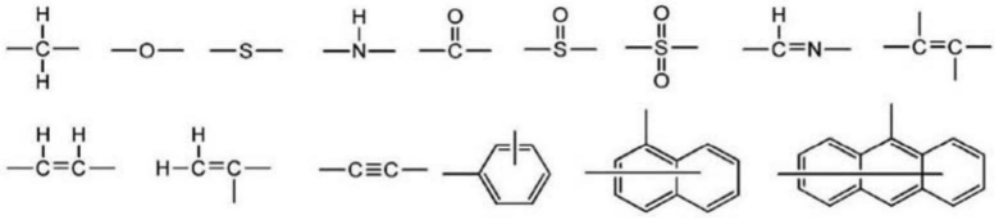
[0282] 作为式(S-1)的R^{S1}所表示的(ms1+ns1)价的有机连结基,可举出由1个～100个碳原子、0个～10个氮原子、0个～50个氧原子、1个～200个氢原子及0个～20个硫原子构成的基团,优选为由1个～60个碳原子、0个～10个氮原子、0个～40个氧原子、1个～120个氢原子及0个～10个硫原子构成的基团,更优选为由1个～50个碳原子、0个～10个氮原子、0个～30个氧原子、1个～100个氢原子及0个～7个硫原子构成的基团,尤其优选为由1个～40个碳原子、0个～8个氮原子、0个～20个氧原子、1个～80个氢原子及0个～5个硫原子构成的基团。关于R^{S1}所表示的(ms1+ns1)价的有机连结基,可举出由下述结构单元或组合2个以上以下结构单元而构成的基团(可以形成环结构)。

[0283] [化学式17]

[0284] 

[0285] 作为式(S-1)的R^{S2}所表示的(ns2+1价)的连结基及R^{S3}所表示的二价连结基,可举出由1个～50个碳原子、0个～8个氮原子、0个～25个氧原子、1个～100个氢原子及0个～10个硫原子构成的基团,优选为由1个～30个碳原子、0个～6个氮原子、0个～15个氧原子、1个～50个氢原子及0个～7个硫原子构成的基团,更优选为由1个～10个碳原子、0个～5个氮原子、0个～10个氧原子、1个～30个氢原子及0个～5个硫原子构成的基团。作为R^{S2}及R^{S3}所表示的连结基,可举出由下述结构单元或组合2个以上以下结构单元而构成的基团。

[0286] [化学式18]

[0287] 

[0288] R^{S2}优选为单键或者由1个～30个碳原子、0个～6个氮原子、0个～15个氧原子、1个～50个氢原子及0个～7个硫原子构成的基团,更优选为单键或由1个～10个碳原子、0个～5个氮原子、0个～10个氧原子、1个～30个氢原子及0个～5个硫原子构成的二价基团。

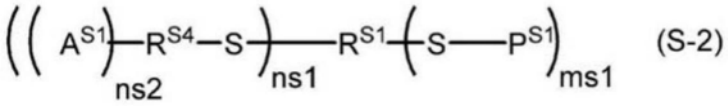
[0289] R^{S3}优选为单键或-S-,更优选为-S-。

[0290] 作为P^{S1}所表示的聚合物链,可举出含有选自聚酯重复单元、聚醚重复单元、聚(甲基)丙烯酸重复单元及(聚)苯乙烯重复单元中的至少一种结构的重复单元的聚合物链。作为具体例,可举出含有选自上述的重复单元(A)、由上述式(P1-1)表示的重复单元、由上述式(P1-2)表示的重复单元、由上述式(P1-3)表示的重复单元、由上述式(P1-4)表示的重复单元、由上述式(P1-5)表示的重复单元及由上述式(P1-6)表示的重复单元中的至少一种重复单元的聚合物链,优选为含有上述的重复单元(A)的聚合物链。聚合物链的重均分子量优选为500~10000。并且,也优选P^{S1}所表示的聚合物链为不具有酸基及碱基的聚合物链。

[0291] 式(S-1)的ms1表示1~8的整数,优选为1~5,更优选为1~4,尤其优选为2~4。式(S-1)的ns1表示2~9的整数,优选为2~8,更优选为2~7,尤其优选为2~6。式(S-1)的ns2表示1以上的整数,优选为1~10,更优选为1~4,进一步优选为1或2。

[0292] 由式(S-1)表示的星型高分子优选为由式(S-2)表示的星型高分子。

[0293] [化学式19]

[0294] 

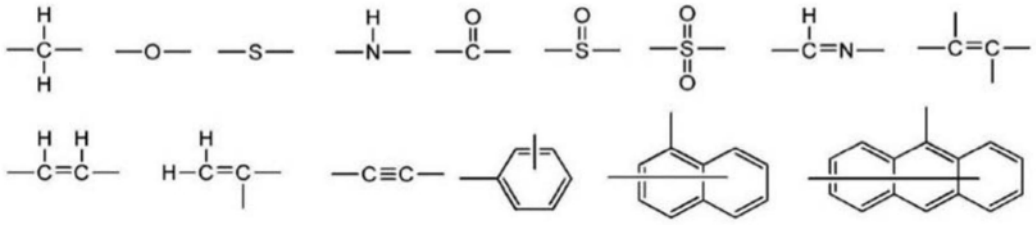
(S-2)

[0295] 式(S-2)中,R^{S1}、A^{S1}、P^{S1}、ns1、ns2及ms1的含义分别与式(S-1)中的R^{S1}、A^{S1}、P^{S1}、ns1、ns2及ms1相同,优选方式也相同。

[0296] 式(S-2)的R^{S4}表示单键或(ns2+1)价的连结基。

[0297] 作为R^{S4}所表示的(ns2+1)价的连结基,可举出由1个~50个碳原子、0个~8个氮原子、0个~25个氧原子、1个~100个氢原子及0个~10个硫原子构成的基团,优选为由1个~30个碳原子、0个~6个氮原子、0个~15个氧原子、1个~50个氢原子及0个~7个硫原子构成的基团,更优选为由1个~10个碳原子、0个~5个氮原子、0个~10个氧原子、1个~30个氢原子及0个~5个硫原子构成的基团。作为R^{S4}所表示的连结基,可举出由下述结构单元或组合2个以上以下结构单元而构成的基团。

[0298] [化学式20]

[0299] 

[0300] R^{S4}优选为单键或者由1个~30个碳原子、0个~6个氮原子、0个~15个氧原子、1个~50个氢原子及0个~7个硫原子构成的基团,更优选为单键或由1个~10个碳原子、0个~5个氮原子、0个~10个氧原子、1个~30个氢原子及0个~5个硫原子构成的二价基团。

[0301] 〔分子量〕

[0302] 特定树脂的重均分子量(Mw)优选为5000~100000,更优选为10000~100000,进一步优选为10000~50000。

[0303] 〔摩尔吸光系数〕

[0304] 特定树脂在波长400~1100nm下的摩尔吸光系数的最大值优选为0~1000L·mol

$^{-1}$ • cm^{-1},更优选为0～100L • mol^{-1} • cm^{-1}。

[0305] 〔酸基〕

[0306] 从提高碱显影性的观点出发,特定树脂具有酸基优选为。作为酸基,可举出酚性羟基、羧基、磺基、磷酸基等,优选为羧基。酸基可以包含在上述重复单元(A)中,也可以包含在与上述重复单元(A)不同的重复单元中。从提高制膜性及碱显影性的观点出发,特定树脂中的酸值优选为20～200mgKOH/g。上述酸值的下限优选为30mgKOH/g以上,更优选为50mgKOH/g以上。上述酸值的上限优选为150mgKOH/g以下。

[0307] 〔交联性基团〕

[0308] 特定树脂优选具有交联性基团。根据该方式,容易获得具有更优异的耐热性的膜。作为交联性基团,可举出含有烯属不饱和键的基团、环状醚基等。作为含有烯属不饱和键的基团,可举出(甲基)丙烯酰基、(甲基)丙烯酰氧基、(甲基)丙烯酰胺基、乙烯基苯基、烯丙基等,从反应性的观点出发,优选(甲基)丙烯酰氧基。作为环状醚基,可举出环氧基及氧杂环丁基。交联性基团可以包含在上述重复单元(A)中,也可以包含在与上述重复单元(A)不同的重复单元中。

[0309] 从保存稳定性及固化性的观点出发,特定树脂包含含有烯属不饱和键的基团时,特定树脂的含有烯属不饱和键的基团值(以下,也称为C＝C值)优选为0.01～5mmol/g。C＝C值的下限优选为0.02mmol/g以上,更优选为0.03mmol/g以上,进一步优选为0.05mmol/g以上,尤其优选为0.10mmol/g以上。上述C＝C值的上限优选为3mmol/g以下,更优选为2mmol/g以下,进一步优选为1.5mmol/g以下,尤其优选为1mmol/g以下。

[0310] 〔耐热性〕

[0311] 特定树脂在氮气气氛下通过TG/DTA(热重量测定/差热测定)的5％质量减少温度优选为280℃以上,更优选为300℃以上,进一步优选为320℃以上。上述5％质量减少温度的上限并无特别限定,例如只要是1,000℃以下即可。上述5％质量减少温度作为在氮气气氛下以特定温度静置5小时时的质量减少率成为5％的温度,可通过公知的TG/DTA测定方法求出。

[0312] 并且,特定树脂在氮气气氛下以300℃静置5小时时的质量减少率优选在10％以内,更优选为5％以下,进一步优选为2％以下。上述质量减少率的下限并无特别限定,只要是0％以上即可。

[0313] 上述质量减少率是作为在氮气气氛下以300℃静置5小时前后的特定树脂中的质量的减少比例计算的值。

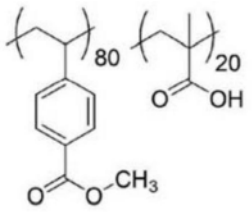
[0314] 〔合成方法〕

[0315] 特定树脂的合成方法并无特别限定,可以通过公知的方法来合成。

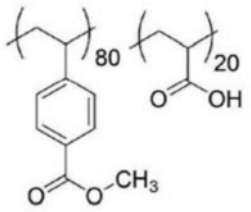
[0316] 〔具体例〕

[0317] 以下示出特定树脂的具体例,但本发明并不限定于此。下述化学式中,式(AA-1)～(AA-15)中的“S-Polym”的记载表示由“Polym”表示的结构的重复单元以下标的数值的个数键合的结构的聚合物链与硫原子(S)键合。并且,在式(AA-16)～(AA-18)中,R中的*中的任意2个与由左侧的方括号表示的结构键合,且任意4个与由右侧的方括号表示的结构键合。

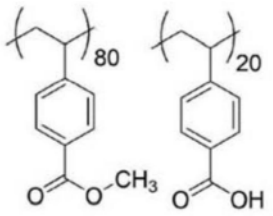
[0318] [化学式21]



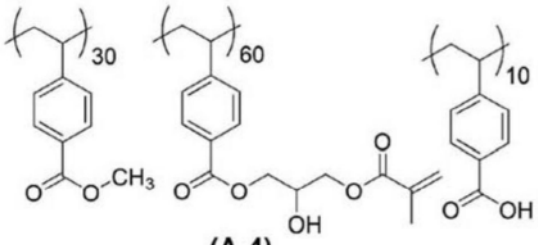
(A-1)



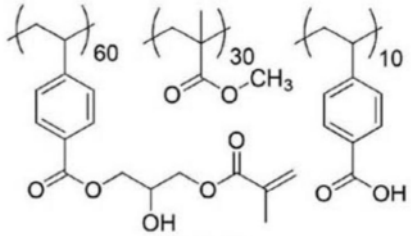
(A-2)



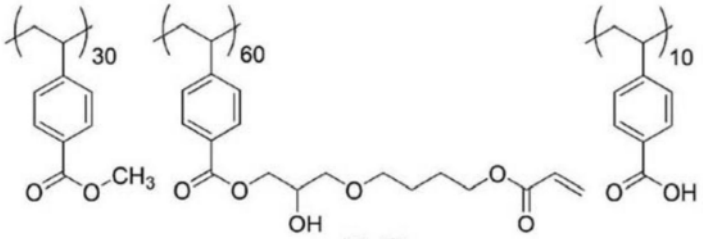
(A-3)



(A-4)

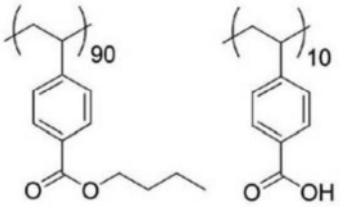


(A-5)

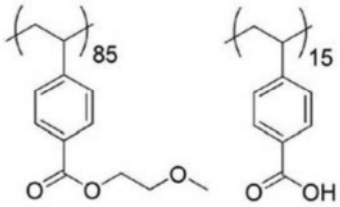


(A-6)

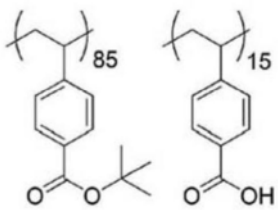
[0319]



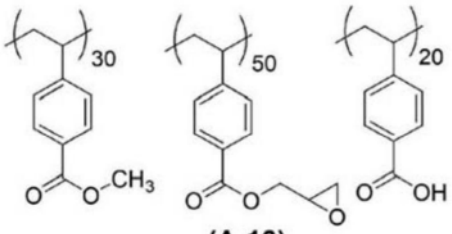
(A-7)



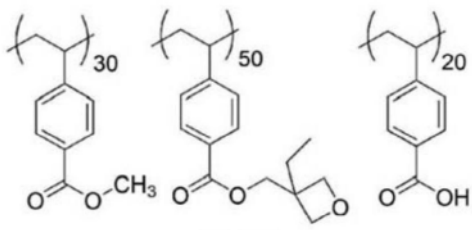
(A-8)



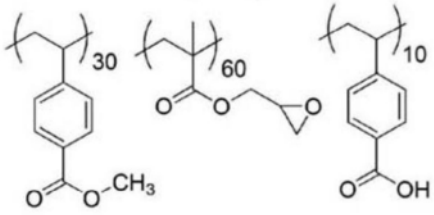
(A-9)



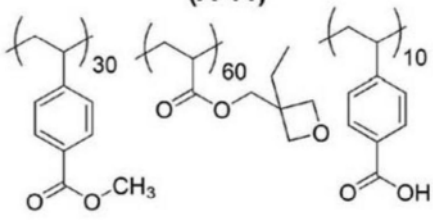
(A-10)



(A-11)

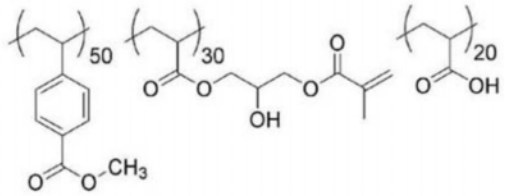


(A-12)

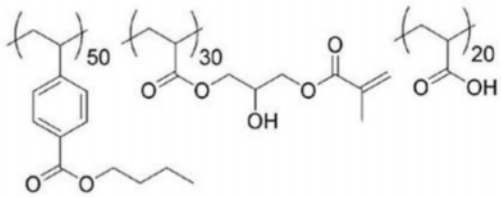


(A-13)

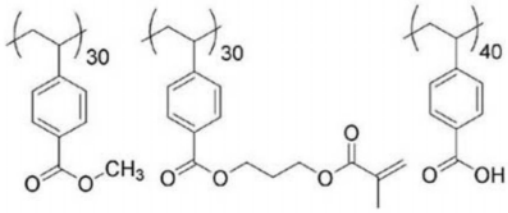
[0320] [化学式22]



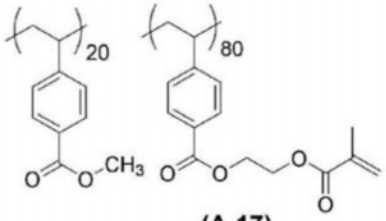
(A-14)



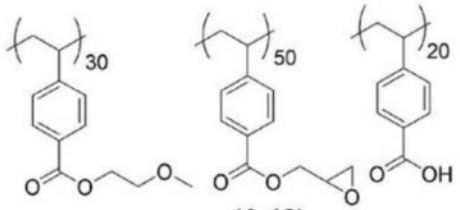
(A-15)



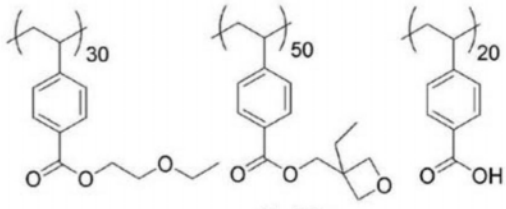
(A-16)



(A-17)

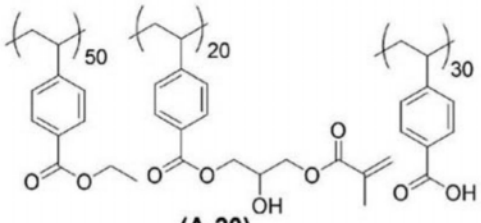


(A-18)

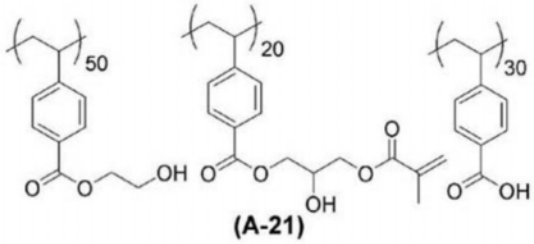


(A-19)

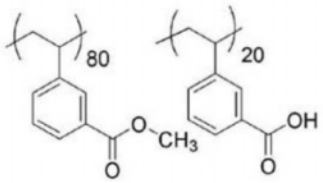
[0321]



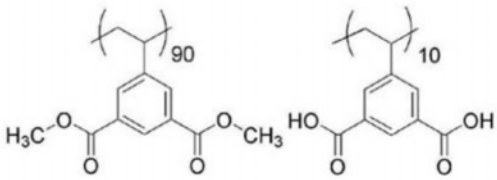
(A-20)



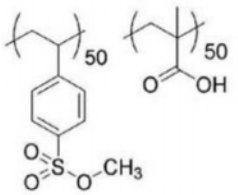
(A-21)



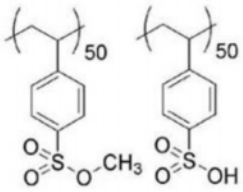
(A-22)



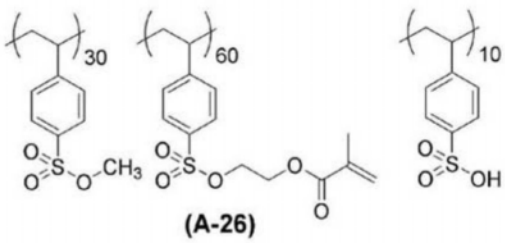
(A-23)



(A-24)

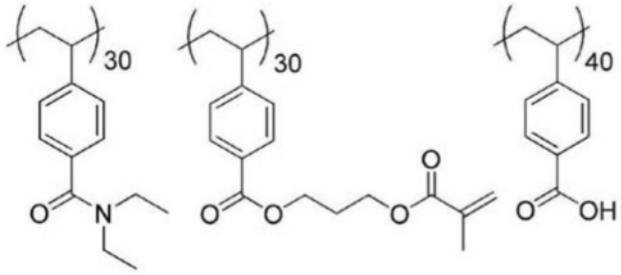


(A-25)

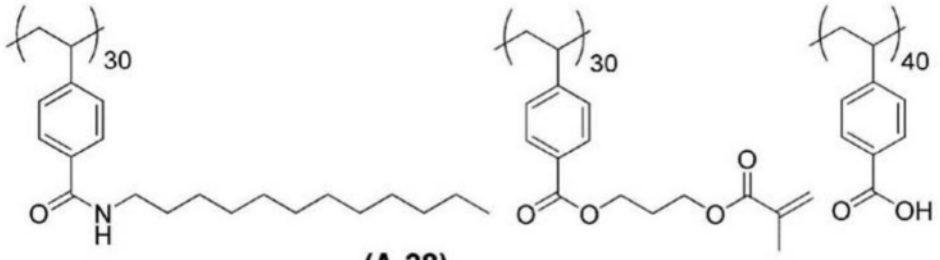


(A-26)

[0322] [化学式23]

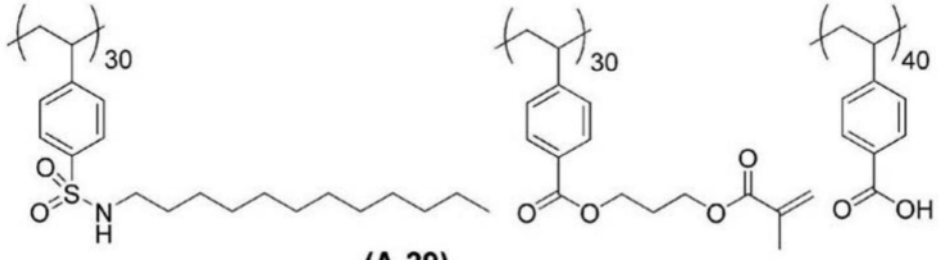


(A-27)

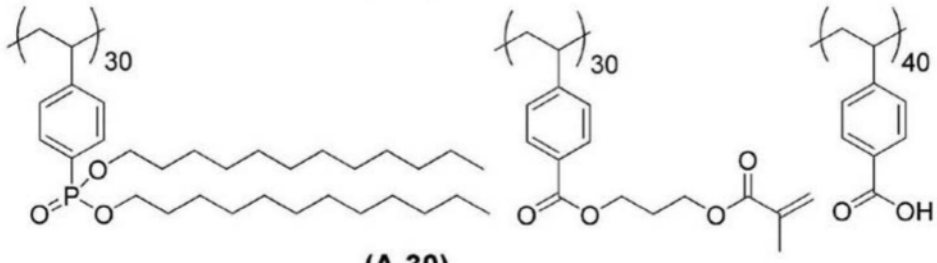


(A-28)

[0323]



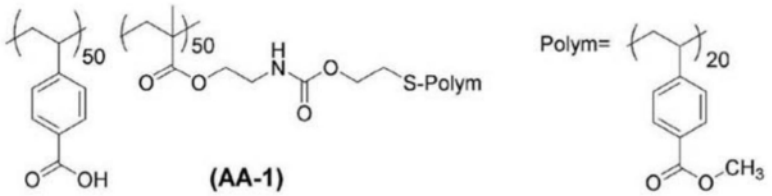
(A-29)

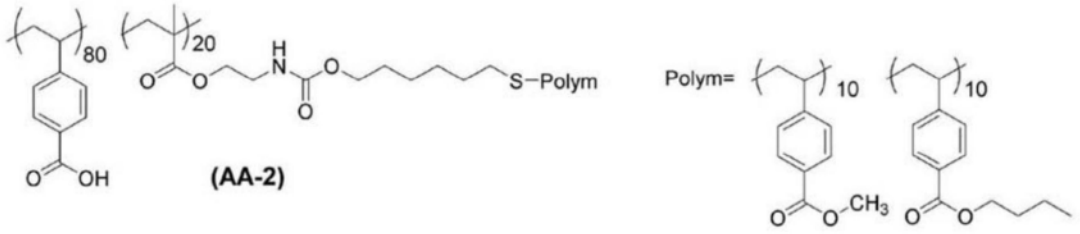


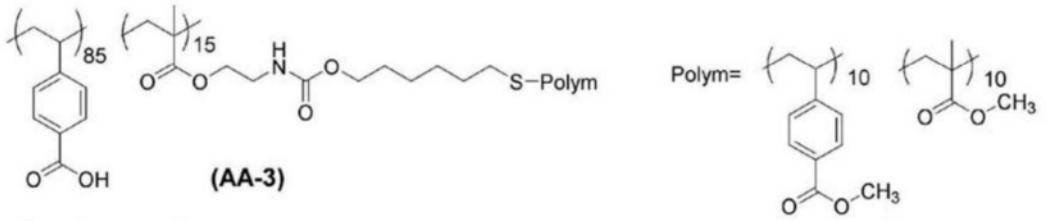
(A-30)

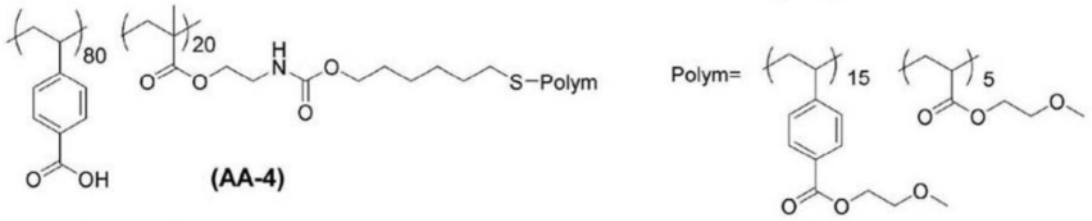
[0324] [化学式24]

[0325]

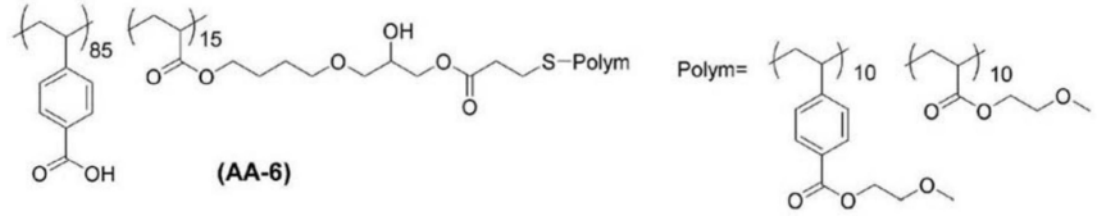




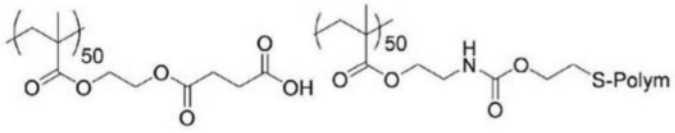




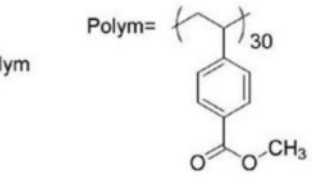


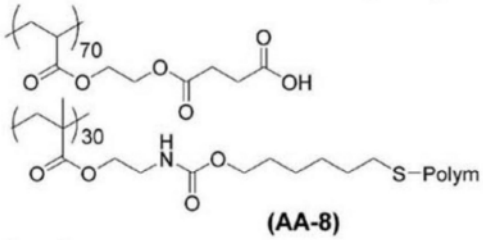


[0326] [化学式25]

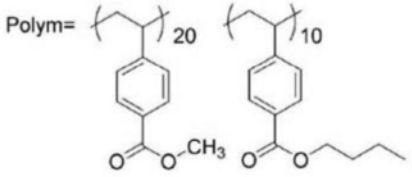


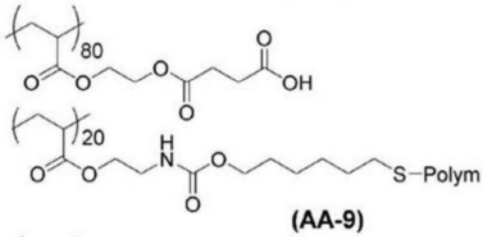
(AA-7)



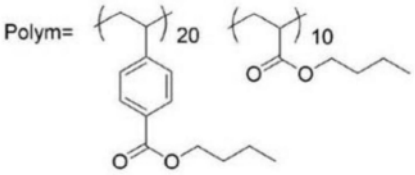


(AA-8)

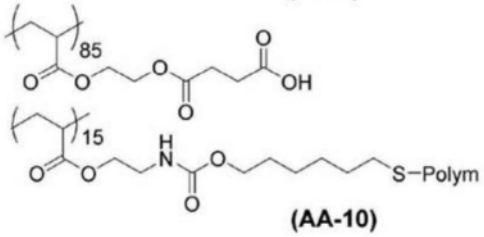




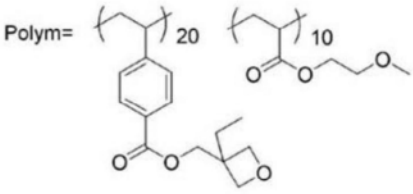
(AA-9)

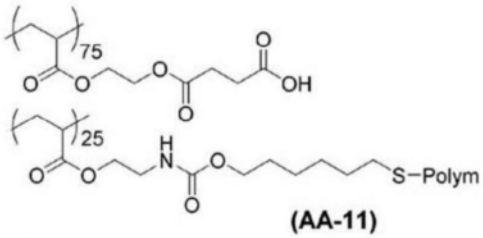


[0327]

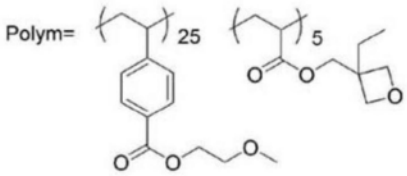


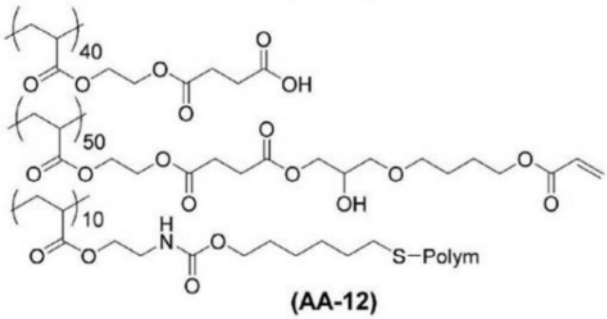
(AA-10)



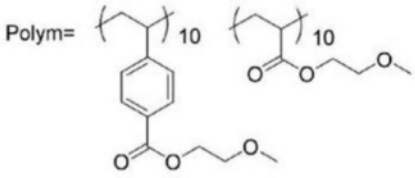


(AA-11)

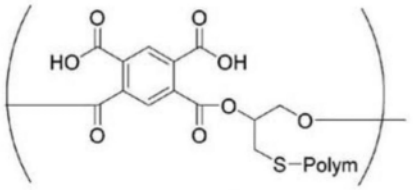




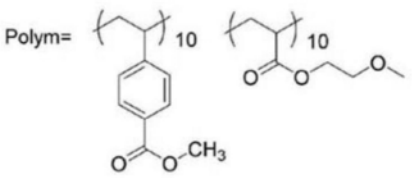
(AA-12)

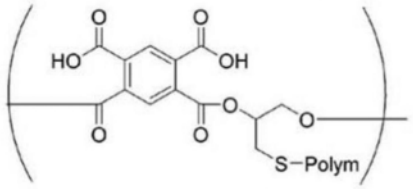


[0328] [化学式26]

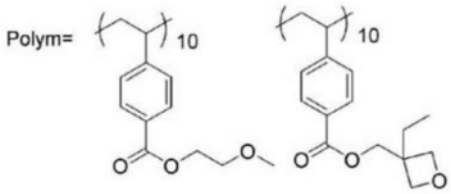


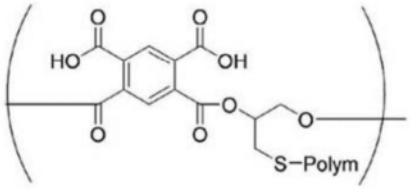
(AA-13)



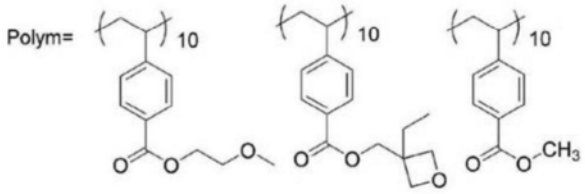


(AA-14)

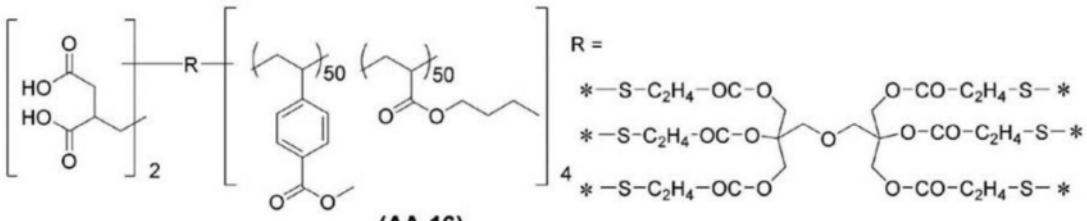




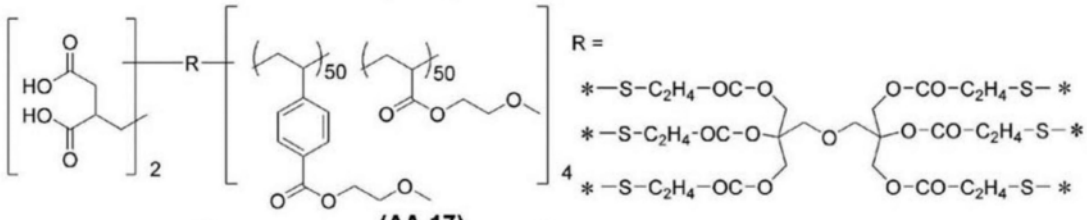
(AA-15)



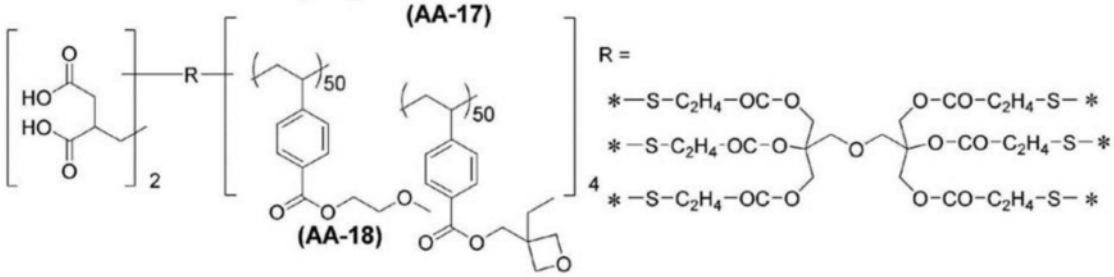
[0329]



(AA-16)

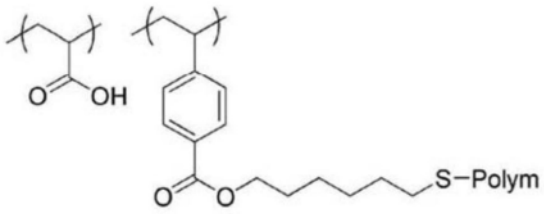


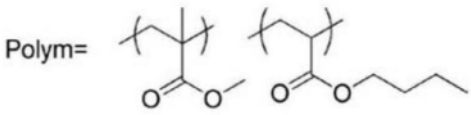
(AA-17)



(AA-18)

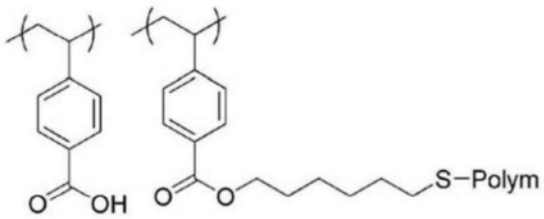
[0330] [化学式27]

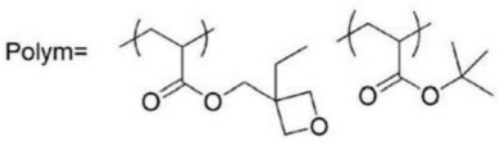




(AA-19)

[0331]

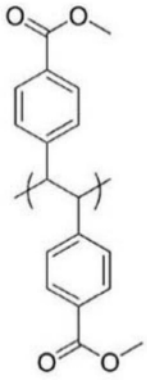




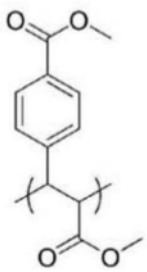
(AA-20)

[0332] [化学式28]

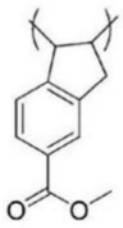
[0333]



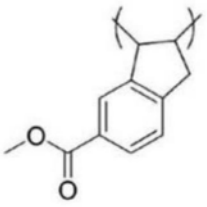
(AB-1)



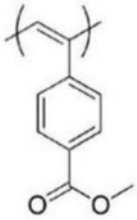
(AB-2)



(AB-3)



(AB-4)



(AB-5)

[0334] 〔含量〕

[0335] 本发明的着色树脂组合物中的特定树脂的含量相对于着色树脂组合物的总固体成分优选为10～95质量%。下限更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上。上限更优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下。

[0336] 本发明的着色树脂组合物可以单独含有1种特定树脂,也可以并用2种以上特定树脂。并用2种以上特定树脂时,优选总量在上述范围内。

[0337] 并且,在本发明中,在从着色树脂组合物的总固体成分中去除色材的成分中优选含有20质量%以上的特定树脂,更优选含有30质量%以上,进一步优选含有40质量%以上。上限能够设为100质量%,也能够设为90质量%以下,也能够设为85质量%以下。只要特定树脂的含量在上述范围内,则容易形成耐热性优异的膜,进而更容易抑制加热后的膜收缩等。而且,在使用本发明的着色树脂组合物而获得的膜的表面形成无机膜等时,即使该层叠体暴露于高温,也能够抑制在无机膜上产生裂纹等。

[0338] 并且,着色树脂组合物的总固体成分中的色材与上述特定树脂的总计含量优选25～100质量%。下限更优选30质量%以上,进一步优选40质量%以上。上限更优选90质量%以下,进一步优选80质量%以下。

[0339] ＜其他树脂＞

[0340] 本发明的着色树脂组合物中,作为树脂可以包含除了上述特定树脂之外的其他树

脂。作为其他树脂,例如可举出具有碱显影性的树脂或作为分散剂的树脂等。

[0341] 〔具有碱显影性的树脂〕

[0342] 具有碱显影性的树脂的重均分子量(Mw)优选为3000～2000000。上限更优选为1000000以下,进一步优选为500000以下。下限更优选为4000以上,进一步优选为5000以上。

[0343] 作为具有碱显影性的树脂,可举出(甲基)丙烯酸树脂、聚亚胺树脂、聚醚树脂、聚烯烃树脂、环状烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂等,优选(甲基)丙烯酸树脂及聚亚胺树脂,更优选(甲基)丙烯酸树脂。并且,作为其他树脂,也能够使用日本特开2017-206689号公报的0041～0060段中所记载的树脂、日本特开2018-010856号公报的0022～0071段中所记载的树脂、日本特开2017-057265号公报中所记载的树脂、日本特开2017-032685号公报中所记载的树脂、日本特开2017-075248号公报中所记载的树脂、日本特开2017-066240号公报中所记载的树脂。

[0344] 并且,作为具有碱显影性的树脂,优选使用具有酸基的树脂。根据该方式,能够进一步提高着色树脂组合物的显影性。作为酸基,可举出酚性羟基、羧基、磺基、磷酸基、膦酸基、活性酰亚胺基、磺酰胺基等,优选为羧基。具有酸基的树脂例如能够用作碱溶性树脂。

[0345] 具有碱显影性的树脂优选含有在侧链具有酸基的重复单元,更优选在树脂的总重复单元中包含1～70摩尔%的在侧链具有酸基的重复单元。在侧链具有酸基的重复单元的含量的上限优选为50摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下。在侧链具有酸基的重复单元的含量的下限优选为2摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。

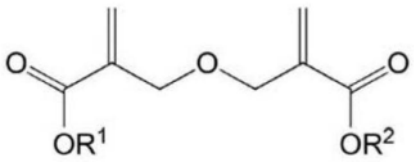
[0346] 具有碱显影性的树脂的酸值优选200mgKOH/g以下,更优选150mgKOH/g以下,进一步优选120mgKOH/g以下,尤其优选100mgKOH/g以下。并且,具有酸基的树脂的酸值优选5mgKOH/g以上,更优选10mgKOH/g以上,进一步优选20mgKOH/g以上。

[0347] 具有碱显影性的树脂也优选进一步具有含有烯属不饱和键的基团。作为含有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基等,其中,优选烯丙基及(甲基)丙烯酰基,更优选(甲基)丙烯酰基。

[0348] 具有含有烯属不饱和键的基团的树脂优选含有在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元,更优选在树脂的总重复单元中含有5～80摩尔%的在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元。在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元的含量的上限优选为60摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下。在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元的含量的下限优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上。

[0349] 具有碱显影性的树脂也优选含有源自包含由下述式(ED1)表示的化合物和/或由下述式(ED2)表示的化合物(以下,也将这些化合物称为“醚二聚体”。)的单体成分的重复单元。

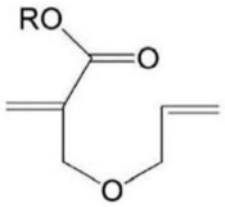
[0350] [化学式29]

[0351] 

(ED1)

[0352] 式(ED1)中,R^1及R^2分别独立地表示可以具有氢原子或取代基的碳原子数1～25的烃基。

[0353] [化学式30]

[0354] 

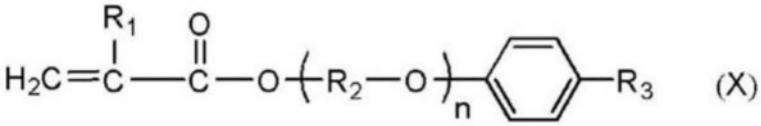
(ED2)

[0355] 式(ED2)中,R表示氢原子或碳原子数1～30的有机基团。关于式(ED2)的详细内容,能够参考日本特开2010-168539号公报的记载,且该内容被编入本说明书中。

[0356] 作为醚二聚体的具体例,例如能够参考日本特开2013-029760号公报的0317段,且该内容被编入本说明书中。

[0357] 具有碱显影性的树脂也优选含有源自由下述式(X)表示的化合物的重复单元。

[0358] [化学式31]

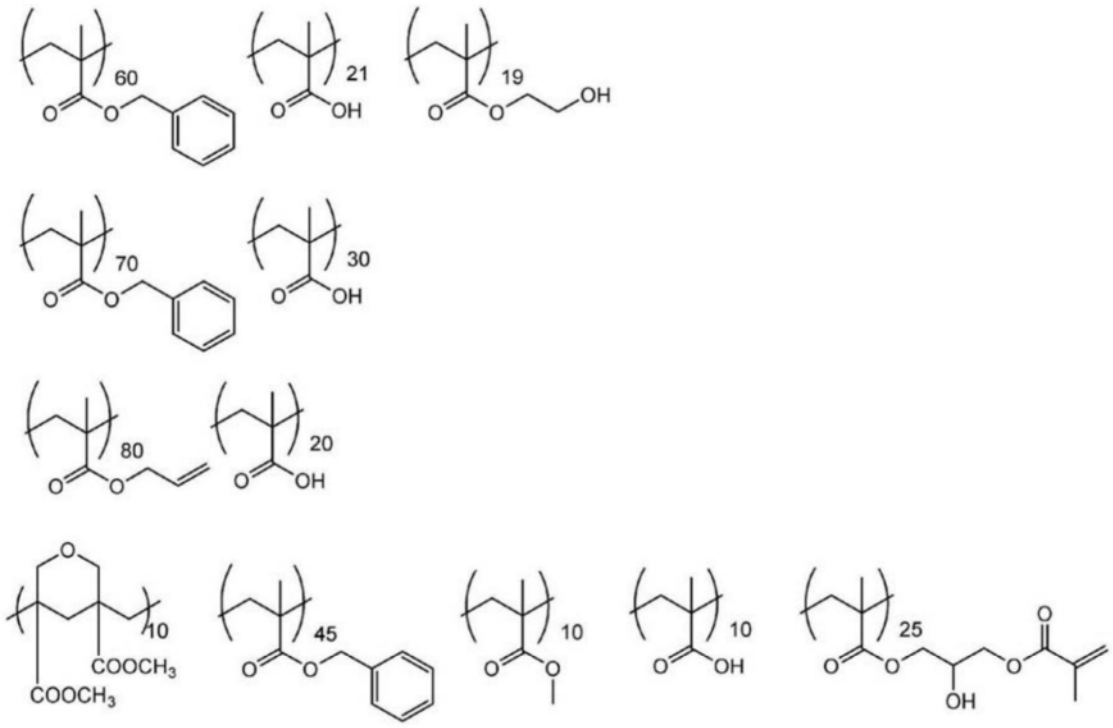
[0359] 

(X)

[0360] 式(X)中,R_1表示氢原子或甲基,R_2表示碳原子数2～10的亚烷基,R_3表示可以包含氢原子或苯环的碳原子数1～20的烷基。n表示1～15的整数。

[0361] 作为具有碱显影性的树脂,例如可举出下述结构的树脂等。以下结构式中,Me表示甲基。

[0362] [化学式32]

[0363] 

[0364] 〔分散剂〕

[0365] 本发明的着色树脂组合物也能够包含作为分散剂的树脂。作为分散剂可举出酸性分散剂(酸性树脂)、碱性分散剂(碱性树脂)。在此,酸性分散剂(酸性树脂)表示酸基的量多于碱基的量的树脂。将酸基的量与碱基的量的总量设为100摩尔%时,优选酸性分散剂(酸

性树脂)的酸基的量占70摩尔%以上的树脂,更优选实质上仅由酸基构成的树脂。酸性分散剂(酸性树脂)所具有的酸基优选为羧基。酸性分散剂(酸性树脂)的酸值优选为40～105mgKOH/g,更优选为50～105mgKOH/g,进一步优选为60～105mgKOH/g。并且,碱性分散剂(碱性树脂)表示碱基的量多于酸基的量的树脂。将酸基的量与碱基的量的总计量设为100摩尔%时,优选碱性分散剂(碱性树脂)的碱基的量超过50摩尔%的树脂。碱性分散剂所具有的碱基优选为氨基。

[0366] 用作分散剂的树脂优选含有具有酸基的重复单元。

[0367] 用作分散剂的树脂也优选为接枝树脂。作为接枝树脂,可举出日本特开2012-255128号公报的0025～0094段中所记载的树脂,且该内容被编入本说明书中。

[0368] 用作分散剂的树脂也优选为在主链及侧链中的至少一处含有氮原子的聚亚胺系(聚亚胺树脂)分散剂。作为聚亚胺系分散剂,优选具有主链及侧链且在主链及侧链中的至少一处具有碱性氮原子的树脂,该主链含有具有pKa14以下的官能团的部分结构,该侧链的原子数为40～10000。只要碱性氮原子为显示碱性的氮原子,则并无特别限定。作为聚亚胺系分散剂,可举出日本特开2012-255128号公报的0102～0166段中所记载的树脂,且该内容被编入本说明书中。

[0369] 用作分散剂的树脂也优选为具有在核心部中键合有多个聚合物链的结构的树脂。作为这种树脂,例如可举出树枝状聚合物(包含星型聚合物)。并且,作为树枝状聚合物的具体例,可举出日本特开2013-043962号公报的0196～0209段中所记载的高分子化合物C-1～C-31等。

[0370] 分散剂能够采用市售品,作为这种具体例,可举出BYK Chemie GmbH制的DISPERBYK系列(例如,DISPERBYK-111、161等)、Lubrizol制的Solsperse系列(例如,Solsperse 36000等)等。并且,也能够使用日本特开2014-130338号公报的0041～0130段中所记载的颜料分散剂,且该内容被编入本说明书中。并且,分散剂可以使用日本特开2018-150498号公报、日本特开2017-100116号公报、日本特开2017-100115号公报、日本特开2016-108520号公报、日本特开2016-108519号公报、日本特开2015-232105号公报中所记载的化合物。

[0371] 另外,作为上述分散剂说明的树脂也能够以除了分散剂之外的用途使用。例如,也能够用作粘合剂。

[0372] 着色树脂组合物的总固体成分中的总树脂成分的含量优选10～95质量%。下限更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上。上限更优选90质量%以下,进一步优选80质量%以下。

[0373] 并且,着色树脂组合物中,上述的其他树脂的含量相对于上述特定树脂的100质量份优选为230质量份以下,更优选为200质量份以下,进一步优选为150质量份以下。下限可以为0质量份,能够设为5质量份以上,也能够设为10质量份以上。并且,也优选着色树脂组合物实质上不含有上述其他树脂。根据该方式,更容易形成耐热性优异的膜。实质上不含有其他树脂的情况是指,树脂组合物的总固体成分中的其他树脂的含量为0.1质量%以下,优选其含量为0.05质量%以下,更优选为不含有其他树脂。

[0374] <有机溶剂>

[0375] 本发明的着色树脂组合物含有有机溶剂。作为有机溶剂,只要满足各成分的溶解

性和着色树脂组合物的涂布性,则基本上无特别限定。作为有机溶剂,可举出酯系溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂、烃系溶剂等。关于这些的详细内容,能够参考国际公开第2015/166779号的0223段,且该内容被编入本说明书中。并且,也能够优选地使用环状烷基经取代的酯系溶剂、环状烷基经取代的酮系溶剂。作为有机溶剂的具体例,可举出聚乙二醇单甲醚、二氯甲烷、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、乙酸环己酯、环戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、γ-丁内酯、N-甲基-2-吡咯烷酮等。但是,从环境方面等理由考虑,有时存在降低作为有机溶剂的芳香族烃类(苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等)为佳的情况(例如,相对于有机溶剂总量,也能够设为50质量ppm(partsper million,百万分之一)以下,也能够设为10质量ppm以下,也能够设为1质量ppm以下)。

[0376] 本发明中,优选使用金属含量少的有机溶剂,例如有机溶剂的金属含量优选为为10质量ppb(十亿分之一,parts per billion)以下。根据需要,也可以使用质量ppt(兆分之一,parts per tri llion)级别的有机溶剂,这种有机溶剂例如由TOYO Gosei Co.,Ltd.所提供(化学工业日报,2015年11月13日)。作为从有机溶剂中去除金属等杂质的方法,例如,能够举出蒸馏(分子蒸馏和薄膜蒸馏等)或使用过滤器的过滤。作为用于过滤的过滤器的过滤器孔径,优选为10μm以下,更优选为5μm以下,进一步优选为3μm以下。过滤器的材质优选为聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。

[0377] 有机溶剂也可以含有异构体(原子数相同但结构不同的化合物)。并且,可以仅包含一种异构体,也可以包含多种异构体。

[0378] 有机溶剂中的过氧化物的含有率优选为0.8mmol/L以下,更优选实质上不含有过氧化物。

[0379] 着色树脂组合物中的有机溶剂的含量优选为10~95质量%,更优选为20~90质量%,进一步优选为30~90质量%。

[0380] <颜料衍生物>

[0381] 本发明的着色树脂组合物能够含有颜料衍生物。作为颜料衍生物,可举出具有用酸基、碱性基或邻苯二甲酰亚胺甲基取代发色团的一部分而成的结构的化合物。作为构成颜料衍生物的发色团,可举出喹啉骨架、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、喹吖啶酮骨架、二恶嗪骨架、紫环酮骨架、苝系骨架、硫靛蓝骨架、异吲哚啉骨架、异吲哚啉酮骨架、喹酞酮骨架、苯乙烯骨架、金属络合物系骨架等,其中,优选为喹啉骨架、苯并咪唑酮骨架、二酮吡咯并吡咯骨架、偶氮骨架、喹酞酮骨架、异吲哚啉骨架及酞菁骨架,更优选为偶氮骨架及苯并咪唑酮骨架。作为颜料衍生物所具有的酸基,优选为磺基、羧基,更优选为磺基。作为颜料衍生物所具有的碱基,优选氨基,更优选叔氨基。

[0382] 作为颜料衍生物,也能够使用可见光透明性优异的颜料衍生物(以下,也称为透明颜料衍生物)。透明颜料衍生物在400~700nm的波长区域内的摩尔吸光系数的最大值(εmax)优选为为3000L·mol^{-1}·cm^{-1}以下,更优选为1000L·mol^{-1}·cm^{-1}以下,进一步优选为100L·mol^{-1}·cm^{-1}以下。εmax的下限,例如为1L·mol^{-1}·cm^{-1}以上,也可以为10L·mol^{-1}·cm^{-1}以上。

[0383] 作为颜料衍生物的具体例,可举出日本特开昭56-118462号公报、日本特开昭63-

264674号公报、日本特开平01-217077号公报、日本特开平03-009961号公报、日本特开平03-026767号公报、日本特开平03-153780号公报、日本特开平03-045662号公报、日本特开平04-285669号公报、日本特开平06-145546号公报、日本特开平06-212088号公报、日本特开平06-240158号公报、日本特开平10-030063号公报、日本特开平10-195326号公报、国际公开第2011/024896号的0086～0098段、国际公开第2012/102399号的0063～0094段、国际公开第2017/038252号的0082段、日本特开2015-151530号公报的0171段、日本特开2011-252065号公报的0162～0183段、日本特开2003-081972号公报、日本专利第5299151号公报、日本特开2015-172732号公报、日本特开2014-199308号公报、日本特开2014-085562号公报、日本特开2014-035351号公报、日本特开2008-081565号公报、日本特开2019-109512号公报中所记载的化合物。

[0384] 颜料衍生物的含量相对于颜料100质量份优选1～30质量份,进一步优选3～20质量份。颜料衍生物可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0385] ＜聚合性化合物＞

[0386] 本发明的着色树脂组合物能够含有聚合性化合物。聚合性化合物例如优选为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物。作为含有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基等。本发明中所使用的聚合性化合物优选为自由基聚合性化合物。

[0387] 作为聚合性化合物,可以是单体、预聚物、低聚物等化学方式中的任一种,优选单体。聚合性化合物的分子量优选100～3000。上限更优选2000以下,进一步优选1500以下。下限更优选150以上,进一步优选250以上。

[0388] 聚合性化合物优选为包含3个以上含有烯属不饱和键的基团的化合物,更优选为包含3～15个含有烯属不饱和键的基团的化合物,进一步优选为包含3～6个含有烯属不饱和键的基团的化合物。并且,聚合性化合物优选为3～15官能的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为3～6官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。作为聚合性化合物的具体例,可举出日本特开2009-288705号公报的0095～0108段、日本特开2013-029760号公报的0227段、日本特开2008-292970号公报的0254～0257段、日本特开2013-253224号公报的0034～0038段、日本特开2012-208494号公报的0477段、日本特开2017-048367号公报、日本专利第6057891号公报、日本专利第6031807号公报、日本特开2017-194662号公报中所记载的化合物,且这些内容被编入本说明书中。

[0389] 作为聚合性化合物,优选二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-330;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-320;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、NK酯A-DPH-12E;SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,Lt d.制)、及这些的(甲基)丙烯酰基经由乙二醇和/或丙二醇残基键合的结构的化合物(例如由SARTOMER Company,Inc.市售的SR454、SR499)。并且,作为聚合性化合物,也能够使用双甘油EO(环氧乙烷)改性(甲基)丙烯酸酯(作为市售品为M-460;TOAGOSEI CO.,LTD.制)、季戊四醇四丙烯酸酯(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制、NK ESTER A-TMMT)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、KAYARAD HDDA)、RP-1040(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、ARONIX TO-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制)、NK Oligo UA-

7200(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制)、8UH-1006、8UH-1012(Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制)、Light acrylate POB-A0(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.制)等。

[0390] 并且,作为聚合性化合物,也优选使用三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等3官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。作为3官能的(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,可举出ARONIX M-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.制)、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.制)、KAYARAD GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330、PET-30(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。

[0391] 聚合性化合物也能够使用具有酸基的化合物。通过使用具有酸基的聚合性化合物,能够抑制显影残渣的产生。作为酸基,可举出羧基、磺基、磷酸基等,优选羧基。作为具有酸基的聚合性化合物的市售品,可举出ARONIX M-305、M-510、M-520、ARONIX TO-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制)等。作为具有酸基的聚合性化合物的优选酸值为0.1～40mgKOH/g,更优选为5～30mgKOH/g。若聚合性化合物的酸值为0.1mgKOH/g以上,则对显影液的溶解性良好,若为40mg KOH/g以下,则有利于制造或处理。

[0392] 聚合性化合物为具有己内酯结构的化合物也是优选的方式。具有己内酯结构的聚合性化合物,例如可举出由Nippon Kayaku Co.,Ltd.市售的KAYARAD DP CA系列DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等。

[0393] 聚合性化合物也能够使用具有亚烷氧基的聚合性化合物。具有亚烷氧基的聚合性化合物优选为具有亚乙氧基和/或亚丙氧基的聚合性化合物,更优选为具有亚乙氧基的聚合性化合物,进一步优选为具有4～20个亚乙氧基的3～6官能(甲基)丙烯酸酯化合物。作为具有亚烷氧基的聚合性化合物的市售品,例如可举出Sartomer Company制的具有4个亚乙氧基的4官能(甲基)丙烯酸酯SR-494、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制的具有3个异丁氧基的3官能(甲基)丙烯酸酯KAYARAD TPA-330等。

[0394] 聚合性化合物也能够使用具有芴骨架的聚合性化合物。作为具有芴骨架的聚合性化合物的市售品,可举出OGSOL EA-0200、EA-0300(Osaka Gas Chemicals Co.,Ltd.制、具有芴骨架的(甲基)丙烯酸酯单体)等。

[0395] 作为聚合性化合物,也优选使用实质上不含甲苯环境管制物质的化合物。作为这种化合物的市售品,可举出KAYARAD DPHA LT、KAYARAD DPEA-12LT(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。

[0396] 作为聚合性化合物,也优选如日本特公昭48-041708号公报、日本特开昭51-037193号公报、日本特公平02-032293号公报、日本特公平02-016765号公报中所记载的聚氨酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-049860号公报、日本特公昭56-017654号公报、日本特公昭62-039417号公报、日本特公昭62-039418号公报中所记载的具有环氧乙烷系骨架的氨基甲酸酯化合物。并且,也优选使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平01-105238号公报中所记载的在分子内具有氨基结构或硫醚结构的聚合性化合物。并且,聚合性化合物也能够使用UA-7200(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-

600、LINC-202UA(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.制)等市售品。

[0397] 含有聚合性化合物时,着色树脂组合物的总固体成分中的聚合性化合物的含量优选为0.1～50质量%。下限优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上。上限更优选为45质量%以下,进一步优选为40质量%以下。聚合性化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0398] <光聚合引发剂>

[0399] 本发明的着色树脂组合物能够包含光聚合引发剂。作为光聚合引发剂并无特别限定,能够从公知的光聚合引发剂中适当选择。例如,优选为对紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的化合物。光聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂。

[0400] 作为光聚合引发剂,可举出卤化烃衍生物(例如,具有三嗪骨架的化合物、具有恶二唑骨架的化合物、具有咪唑骨架的化合物等)、酰基膦化合物、六芳基联咪唑、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出发,优选为光聚合引发剂为三卤甲基三嗪(trihalo methyl triazine)化合物、联咪唑化合物、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、三芳基咪唑二聚体、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、环戊二烯-苯-铁络合物、卤代甲基恶二唑化合物及3-芳基取代香豆素化合物,更优选为选自联咪唑化合物、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中的化合物,进一步优选为肟化合物。并且,作为光聚合引发剂,可举出日本特开2014-130173号公报的0065～0111段中所记载的化合物、日本专利第6301489号公报中所记载的化合物、MATERIAL STAGE 37～60p,vol.19,No.3,2019中所记载的过氧化物系光聚合引发剂、国际公开第2018/221177号中所记载的光聚合引发剂、国际公开第2018/110179号中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-043864号公报中所记载的光聚合引发剂、日本特开2019-044030号公报中所记载的光聚合引发剂,且这些内容被编入本说明书中。

[0401] 苯基作为联咪唑化合物,可举出2,2-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯联咪唑、2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5-四(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑及2,2'-双(邻氯苯基)-4,4,5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑等。作为α-羟基酮化合物的市售品,可举出Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为IGM Resins B.V.制)、Irgacure 184、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 127(以上为BASF公司制)等。作为α-氨基酮化合物的市售品,可举出Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG(以上为IGM Resins B.V.公司制)、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 369E、Irgacure 379EG(以上为BASF公司制)等。作为酰基膦化合物的市售品,可举出Omnirad 819、Omnirad TPO(以上为IGM Resins B.V.公司制)、Irgac ure 819、Irgacure TPO(以上为BASF公司制)等。

[0402] 作为肟化合物,可举出日本特开2001-233842号公报中所记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中所记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,pp.1653-1660)中所记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,pp.156-162)中所记载的化合物、Journ al of Photopolymer Science and Technology(1995年,pp.202-232)中所记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中所记载的化合

物、日本特表2004-534797号公报中所记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中所记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中所记载的化合物、日本专利第6065596号公报中所记载的化合物、国际公开第WO2015/152153号公报中所记载的化合物、国际公开第WO2017/051680号公报中所记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中所记载的化合物、国际公开第WO2017/164127号公报的0025～0038段中所记载的化合物、国际公开第WO2013/167515号中所记载的化合物等。作为肟化合物的具体例,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-丙酰氧基亚氨基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁烷-2-酮以及2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙烷-1-酮等。作为市售品,可举出Irgacure OXE01、Irgacure OXE02、Irgacure OXE03、Irgacure OXE04(以上为BASF公司制)、TR-PBG-304(Chang zhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制)、Adeka Optomer N-1919(ADEKA CORPORATION制、日本特开2012-014052号公报中所记载的光聚合引发剂2)。并且,作为肟化合物,也优选使用无着色性的化合物或透明性高且不易变色的化合物。作为市售品,可举出ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831、NCI-930(以上为ADEKA CORPORATION制)等。

[0403] 作为光聚合引发剂,也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号公报中所记载的化合物。

[0404] 并且,作为光聚合引发剂,也能够使用具有咔唑环的至少一个苯环成为萘环的骨架的肟化合物。作为这种肟化合物的具体例,可举出国际公开第2013/083505号中所记载的化合物。

[0405] 作为光聚合引发剂,也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号公报中所记载的化合物、日本特表2014-500852号公报中所记载的化合物24、36～40、日本特开2013-164471号公报中所记载的化合物(C-3)等。

[0406] 作为光聚合引发剂,还能够使用在咔唑骨架上键合有具有羟基的取代基的肟化合物。作为这种光聚合引发剂,可举出国际公开第2019/088055号中所记载的化合物等。

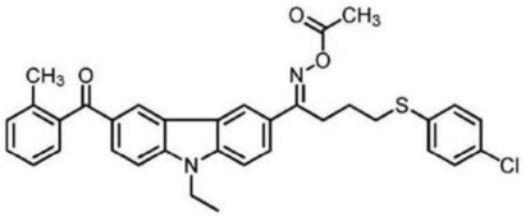
[0407] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有硝基的肟化合物。具有硝基的肟化合物也优选为二聚体。作为具有硝基的肟化合物的具体例,可举出日本特开2013-114249号公报的0031～0047段、日本特开2014-137466号公报的0008～0012段、0070～0079段中所记载的化合物、日本专利4223071号公报的0007～0025段中所记载的化合物、ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION制)。

[0408] 作为光聚合引发剂,也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号中所记载的OE-01～OE-75。

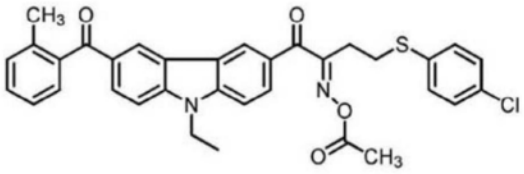
[0409] 作为光聚合引发剂,还能够使用在咔唑骨架上键合有具有羟基的取代基的肟化合物。作为这种光聚合引发剂,可举出国际公开第2019/088055号中所记载的化合物等。

[0410] 以下示出肟化合物的具体例,但本发明并不限定于此。

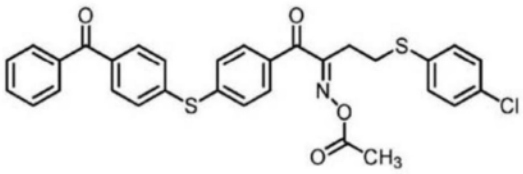
[0411] [化学式33]



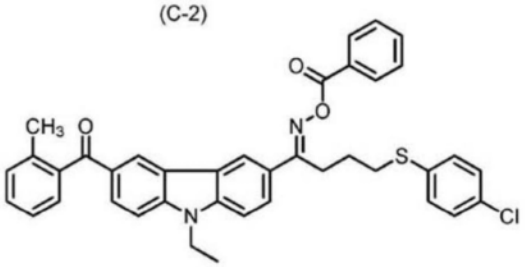
(C-1)



(C-2)

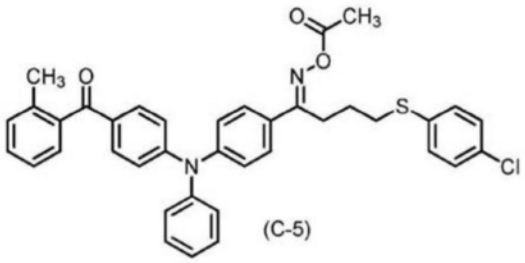


(C-3)

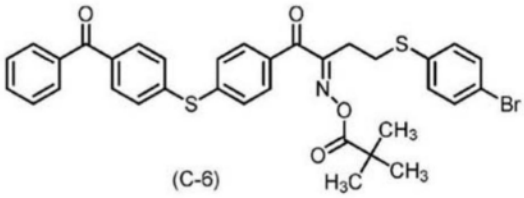


(C-4)

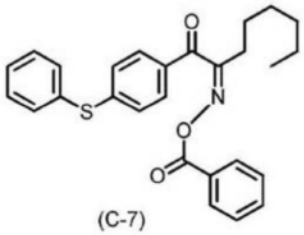
[0412]



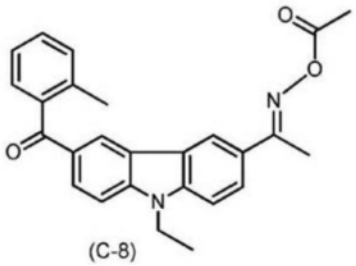
(C-5)



(C-6)

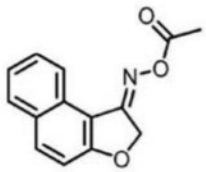


(C-7)

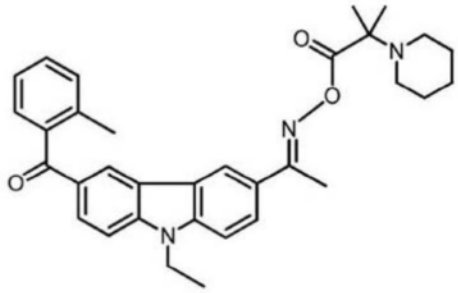


(C-8)

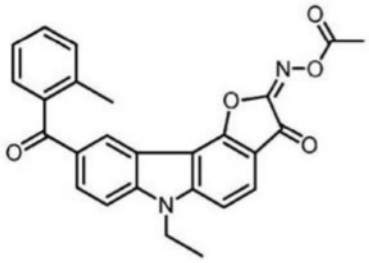
[0413] [化学式34]



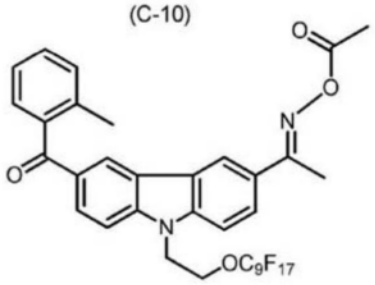
(C-9)



(C-10)

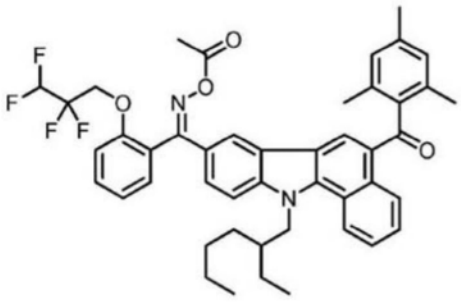


(C-11)

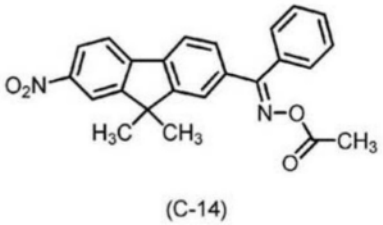


(C-12)

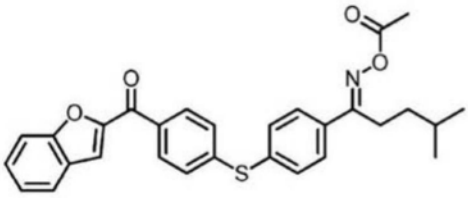
[0414]



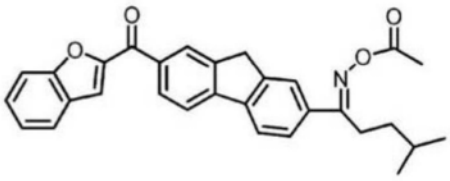
(C-13)



(C-14)



(C-15)



(C-16)

[0415] 肟化合物优选在波长350～500nm的范围内具有极大吸收波长的化合物,更优选在波长360～480nm的范围具有极大吸收波长的化合物。并且,从灵敏度的观点出发,肟化合物在波长365nm或波长405nm下的摩尔吸光系数优选为高,更优选为1000～300000,进一步优选2000～300000,尤其优选为5000～200000。化合物的摩尔吸光系数能够利用公知的方法来进行测定。例如,优选利用分光光度计(Varian Medical Systems,Inc.制Cary-5 spectrophotometer)使用乙酸乙酯以0.01g/L的浓度来进行测定。

[0416] 作为光聚合引发剂,也可以使用2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂。通过使用这种光自由基聚合引发剂,从光自由基聚合引发剂的一分子生成两个以上的自由基,因此可获得良好的灵敏度。并且,在使用非对称结构的化合物的情况下,结晶性降低而在溶剂等中的溶解性得以提高,不易经时析出,从而能够提高着色树脂组合物的经时稳定性。作为2官能或3官能以上的光自由基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0407～0412段、国际公开第2017/033680号的0039～0055段中所记载的肟化合物的二聚体、日本特表2013-522445号公报中所记载的化合物(E)及化合物(G)、国际公开第2016/034963号中所记载的Cmpd1～7、日本特表2017-523465号公报的0007段中所记载的肟酯类光引发剂、日本特开2017-167399号公报的0020～0033段中所记载的光引发剂、日本特开2017-151342号公报的0017～0026段中所记载的光聚合引发剂(A)、日本专利第6469669号中所记载的肟化合物等。

[0417] 含有光聚合引发剂时,着色树脂组合物的总固体成分中的光聚合引发剂的含量优选0.1～30质量%。下限优选0.5质量%以上,更优选1质量%以上。上限优选20质量%以下,更优选15质量%以下。光聚合引发剂可以仅使用一种,也可以使用两种以上。

[0418] ＜硅烷偶联剂＞

[0419] 本发明的着色树脂组合物能够含有硅烷偶联剂。本发明中,硅烷偶联剂是指具有水解性基和其他官能团的硅烷化合物。并且,水解性基是指直接与硅原子键合,并通过水解反应及缩合反应中的至少一种能够产生硅氧烷键的取代基。作为水解性基,例如可举出卤素原子、烷氧基、酰氧基等,优选烷氧基。即,硅烷偶联剂优选为具有烷氧基硅基的化合物。并且,作为除了水解性基之外的官能团,例如可举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基、巯基、环氧基、氧杂环丁基、氨基、脲基、硫醚基、异氰酸酯基、苯基等,其中,优选氨基、(甲基)丙烯酰基及环氧基。作为硅烷偶联剂的具体例,可举出日本特开2009-288703号公报的0018～0036段中所记载的化合物、日本特开2009-242604号公报的0056～0066段中所记载的化合物,且这些内容被编入本说明书中。

[0420] 着色树脂组合物的总固体成分中的硅烷偶联剂的含量优选0.1～5质量%。上限优选3质量%以下,更优选2质量%以下。下限优选0.5质量%以上,更优选1质量%以上。硅烷偶联剂可以仅为一种,也可以为两种以上。

[0421] ＜固化促进剂＞

[0422] 本发明的着色树脂组合物以促进树脂或聚合性化合物的反应或降低固化温度的目的而能够进一步含有固化促进剂。固化促进剂也能够使用羟甲基系化合物(例如在日本特开2015-034963号公报的0246段中,作为交联剂而例示的化合物)、胺类、鏻盐、脒盐、酰胺化合物(以上,例如,日本特开2013-041165号公报的0186段中所记载的固化剂)、碱产生剂(例如,日本特开2014-055114号公报中所记载的离子性化合物)、氰酸酯化合物(例如,日本特开2012-150180号公报的0071段中所记载的化合物)、烷氧基硅烷化合物(例如,日本特开2011-253054号公报中所记载的具有环氧基的烷氧基硅烷化合物)、鎓盐化合物(例如,在日本特开2015-034963号公报的0216段中作为产酸剂而例示的化合物、日本特开2009-180949号公报中所记载的化合物)等。

[0423] 本发明的着色树脂组合物含有固化促进剂时,固化促进剂的含量在着色树脂组合物的总固体成分中优选0.3～8.9质量%,更优选0.8～6.4质量%。

[0424] ＜聚合抑制剂＞

[0425] 本发明的着色树脂组合物能够含有聚合抑制剂。作为聚合抑制剂,可举出对苯二酚、对甲氧基苯酚、二叔丁基-对甲酚、邻苯三酚、叔丁基邻苯二酚、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-亚硝基苯基羟胺盐(铵盐、

亚铈盐等)。其中,优选对甲氧基苯酚。着色树脂组合物的总固体成分中的聚合抑制剂的含量优选0.0001～5质量%。

[0426] ＜表面活性剂＞

[0427] 本发明的着色树脂组合物能够含有表面活性剂。作为表面活性剂,能够使用氟系表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、硅系表面活性剂等各种表面活性剂。关于表面活性剂,可举出国际公开第2015/166779号的0238～0245段中所记载的表面活性剂,且该内容被编入本说明书中。

[0428] 表面活性剂优选为氟系表面活性剂。通过着色树脂组合物中含有氟系表面活性剂,能够进一步提高液体特性(尤其,流动性),并能够进一步改善省液性。并且,也能够形成厚度不均小的膜。

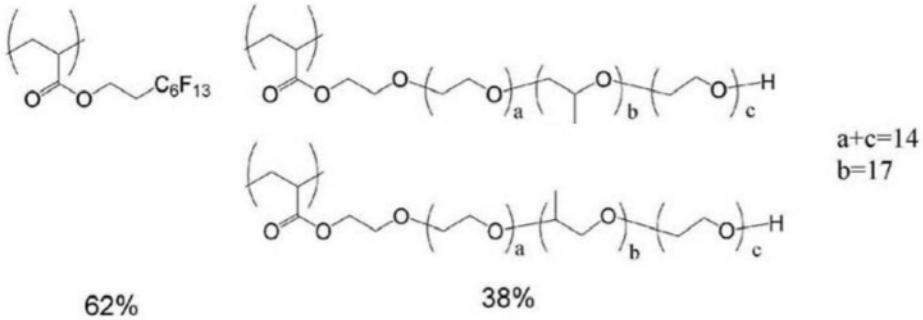
[0429] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选为3～40质量%,更优选为5～30质量%,尤其优选为7～25质量%。氟含有率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性和省液性方面有效,在着色树脂组合物中的溶解性也良好。

[0430] 作为氟系表面活性剂,可举出日本特开2014-041318号公报的0060～0064段(所对应的国际公开第2014/017669号的0060～0064段)等中所记载的表面活性剂、日本特开2011-132503号公报的0117～0132段中所记载的表面活性剂,且这些内容被编入本说明书中。作为氟系表面活性剂的市售品,例如可举出MEGAFACE F171、F172、F173、F176、F177、F141、F142、F143、F144、R30、F437、F475、F479、F482、F554、F780、EXP、MFS-330(以上为DIC Corporation制)、Fluorad FC430、FC431、FC171(以上为Sumitomo 3M Limited制)、Surflon S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40(以上为AGC Inc.制)、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(以上为OMNOVA SOLUTIONS INC.制)等。

[0431] 并且,氟系表面活性剂也优选使用具有氟化烷基或氟化亚烷基醚基的含氟原子乙烯醚化合物与亲水性乙烯醚化合物的聚合物。这种氟系表面活性剂能够参考日本特开2016-216602号公报的记载,且该内容被编入本说明书中。

[0432] 氟系表面活性剂也能够使用嵌段聚合物。例如可举出日本特开2011-089090号公报中所记载的化合物。氟系表面活性剂也能够优选地使用含氟高分子化合物,该含氟高分子化合物含有:源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元;及源自具有2个以上(优选5个以上)亚烷氧基(优选亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元。作为本发明中所使用的氟系表面活性剂,还例示出下述化合物。

[0433] [化学式35]

[0434] 

[0435] 上述化合物的重均分子量优选为3000～50000,例如为14000。上述化合物中,表示

重复单元的比例的%为摩尔%。

[0436] 并且,氟系表面活性剂也能够使用在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的含氟聚合物。作为具体例,可举出日本特开2010-164965号公报的0050～0090段及0289～0295段中所记载的化合物,例如DIC Corporation制的MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等。氟系表面活性剂也能够使用日本特开2015-117327号公报的0015～0158段中所记载的化合物。

[0437] 表面活性剂在着色树脂组合物的总固体成分中的含量优选0.001质量%～5.0质量%,更优选0.005～3.0质量%。表面活性剂可以仅为一种,也可以为两种以上。在两种以上的情况下,优选总量在上述范围内。

[0438] ＜紫外线吸收剂＞

[0439] 本发明的着色树脂组合物能够含有紫外线吸收剂。紫外线吸收剂能够使用共轭二烯化合物、氨基二烯化合物、水杨酸酯化合物、二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、丙烯腈化合物、羟苯基三嗪化合物、吲哚化合物、三嗪化合物等。关于这些的详细内容,能够参考日本特开2012-208374号公报的0052～0072段、日本特开2013-068814号公报的0317～0334段、日本特开2016-162946号公报的0061～0080段的记载,且这些内容被编入本说明书中。作为紫外线吸收剂的市售品,例如可举出UV-503(DAITO CHEMICAL CO.,LTD.制)等。并且,作为苯并三唑化合物,可举出MIYOSHI&FAT CO.,LTD.制的MYUA系列(化学工业日报,2016年2月1日)。并且,紫外线吸收剂也能够使用日本专利第6268967号公报的0049～0059段中所记载的化合物。紫外线吸收剂在着色树脂组合物的总固体成分中的含量优选0.01～10质量%,更优选0.01～5质量%。紫外线吸收剂可以仅使用一种,也可以使用两种以上。在使用两种以上的情况下,优选总量在上述范围内。

[0440] ＜抗氧化剂＞

[0441] 本发明的着色树脂组合物能够含有抗氧化剂。作为抗氧化剂,可举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为酚化合物,能够使用作为酚系抗氧化剂周知的任意的酚化合物。作为优选的酚化合物,可举出受阻酚化合物。优选在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为上述取代基,优选碳原子数1～22的经取代或未经取代的烷基。并且,抗氧化剂也优选在同一分子内具有酚基和亚磷酸酯基的化合物。并且,抗氧化剂也能够优选地使用磷系抗氧化剂。抗氧化剂在着色树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.01～20质量%,更优选为0.3～15质量%。抗氧化剂可以仅使用一种,也可以使用两种以上。在使用两种以上的情况下,优选总量在上述范围内。

[0442] ＜其他成分＞

[0443] 本发明的着色树脂组合物也可以根据需要含有增感剂、填料、热固化促进剂、可塑剂及其他助剂类(例如,导电性粒子、填充剂、消泡剂、阻燃剂、流平剂、剥离促进剂、香料、表面张力调节剂、链转移剂等)。通过适当含有这些成分,能够调整膜的物理性质等性质。这些成分例如能够参考日本特开2012-003225号公报的0183段以后(所对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的0237段)的记载、日本特开2008-250074号公报的0101～0104段、0107～0109段等的记载,且这些内容被编入本说明书中。并且,着色树脂组合物也可以根据需要含有潜在的抗氧化剂。作为潜在的抗氧化剂,可举出作为抗氧化剂而发挥作用的部位被保护基保护的化合物,该化合物通过在100～250℃下加热或者在存在酸/碱催化剂

的情况下在80～200℃下加热,保护基脱离而作为抗氧化剂发挥作用。作为潜在的抗氧化剂,可举出国际公开第2014/021023号、国际公开第2017/030005号、日本特开2017-008219号公报中所记载的化合物。作为市售品,可举出ADEKA ARKLS GPA-5001(ADEKA CORPORATION制)等。并且,也可以如日本特开2018-155881号公报中所记载,以改善耐候性的目的而添加C.I.Pigment Yellow129。

[0444] 本发明的着色树脂组合物也可以为了调整所获得的膜的折射率而含有金属氧化物。作为金属氧化物,可举出TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2等。金属氧化物的一次粒径优选1～100nm,更优选3～70nm,进一步优选5～50nm。金属氧化物也可以具有核-壳结构。并且,此时,核部也可以是中空状。

[0445] 本发明的着色树脂组合物可以包含耐光性改良剂。作为耐光性改善剂,可举出日本特开2017-198787号公报的0036～0037段中所记载的化合物、日本特开2017-146350号公报的0029～0034段中所记载的化合物、日本特开2017-129774号公报的0036～0037段、0049～0052段中所记载的化合物、日本特开2017-129674号公报的0031～0034段、0058～0059段中所记载的化合物、日本特开2017-122803号公报的0036～0037段、0051～0054段中所记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025～0039段中所记载的化合物、日本特开2017-186546号公报的0034～0047段中所记载的化合物、日本特开2015-025116号公报的0019～0041段中所记载的化合物、日本特开2012-145604号公报的0101～0125段中所记载的化合物、日本特开2012-103475号公报的0018～0021段中所记载的化合物、日本特开2011-257591号公报的0015～0018段中所记载的化合物、日本特开2011-191483号公报的0017～0021段中所记载的化合物、日本特开2011-145668号公报的0108～0116段中所记载的化合物、日本特开2011-253174号公报的0103～0153段中所记载的化合物等。

[0446] 本发明的着色树脂组合物中与颜料等键合或未配位的游离的金属的含量优选为100ppm以下,更优选为50ppm以下,进一步优选为10ppm以下,尤其优选为实质上不含。根据该方式,能够期待颜料分散性的稳定化(抑制凝聚)、伴随分散性的提高光谱特性得以提高、固化性成分的稳定化、伴随金属原子/金属离子的溶出导电性变动得以抑制、显示特性的提高等效果。并且,也可获得日本特开2012-153796号公报、日本特开2000-345085号公报、日本特开2005-200560号公报、日本特开平08-043620号公报、日本特开2004-145078号公报、日本特开2014-119487号公报、日本特开2010-083997号公报、日本特开2017-090930号公报、日本特开2018-025612号公报、日本特开2018-025797号公报、日本特开2017-155228号公报、日本特开2018-036521号公报等中所记载的效果。作为上述游离的金属的种类,可举出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。并且,本发明的着色树脂组合物中与颜料等键合或未配位的游离的卤素的含量优选为100ppm以下,更优选为50ppm以下,进一步优选为10ppm以下,尤其优选为实质上不含。作为卤素,可举出F、Cl、Br、I及它们的阴离子。作为降低着色树脂组合物中的游离的金属或卤素的方法,可举出利用离子交换水的清洗、过滤、超滤、利用离子交换树脂的纯化等方法。

[0447] 本发明的着色树脂组合物也优选实质上不含对苯二甲酸酯。在此,“实质上不含”是指,对苯二甲酸酯的含量在着色树脂组合物的总量中为1000质量ppb以下,更优选为100质量ppb以下,尤其优选为零。

[0448] ＜收容容器＞

[0449] 作为本发明的着色树脂组合物的收容容器,并无特别限定,能够使用公知的收容容器。并且,作为收容容器,以抑制杂质混入原材料或着色树脂组合物中为目的,也优选使用由6种6层树脂构成容器内壁的多层瓶或将6种树脂作成7层结构的瓶。作为这种容器,例如可举出日本特开2015-123351号公报中所记载的容器。并且,以防止金属从容器内壁溶出、提高着色树脂组合物的保存稳定性或抑制成分变质等为目的,容器内壁也优选玻璃制或不锈钢制等。

[0450] <着色树脂组合物的制备方法>

[0451] 本发明的着色树脂组合物能够混合上述成分来制备。在制备着色树脂组合物时,可以将所有成分同时溶解和/或分散于有机溶剂中来制备着色树脂组合物,也可以根据需要预先将各成分适当地作为2种以上的溶液或分散液而在使用时(涂布时)混合这些来制备着色树脂组合物。

[0452] 并且,在制备着色树脂组合物时,优选包括使颜料分散的工艺。在使颜料分散的工艺中,作为用于颜料的分散的机械力,可举出压缩、压榨、冲击、剪断、气蚀等。作为这些工艺的具体例,可举出珠磨、砂磨、辊磨、球磨、涂料搅拌、微射流、高速叶轮、混砂、喷射流混合、高压湿式微粒化、超声波分散等。并且,在砂磨(珠磨)下的颜料的粉碎中,优选在如下条件下进行处理:通过使用直径小的微珠且提高微珠的填充率等来提高粉碎效率。并且,优选在粉碎处理之后通过过滤、离心分离等来去除粗粒子。并且,关于使颜料分散的工艺及分散机,能够优选地使用“分散技术大全集,JOHOKIKO CO.,LTD.发行,2005年7月15日”或“以悬浮液(固体/液体分散体系)为中心的分散技术与工业上的实际应用综合资料集、经营开发中心出版部发行,1978年10月10日”、日本特开2015-157893号公报的0022段中所记载的工艺及分散机。并且,在使颜料分散的工艺中,可以通过盐磨工序进行粒子的微细化处理。盐磨工序中所使用的材料、设备、处理条件等例如能够参考日本特开2015-194521号公报、日本特开2012-046629号公报的记载。

[0453] 制备着色树脂组合物时,以去除异物或减少缺陷等为目的,优选利用过滤器过滤着色树脂组合物。作为过滤器,只要是一直以来用于过滤用途等的过滤器,则能够无特别限制地使用。例如可举出使用聚四氟乙烯(PTFE)等氟树脂、尼龙(例如尼龙-6、尼龙-6,6)等聚酰胺树脂、聚乙烯、聚丙烯(PP)等聚烯烃树脂(包含高密度、超高分子量的聚烯烃树脂)等材料的过滤器。在这些材料之中,优选聚丙烯(包含高密度聚丙烯)及尼龙。

[0454] 过滤器的孔径优选0.01～7.0μm,更优选0.01～3.0μm,进一步优选0.05～0.5μm。只要过滤器的孔径在上述范围内,则能够更可靠地去除微细的异物。关于过滤器的孔径值,能够参考过滤器制造商的标称值。过滤器能够使用NIHON PALL LTD.(DFA4201NIEY等)、Advantec Toyo Kaisha,Ltd.、Nihon Entegris K.K.(formerly Nippon micro squirrel Co.,Ltd.)及KITZMICROFI LTER CORPORATION等所提供的各种过滤器。

[0455] 并且,作为过滤器也优选使用纤维状的过滤材料。作为纤维状的过滤材料,例如可举出聚丙烯纤维、尼龙纤维、玻璃纤维等。作为市售品,可举出RO KI TECHNO CO.,LTD.制的SBP型系列(SBP008等)、TPR型系列(TPR002、TPR005等)、SHPX型系列(SHPX003等)。

[0456] 使用过滤器时,可以组合不同的过滤器(例如,第1过滤器和第2过滤器等)。此时,用各过滤器的过滤可以仅进行一次,也可以进行两次以上。并且,可以在上述范围内组合不同孔径的过滤器。并且,也可以如下进行:使用第1过滤器进行过滤时,仅对分散液进行过

滤,混合其他成分之后,用第2过滤器进行过滤。

[0457] (膜)

[0458] 本发明的膜为由上述的本发明的着色树脂组合物获得的膜。本发明的膜能够用于滤色器、近红外线透射滤波器、近红外线截止滤波器、黑矩阵、遮光膜等。例如,能够优选地用作滤色器的着色层。

[0459] 本发明的膜的膜厚能够根据目的适当调整。例如膜厚优选20μm以下,更优选10μm以下,进一步优选5μm以下。膜厚的下限优选0.1μm以上,更优选0.2μm以上,进一步优选0.3μm以上。

[0460] 在氮气气氛下在300℃下对本发明的膜加热处理5小时之后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0461] 并且,将上述膜在氮气气氛下在350℃下加热处理5小时之后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0462] 并且,将上述膜在氮气气氛下在400℃下加热处理5小时之后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0463] 优选为本发明的膜在波长400~1100nm内的透射率的最大值为70%以上(优选75%以上,更优选80%以上,进一步优选85%以上),最小值为30%以下(优选25%以下,更优选20%以下,进一步优选15%以下)。

[0464] (膜的制造方法)

[0465] 本发明的膜能够经过将上述的本发明的着色树脂组合物涂布于支承体上的工序来制造。本发明的膜的制造方法中,优选还包括形成图案(像素)的工序。作为图案(像素)的形成方法,可举出光刻法及干蚀刻法,优选光刻法。

[0466] <光刻法>

[0467] 首先,对通过光刻法形成图案以制造膜的情况进行说明。通过光刻法的图案形成优选包括:使用本发明的着色树脂组合物在支承体上形成着色树脂组合物层的工序、将着色树脂组合物层曝光成图案状的工序及显影去除着色树脂组合物层的未曝光部以形成图案(像素)的工序。可以根据需要设置对着色树脂组合物层进行烘烤的工序(预烘烤工序)及对经显影的图案(像素)进行烘烤的工序(后烘烤工序)。

[0468] 在形成着色树脂组合物层的工序中,使用本发明的着色树脂组合物在支承体上形成着色树脂组合物层。作为支承体,并无特别限定,能够根据用途适当选择。例如,可举出玻璃基板、硅基板等,优选为硅基板。并且,也可以在硅基板上形成有电荷耦合器件(CCD)、互补金属氧化物半导体(CMOS)、透明导电膜等。并且,有时也会在硅基板上形成隔离各像素的黑矩阵。并且,为了改善与上部层的密合性、防止物质的扩散或者基板表面的平坦化,在硅基板上可以设置基底层。用二碘甲烷测定时,基底层的表面接触角优选为20~70°。并且,用水测定时优选为30~80°。若基底层的表面接触角在上述范围内时,则着色树脂组合物的润湿性良好。基底层的表面接触角的调整,例如能够通过表面活性剂的添加等方法来进行。

[0469] 作为着色树脂组合物的涂布方法,能够使用公知的方法。例如,可举出滴涂法(滴铸)、狭缝涂布法、喷涂法、辊涂法、旋转涂布法(旋涂法)、流延涂布法、狭缝旋涂法、预湿法(例如,日本特开2009-145395号公报中所记载的方法)、喷墨(例如按需方式、压电方式、热方式)、喷嘴喷射等喷射系印刷、柔版印刷、丝网印刷、凹版印刷、反向胶印印刷及金属掩膜

印刷法等各种印刷法、使用模具等的转印法、纳米压印法等。作为基于喷墨的应用方法，并无特别限定，例如可举出“扩展/可使用的喷墨-专利上可见的无限可能性-，2005年2月发行，S.B.RESEARCH CO.,LTD.”中所示的方法(尤其115页～133页)或日本特开2003-262716号公报、日本特开2003-185831号公报、日本特开2003-261827号公报、日本特开2012-126830号公报、日本特开2006-169325号公报等中所记载的方法。并且，关于着色树脂组合物的涂布方法，也能够使用国际公开第2017/030174号、国际公开第2017/018419号中所记载的方法，这些内容被编入本说明书中。

[0470] 对形成于支承体上的着色树脂组合物层可以进行干燥(预烘烤)。通过低温工艺制造膜的情况下，也可以不进行预烘烤。在进行预烘烤的情况下，预烘烤温度优选150℃以下，更优选120℃以下，进一步优选110℃以下。下限例如能够设为50℃以上，也能够设为80℃以上。预烘烤时间优选10～300秒钟，更优选40～250秒钟，进一步优选80～220秒钟。预烘烤能够利用加热板、烘箱等来进行。

[0471] 接着，将着色树脂组合物层曝光成图案状(曝光工序)。例如，使用步进曝光机或扫描曝光机等，隔着具有规定掩膜图案的掩膜，对着色树脂组合物层进行曝光，由此能够曝光成图案状。由此，能够使曝光部分固化。

[0472] 作为曝光时能够使用的放射线(光)，可举出g射线、i射线等。并且，也能够使用波长300nm以下的光(优选波长180～300nm的光)。作为波长300nm以下的光，可举出KrF射线(波长248nm)、ArF射线(波长193nm)等，优选KrF射线(波长248nm)。并且，也能够利用300nm以上的长波光源。

[0473] 并且，曝光时，可以连续照射光来进行曝光，也可以脉冲照射来进行曝光(脉冲曝光)。另外，脉冲曝光是指以短时间(例如，毫秒级以下)的循环重复进行光的照射和停止来进行曝光的方式的曝光方法。脉冲曝光时，脉冲宽度优选为100纳秒(ns)以下，更优选为50纳秒以下，进一步优选为30纳秒以下。脉冲宽度的下限并无特别限定，能够设为1飞秒(fs)以上，也能够设为10飞秒以上。频率优选为1kHz以上，更优选为2kHz以上，进一步优选为4kHz以上。频率的上限优选为50kHz以下，更优选为20kHz以下，进一步优选为10kHz以下。最大瞬间照度优选为50000000W/m^2以上，更优选为100000000W/m^2以上，进一步优选为200000000W/m^2以上。并且，最大瞬间照度的上限优选为1000000000W/m^2以下，更优选为800000000W/m^2以下，进一步优选为500000000W/m^2以下。另外，脉冲宽度是指在脉冲周期中照射光的时间。并且，频率是指每一秒钟的脉冲周期的次数。并且，最大瞬间照度是指在脉冲周期中照射光的时间内的平均照度。并且，脉冲周期是指将脉冲曝光中的光的照射和停止作为一个循环的周期。

[0474] 照射量(曝光量)例如优选0.03～2.5J/cm^2，更优选0.05～1.0J/cm^2。关于曝光时的氧浓度，能够适当选择，除了在大气下进行曝光以外，例如可以在氧浓度为19体积％以下的低氧气氛下(例如15体积％、5体积％或实质上无氧)进行曝光，也可以在氧浓度超过21体积％的高氧气氛下(例如22体积％、30体积％或50体积％)进行曝光。并且，曝光照度能够适当设定，通常能够从1000W/m^2～100000W/m^2(例如，5000W/m^2、15000W/m^2或35000W/m^2)的范围选择。氧浓度和曝光照度可以适当组合条件，例如能够设为氧浓度10体积％且照度10000W/m^2、氧浓度35体积％且照度20000W/m^2等。

[0475] 接着，显影去除着色树脂组合物层的未曝光部以形成图案(像素)。着色树脂组合

物层的未曝光部的显影去除能够使用显影液来进行。由此,曝光工序中的未曝光部的着色树脂组合物层溶出于显影液中,而仅残留光固化的部分。显影液的温度例如优选20～30℃。显影时间优选20～180秒钟。并且,为了提高残渣去除性,可以重复进行多次每60秒钟甩掉一次显影液,进而供给新的显影液的工序。

[0476] 显影液可举出有机溶剂、碱性显影液等,可优选地使用碱性显影液。作为碱性显影液,优选用纯水稀释碱性剂的碱性水溶液(碱性显影液)。作为碱性剂,例如可举出氨、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、二甘醇胺、二乙醇胺、羟基胺、乙二胺、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、乙基三甲基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵、二甲基双(2-羟基乙基)氢氧化铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯等有机碱性化合物或氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠等无机碱性化合物。从环境方面及安全方面而言,碱性剂优选分子量大的化合物。碱性水溶液的碱性剂的浓度优选0.001～10质量%,更优选0.01～1质量%。并且,显影液可以进一步含有表面活性剂。作为表面活性剂,可举出上述的表面活性剂,优选非离子性表面活性剂。从运输和保管方便等观点出发,显影液也可以先制成为浓缩液,使用时再稀释成所需的浓度。稀释倍率并无特别限定,例如能够设定在1.5～100倍的范围内。并且,也优选在显影之后利用纯水进行清洗(冲洗)。并且,优选一边使形成有显影后的着色树脂组合物层的支承体旋转,一边向显影后的着色树脂组合物层供给冲洗液来进行冲洗。并且,也优选通过使喷射冲洗液的喷嘴从支承体的中心部向支承体的周缘部移动来进行。此时,从喷嘴的支承体中心部向周缘部移动时,可以在逐渐降低喷嘴的移动速度的同时使其移动。通过如上进行冲洗,能够抑制冲洗的面内偏差。并且,一边使喷嘴从支承体中心部向周缘部移动,一边逐渐降低支承体的转速,也可以获得相同的效果。

[0477] 优选在显影之后,并实施干燥之后进行追加曝光处理或加热处理(后烘烤)。追加曝光处理或后烘烤为用于使其完全固化的显影之后的固化处理。后烘烤时的加热温度例如优选100～240℃,更优选200～240℃。能够使用加热板或对流式烘箱(热风循环式干燥机)、高频加热机等加热机构,以连续式或者间歇式来对显影之后的膜进行后烘烤,以使该膜满足上述条件。在进行追加曝光处理的情况下,曝光中所使用的光优选为波长400nm以下的光。并且,追加曝光处理可以通过韩国公开专利第10-2017-0122130号公报中所记载的方法进行。

[0478] ＜干蚀刻法＞

[0479] 基于干蚀刻法的图案形成优选包括如下工序:使用本发明的着色树脂组合物在支承体上形成着色树脂组合物层,并使该着色树脂组合物层整体固化来形成固化物层的工序;在该固化物层上形成光致抗蚀剂层的工序;将光致抗蚀剂层曝光成图案状之后,进行显影以形成抗蚀剂图案的工序;及将该抗蚀剂图案作为掩膜,使用蚀刻气体对固化物层进行干蚀刻的工序。形成光致抗蚀剂层时,优选进一步实施预烘烤处理。尤其,作为光致抗蚀剂层的形成工艺,优选实施曝光后的加热处理、显影后的加热处理(后烘烤处理)的方式。关于基于干蚀刻法的图案形成,能够参考日本特开2013-064993号公报的0010～0067段的记载,且该内容被编入本说明书中。

[0480] (滤色器)

[0481] 本发明的滤色器具有上述的本发明的膜。更优选作为滤色器的像素具有本发明的

膜。本发明的滤色器能够用于CCD(电荷耦合器件)和CMOS(互补金属氧化物半导体)等固体摄像元件和图像显示装置等。

[0482] 在本发明的滤色器中,本发明的膜的厚度能够根据目的而适当调整。膜厚优选20μm以下,更优选10μm以下,进一步优选5μm以下。膜厚的下限优选0.1μm以上,更优选0.2μm以上,进一步优选0.3μm以上。

[0483] 在本发明的滤色器中,像素的宽度优选为0.5～20.0μm。下限优选为1.0μm以上,更优选为2.0μm以上。上限优选为15.0μm以下,更优选为10.0μm以下。并且,像素的杨氏模量优选为0.5～20GPa,更优选为2.5～15GPa。

[0484] 本发明的滤色器中所包含的各像素优选具有高平坦性。具体而言,像素的表面粗糙度Ra优选为100nm以下,更优选为40nm以下,进一步优选为15nm以下。下限并无规定,例如优选为0.1nm以上。像素的表面粗糙度能够使用例如Veeco Instruments Inc.制的AFM(原子力显微镜)Dimens ion3100来进行测定。并且,像素上的水的接触角能够适当设定为优选值,通常在50～110°的范围内。接触角例如能够使用接触角计CV-DT·A型(Kyowa Interface Science Co.,LTD.制)来进行测定。并且,优选像素的体积电阻值高。具体而言,像素的体积电阻值优选为$10^{9}\Omega$·cm以上,更优选为$10^{11}\Omega$·cm以上。上限并无规定,例如优选为$10^{14}\Omega$·cm以下。像素的体积电阻值能够使用超高电阻计5410(Advantest Corporation制)来进行测定。

[0485] 并且,在本发明的滤色器中,也可以在本发明的膜的表面设置有保护层。通过设置保护层,能够赋予阻氧化、低反射化、亲水/疏水化、特定波长的光(紫外线、近红外线等)的遮蔽等各种功能。作为保护层的厚度,优选0.01～10μm,更优选0.1～5μm。作为保护层的形成方法,可举出涂布溶解于有机溶剂中的保护层形成用树脂组合物来形成的方法、化学气相沉积法、利用粘接材料粘合已成型的树脂的方法等。作为构成保护层的成分,可举出(甲基)丙烯酸树脂、烯-硫醇树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚树脂、聚芳酯树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯树脂、聚亚芳基醚氧化膦树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、环状烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、多元醇树脂、聚偏二氯乙烯树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、芳纶(aramid)树脂、聚酰胺树脂、醇酸树脂、环氧树脂、改性硅酮树脂、氟树脂、聚碳酸酯树脂、聚丙烯腈树脂、纤维素树脂、Si、C、W、Al_2O_3、Mo、SiO_2、Si_2N_4等,也可以含有两种以上这些成分。例如,为以阻氧化为目的的保护层的情况下,保护层优选含有多元醇树脂、SiO_2及Si_2N_4。并且,为以低反射化为目的的保护层的情况下,优选保护层含有(甲基)丙烯酸树脂和氟树脂。

[0486] 涂布保护层形成用树脂组合物来形成保护层时,作为保护层形成用树脂组合物的涂布方法,能够使用旋涂法、浇铸法、丝网印刷法、喷墨法等公知的方法。保护层形成用树脂组合物中所含的有机溶剂能够使用公知的有机溶剂(例如,丙二醇1-单甲醚2-乙酸酯、环戊酮、乳酸乙酯等)。利用化学气相沉积法来形成保护层时,作为化学气相沉积法,能够使用公知的化学气相沉积法(热化学气相沉积法、等离子体化学气相沉积法、光化学气相沉积法)。

[0487] 保护层可以根据需要而含有有机/无机微粒、特定波长的光(例如,紫外线、近红外线等)的吸收剂、折射率调节剂、抗氧化剂、粘附剂、表面活性剂等添加剂。作为有机/无机微粒的例子,例如可举出高分子微粒(例如,硅酮树脂微粒、聚苯乙烯微粒、三聚氰胺树脂微粒)、氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化铟、氧化铝、氮化钛、氮氧化钛、氟化镁、中空二氧化硅、二

氧化硅、碳酸钙、硫酸钡等。特定波长的光的吸收剂能够使用公知的吸收剂。这些添加剂的含量能够适当调整,但相对于保护层的总质量优选为0.1～70质量%,进一步优选为1～60质量%。并且,作为保护层,也能够使用日本特开2017-151176号公报的0073～0092段中所记载的保护层。

[0488] 滤色器可以具有基底层。

[0489] 并且,在滤色器的绿色像素中,可以由C.I.颜料绿7、C.I.颜料绿36、C.I.颜料黄139及C.I.颜料黄185的组合形成绿色,也可以由C.I.颜料绿58、C.I.颜料黄150及C.I.颜料黄185的组合形成绿色。

[0490] 滤色器也可以具有如下结构:在通过隔壁例如以方格状隔开的空间嵌入有各着色像素的结构。并且,本发明的着色树脂组合物也能够优选地使用于国际公开第2019/102887号中所记载的像素结构中。

[0491] (固体摄像元件)

[0492] 本发明的固体摄像元件具有上述的本发明的膜。作为本发明的固体摄像元件的结构,只要具备本发明的膜且作为固体摄像元件而发挥作用的结构,则并无特别限定,例如可举出如下结构。

[0493] 固体摄像元件的结构如下:在基板上具有包含构成固体摄像元件(CCD(电荷耦合器件)影像传感器、CMOS(互补金属氧化物半导体)影像传感器等)的受光区域的多个光电二极管及多晶硅等的传输电极,在光电二极管及传输电极上具有仅光电二极管的受光部开口的遮光膜,在遮光膜上具有以覆盖遮光膜整个面及光电二极管受光部的方式形成的由氮化硅等构成的器件保护膜,在器件保护膜上具有滤色器。而且,可以是在器件保护膜上且滤色器的下方(靠近基板的一侧)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。并且,滤色器可以具有如下结构:在通过隔壁例如以方格状隔开的空间嵌入有各着色像素的结构。优选此时的隔壁的折射率低于各着色像素为折射率。作为具有这种结构的摄像装置的例子,可举出日本特开2012-227478号公报、日本特开2014-179577号公报、国际公开第2018/043654号、美国专利申请公开第2018/0040656号说明书中所记载的装置。具备本发明的固体摄像元件的摄像装置,除了能够用作数码相机、具有摄像功能的电子设备(移动电话等)之外,还能够用作车载摄像机或监控摄像机。此外,组装有本发明的滤色器的固体摄像元件中,除了本发明的滤色器之外,还可以组装有其他滤色器、近红外线截止滤波器、有机光电转换膜等。

[0494] (图像显示装置)

[0495] 本发明的图像显示装置具有上述的本发明的膜。作为图像显示装置,可举出液晶显示装置和有机电致发光显示装置等。关于图像显示装置的定义和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.,1989年发行)”等中。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、Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.,1994年发行)”中。对能够适用本发明的液晶显示装置并无特别限定,例如能够适用于上述“下一代液晶显示器技术”中所记载的各种方式的液晶显示装置。

[0496] 实施例

[0497] 以下举出实施例对本发明进行进一步具体的说明。示于以下实施例的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等只要不脱离本发明的宗旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。除非另有说明,则“份”、“%”为质量基准。

[0498] ＜试样的重均分子量(Mw)的测定＞

[0499] 通过凝胶渗透色谱法(GPC),在以下条件下测定了试样的重均分子量。

[0500] 管柱的种类:将TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000和TOSOH TSKgel Super HZ2000连结而成的管柱

[0501] 展开溶剂:四氢呋喃

[0502] 管柱温度:40℃

[0503] 流量(样品注入量):1.0μL(样品浓度:0.1质量%)

[0504] 装置名称:Tosoh Corporation制HLC-8220GPC

[0505] 检测器:RI(折射率)检测器

[0506] 校准曲线基础树脂:聚苯乙烯树脂

[0507] ＜试样的酸值的测定＞

[0508] 试样的酸值表示中和每1g试样中的固体成分中的酸性成分时所需的氢氧化钾的质量。试样的酸值如下进行了测定。即,将测定试样溶解于四氢呋喃/水＝9/1(质量比)混合溶剂中,使用电位滴定仪(产品名称:AT-510、KYOTO ELE CTRONICS MANUFACTURING CO.,LTD.制),将所获得的溶液在25℃下用0.1mol/L氢氧化钠水溶液进行了中和滴定。以滴定pH曲线的拐点为滴定终点,通过以下式算出了酸值。

[0509] A＝56.11×Vs×0.5×f/w

[0510] A:酸值(mgKOH/g)

[0511] Vs:滴定时所需的0.1mol/L氢氧化钠水溶液的使用量(mL)

[0512] f:0.1mol/L氢氧化钠水溶液的滴定量

[0513] w:试样的质量(g)(固体成分换算)

[0514] ＜分散液R1～R8、B1～B5、G1～G4、Y1～Y2、I1～I6、Bk1～Bk7的制造＞

[0515] 使用珠磨机(使用直径为0.3mm的氧化锆珠)将混合下述表中所记载的原料而成的混合液混合并分散3小时之后,进一步使用带减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Nippon BEE Co.,Ltd.制),在2000MPa的压力下以500g/分钟的流量进行了分散处理。重复进行10次该分散处理而获得了各分散液。

[0516]

[表1]

分散液	色材													颜料衍生物			树脂（分散剂）								溶剂			
	PR 264	PR 254	PR 179	PB 15:4	PB 15:6	PB 16	PG 7	PG 36	PY 138	PY 215	PY 23	IR色素	IRGAP HORE	PBk 32	衍生物1	衍生物2	衍生物3	AA-2	AA-4	AA-6	AA-10	AA-12	AA-15	CA-1	S-1	S-2	S-3	S-4
分散液R1	20.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.2	-	-	9.2	-	-	-	-	-	-	64.8	-	-	-
分散液R2	-	24.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.6	-	-	9.8	-	-	-	-	-	60.4	-	-	-
分散液R3	11.6	10.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.6	-	-	-	11.2	-	-	-	-	-	62.0	-	-
分散液R4	22.9	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	12.3	-	-	-	57.7	-
分散液R5	-	12.8	-	-	-	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	2.6	-	-	4.5	-	-	-	-	-	-	74.6	-	-	-
分散液R6	13.1	-	-	-	-	-	-	-	-	3.6	-	-	-	-	2.4	-	-	-	4.3	-	-	-	-	-	76.6	-	-	-
分散液R7	-	-	12.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.7	-	-	-	-	4.2	-	-	-	-	80.2	-	-	-
分散液R8	-	-	10.1	-	-	-	-	-	-	4.2	-	-	-	-	2.6	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-	79.1	-	-	-
分散液B1	-	-	-	21.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	63.7	
分散液B2	-	-	-	-	22.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.2	-	-	10.3	-	-	-	-	-	-	-	-	62.9
分散液B3	-	-	-	-	-	22.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.6	-	-	-	-	10.5	-	-	-	-	61.5	-	-
分散液B4	-	-	-	17.2	5.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.8	-	5.4	-	-	4.2	-	-	-	-	63.0	-	-
分散液B5	-	-	-	10.8	-	6.9	-	-	-	-	-	-	-	-	5.6	-	-	-	-	-	-	-	-	8.4	68.3	-	-	-
分散液G1	-	-	-	-	-	-	12.3	-	-	-	-	-	-	-	-	2.5	-	4.1	-	-	-	-	-	-	81.1	-	-	-
分散液G2	-	-	-	-	-	-	-	11.9	-	-	-	-	-	-	-	2.3	-	-	3.9	-	-	-	-	-	81.9	-	-	-
分散液G3	-	-	-	-	-	-	10.1	-	-	2.0	-	-	-	-	-	2.6	-	-	-	3.3	-	-	-	-	82.0	-	-	-
分散液G4	-	-	-	-	-	-	-	10.2	2.9	-	-	-	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	3.7	-	-	80.9	-	-	-
分散液Y1	-	-	-	-	-	-	-	-	12.9	-	-	-	-	-	-	2.3	-	3.5	-	-	-	-	-	-	81.3	-	-	-
分散液Y2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13.1	-	-	-	-	-	2.3	-	3.7	-	-	-	-	-	-	80.9	-	-	-
分散液I1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.5	-	-	-	-	6.4	4.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	66.6
分散液I2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.5	-	-	-	-	6.4	-	4.5	-	-	-	-	-	-	-	66.6	-
分散液I3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	22.5	-	-	-	-	6.4	-	-	4.5	-	-	-	-	-	66.6	-	-
分散液I4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.3	-	-	-	-	7.2	-	-	-	4.5	-	-	-	64.0	-	-	-
分散液I5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.3	-	-	-	-	7.2	-	-	-	2.3	-	2.2	-	64.0	-	-	-
分散液I6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.3	-	-	-	-	7.2	-	-	-	-	-	-	4.5	64.0	-	-	-

[0517]

[表2]

分散液	色材												颜料衍生物			树脂（分散剂）							溶剂			
	PR264	PR254	PR179	PB 15:4	PB 15:6	PB16	PG7	PG36	PY138	PY215	PY23	IR色素	IRGAPHORE	PBk32	衍生物1	衍生物2	衍生物3	AA-2	AA-4	AA-6	AA-10	AA-12	AA-15	CA-1	S-1	S-2	S-3	S-4
分散液Bk1	-	7.7	-	5.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.3	-	-	4.5	-	-	-	-	-	-	80.5	-	-	-
分散液Bk2	-	-	4.9	-	-	1.9	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	2.4	-	-	4.3	-	-	-	-	-	81.3	-	-	-
分散液Bk3	6.8	-	-	-	-	4.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	2.3	-	-	-	-	4.0	-	-	-	-	81.5	-	-	-
分散液Bk4	-	5.6	-	-	3.2	-	-	-	2.2	-	-	3.6	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	4.1	-	-	79.0	-	-	-
分散液Bk5	-	-	-	-	-	6.3	-	-	-	-	-	-	6.3	-	-	2.1	-	-	-	-	3.8	-	-	-	81.6	-	-	-
分散液Bk6	-	-	-	-	3.1	-	-	-	3.1	-	-	-	3.1	3.1	-	2.1	-	-	-	-	3.8	-	-	-	81.6	-	-	-
分散液Bk7	-	-	-	-	4.2	-	-	-	4.2	-	4.2	-	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	-	3.8	-	-	-	81.6	-	-	-
分散液Bk8	6.8	-	-	-	-	4.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	2.3	-	-	4.0	-	-	-	-	-	-	61.5	20.0	-	-
分散液Bk9	6.8	-	-	-	-	4.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	2.3	-	-	-	4.0	-	-	-	-	-	61.5	-	20.0	-
分散液Bk10	6.8	-	-	-	-	4.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	4.0	-	-	-	61.5	-	-	20.0
分散液Bk11	6.8	-	-	-	-	4.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	4.0	-	-	81.5	-	-	-
分散液Bk12	6.8	-	-	-	-	4.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	4.0	-	81.5	-	-	-
分散液Bk13	6.8	-	-	-	-	4.4	-	-	-	1.0	-	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	81.5	-	-	-

[0518] 上述表中所记载的数值的单位为质量份。上述表中所示的原料中以缩写表示的原料的详细内容如下。

[0519] 〔色材〕

[0520] PR264:C.I.Pigment Red 264(红色颜料、二酮吡咯并吡咯颜料)

[0521] PR254:C.I.Pigment Red 254(红色颜料、二酮吡咯并吡咯颜料)

[0522] PR179:C.I.Pigment Red 179

[0523] PB15:4:C.I.Pigment Blue 15:4(蓝色颜料、酞菁颜料)

[0524] PB15:6:C.I.Pigment Blue 15:6(蓝色颜料、酞菁颜料)

[0525] PB16:C.I.Pigment Blue 16(蓝色颜料、酞菁颜料)

[0526] PG7:C.I.Pigment Green 7

[0527] PG36:C.I.Pigment Green 36

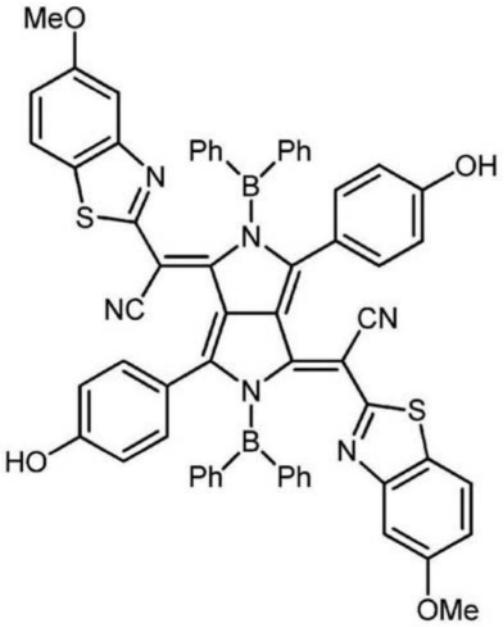
[0528] PY138:C.I.Pigment Yellow 138

[0529] PY215:C.I.Pigment Yellow 215

[0530] PV23:C.I.Pigment Violet 23

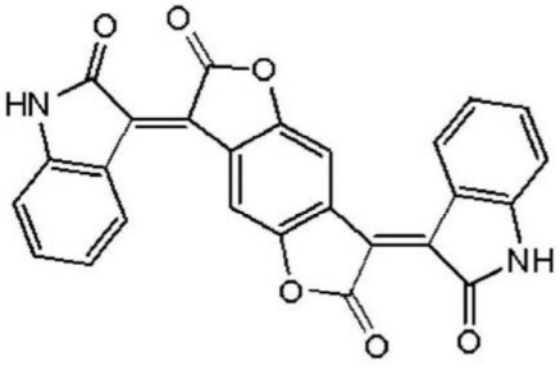
[0531] IR色素:下述结构的化合物(近红外线吸收颜料、结构式中,Me表示甲基,Ph表示苯基)

[0532] [化学式36]

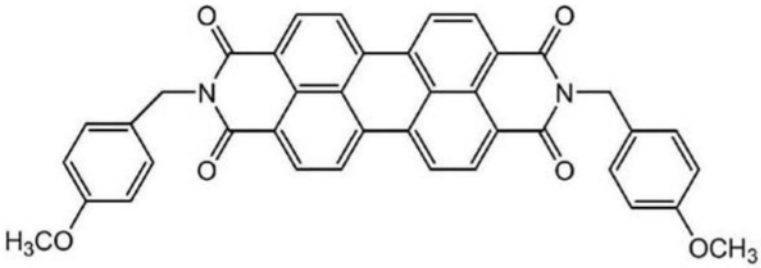
[0533] 

[0534] IRGAPHORE:Irgaphor Black S 0100 CF(BASF公司制、下述结构的化合物、内酰胺颜料)

[0535] [化学式37]

[0536] 

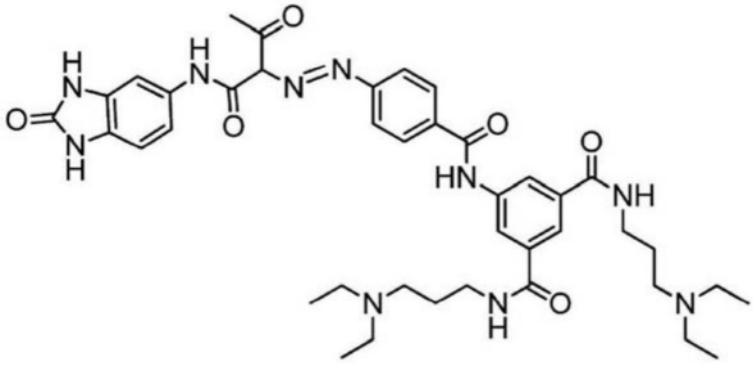
[0537] PBk32:C.I.Pigment Black 32(下述结构的化合物、苝颜料)[化学式38]

[0538] 

[0539] (颜料衍生物)

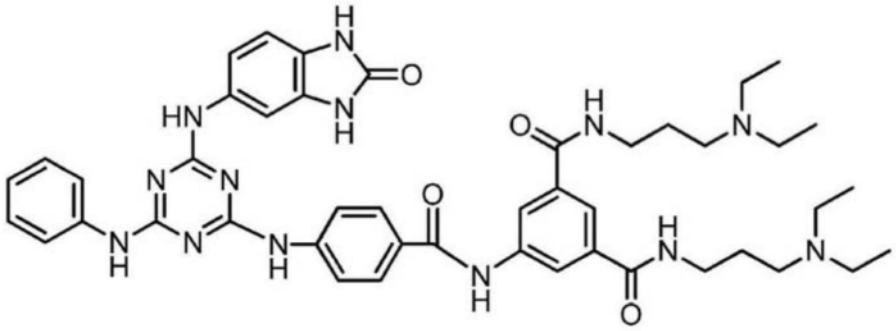
[0540] 衍生物1:下述结构的化合物

[0541] [化学式39]

[0542] 

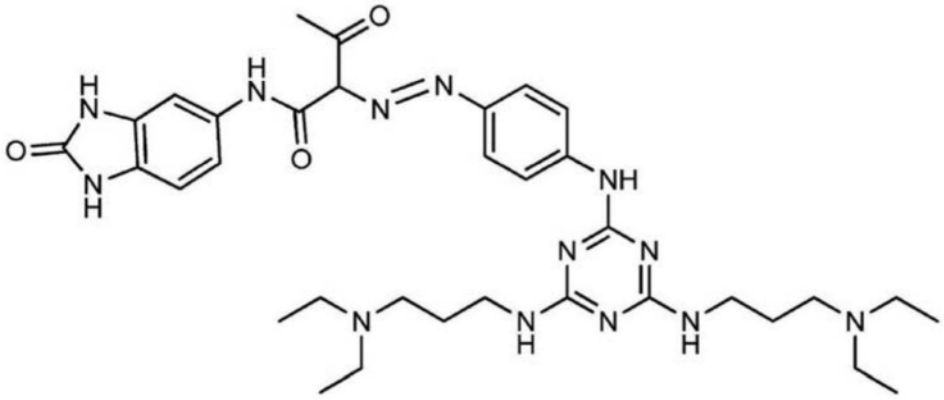
[0543] 衍生物2:下述结构的化合物

[0544] [化学式40]

[0545] 

[0546] 衍生物3:下述结构的化合物

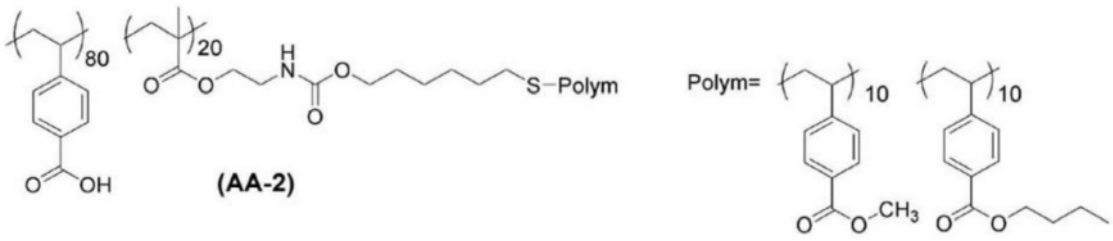
[0547] [化学式41]

[0548] 

[0549] 〔树脂〕

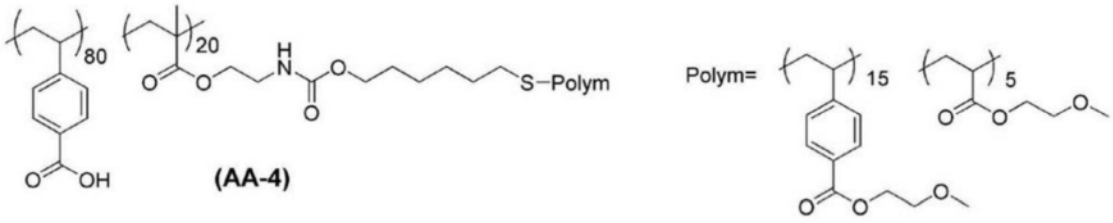
[0550] AA-2:下述结构的树脂(主链上所标记的数值为摩尔比,侧链(Polym的重复单元)上所标记的数值为重复单元的数量。重均分子量为26000,酸值为55mgKOH/g。)

[0551] [化学式42]

[0552] 

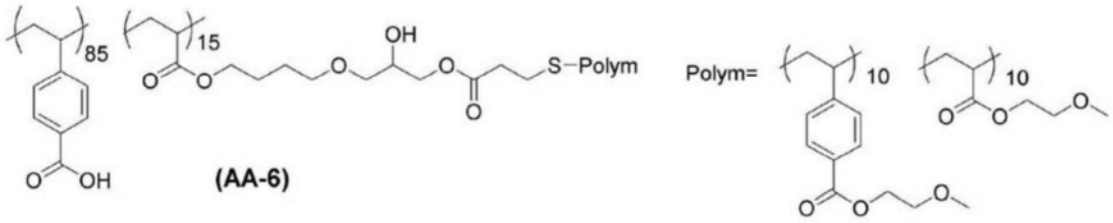
[0553] AA-4:下述结构的树脂(主链上所标记的数值为摩尔比,侧链(Polym的重复单元)上所标记的数值为重复单元的数量。重均分子量为21000、酸值为38mgKOH/g。)

[0554] [化学式43]

[0555] 

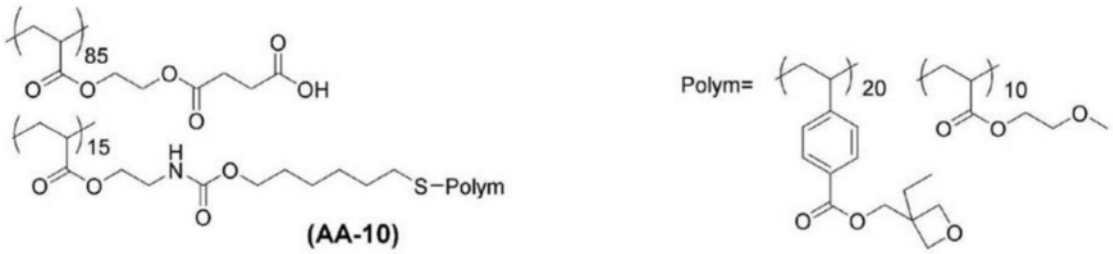
[0556] AA-6:下述结构的树脂(主链上所标记的数值为摩尔比,侧链(Polym的重复单元)上所标记的数值为重复单元的数量。重均分子量为18500,酸值为42mgKOH/g。)

[0557] [化学式44]

[0558] 

[0559] AA-10:下述结构的树脂(主链上所标记的数值为摩尔比,侧链(Polym的重复单元)上所标记的数值为重复单元的数量。重均分子量为32000,酸值为70mgKOH/g。)

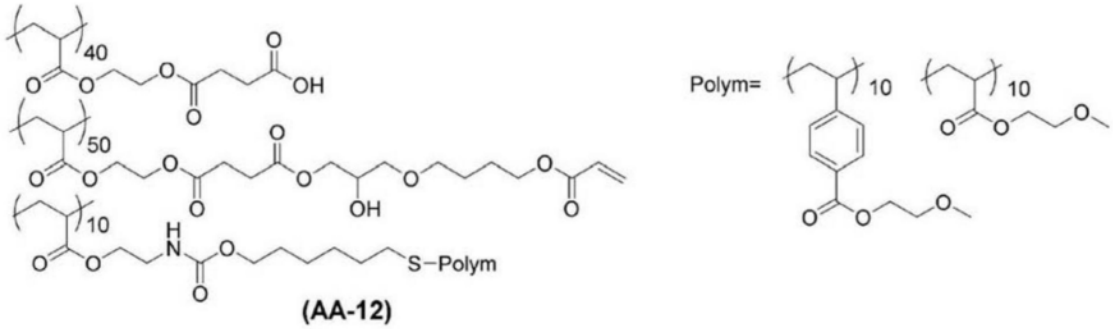
[0560] [化学式45]

[0561] 

(AA-10)

[0562] AA-12:下述结构的树脂(主链上所标记的数值为摩尔比,侧链(Polym的重复单元)上所标记的数值为重复单元的数量。重均分子量为29500,酸值为63mgKOH/g。)

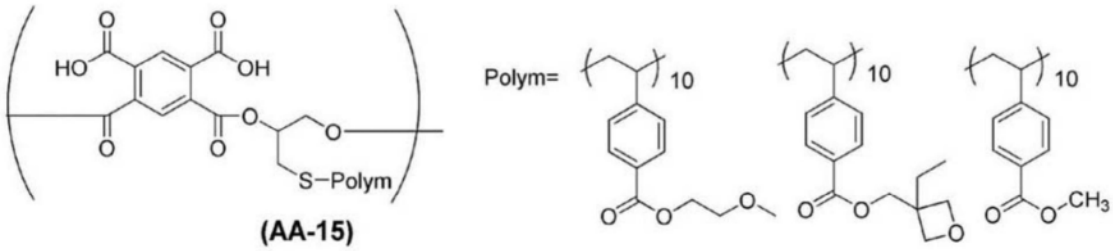
[0563] [化学式46]

[0564] 

(AA-12)

[0565] AA-15:下述结构的树脂(重复单元(Polym)上所标记的数值为重复单元的数量。重均分子量为12500,酸值为55mgKOH/g。)

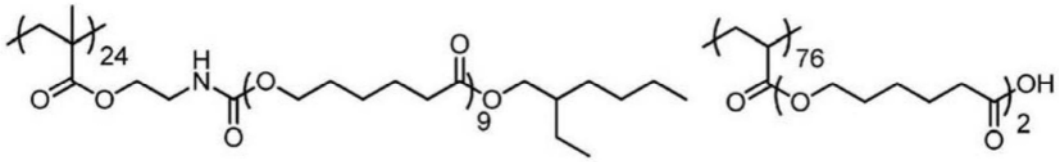
[0566] [化学式47]

[0567] 

(AA-15)

[0568] CA-1:下述结构的树脂((甲基)丙烯酸树脂、主链上所标记的数值为摩尔比,侧链上所标记的数值为重复单元的数量。重均分子量为20000,酸值为77mgKOH/g。)

[0569] [化学式48]

[0570] 

[0571] 〔溶剂(有机溶剂)〕

[0572] S-1:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0573] S-2:丙二醇单甲醚

[0574] S-3:环己酮

[0575] S-4:环戊酮<树脂组合物的制造>

[0576] 在各实施例及比较例中,分别混合下述表中所记载的原料来制备了实施例及比较例的着色树脂组合物。下表中所记载的添加量栏中的数值的单位为质量份。

[0577] [表3]

[0578]

	颜料分散液		树脂		聚合性化合物		光聚合引发剂		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
实施例 1	分散液 R1	54.6	A-1	12.0	D-1	5.0	E-1	5.0	S-1	23.4
实施例 2	分散液 R1	56.4	A-2	4.0	D-1	4.0	E-1	3.0	S-1	32.6
实施例 3	分散液 R1	54.6	A-3	2.0	D-1	3.0	E-2	1.0	S-3	39.4
实施例 4	分散液 R2	53.4	A-4	8.0	D-1	3.0	E-1	3.0	S-3	32.6
实施例 5	分散液 R2	58.6	A-5	8.0	D-2	3.0	E-2	3.0	S-3	27.4
实施例 6	分散液 R2	55.0	A-6	8.0	D-1	3.0	E-3	3.0	S-3	31.0
实施例 7	分散液 R3	55.9	A-7	10.0	D-1	5.0	E-1	3.0	S-3	26.1
实施例 8	分散液 R3	57.2	A-8	10.0	D-2	5.0	E-2	3.0	S-3	24.8
实施例 9	分散液 R3	63.7	A-9	10.0	D-3	4.0	E-3	3.0	S-1	19.3
实施例 10	分散液 R4	56.9	A-10	12.0	D-1	4.0	E-3	3.0	S-3	24.1
实施例 11	分散液 R5	55.0	A-4	5.0	D-1	4.0	E-2	3.0	S-1	33.0
实施例 12	分散液 R6	55.0	A-5	5.0	D-2	3.0	E-2	3.0	S-1	34.0
实施例 13	分散液 R7	55.0	A-6	5.0	D-1	3.0	E-3	3.0	S-1	34.0
实施例 14	分散液 R8	55.0	A-11	5.0	D-2	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 15	分散液 B1	52.5	A-11	8.0	D-1	5.0	E-1	2.0	S-3	32.5
实施例 16	分散液 B1	52.0	A-12	8.0	D-2	5.0	E-1	3.0	S-3	32.0
实施例 17	分散液 B1	57.9	A-13	8.0	D-3	5.0	E-1	3.0	S-3	26.2
实施例 18	分散液 B2	52.3	A-14	8.0	D-1	5.0	E-2	3.0	S-3	31.7
实施例 19	分散液 B2	56.7	A-15	8.0	D-2	2.0	E-2	2.0	S-3	31.3
实施例 20	分散液 B2	55.1	A-16	8.0	D-3	5.0	E-2	3.0	S-1	28.9
实施例 21	分散液 B3	58.0	A-17	10.0	D-1	5.0	E-3	3.0	S-1	24.0
实施例 22	分散液 B3	53.8	A-18	10.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	31.2
实施例 23	分散液 B3	54.1	A-19	10.0	D-2	5.0	E-3	3.0	S-1	27.9
实施例 24	分散液 B4	59.2	A-20	10.0	D-1	5.0	E-1	3.0	S-3	22.9
实施例 25	分散液 B4	56.4	A-21	8.0	D-1	5.0	E-2	2.0	S-3	28.6
实施例 26	分散液 B4	56.8	A-22	8.0	D-2	2.0	E-3	3.0	S-3	30.2
实施例 27	分散液 B5	63.7	A-23	9.0	D-1	5.0	E-1	3.0	S-3	19.3
实施例 28	分散液 B5	70.2	A-24	10.0	D-1	5.0	E-2	3.0	S-3	11.8
实施例 29	分散液 G1	55.0	A-4	5.0	D-1	5.0	E-3	2.0	S-1	33.0
实施例 30	分散液 G2	55.0	A-5	5.0	D-1	5.0	E-3	3.0	S-1	32.0
实施例 31	分散液 G3	55.0	A-6	5.0	D-2	5.0	E-3	3.0	S-1	32.0
实施例 32	分散液 G4	55.0	A-11	5.0	D-2	5.0	E-3	3.0	S-1	32.0
实施例 33	分散液 Y1	55.0	A-11	5.0	D-3	2.0	E-3	2.0	S-1	36.0
实施例 34	分散液 Y2	55.0	A-11	5.0	D-3	5.0	E-3	3.0	S-1	32.0
实施例 35	分散液 I1	53.8	A-1	8.0	D-1	2.0	E-3	1.0	S-1	35.2
实施例 36	分散液 I1	56.6	A-2	8.0	D-1	5.0	E-1	3.0	S-1	27.5
实施例 37	分散液 I1	59.8	A-3	8.0	D-1	5.0	E-2	3.0	S-1	24.2
实施例 38	分散液 I2	60.3	A-4	8.0	D-1	2.0	E-3	1.0	S-3	28.7
实施例 39	分散液 I2	57.1	A-5	8.0	D-2	5.0	E-1	2.0	S-3	27.9
实施例 40	分散液 I3	56.3	A-6	12.0	D-1	10.0	E-2	5.0	S-3	16.7

[0579] [表4]

[0580]

	颜料分散液		树脂		聚合性化合物		光聚合引发剂		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
实施例 41	分散液 I3	55.9	A-7	8.0	D-2	5.0	E-3	5.0	S-3	26.1
实施例 42	分散液 I4	54.1	A-8	8.0	D-1	2.0	E-1	3.0	S-3	32.9
实施例 43	分散液 I5	55.9	A-9	8.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-3	31.1
实施例 44	分散液 I5	60.6	A-10	8.0	D-1	5.0	E-3	3.0	S-3	23.4
实施例 45	分散液 I5	55.8	A-11	8.0	D-1	5.0	E-3	3.0	S-3	28.2
实施例 46	分散液 I6	55.0	A-12	8.0	D-1	5.0	E-3	3.0	S-3	29.0
实施例 47	分散液 Bk1	55.0	A-4	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 48	分散液 Bk2	55.0	A-5	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 49	分散液 Bk3	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 50	分散液 Bk4	55.0	A-11	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 51	分散液 R1 分散液 B2	27.6 27.6	A-4	10.0	D-1	11.5	E-2	5.0	S-1	31.5
实施例 52	分散液 R5 分散液 G1 分散液 Y1	18.3 18.3 18.3	A-6	5.0	D-1	5.0	E-2	3.0	S-1	45.0
实施例 53	分散液 R6 分散液 G2 分散液 B1	18.3 18.3 18.3	A-4	5.0	D-2	5.0	E-2	3.0	S-1	45.0
实施例 54	分散液 R6 分散液 B2 分散液 Y2	18.3 18.3 18.3	A-6	5.0	D-3	5.0	E-3	3.0	S-1	45.0
实施例 55	分散液 Bk5	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 56	分散液 Bk6	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 57	分散液 Bk7	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 58	分散液 Bk7	55.0	A-27	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 59	分散液 Bk7	55.0	A-28	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 60	分散液 Bk7	55.0	A-29	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 61	分散液 Bk7	55.0	A-30	5.0	D-1	2.0	E-2	3.0	S-1	35.0
实施例 62	分散液 Bk3	55.0	CA-3	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 63	分散液 Bk8	55.0	A-1	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 64	分散液 Bk9	55.0	A-5	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 65	分散液 Bk10	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 66	分散液 Bk11	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 67	分散液 Bk12	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
实施例 68	分散液 Bk13	55.0	A-6	5.0	D-1	2.0	E-3	3.0	S-1	35.0
比较例 1	分散液 I6	40.2	CA-3	8.0	D-1	11.5	E-3	5.0	S-1	35.3
比较例 2	分散液 I6	43.6	CA-4	8.0	D-1	11.5	E-3	5.0	S-3	31.9

[0581] 上述表中所记载的原料中以缩写表示的原料的详细内容如下。

[0582] 〔分散液〕

[0583] 分散液R1～R8、B1～B5、G1～G4、Y1～Y2、I1～I6、Bk1～Bk13:上述的分散液

[0584] 〔树脂〕

[0585] A-1:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为12300。

[0586] A-2:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为18500。

[0587] A-3:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为23000。

[0588] A-4:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为8900。

[0589] A-5:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为27000。

[0590] A-6:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为56000。

[0591] A-7:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为31400。

[0592] A-8:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为42000。

[0593] A-9:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为18900。

[0594] A-10:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为16700。

[0595] A-11:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为31000。

[0596] A-12:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为14000。

[0597] A-13:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为12600。

[0598] A-14:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为17400。

[0599] A-15:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为34000。

[0600] A-16:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为23100。

[0601] A-17:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为19000。

[0602] A-18:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为22300。

[0603] A-19:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为28700。

[0604] A-20:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为15000。

[0605] A-21:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为9700。

[0606] A-22:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为50000。

[0607] A-23:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为12100。

[0608] A-24:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为13000。

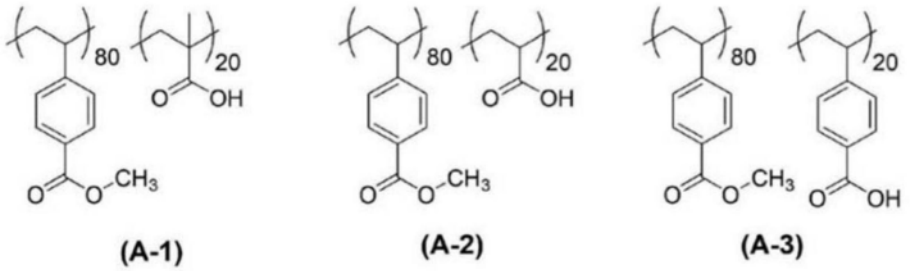
[0609] A-27:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为25000。

[0610] A-28:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为28100。

[0611] A-29:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为34200。

[0612] A-30:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为14500。

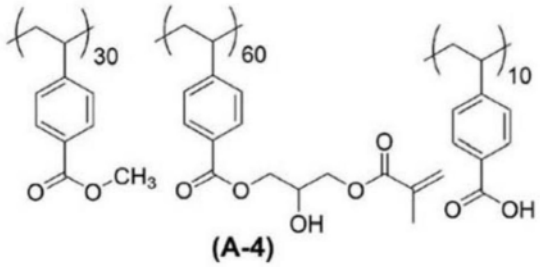
[0613] [化学式49]



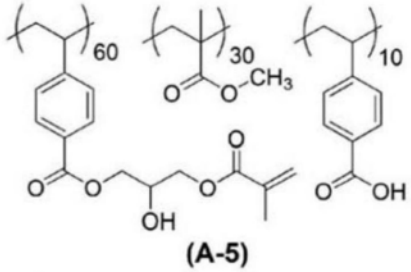
(A-1)

(A-2)

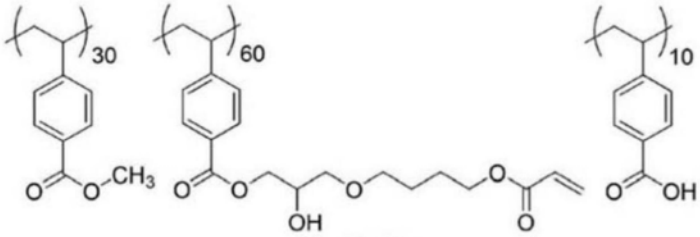
(A-3)



(A-4)

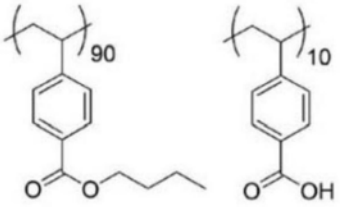


(A-5)

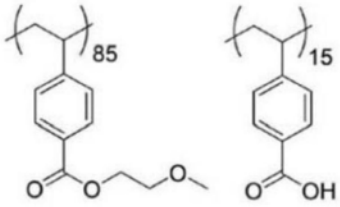


(A-6)

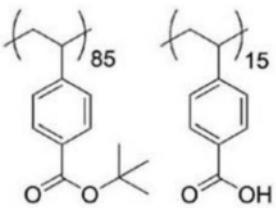
[0614]



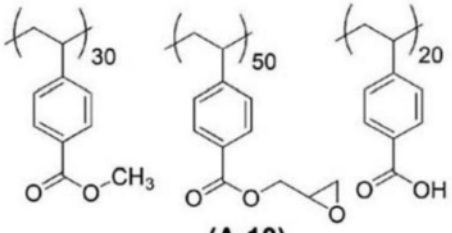
(A-7)



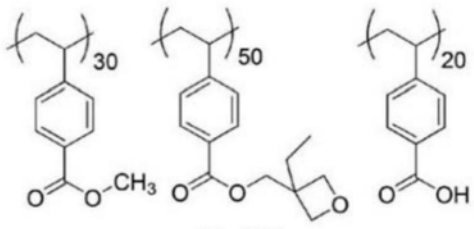
(A-8)



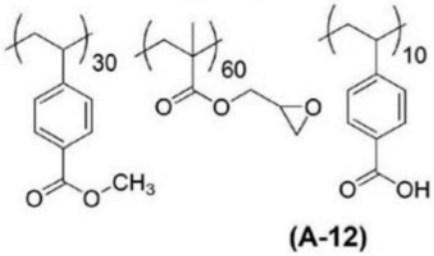
(A-9)



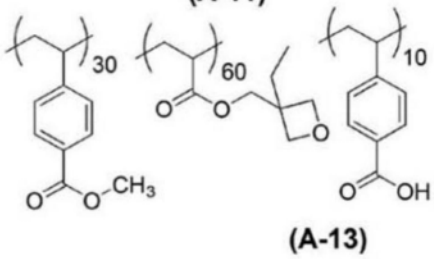
(A-10)



(A-11)

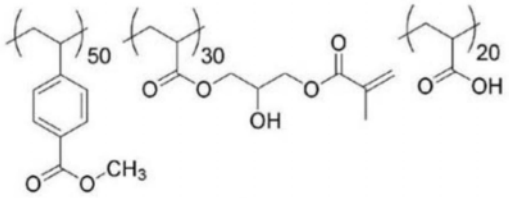


(A-12)

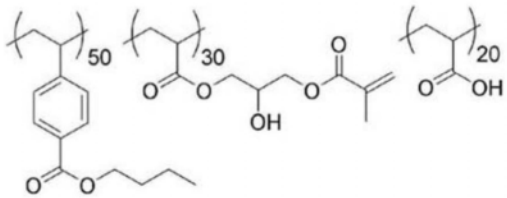


(A-13)

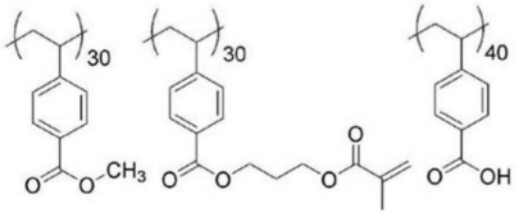
[0615] [化学式50]



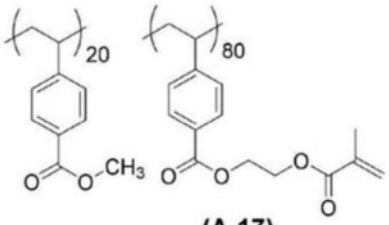
(A-14)



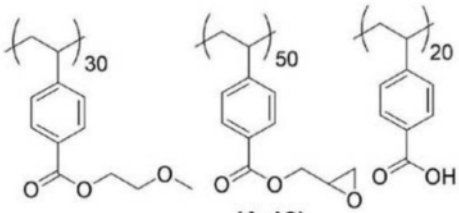
(A-15)



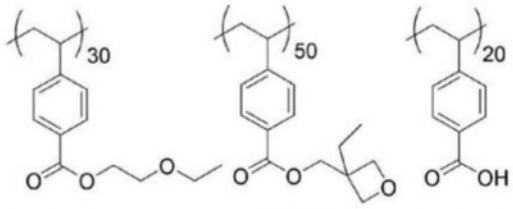
(A-16)



(A-17)

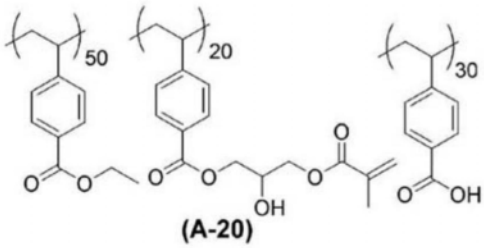


(A-18)

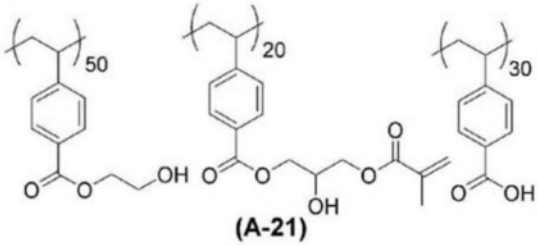


(A-19)

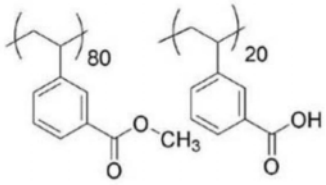
[0616]



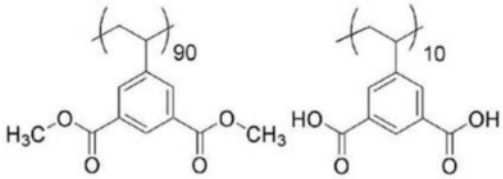
(A-20)



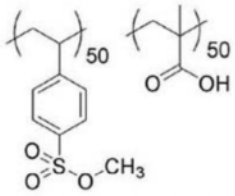
(A-21)



(A-22)

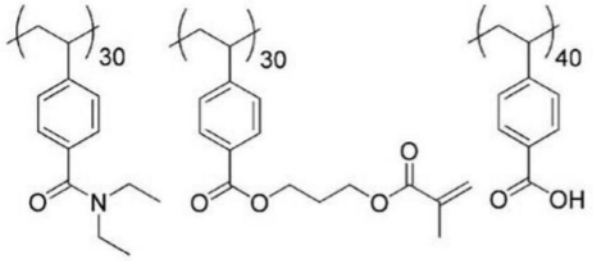


(A-23)

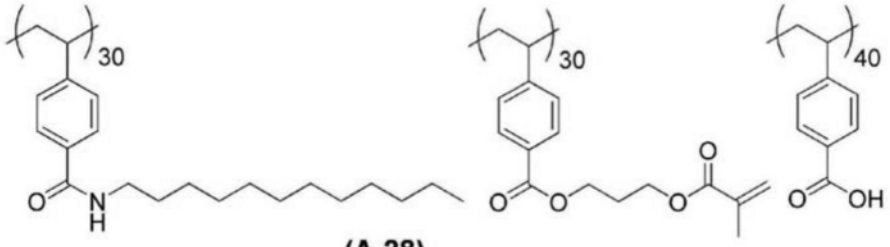


(A-24)

[0617] [化学式51]

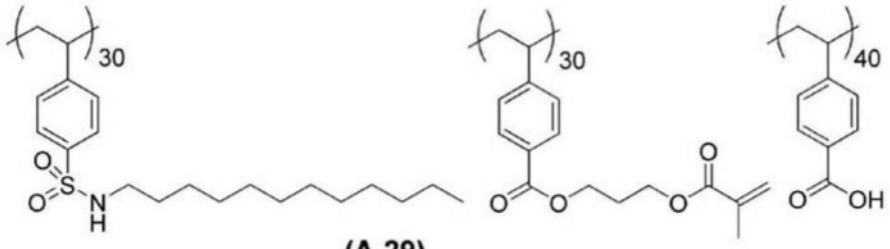


(A-27)

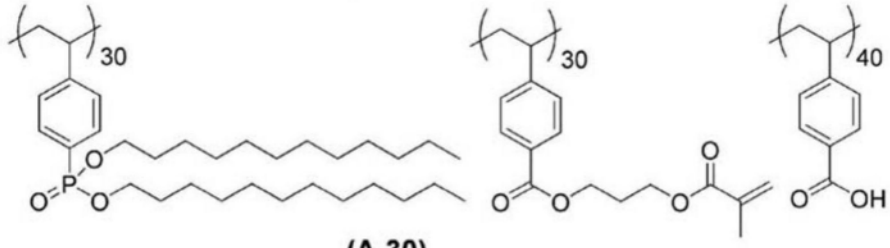


(A-28)

[0618]



(A-29)

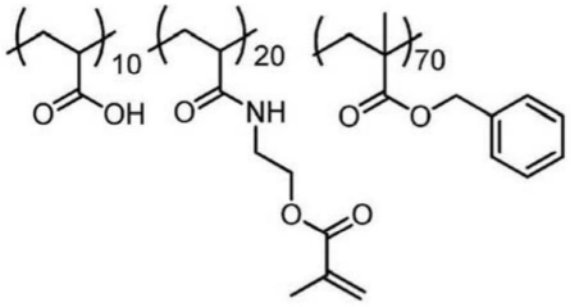


(A-30)

[0619] CA-3:下述结构的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为18700。

[0620] [化学式52]

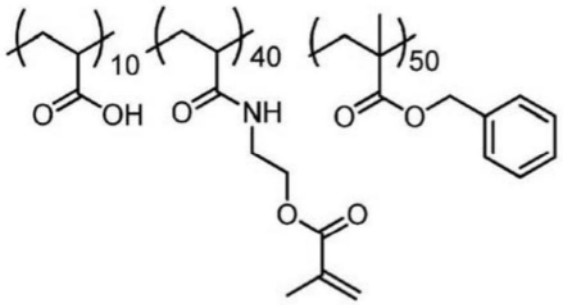
[0621]



(CA-3)

[0622] CA-4:由下述式表示的树脂。重复单元上所标记的数值为摩尔比。重均分子量为15900。

[0623] [化学式53]

[0624] 

(CA-4)

[0625] 〔聚合性化合物〕

[0626] D-1:KAYARAD DPHA(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)

[0627] D-2:NK Ester A-DPH-12E(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL CO.,LTD.制)

[0628] D-3:ARONIX M-510(TOAGOSEI CO.,LTD.制)

[0629] 〔光聚合引发剂〕

[0630] E-1:IRGACURE 379(氨基苯乙酮系光自由基引发剂(BASF公司制))

[0631] E-2:Irgacure OXE01(肟酯系光自由基引发剂(BASF公司制))

[0632] E-3:Irgacure OXE03(肟酯系光自由基引发剂(BASF公司制))

[0633] 〔溶剂(有机溶剂)〕

[0634] S-1:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0635] S-3:环己酮

[0636] ＜评价＞

[0637] 〔曝光灵敏度的评价〕

[0638] 在各实施例及比较例中,使用旋涂机分别将着色树脂组合物涂布于硅晶片上,并使用加热板在100℃下干燥(预烘烤)120秒钟之后,使用烘箱在200℃下加热(后烘烤)30分钟,而形成了厚度0.60μm的树脂组合物层。接着,对该树脂组合物层,隔着在4mm×3mm的区域排列有一边为1.0μm的正方形非掩膜部的掩膜图案,使用i射线步进机曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制)以特定的曝光量照射波长365nm的光而进行了曝光。接着,将形成有曝光后的树脂组合物层的硅晶片载置于旋转/喷淋显影机(DW-30型、CHEMITRONICS CO.,LTD.制)的水平旋转台上,使用显影液(CD-2000、FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制),在23℃下进行了60秒钟的旋覆浸没式显影。接着,一边使硅晶片以50rpm的转速旋转,一边从旋转中心的上方,从喷射喷嘴以喷淋状供给纯水来进行冲洗处理,之后进行喷雾干燥而形成了图案(像素)。一边改变上述特定的曝光量,一边观察所获得的图案,确定用于解析一边为1.0μm的正方形的图案的最少曝光量,并根据下述评价基准进行了评价。可以说,上述最少曝光量的值越小,组合物的曝光灵敏度越优异。

[0639] -评价基准-

[0640] A:上述最小曝光量小于100mJ/cm^2。

[0641] B:上述最小曝光量为100以上且小于200mJ/cm^2。

[0642] C:上述最小曝光量为200以上且小于500mJ/cm^2。

[0643] D:上述最小曝光量为500以上且小于1000mJ/cm^2。

[0644] E:上述最小曝光量为1000mJ/cm^2以上。

[0645] 〔保存稳定性的评价〕

[0646] 在各实施例及比较例中,利用TOKI SANGYO CO.,LTD制的“RE-85L”分别测定了着色树脂组合物的粘度(mPa·s)。上述测定后,在45℃、避光、3天的条件下静置着色树脂组合物,并再次测定了粘度(mPa·s)。根据上述静置前后的粘度差(ΔVis),并按照下述评价基准评价了保存稳定性。可以说,粘度差(ΔVis)的数值越小,组合物的保存稳定性越良好。关于上述粘度测定,均在将温度和湿度控制在22±5℃、60±20%的实验室内,且在将着色树脂组合物的温度调节到25℃的状态下进行了测定。

[0647] -评价基准-

[0648] A:ΔVis为0.5mPa·s以下。

[0649] B:ΔVis超过0.5mPa·s且为1.0mPa·s以下。

[0650] C:ΔVis超过1.0mPa·s且为2.0mPa·s以下。

[0651] D:ΔVis超过2.0mPa·s且为2.5mPa·s以下。

[0652] E:ΔVis超过2.5mPa·s。

[0653] 〔光谱变化的评价〕

[0654] 在各实施例及比较例中,使用旋涂机分别将着色树脂组合物涂布于玻璃基板上,并使用加热板在100℃下干燥(预烘烤)120秒钟之后,使用烘箱在200℃下加热(后烘烤)30分钟,而制造了厚度0.60μm的膜。使用Cary 5000UV-Vis-NIR分光光度计(Agilent Technologies Japan,Ltd.制)对所获得的膜在波长450nm处的透射率Tr1进行了测定。接着,将所获得的膜在氮气气氛下在300℃下加热处理了5小时。对加热处理后的膜在波长450nm处的透射率Tr2进行了测定。算出Tr1与Tr2之差的绝对值ΔT,并按照下述评价基准评价了光谱变化。可以说,ΔT越小,越不易发生光谱变化,因此优选。关于上述Tr1及Tr2,均在将温度和湿度控制在22±5℃、60±20%的实验室内,且在实施了将基板温度设为25℃的温度调整的状态下进行了测定。

[0655] -评价基准-

[0656] A:ΔT为0.1%以下。

[0657] B:ΔT超过0.1%且为0.5%以下。

[0658] C:ΔT超过0.5%且为1%以下。

[0659] D:ΔT超过1%且为5%以下。

[0660] E:ΔT超过5%。

[0661] 〔膜收缩率的评价〕

[0662] 在各实施例及比较例中,使用旋涂机分别将着色树脂组合物涂布于玻璃基板上,并使用加热板在100℃下干燥(预烘烤)120秒钟之后,使用烘箱在200℃下加热(后烘烤)30分钟,而制造了厚度0.60μm的膜。关于膜厚,通过刮削膜的一部分使玻璃基板表面露出,并使用触针式膜厚测定机(DektakXT、Bruker Corporation制)测定玻璃基板表面与涂布膜之间的段差(涂布膜的膜厚)来进行了测定。接着,将所获得的膜在氮气气氛下在300℃下加热处理了5小时。以相同的方式对加热处理后的膜的膜厚进行测定,由下述式求出膜收缩率,并按照下述评价基准评价了膜收缩率。关于下述T0及T1,均在将温度和湿度控制在22±5℃、60±20%的实验室内,且在实施了将基板温度设为25℃的温度调整的状态下进行了测定。可以说,膜收缩率越小,越抑制膜收缩,因此是优选的结果。

[0663] 膜收缩率(%)=(1-(T1/T0))×100

[0664] T0:刚制造后的膜的膜厚(=0.60μm)

[0665] T1:在氮气气氛下在300℃下加热处理5小时之后的膜厚

[0666] -评价基准-

[0667] A:膜收缩率为1%以下。

[0668] B:膜收缩率超过1%且为5%以下。

[0669] C:膜收缩率超过5%且为10%以下。

[0670] D:膜收缩率超过10%且为30%以下。

[0671] E:膜收缩率超过30%。

[0672] 〔裂纹的评价〕

[0673] 在各实施例及比较例中,使用旋涂机分别将着色树脂组合物涂布于玻璃基板上,并使用加热板在100℃下干燥(预烘烤)120秒钟之后,使用烘箱在200℃下加热(后烘烤)30分钟,而制造了厚度0.60μm的膜。

[0674] 接着,通过溅射法在所获得的膜的表面上层叠200nm的SiO_2而形成了无机膜。将在表面形成有该无机膜的膜在氮气气氛下在300℃下加热处理了5小时。利用光学显微镜对加热处理后的无机膜的表面进行观察,计算每1cm^2的裂纹个数,并按照下述评价基准评价了有无裂纹。

[0675] -评价基准-

[0676] A:每1cm^2的裂纹个数为0个。

[0677] B:每1cm^2的裂纹个数为1个~10个。

[0678] C:每1cm^2的裂纹个数为11个~50个。

[0679] D:每1cm^2的裂纹个数为51个~100个。

[0680] E:每1cm^2的裂纹个数为101个以上。

[0681] [表5]

[0682]

	评价结果				
	曝光灵敏度	保存稳定性	光谱变化	膜收缩率	裂纹
实施例 1	C	A	B	B	A
实施例 2	C	B	B	A	A
实施例 3	B	A	B	B	A
实施例 4	C	A	B	B	A
实施例 5	B	B	B	A	A
实施例 6	A	A	B	A	A
实施例 7	C	A	B	B	A
实施例 8	B	B	A	A	A
实施例 9	A	A	A	A	A
实施例 10	A	B	A	A	B
实施例 11	A	A	A	B	A
实施例 12	A	A	A	B	A
实施例 13	A	A	A	A	A
实施例 14	A	A	A	A	A
实施例 15	C	B	A	B	A
实施例 16	C	A	A	B	B
实施例 17	C	A	B	A	A
实施例 18	A	A	B	A	A
实施例 19	A	A	A	A	A
实施例 20	A	B	A	B	A
实施例 21	A	A	B	A	A
实施例 22	A	A	A	A	A
实施例 23	A	A	A	A	A
实施例 24	C	B	A	A	A
实施例 25	A	A	B	B	A
实施例 26	A	A	B	A	A
实施例 27	C	B	B	C	B
实施例 28	B	A	A	C	B
实施例 29	A	A	A	A	A
实施例 30	A	A	A	A	A
实施例 31	A	A	A	A	A
实施例 32	A	A	A	A	A
实施例 33	A	A	A	A	A
实施例 34	A	A	A	B	B
实施例 35	A	A	B	A	A
实施例 36	C	B	A	A	A
实施例 37	A	A	A	B	A
实施例 38	A	A	B	A	A
实施例 39	C	B	A	A	A
实施例 40	A	A	A	A	A

[0683] [表6]

[0684]

	评价结果				
	曝光灵敏度	保存稳定性	光谱变化	膜收缩率	裂纹
实施例 41	A	A	B	B	A
实施例 42	C	A	A	C	B
实施例 43	B	A	A	C	B
实施例 44	A	A	B	B	A
实施例 45	A	A	B	B	B
实施例 46	A	B	A	C	B
实施例 47	B	A	A	A	B
实施例 48	B	A	A	A	B
实施例 49	A	A	A	B	B
实施例 50	A	A	A	A	A
实施例 51	B	A	B	A	B
实施例 52	A	A	A	B	A
实施例 53	A	A	A	A	A
实施例 54	A	A	A	A	A
实施例 55	B	B	C	A	A
实施例 56	B	B	C	A	A
实施例 57	B	A	A	A	A
实施例 58	A	B	B	B	A
实施例 59	B	B	B	B	A
实施例 60	B	B	C	B	A
实施例 61	A	C	C	B	A
实施例 62	B	A	A	C	C
实施例 63	B	A	A	B	A
实施例 64	A	A	A	B	A
实施例 65	A	A	A	A	A
实施例 66	A	A	A	A	A
实施例 67	A	A	A	B	A
实施例 68	B	A	A	B	C
比较例 1	B	B	D	E	D
比较例 2	C	B	D	E	E

[0685] 在使用实施例的着色树脂组合物的情况下,与使用比较例1或比较例2的着色树脂组合物时情况相比,裂纹的产生均得到了抑制。因此,可以说,与比较例1或比较例2的着色树脂组合物相比,能够实现制造膜之后的工序中的工艺窗口的扩大。

[0686] (实施例100:基于光刻法的图案形成)

[0687] 在硅晶片上,使用旋涂机涂布实施例1的着色树脂组合物,并使用加热板在100℃下干燥(预烘烤)120秒钟之后,使用烘箱在200℃下加热(后烘烤)30分钟,而形成了厚度0.60μm的树脂组合物层。

[0688] 接着,对该树脂组合物层,隔着在4mm×3mm的区域排列有一边为1.1μm的正方形非掩膜部的掩膜图案,使用i射线步进机曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制)以500mJ/cm^2的曝光量照射波长365nm的光而进行了曝光。

[0689] 接着,将形成有曝光后的树脂组合物层的硅晶片载置于旋转/喷淋显影机(DW-30型、CHEMITRONICS CO.,LTD.制)的水平旋转台上,使用显影液(CD-2000、FUJIFILM

Electronic Materials Co.,Ltd.制),在23℃下进行了60秒钟的旋覆浸没式显影。接着,一边使硅晶片以50rpm的转速旋转,一边从旋转中心的上方,从喷射喷嘴以喷淋状供给纯水来进行冲洗处理,之后进行喷雾干燥而形成了图案(像素)。

[0690] 将所制作的带图案的硅晶片分成两个部分,对其中之一在氮气气氛下在300℃下加热处理了5小时(以下,将其中之一作为300℃加热处理前的基板,另一个作为300℃加热处理后的基板)。利用扫描型电子显微镜(SEM)评价形成于300℃加热处理前的基板及300℃加热处理后的基板上的抗蚀剂图案的截面的结果,形成于300℃加热处理后的基板上的抗蚀剂图案的高度为形成于300℃加热处理前的基板上的抗蚀剂图案的高度的75%。