



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119183460 A

(43) 申请公布日 2024. 12. 24

(21) 申请号 202380039457.0

(22) 申请日 2023.05.18

(30) 优先权数据

2022-102997 2022.06.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.11.08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018653 2023.05.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/004425 JA 2024.01.04

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本

(72) 发明人 牧野雅臣

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.

C08F 2/50 (2006.01)

C08F 290/12 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

G02B 5/20 (2006.01)

G03F 7/032 (2006.01)

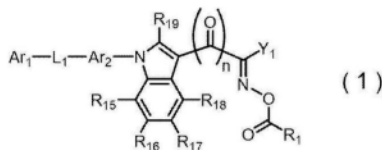
权利要求书3页 说明书65页

(54) 发明名称

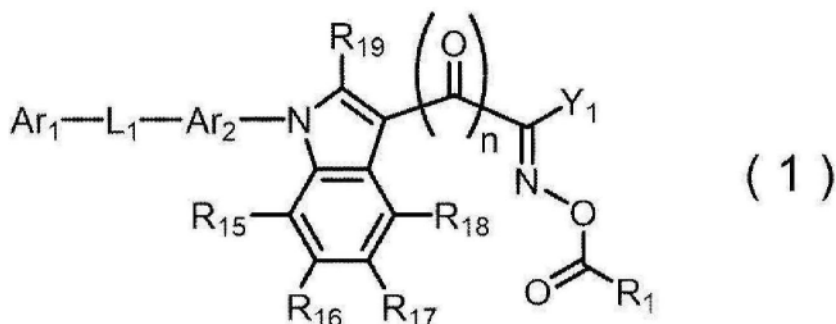
固化性组合物、固化物的制造方法、膜、光学
元件、图像传感器、固体摄像元件、图像显示装置
及自由基聚合引发剂

(57) 摘要

本发明提供一种包含由式(1)表示的自由基
聚合引发剂及自由基聚合性化合物的固化性组
合物、上述固化性组合物的固化物的制造方法、
使用上述固化性组合物的固化物的制造方法、
膜、光学元件、图像传感器、固体摄像元件或图像
显示装置或新型自由基聚合引发剂。式(1)中，
Ar₁表示具有烷氧基的芳香族基团、具有烷硫基
的芳香族基团、具有单或二烷基氨基的芳香族基
团、具有芳氧基的芳香族基团、具有芳硫基的芳
香族基团、具有单或二芳基氨基的芳香族基团或
者具有单烷基单芳基氨基的芳香族基团。

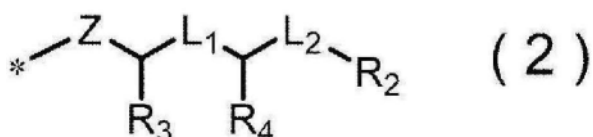


1. 一种固化性组合物,其包含:
由式(1)表示的自由基聚合引发剂;及
自由基聚合性化合物,



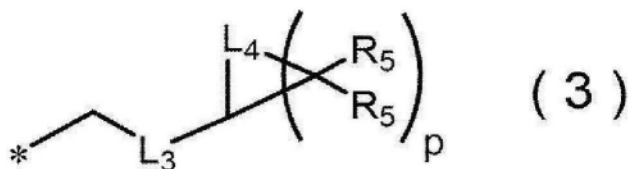
式(1)中,Ar₁表示具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的单或二烷基氨基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的单或二芳基氨基的芳香族基团或者具有碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基的芳香族基团,Ar₂表示2价芳香族基团、2价杂芳香族基团或将它们2个以上键合而成的2价基团,L₁表示羰基、磺酰氧基或磺酰基,R₁表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基,R₁₅~R₁₉分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、硝基、烷氧基或芳氧基,2个以上的R¹⁵~R¹⁹任选地彼此连结而形成环结构,所形成的环结构任选地为芳香环,Y₁表示氢原子、烷基或芳基,n表示0或1。

2. 根据权利要求1所述的固化性组合物,其中,
所述Y₁为由下述式(2)表示的基团,



式(2)中,R₂表示烷基,其中L₂为CHR时,R₂任选地为氢原子,R₃表示氢原子或烷基,R₄表示烷基,L₁及L₂分别独立地表示CHR、O、S或NR,R分别独立地表示氢原子或烷基,R₂、R₃、R₄及R中的2个以上任选地彼此连结而形成环结构,Z表示单键或碳原子数1~6的亚烷基,*表示与肟基的连接部。

3. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物,其中,
所述Y₁为由下述式(3)表示的基团,



式(3)中,L₃及L₄分别独立地表示CHR、O、S或NR,L₃及L₄中的至少1个为CHR,R表示氢原子或烷基,R₅分别独立地表示氢原子或烷基,p表示1~6的整数,*表示与肟基的连接部。

4. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物,其中,
所述Ar₁为具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团或具有碳原子数1~12的烷硫基

的芳香族基团。

5. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其中,
所述n为0。

6. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其进一步包含着色剂。

7. 根据权利要求6所述的固化性组合物, 其中,
所述着色剂的含量相对于组合物的总固体成分为60质量%以上。

8. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其进一步包含树脂。

9. 根据权利要求8所述的固化性组合物, 其中,
所述树脂包括如下树脂: 该树脂为具有接枝链的接枝聚合物, 且所述接枝链包含选自聚醚链、聚酯链及聚丙烯酸系链中的至少1种, 且所述接枝链的重均分子量为1000以上。

10. 根据权利要求8所述的固化性组合物, 其中,
所述树脂包括具有(甲基)丙烯酰基、环氧基或氧杂环丁基的树脂。

11. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其进一步包含颜料衍生物。

12. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其进一步包含链转移剂。

13. 根据权利要求1或2所述的固化性组合物, 其用于波长150nm~300nm的准分子激光曝光。

14. 一种固化物的制造方法, 其包括:

对权利要求1或2所述的固化性组合物照射波长150nm~300nm的准分子激光的工序。

15. 一种膜, 其是通过固化权利要求1或2所述的固化性组合物而成的。

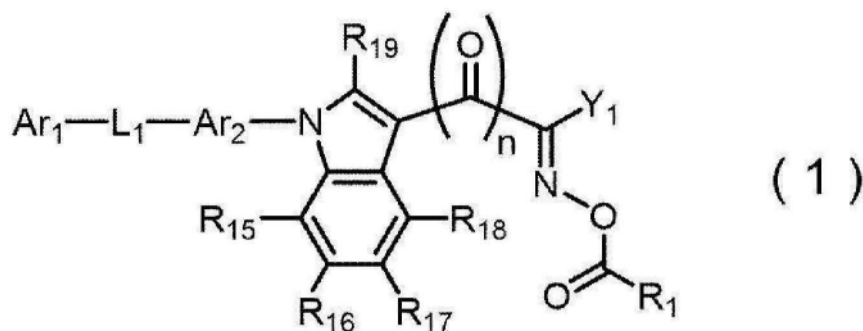
16. 一种光学元件, 其包含权利要求15所述的膜。

17. 一种图像传感器, 其包含权利要求15所述的膜。

18. 一种固体摄像元件, 其包含权利要求15所述的膜。

19. 一种图像显示装置, 其包含权利要求15所述的膜。

20. 一种自由基聚合引发剂, 其由式(1)表示,



式(1)中, Ar_1 表示具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的单或二烷基氨基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的单或二芳基氨基的芳香族基团或者具有碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基的芳香族基团, Ar_2 表示2价芳香族基团、2价杂芳香族基团或将它们2个以上键合而成的2价基团, L_1 表示羰基、磺酰氧基或磺酰基, R_1 表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基, $R_{15} \sim R_{19}$ 分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、硝基、烷氧基或芳氧基, 2个以上的 $R^{15} \sim R^{19}$ 任选地彼此连结而形成环结构, 所形成的环结构可以为芳香环, Y_1 表示氢原子、烷基或芳

基,n表示0或1。

固化性组合物、固化物的制造方法、膜、光学元件、图像传感器、固体摄像元件、图像显示装置及自由基聚合引发剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化性组合物、固化物的制造方法、膜、光学元件、图像传感器、固体摄像元件、图像显示装置及自由基聚合引发剂。

背景技术

[0002] 使用包含着色剂、光聚合引发剂及聚合性化合物的固化性组合物制造滤色器等滤光器。

[0003] 作为以往的固化性组合物,已知有国际公开第2015/152153号中记载的组合物。

[0004] 在国际公开第2015/152153号中记载有一种具有吡啶母核的脲酯化合物。

发明内容

[0005] 发明要解决的技术课题

[0006] 本发明所涉及的实施方式所要解决的课题在于提供一种高灵敏度固化性组合物。

[0007] 并且,本发明所涉及的另一实施方式所要解决的课题在于提供一种使用上述固化性组合物的固化物的制造方法、膜、光学元件、图像传感器、固体摄像元件或图像显示装置。

[0008] 此外,本发明所涉及的另一实施方式所要解决的课题在于提供一种新型自由基聚合引发剂。

[0009] 用于解决技术课题的手段

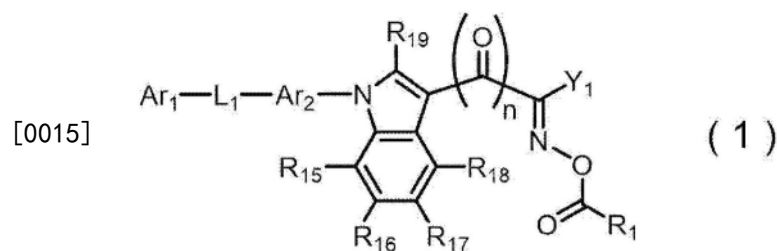
[0010] 用于解决上述课题的手段中包括以下方式。

[0011] <1>一种固化性组合物,其包含:

[0012] 由式(1)表示的自由基聚合引发剂;及

[0013] 自由基聚合性化合物。

[0014] [化学式1]



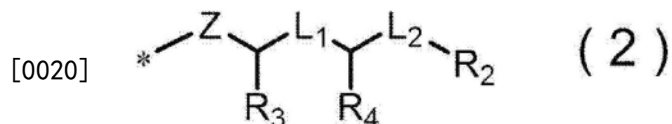
[0016] 式(1)中,Ar₁表示具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的单或二烷基氨基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的单或二芳基氨基的芳香族基团或者具有碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基的芳香族基团,Ar₂表示2价芳香族基团、2价杂芳香族基团或将它们2个以上键合而成的2价基团,L₁表示羰基、磺酰氧基或磺酰基,R₁表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基,R₁₅~R₁₉分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、硝基、烷氧基或芳氧基,2个以上的

$R^{15} \sim R^{19}$ 可以彼此连结而形成环结构,所形成的环结构可以为芳香环, Y_1 表示氢原子、烷基或芳基, n 表示0或1。

[0017] <2>根据<1>所述的固化性组合物,其中,

[0018] 上述 Y_1 为由下述式(2)表示的基团。

[0019] [化学式2]

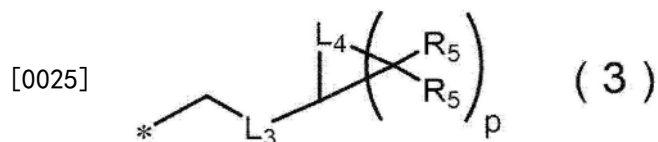


[0021] 式(2)中, R_2 表示烷基,其中 L_2 为CHR时, R_2 可以为氢原子, R_3 表示氢原子或烷基, R_4 表示烷基, L_1 及 L_2 分别独立地表示CHR、O、S或NR, R 分别独立地表示氢原子或烷基, R_2 、 R_3 、 R_4 及 R 中的2个以上可以彼此连结而形成环结构, Z 表示单键或碳原子数1~6的亚烷基,*表示与脰基的连结部。

[0022] <3>根据<1>或<2>所述的固化性组合物,其中,

[0023] 上述 Y_1 为由下述式(3)表示的基团。

[0024] [化学式3]



[0026] 式(3)中, L_3 及 L_4 分别独立地表示CHR、O、S或NR, L_3 及 L_4 中的至少1个为CHR, R 表示氢原子或烷基, R_5 分别独立地表示氢原子或烷基, p 表示1~6的整数,*表示与脰基的连结部。

[0027] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的固化性组合物,其中,

[0028] 上述 Ar_1 为具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团或具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团。

[0029] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的固化性组合物,其中,

[0030] 上述 n 为0。

[0031] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含着色剂。

[0032] <7>根据<6>所述的固化性组合物,其中,

[0033] 上述着色剂的含量相对于组合物的总固体成分为60质量%以上。

[0034] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含树脂。

[0035] <9>根据<8>所述的固化性组合物,其中,

[0036] 上述树脂包括如下树脂:该树脂为具有接枝链的接枝聚合物,且上述接枝链包含选自聚醚链、聚酯链及聚丙烯酸系链中的至少1种,且上述接枝链的重均分子量为1,000以上。

[0037] <10>根据<8>或<9>所述的固化性组合物,其中,

[0038] 上述树脂包括具有(甲基)丙烯酰基、环氧基或氧杂环丁基的树脂。

[0039] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含颜料衍生物。

[0040] <12>根据<1>至<11>中任一项所述的固化性组合物,其进一步包含链转移剂。

[0041] <13>根据<1>至<12>中任一项所述的固化性组合物,其用于波长150nm~300nm的准分子激光曝光。

[0042] <14>一种固化物的制造方法,其包括:对<1>至<13>中任一项所述的固化性组合物照射波长150nm~300nm的准分子激光的工序。

[0043] <15>一种膜,其是通过固化<1>至<13>中任一项所述的固化性组合物而成的。

[0044] <16>一种光学元件,其包含<15>所述的膜。

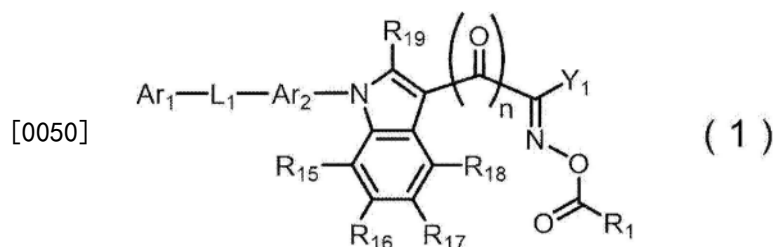
[0045] <17>一种图像传感器,其包含<15>所述的膜。

[0046] <18>一种固体摄像元件,其包含<15>所述的膜。

[0047] <19>一种图像显示装置,其包含<15>所述的膜。

[0048] <20>一种自由基聚合引发剂,其由式(1)表示。

[0049] [化学式4]



[0051] 式(1)中,Ar₁表示具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的单或二烷基氨基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的单或二芳基氨基的芳香族基团或者具有碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基的芳香族基团,Ar₂表示2价芳香族基团、2价杂芳香族基团或将它们2个以上键合而成的2价基团,L₁表示羰基、磺酰氧基或磺酰基,R₁表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基,R₁₅~R₁₉分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、硝基、烷氧基或芳氧基,2个以上的R¹⁵~R¹⁹可以彼此连结而形成环结构,所形成的环结构可以为芳香环,Y₁表示氢原子、烷基或芳基,n表示0或1。

[0052] 发明效果

[0053] 根据本发明所涉及的实施方式,提供一种高灵敏度固化性组合物。

[0054] 并且,根据本发明所涉及的另一实施方式,提供一种使用上述固化性组合物的固化物的制造方法、膜、光学元件、图像传感器、固体摄像元件或图像显示装置。

[0055] 此外,根据本发明所涉及的另一实施方式,提供一种新型自由基聚合引发剂。

具体实施方式

[0056] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下记载的构成要件的说明根据本发明的代表性实施方式而完成,但本发明并不限于该种实施方式。

[0057] 本说明书中,“~”以将记载于其前后的数值作为下限值及上限值而包括的含义来使用。

[0058] 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包括不具有取代基的基团(原子团)的同时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(未经取代的烷基),也包括具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0059] 本说明书中,“曝光”只要没有特别指定,不仅包括使用光的曝光,使用电子束、离

子束等粒子束的描绘也包括在曝光中。并且,作为曝光中所使用的光,可举出汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等活性光线或放射线。

[0060] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯两者或任一者,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸两者或任一者,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基两者或任一者。

[0061] 本说明书中,结构式中的Me表示甲基,Et表示乙基,Bu表示丁基,Ph表示苯基。

[0062] 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)法测定的聚苯乙烯换算值。

[0063] 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。

[0064] 本说明书中,颜料是指不易溶解于溶剂的着色剂。

[0065] 本说明书中,“工序”这一用语,不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要实现该工序所期待的作用,则也包括在本用语中。

[0066] 本说明书中,关于存在E体及Z体的立体异构物的化合物,只要没有特别说明,则可以为E体及Z体中的任一者。

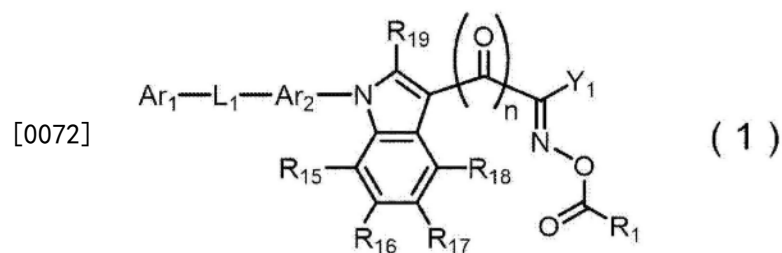
[0067] 以下,对本发明进行详细说明。

[0068] (固化性组合物)

[0069] 本发明所涉及的固化性组合物包含由式(1)表示的自由基聚合引发剂及自由基聚合性化合物。

[0070] 并且,本发明所涉及的固化性组合物能够优选用作光固化性组合物,能够更优选用作基于波长150nm~300nm的光的曝光用固化性组合物,能够尤其优选用作波长150nm~300nm的准分子激光曝光用固化性组合物。

[0071] [化学式5]



[0073] 式(1)中,Ar₁表示具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的单或二烷基氨基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的单或二芳基氨基的芳香族基团或者具有碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基的芳香族基团,Ar₂表示2价芳香族基团、2价杂芳香族基团或将它们2个以上键合而成的2价基团,L₁表示羰基、磺酰氧基或磺酰基,R₁表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基,R₁₅~R₁₉分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、硝基、烷氧基或芳氧基,2个以上的R₁₅~R₁₉可以彼此连结而形成环结构,所形成的环结构可以为芳香环,Y₁表示氢原子、烷基或芳基,n表示0或1。

[0074] 本发明人进行深入研究的结果,发现通过采用上述构成,可获得高灵敏度固化性

组合物。

[0075] 推测由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂通过包含具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的单或二烷基氨基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的单或二芳基氨基的芳香族基团或具有碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基的芳香族基团作为上述Ar₁且进一步具有吡啶环结构及肟酯结构,提高具有杂原子的芳香环基即上述Ar₁及吡啶结构的光吸收效率的同时促进从肟酯结构产生自由基,由此可获得高灵敏度固化性组合物。

[0076] 本发明所涉及的固化性组合物可优选用作滤光器用固化性组合物。作为滤光器,可举出滤色器及红外线透射滤波器等,优选为滤色器。即,本发明所涉及的固化性组合物可优选用作滤色器用固化性组合物。更详细而言,能够优选用作滤色器的像素形成用固化性组合物。作为像素的种类,可举出红色像素、绿色像素、蓝色像素、品红色像素、青色像素、黄色像素等。

[0077] 作为红外线透射滤波器,可优选举出满足在波长400nm~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),在波长1,100nm~1,300nm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)的分光特性的滤波器等。红外线透射滤波器优选为满足以下(1)~(5)中的任一个分光特性的滤波器。

[0078] (1):在波长400nm~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)且在波长800nm~1,500nm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。

[0079] (2):在波长400nm~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)且在波长900nm~1,500nm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。

[0080] (3):在波长400nm~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)且在波长1,000nm~1,500nm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。

[0081] (4):在波长400nm~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)且在波长1,100nm~1,500nm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。

[0082] (5):在波长400nm~1,050nm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)且在波长1,200nm~1,500nm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。

[0083] 并且,本发明所涉及的固化性组合物可优选用作固体摄像元件用。更详细而言,可优选用作作用于固体摄像元件的滤光器用固化性组合物,更优选用作作用于固体摄像元件的滤色器用固化性组合物。

[0084] 本发明所涉及的固化性组合物的固体成分浓度优选为5质量%~40质量%。下限更优选为7.5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。上限更优选为35质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

[0085] <由式(1)表示的自由基聚合引发剂>

[0086] 本发明所涉及的固化性组合物包含由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂。

[0087] 并且,由上述式1表示的自由基聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂,更优选为通过波长150nm~300nm的光产生自由基的光自由基聚合引发剂。

[0088] 作为由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂产生自由基的曝光波长,优选150nm~460nm,更优选为150nm~420nm,进一步优选为150nm~380nm,尤其优选为150nm~300nm。

[0089] 式(1)中的 Ar_1 中,例如,关于具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团,芳香族基团可以仅具有1个碳原子数1~12的烷氧基,电可以具有2个以上,并且,芳香族基团也可以具有除了碳原子数1~12的烷氧基以外的碳原子数1~12的烷硫基等其他基团。

[0090] 并且,芳香族基团所具有的2个以上的基团可以键合而形成环结构。例如,2个碳原子数1~12的烷氧基可以键合而形成杂环结构。

[0091] 此外,式(1)中的 Ar_1 中,例如,具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团优选碳原子数1~12的烷氧基与芳香族基团的芳香环直接键合。

[0092] 另外,式(1)中的 Ar_1 也能够改述为如下。

[0093] Ar_1 表示具有选自碳原子数1~12的烷氧基、碳原子数1~12的烷硫基、碳原子数1~12的单或二烷基氨基、碳原子数6~18的芳氧基、碳原子数6~18的芳硫基、碳原子数6~18的单或二芳基氨基及碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基中的至少1种基团的芳香族基团。

[0094] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的 Ar_1 优选为具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团或具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团,更优选为具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团或具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团,进一步优选为具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团,尤其优选为具有碳原子数1~3的烷氧基的芳香族基团,最优选为具有异丙氧基的芳香族基团。

[0095] 从灵敏度的观点出发,上述碳原子数1~12的烷氧基、上述碳原子数1~12的烷硫基、上述碳原子数1~12的单或二烷基氨基或上述碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基中的烷基的碳原子数优选为1~8,更优选为1~4,尤其优选为1~3。

[0096] 从灵敏度的观点出发,上述碳原子数6~18的芳氧基、上述碳原子数6~18的芳硫基、上述碳原子数6~18的单或二芳基氨基或者上述碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基中的芳基的碳原子数优选为6~10。

[0097] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的 Ar_1 的芳香族基团优选为碳原子数6~20的芳香族基团,更优选为碳原子数6~12的芳香族基团,尤其优选为具有碳原子数1~12的烷氧基等基团的苯基。

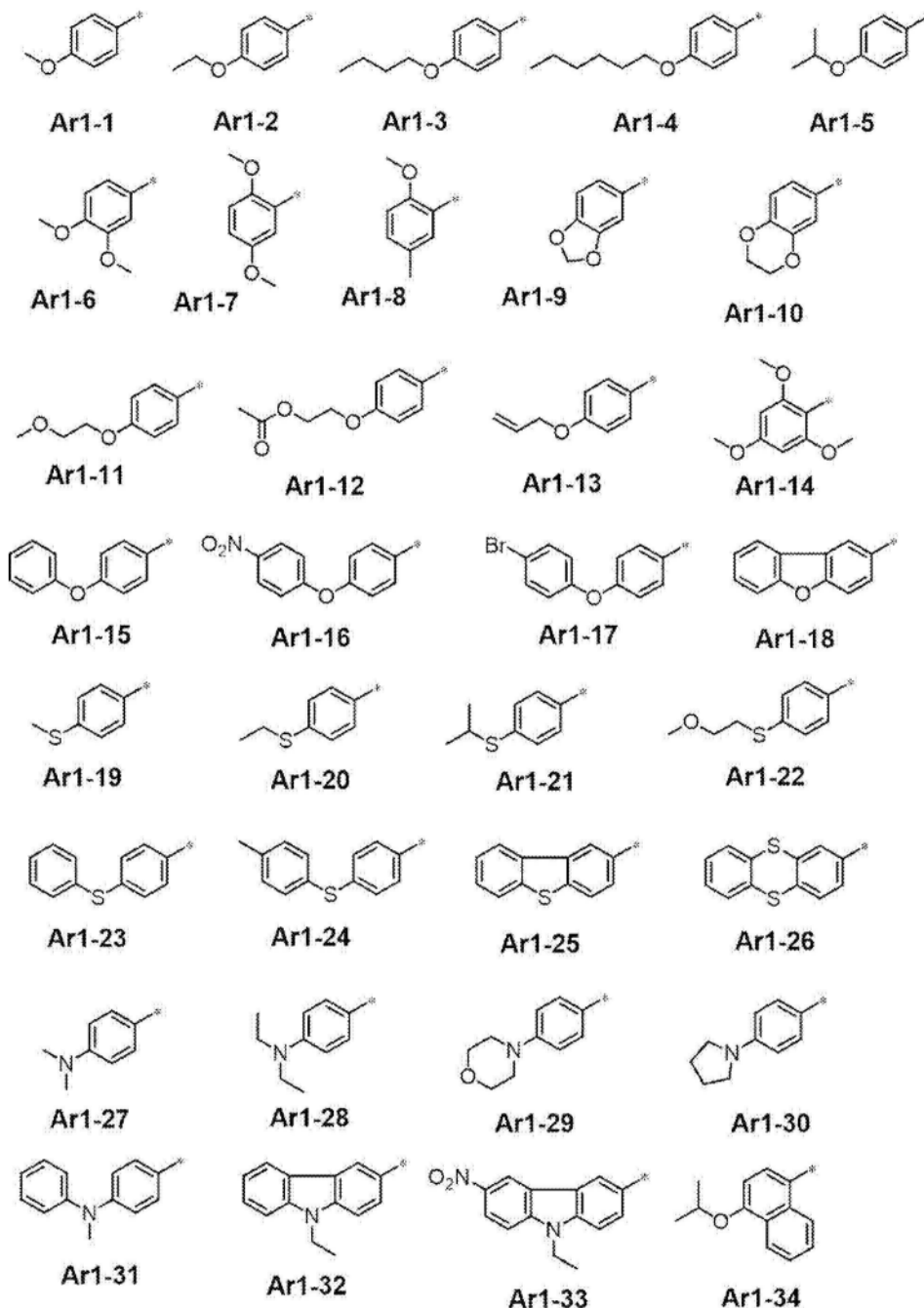
[0098] 并且,式(1)中的 Ar_1 的芳香族基团为苯基时,从灵敏度的观点出发,碳原子数1~12的烷氧基等基团的键合位置与 L_1 的键合位置优选为邻位或对位,更优选为对位。

[0099] 并且,式(1)中的 Ar_1 中的芳香族基团及碳原子数1~12的烷氧基等可以进一步具有取代基。作为取代基,并没有特别限制,可优选举出碳原子数0~100的取代基,更优选举出碳原子数0~50的取代基。作为上述取代基,例如,可举出卤原子、羟基、氨基、烷基、环烷基、烯基、杂环基、芳基、杂芳基、酰基、硝基、氰基、磺基、烷基氨基羰基、烷氧基羰基、烷硫基、芳硫基、吗啉基、烷氧基烷基、羧基、羧基烷基等。并且,这些取代基可以进一步具有取代

基,取代基彼此可以键合而形成环结构。

[0100] 以下示出式(1)中的Ar₁的优选具体例。另外,*表示与L₁的键合位置。

[0101] [化学式6]



[0102]

[0103] 其中,从灵敏度的观点出发,作为Ar₁,优选为选自Ar1-1、Ar1-2、Ar1-5、Ar1-14、Ar1-15、Ar1-18、Ar1-19、Ar1-23、Ar1-29、Ar1-32及Ar1-34的组中的至少1种基团,更优选为选自Ar1-1、Ar1-5、Ar1-19、Ar1-29及Ar1-34中的至少1种基团,尤其优选为Ar1-5。

[0104] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的Ar₂优选为2价芳香族基团,更优选为碳原子数6~10的2价芳香族基团,进一步优选为亚苯基或取代亚苯基,尤其优选为亚苯基或甲基亚苯基。

[0105] 并且,式(1)中的Ar₂中的2价芳香族基团及2价杂芳香族基团可以进一步具有取代

基。作为取代基,可举出上述取代基。

[0106] 作为 Ar_2 中的2价芳香族基团,可举出可以具有取代基的亚苯基、亚萘基、蒽二基等。

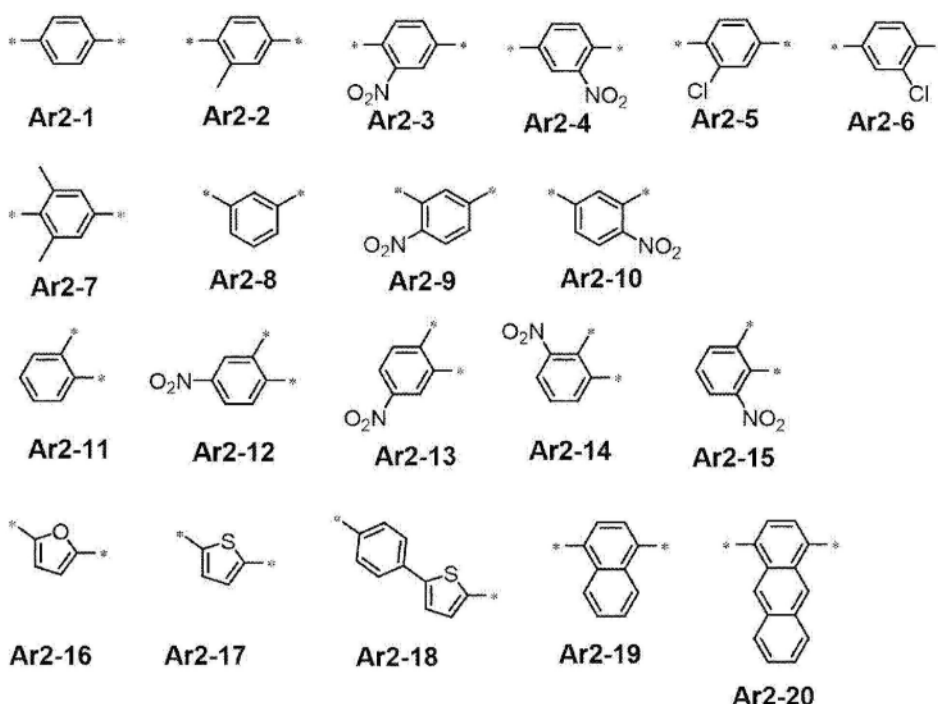
[0107] 作为 Ar_2 中的2价杂芳香族基团,可举出可以具有取代基的呋喃二基、噻吩二基等。

[0108] 作为将 Ar_2 中的2价芳香族基团及2价杂芳香族基团中的2个以上键合而成的2价基团,可举出联苯基、亚苯基与噻吩二基键合而成的基团等。

[0109] 并且,式(1)中的 Ar_2 为亚苯基或取代亚苯基时,从灵敏度的观点出发, L_1 的键合位置和吡啶环的氮原子的键合位置优选为间位或对位,更优选为对位。

[0110] 以下示出式(1)中的 Ar_2 的优选具体例。另外,*表示与 L_1 或吡啶环的氮原子的键合位置。

[0111] [化学式7]



[0113] 其中,从灵敏度的观点出发,作为 Ar_2 ,尤其优选为Ar2-1或Ar2-2。

[0114] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的 L_1 优选为羰基。

[0115] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的 R_1 优选为烷基、芳基、烷氧基或芳氧基,更优选为烷基,进一步优选为碳原子数1~4的烷基,尤其优选为甲基。

[0116] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的 $R_{15} \sim R_{18}$ 分别独立地优选为氢原子、溴原子、碳原子数1~8的烷基、硝基或碳原子数1~8的烷氧基,更优选为氢原子、溴原子、甲基、硝基或甲氧基,尤其优选为氢原子。

[0117] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的 R_{19} 优选为氢原子、烷基或芳基,优选为氢原子、碳原子数1~8的烷基或碳原子数6~20的芳基,进一步优选为氢原子、溴原子、甲基或苯基,尤其优选为氢原子。

[0118] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的 Y_1 优选为具有支链结构的烷基。上述支链结构可以为链状,也可以为环状,从灵敏度的观点出发,更优选为环状。即, Y_1 更优选为具有环结构的烷基。

[0119] 从灵敏度的观点出发,上述支链结构的位置优选为肟基的 γ 位,在上述 γ 位,更优选存在1个氢原子(γ 氢)。

[0120] 并且,从灵敏度的观点出发,式(1)中的 Y_1 优选为具有杂原子的烷基,更优选为具有氧原子、硫原子或氮原子的烷基。

[0121] 此外,从灵敏度的观点出发,式(1)中的 Y_1 优选为具有未经取代的直链状、支链状或环结构的烷基、芳基或具有选自下述A组中的至少1个取代基的烷基,更优选为甲基或具有选自上述A组中的至少1个取代基的烷基,进一步优选为具有选自上述A组中的至少1个取代基的烷基,尤其优选为具有选自下述B组中的至少1个取代基的烷基,最优选为具有选自下述C组中的至少1个取代基的烷基。

[0122] -A组-

[0123] 氰基、烯基、炔基、 $-N(R_a)_2$ 、 $-SR_a$ 、 $-COOH$ 、 $-OR_a$ 、 $-O-COR_c$ 、 $-O-CO-OR_c$ 、 $-CONR_aR_b$ 、 $-NR_a-CO-R_b$ 、 $-O-CO-NR_aR_b$ 、 $-NR_a-CO-OR_b$ 、 $-NR_a-CO-NR_aR_b$ 、 $-SO-R_c$ 、 $-SO_2-R_c$ 、 $-O-SO_2-R_c$ 、 $-SO_2-NR_aR_b$ 、 $-NR_a-SO_2-R_a$ 、 $-CO-NR_a-COR_b$ 、 $-CO-NR_a-SO_2-R_b$ 、 $-SO_2-NR_a-CO-R_b$ 、 $-SO_2-NR_a-SO_2-R_c$ 、 $-Si(R_a)_L(OR_b)_K$ 、杂环基,及 $-O(R_dO)_J-R_a$

[0124] 其中, R_a 及 R_b 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或杂芳基, R_c 分别独立地表示烷基、芳基或杂芳基, R_d 分别独立地表示亚烷基、亚芳基或将它们2个以上组合而成的基团, L 及 K 分别独立地表示0~3的整数,满足 $L+K=3$, J 表示1~100的整数。

[0125] -B组-

[0126] 烯基、 $-N(R_a)_2$ 、 $-SR_a$ 、 $-OR_a$

[0127] -C组-

[0128] $-N(R_a)_2$ 、 $-SR_a$ 、 $-OR_a$

[0129] 其中, R_a 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或杂芳基。

[0130] 上述 R_a 分别独立地优选为烷基、芳基或杂芳基,更优选为烷基,尤其优选为环烷基。

[0131] 上述 R_b 分别独立地优选为氢原子或烷基,更优选为烷基。

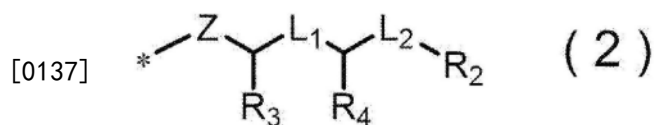
[0132] 上述 R_c 优选为烷基或芳基,优选为烷基。

[0133] 上述 R_d 分别独立地优选为亚烷基,更优选为亚乙基或亚丙基。

[0134] 并且,上述 $R_a \sim R_c$ 中的2个以上可以键合而形成环结构。

[0135] 并且,从灵敏度的观点出发,式(1)中的 Y_1 优选为由下述式(2)表示的基团。

[0136] [化学式8]



[0138] 式(2)中, R_2 表示烷基,其中 L_2 为CHR时, R_2 可以为氢原子, R_3 表示氢原子或烷基, R_4 表示烷基, L_1 及 L_2 分别独立地表示CHR、O、S或NR, R 分别独立地表示氢原子或烷基, R_2 、 R_3 、 R_4 及 R 中的2个以上可以彼此连结而形成环结构, Z 表示单键或碳原子数1~6的亚烷基,*表示与肟基的连接部。

[0139] 从灵敏度的观点出发,式(2)中的 R_2 优选为烷基。

[0140] 从灵敏度的观点出发,式(2)中的 R_3 优选为氢原子。

[0141] 从灵敏度的观点出发,式(2)中的 R_4 优选为烷基。

[0142] 其中,从灵敏度的观点出发,优选 R_2 及 R_4 彼此键合而形成环结构,更优选 R_2 及 R_4 彼此键合而形成脂肪族环结构。

[0143] 从灵敏度的观点出发,式(2)中的 L_1 优选为O、S或NR,更优选为O或NR。

[0144] 从灵敏度的观点出发,式(2)中的 L_2 优选为CHR。

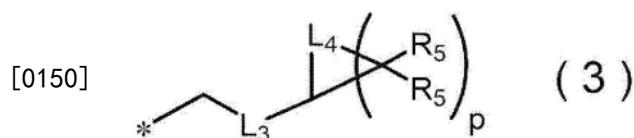
[0145] 从灵敏度的观点出发,上述NR中的R优选为烷基,更优选为甲基或环烷基,尤其优选为甲基、环戊基或环己基。

[0146] 从灵敏度的观点出发,上述CHR中的R优选为氢原子。

[0147] 从灵敏度的观点出发,式(2)中的Z优选为单键或碳原子数1~4的亚烷基,更优选为单键、亚甲基或亚乙基,尤其优选为单键。

[0148] 并且,从灵敏度的观点出发,式(1)中的 Y_1 更优选为由下述式(3)表示的基团。

[0149] [化学式9]



[0151] 式(3)中, L_3 及 L_4 分别独立地表示CHR、O、S或NR, L_3 及 L_4 中的至少1个为CHR,R表示氢原子或烷基, R_5 分别独立地表示氢原子或烷基,p表示1~6的整数,*表示与肟基的连结部。

[0152] 从灵敏度的观点出发,式(3)中的 L_3 优选为O、S或NR。

[0153] 从灵敏度的观点出发,式(3)中的 L_4 优选为CHR。

[0154] 式(3)中的R的优选方式与式(2)中的R的优选方式相同。

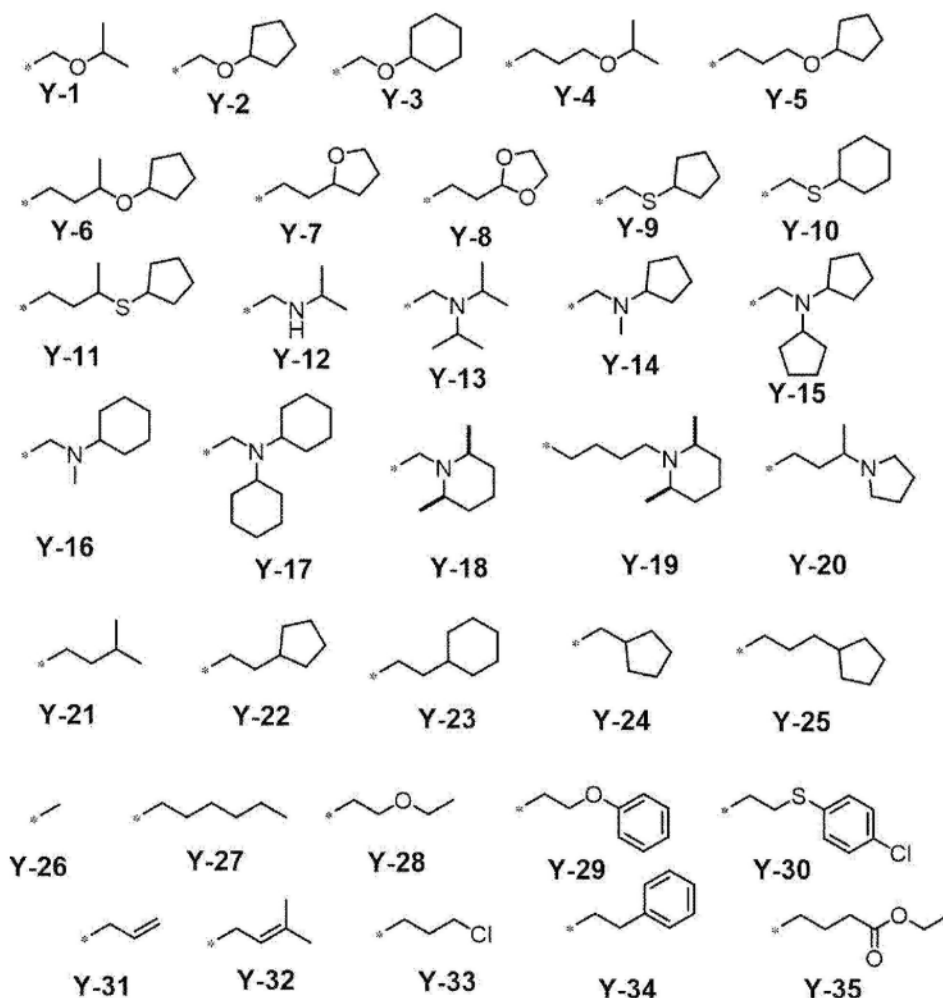
[0155] 从灵敏度的观点出发,式(3)中的 R_5 优选为氢原子。

[0156] 从灵敏度的观点出发,式(3)中的p优选为3~5的整数,更优选为3或4,尤其优选为3。

[0157] 以下示出式(1)中的 Y_1 的优选具体例。另外,*表示与肟基的键合位置。

[0158] [化学式10]

[0159]



[0160] 其中,从灵敏度的观点出发,作为 Y_1 ,优选为选自Y-1、Y-2、Y-3、Y-12、Y-13、Y-14、Y-15、Y-16、Y-17、Y-18、Y-22及Y-26中的至少1种基团,更优选为选自Y-1、Y-2、Y-3、Y-12、Y-13、Y-14、Y-15、Y-16、Y-17及Y-18中的至少1种基团,尤其优选为选自Y-2、Y-13、Y-14、Y-15、Y-16、Y-17及Y-18中的至少1种基团。

[0161] 上述 Ar_2 、 R_1 、 $R_{15} \sim R_{19}$ 及 Y_1 中的烷基、芳基、2价芳香族基团、2价杂芳香族基团、烷氧基中的烷基等各基团可以进一步具有取代基。作为取代基,可优选举出以上在 Ar_1 中说明的取代基。

[0162] 从灵敏度的观点出发,式(1)中的n优选为0。

[0163] 由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂优选在ArF吸收区域即波长193nm、KrF吸收区域即波长248nm及i射线吸收区域即波长365nm中的任一处具有吸收,更优选在ArF吸收区域即波长193nm及KrF吸收区域即波长248nm中的任一处具有吸收。

[0164] 从灵敏度的观点出发,由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂在波长248nm或365nm中的任一处的克吸光系数优选为 $1,000L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上,更优选为 $10,000L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上,最优选为 $20,000L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ 以上。

[0165] 由式(1)表示的自由基聚合引发剂的克吸光系数的测定方法通过以下方法进行测定。

[0166] 精准地称取聚合引发剂12.5mg,放入100mL容量瓶。对其添加乙腈并使其完全溶解。用体积移液管(Volumetric pipette)取出2mL的该聚合引发剂溶液,并在25mL容量瓶中

加入一定量的水。将其作为测定样品。

[0167] 在1cm见方的5mL石英玻璃比色皿中添加样品,在空气下进行吸光度测定,计算克吸光系数。测定器使用紫外可见近红外分光光度计UH4150 (Hitachi High-Tech Science Corporation制造)。

[0168] 作为由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂的具体例,可优选举出A-1~A-193,但并不限于此。另外,Ar1-1~Ar1-34、Ar2-1~Ar2-20及Y-1~Y-35分别为与上述Ar1-1~Ar1-34、Ar2-1~Ar2-20及Y-1~Y-35相同的基团。并且,tBu表示叔丁基,Ph表示苯基。

[0169] [表1]

	式(1)										
	Ar1	L1	Ar2	n	R15	R16	R17	R18	R19	R1	Y1
A-1	Ar1-1	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-2	Ar1-2	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-3	Ar1-3	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-4	Ar1-4	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-5	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-6	Ar1-6	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-7	Ar1-7	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-8	Ar1-8	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-9	Ar1-9	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-10	Ar1-10	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-11	Ar1-11	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-12	Ar1-12	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-13	Ar1-13	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-14	Ar1-14	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-15	Ar1-15	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-16	Ar1-16	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-17	Ar1-17	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	OCH ₃	Y-26
A-18	Ar1-18	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-19	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-20	Ar1-20	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-21	Ar1-21	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-22	Ar1-22	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	OPh	Y-26
A-23	Ar1-23	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-24	Ar1-24	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-25	Ar1-25	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-26	Ar1-26	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-27	Ar1-27	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-28	Ar1-28	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-29	Ar1-29	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-30	Ar1-30	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-31	Ar1-31	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-32	Ar1-32	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-33	Ar1-33	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-34	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-35	Ar1-5	-CO-	Ar2-2	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-36	Ar1-5	-CO-	Ar2-3	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-37	Ar1-5	-CO-	Ar2-4	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-38	Ar1-5	-CO-	Ar2-5	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-39	Ar1-5	-CO-	Ar2-6	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-40	Ar1-5	-CO-	Ar2-7	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26

[0171] [表2]

[0172]

	式(I)										
	Ar ₁	L ₁	Ar ₂	n	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₁	Y ₁
A-41	Ar1-5	-CO-	Ar2-8	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-42	Ar1-5	-CO-	Ar2-9	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-43	Ar1-5	-CO-	Ar2-10	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-44	Ar1-5	-CO-	Ar2-11	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-45	Ar1-5	-CO-	Ar2-12	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-46	Ar1-5	-CO-	Ar2-13	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-47	Ar1-5	-CO-	Ar2-14	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-48	Ar1-5	-CO-	Ar2-15	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-49	Ar1-5	-CO-	Ar2-16	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-50	Ar1-5	-CO-	Ar2-17	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-51	Ar1-5	-CO-	Ar2-18	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-52	Ar1-5	-CO-	Ar2-19	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-53	Ar1-5	-CO-	Ar2-20	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-54	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-1
A-55	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-2
A-56	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-3
A-57	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-4
A-58	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-5
A-59	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-6
A-60	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-7
A-61	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-8
A-62	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-9
A-63	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-10
A-64	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-11
A-65	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-12
A-66	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-13
A-67	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-14
A-68	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-15
A-69	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-16
A-70	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-17
A-71	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-18
A-72	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-19
A-73	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-20
A-74	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-21
A-75	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-76	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-23
A-77	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-24
A-78	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-25
A-79	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-27
A-80	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-28

[0173]

[表3]

[0174]

	式(1)										
	Ar ₁	L ₁	Ar ₂	n	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R _i	Y _i
A-81	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-29
A-82	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-30
A-83	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-31
A-84	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-32
A-85	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-33
A-86	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-34
A-87	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-35
A-88	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-1
A-89	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-2
A-90	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-10
A-91	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-17
A-92	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-18
A-93	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-21
A-94	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-95	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-23
A-96	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-97	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-27
A-98	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₂ CH ₃	Y-22
A-99	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	tBu	Y-22
A-100	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	Ph	Y-22
A-101	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	Br	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-102	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	Br	H	H	CH ₃	Y-22
A-103	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	OCH ₃	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-104	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	Y-22
A-105	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CH ₃	Y-22
A-106	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	NO ₂	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-107	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	NO ₂	H	H	CH ₃	Y-22
A-108	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	Y-22
A-109	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	Ph	CH ₃	Y-22
A-110	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-111	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	0	H	H	H	NO ₂	H	CH ₃	Y-22
A-112	Ar1-34	-SO-	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-113	Ar1-34	-SO ₂ -	Ar2-1	0	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-114	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-1
A-115	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-2
A-116	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-3
A-117	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-4
A-118	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-5
A-119	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-6
A-120	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-7

[0175] [表4]

[0176]

	式(I)										
	Ar1	L1	Ar2	n	R15	R16	R17	R18	R19	R1	Y1
A-121	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-8
A-122	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-9
A-123	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-10
A-124	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-11
A-125	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-12
A-126	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-13
A-127	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-14
A-128	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-15
A-129	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-16
A-130	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-17
A-131	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-18
A-132	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-19
A-133	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-20
A-134	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-21
A-135	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-22
A-136	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-23
A-137	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-24
A-138	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-25
A-139	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-27
A-140	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-28
A-141	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-29
A-142	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-30
A-143	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-31
A-144	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-32
A-145	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-33
A-146	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-34
A-147	Ar1-5	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-35
A-148	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-1
A-149	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-2
A-150	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-10
A-151	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-17
A-152	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-18
A-153	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-21
A-154	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-22
A-155	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-23
A-156	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-26
A-157	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH3	Y-27
A-158	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH2CH3	Y-22
A-159	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	tBu	Y-22
A-160	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	Ph	Y-22

[0177] [表5]

[0178]

	式(1)										
	Ar ₁	L ₁	Ar ₂	n	R ₁₅	R ₁₆	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	R ₁	Y ₁
A-161	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	Br	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-162	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	Br	H	H	CH ₃	Y-22
A-163	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	OCH ₃	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-164	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	OCH ₃	H	H	CH ₃	Y-22
A-165	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	OCH ₃	OCH ₃	H	H	CH ₃	Y-22
A-166	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	NO ₂	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-167	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	NO ₂	H	H	CH ₃	Y-22
A-168	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	Y-22
A-169	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	Ph	CH ₃	Y-22
A-170	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	NO ₂	H	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-171	Ar1-34	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	NO ₂	H	CH ₃	Y-22
A-172	Ar1-34	-SO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-173	Ar1-34	-SO ₂ -	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-174	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-1
A-175	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-2
A-176	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-10
A-177	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-17
A-178	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-18
A-179	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-21
A-180	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-181	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-23
A-182	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-183	Ar1-19	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-27
A-184	Ar1-23	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-21
A-185	Ar1-23	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-186	Ar1-23	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-23
A-187	Ar1-23	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-188	Ar1-23	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-27
A-189	Ar1-32	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-21
A-190	Ar1-32	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-22
A-191	Ar1-32	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-23
A-192	Ar1-32	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-26
A-193	Ar1-32	-CO-	Ar2-1	1	H	H	H	H	H	CH ₃	Y-27

[0179] 本发明所涉及的固化性组合物可以单独包含1种由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂,也可以包含2种以上。使用2种以上时,它们的合计量优选在下述范围内。

[0180] 从灵敏度及涂布膜均匀性的观点出发,由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.05质量%~25质量%,进一步优选为0.1质量%~20质量%,尤其优选为1质量%~15质量%。

[0181] 并且,由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂优选在波长450nm以上不具有吸收,更优选在波长420nm以上不具有吸收,尤其优选在比波长400nm更长的波长范围内不具有吸收。另外,在本发明中,“不具有吸收”是指在该波长处的克吸光系数为 $100\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下。由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂优选为白色~淡黄色。若为上述颜色,对滤色器的分光的影响少而优选。

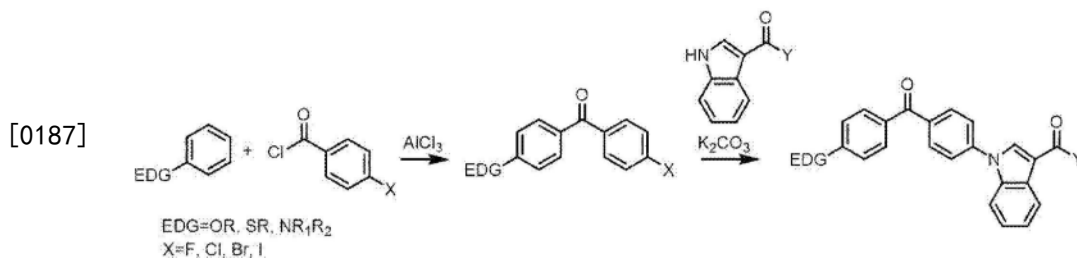
[0182] 由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂的制造方法并没有特别限制,可以通过公知的方法制造,也可以参考公知的方法制造。

[0183] 并且,作为由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂的制造方法,例如,可举出如下方法:将具有烷氧基、烷硫基等给电子基团(EDG)的芳香族化合物与具有卤原子(尤其优选氟原子)的芳香族酰氯通过基于路易斯酸(例如,氯化铝)的Friedel-Crafts反应合成为具有卤原子和给电子基团的芳香族酮化合物,之后通过使其与取代吡啶在碱性条件下(例如,碳酸钾存在下)进行亲核取代反应来合成脒前体,并通过进一步进行脒化及脒酯化来使脒基的羟基乙酰化来制造。作为一例,可举出下述方法。

[0184] 并且,能够使用公知的方法进行脒化。即,能够用羟胺将酮脒化之后,用酰氯脒酯化。

[0185] 能够使用公知的方法进行酮肟化。即,能够将酮通过在碱中用亚硝酸异戊酯进行处理而使 α 位肟化之后,用酰氯肟酯化。

[0186] [化学式11]



[0188] <其他自由基聚合引发剂>

[0189] 本发明所涉及的固化性组合物可以包含由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂以外的其他自由基聚合引发剂。

[0190] 作为其他自由基聚合引发剂,可举出肟化合物、 α -氨基苯乙酮化合物、 α -羟基酮化合物、酰基肟化合物等。

[0191] 其中,优选肟化合物。

[0192] 通过同时使用由上述式1表示的自由基聚合引发剂和其他自由基聚合引发剂,能够获得平衡性更优异且矩形性良好的图案。

[0193] 作为肟化合物,可举出国际公开第2022/085485号的0142段中记载的化合物、日本特开2020-172619号公报中记载的聚合物、国际公开第2020/152120号中记载的由式1表示的化合物、国际公开第2021/023144号中记载的肟酯化合物等。作为肟化合物的具体例及市售品,能够使用国际公开第2022/085485号的0142段中记载的化合物。并且,作为市售品,可举出TR-PBG-327 (TRONLY公司制造)。

[0194] 并且,作为肟化合物,也优选使用没有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制造)等。

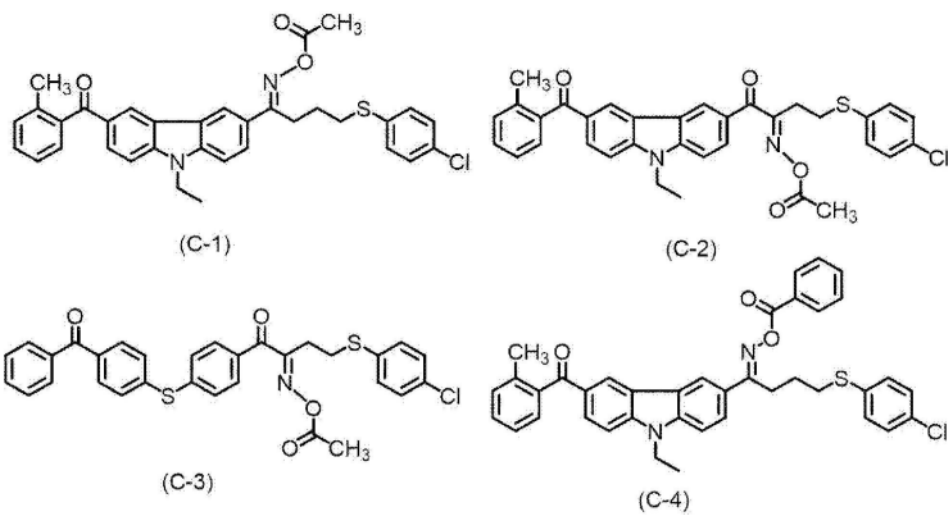
[0195] 并且,作为其他自由基聚合引发剂,也能够使用日本特表2020-507664号公报中记载的茚基氨基酮类光引发剂、日本特开2021-173858号公报的由通式(1)表示的光聚合引发剂、日本特开2021-173858号公报的0022~0024段中记载的光聚合引发剂、日本特开2021-170089号公报的由通式(1)表示的光聚合引发剂、日本特开2021-170089号公报的0117~0120段中记载的光聚合引发剂、日本特开2021-181406号公报中记载的化合物、日本特开2022-013379号公报中记载的光聚合引发剂、日本特开2022-015747号公报中记载的由式(1)表示的化合物、日本特表2021-507058号公报中记载的含氟茚基酯类光引发剂、中国专利申请公开第110764367号说明书中记载的引发剂、日本特表2022-518535号公报中记载的引发剂、国际公开第2021/175855号中记载的引发剂等。

[0196] 并且,作为肟化合物,能够使用国际公开第2022/085485号的0143~0149段中记载的化合物。

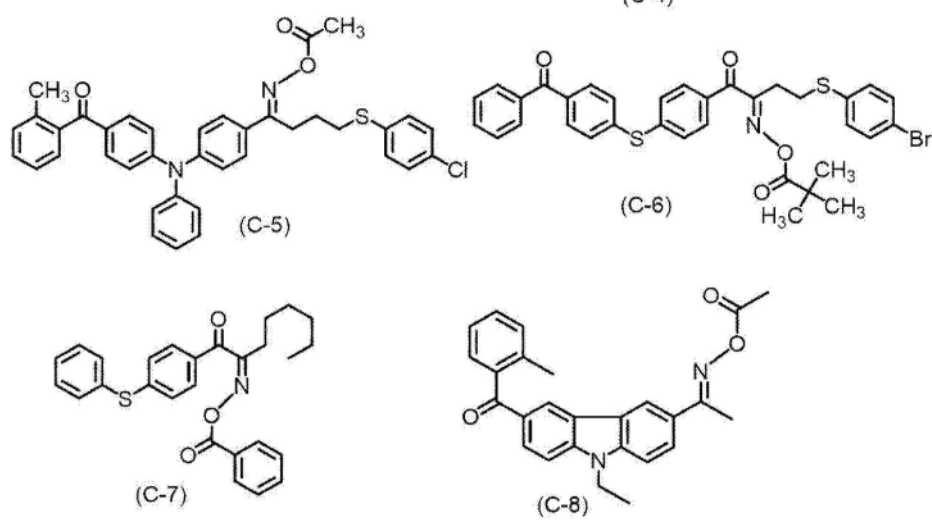
[0197] 作为肟化合物的具体例,可举出日本专利第4600600号公报的0083~0105段中记载的化合物。

[0198] 并且,作为肟化合物,能够尤其优选例示以下所示的化合物。

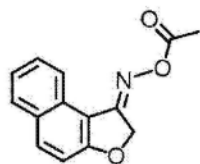
[0199] [化学式12]



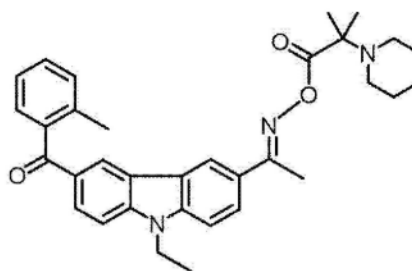
[0200]



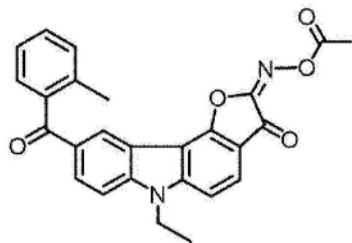
[0201] [化学式13]



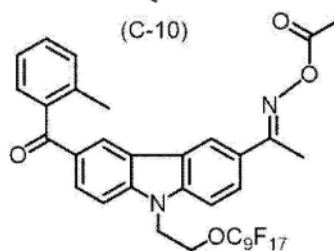
(C-9)



(C-10)

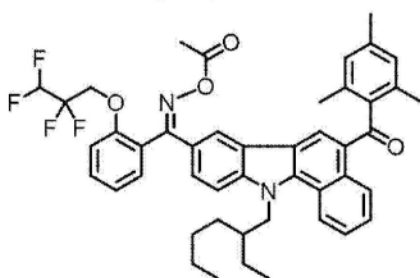


(C-11)

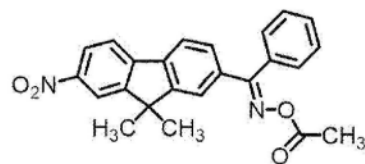


(C-12)

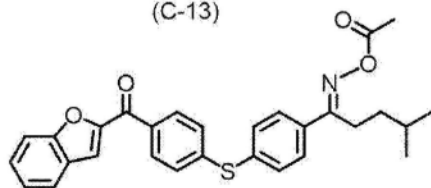
[0202]



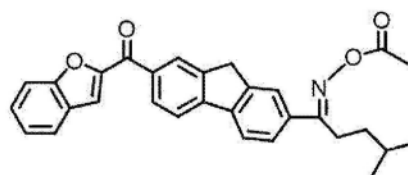
(C-13)



(C-14)

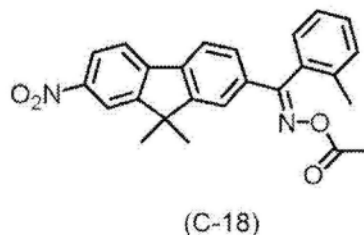
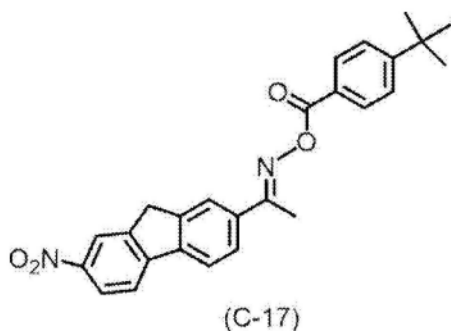


(C-15)

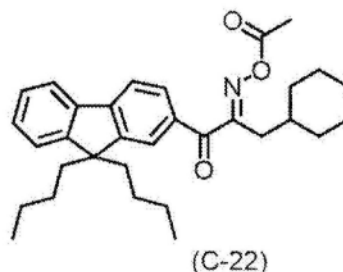
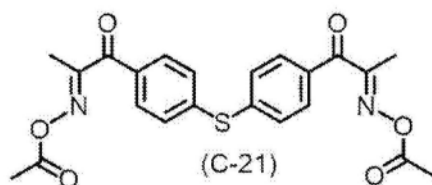
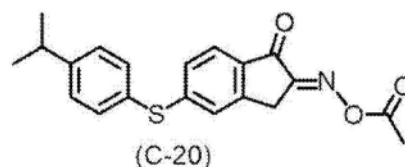
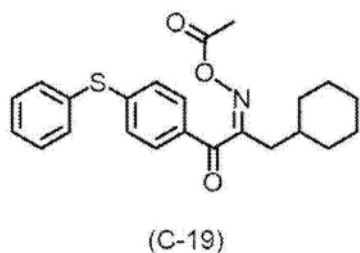


(C-16)

[0203] [化学式14]



[0204]



[0205] 与其他自由基聚合引发剂同时使用时的质量比率并没有特别限制,从灵敏度的观点出发,由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂的含量相对于聚合引发剂的总质量,优选为10质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为80质量%以上,尤其优选为90质量%以上。

[0206] <着色剂>

[0207] 本发明所涉及的固化性组合物优选包含着色剂。

[0208] 作为着色剂,可举出彩色着色剂及黑色着色剂等。作为彩色着色剂,可举出在波长400nm~700nm的范围内具有极大吸收波长的着色剂。例如,可举出绿色着色剂、红色着色剂、黄色着色剂、紫色着色剂、蓝色着色剂、橙色着色剂等。

[0209] 着色剂可以为颜料,也可以为染料。

[0210] 并且,作为着色剂,从着色性及分散性的观点出发,优选为选自二酮吡咯并吡咯颜料、喹吖啶酮颜料、蒽醌颜料、花颜料、酞菁颜料、异吲哚啉颜料、喹酞酮颜料、偶氮颜料、甲亚胺颜料及二噁嗪颜料中的至少1种颜料,更优选为选自二酮吡咯并吡咯颜料、酞菁颜料及异吲哚啉颜料中的至少1种颜料。

[0211] 并且,能够使用黑色颜料。作为黑色颜料,能够使用炭黑、包含钛原子或锆原子的颜料。

[0212] 颜料的平均一次粒径优选为1nm~200nm。下限更优选为5nm以上,进一步优选为10nm以上。上限更优选为180nm以下,进一步优选为150nm以下,尤其优选为100nm以下。另外,在本说明书中,颜料的一次粒径能够通过透射式电子显微镜观察颜料的一次粒子,并根据所获得的图像照片来求出。具体而言,求出颜料的一次粒子的投影面积,并计算与其相对

应的圆当量直径作为颜料的一次粒径。并且,将本说明书中的平均一次粒径设为关于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未凝聚的独立粒子。

[0213] 根据将颜料的CuK α 射线作为X射线源时的X射线衍射光谱中的源自任意结晶面的峰的半值宽求出的微晶尺寸优选为0.1nm~100nm,更优选为0.5nm~50nm,进一步优选为1nm~30nm,尤其优选为5nm~25nm。

[0214] 作为绿色着色剂,可举出酞菁化合物及方酸化合物,优选为酞菁化合物。并且,绿色着色剂优选为颜料。作为绿色着色剂的具体例,可举出C.I. 颜料绿7、10、36、37、58、59、62、63、64、65、66等绿色颜料。并且,作为绿色着色剂,也能够使用国际公开第2022/085485号的0143~0149段中记载的化合物、日本特开2020-070426号公报中记载的铝酞菁化合物、日本特表2020-504758号公报中记载的二芳基甲烷化合物等。

[0215] 绿色着色剂优选为C.I. 颜料绿7、36、58、59、62、63,更优选为C.I. 颜料绿7、36、58、59。

[0216] 作为红色着色剂,可举出二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、偶氮化合物、萘酚化合物、甲亚胺化合物、氧杂蒽化合物、喹吖啶酮化合物、茈化合物、硫靛蓝化合物等,优选为二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、偶氮化合物,更优选为二酮吡咯并吡咯化合物。并且,红色着色剂优选为颜料。作为红色着色剂的具体例,可举出C.I. (比色指数) 颜料红1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、269、270、272、279、291、294、295、296、297等红色颜料。并且,作为红色着色剂,也能够使用国际公开第2022/085485号的0034段中记载的化合物。作为红色着色剂,也能够使用Lumogen F Orange 240(BASF公司制造,红色颜料,茈颜料)。

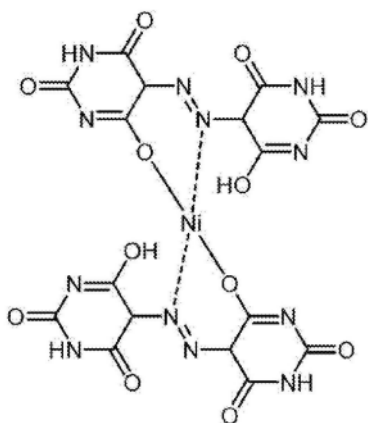
[0217] 红色着色剂优选为C.I. 颜料红122、177、179、254、255、264、269、272、291,更优选为C.I. 颜料红254、264、272。

[0218] 作为黄色着色剂,可举出偶氮化合物、甲亚胺化合物、异吲哚啉化合物、蝶啶化合物、喹酞酮化合物及茈化合物等。黄色着色剂优选为颜料,更优选为偶氮颜料、甲亚胺颜料、异吲哚啉颜料、蝶啶颜料、喹酞酮颜料或茈颜料,更优选为偶氮颜料或甲亚胺颜料。作为黄色着色剂的具体例,可举出C.I. 颜料黄1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214、215、228、231、232、233、234、235、236等黄色颜料。

[0219] 并且,作为黄色着色剂,也能够使用下述结构的偶氮巴比妥酸镍络合物。

[0220] [化学式15]

[0221]



[0222] 并且,作为黄色着色剂,也能够使用国际公开第2022/085485号的0031~0033段中记载的化合物。

[0223] 黄色着色剂优选为C.I.颜料黄117、129、138、139、150、185。

[0224] 作为橙色着色剂,可举出C.I.颜料橙2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73等橙色颜料。

[0225] 作为紫色着色剂,可举出C.I.颜料紫1、19、23、27、32、37、42、60、61等紫色颜料。

[0226] 作为蓝色着色剂,可举出C.I.颜料蓝1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、29、60、64、66、79、80、87、88等。并且,作为蓝色着色剂,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段中记载的化合物。

[0227] 彩色着色剂也能够使用染料。作为染料,并没有特别限制,能够使用公知的染料。例如,可举出吡唑偶氮类、苯胺基偶氮类、三芳基甲烷类、蒽醌类、蒽吡啶酮类、亚苄基类、氧杂菁类、吡唑并三唑偶氮类、吡啶酮偶氮类、花青类、吩噻嗪、吡咯并吡唑甲亚胺类、氧杂蒽类、酞菁类、苯并吡喃类、靛蓝类、吡咯亚甲基类等染料。

[0228] 彩色着色剂也能够使用色素多聚体。色素多聚体优选为溶解于有机溶剂中而使用的染料。并且,色素多聚体可以形成粒子。色素多聚体为粒子时,通常以分散在溶剂中的状态使用。粒子状态的色素多聚体例如能够通过乳化聚合获得,可举出日本特开2015-214682号公报中记载的化合物及制造方法作为具体例。色素多聚体也能够使用国际公开第2022/085485号的0048段中记载的化合物。

[0229] 彩色着色剂能够使用日本特表2020-504758号公报中记载的二芳基甲烷化合物、韩国公开专利第10-2020-0028160号公报中记载的三芳基甲烷染料聚合物、日本特开2020-117638号公报中记载的氧杂蒽化合物、国际公开第2020/174991号中记载的酞菁化合物、日本特开2020-160279号公报中记载的吡啶啉化合物或它们的盐、韩国公开专利第10-2020-0069442号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069730号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069070号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069067号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069062号公报中记载的由式1表示的化合物、日本专利第6809649号公报中记载的卤化锌酞菁颜料、日本特开2020-180176号公报中记载的异吡啶啉化合物、日本特开2021-187913号公报中记载的吩噻嗪类化合物、韩国公开专利第10-2020-0030759号公报的由式1表示的喹啉酮化合物、韩国公开专利第10-2020-0061793号公报中记载的高分子

染料、日本特开2022-029701号公报中记载的着色剂、国际公开第2022/014635号中记载的异吡啶啉化合物、国际公开第2022/024926号中记载的铝酞菁化合物、日本特开2022-045895号公报中记载的化合物、国际公开第2022/050051号中记载的化合物等。彩色着色剂可以为轮烷,色素骨架可以用于轮烷的环状结构,也可以用于棒状结构,也可以用于2种结构。

[0230] 彩色着色剂也可以组合使用2种以上。并且,组合使用2种以上的彩色着色剂时,可以通过2种以上的彩色着色剂的组合形成黑色。

[0231] 作为黑色着色剂,并没有特别限定,能够使用公知的黑色着色剂。例如,作为无机黑色着色剂,可举出炭黑、钛黑、氧氮化锆、石墨等,优选炭黑、钛黑或氧氮化锆,更优选钛黑或氧氮化锆。钛黑是指含有钛原子的黑色粒子,优选低次氧化钛、氧氮化钛。以提高分散性、抑制凝聚性等为目的,能够根据需要对钛黑的表面进行修饰。例如能够通过氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化镁或氧化锆来涂覆钛黑的表面。并且,也能够进行利用如日本特开2007-302836号公报中示出的防水性物质的处理。作为黑色着色剂,也能够使用比色指数(C.I.)颜料黑1、7。关于钛黑,优选各粒子的一次粒径及平均一次粒径均小。具体而言,平均一次粒径优选为10~45nm。钛黑也能够用作分散物。例如,可举出含有钛黑粒子及二氧化硅粒子并且分散物中的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,也能够参考日本特开2012-169556号公报的0020~0105段的记载,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(产品名称:Mitsubishi Materials Corporation制造)、Tilack D(产品作为有机黑色着色剂,可举出双苯并呋喃酮化合物、甲亚胺化合物、茚化合物、偶氮化合物等,优选双苯并呋喃酮化合物、茚化合物。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、国际公开第2014/208348号、日本特表2015-525260号公报等中记载的化合物,例如能够作为BASF公司制造“Irgaphor Black”获得。作为茚化合物,可举出C.I.颜料黑31、32等。作为甲亚胺化合物,可举出本日本特开平01-170601号公报、日本特开平02-034664号公报等中记载的化合物,例如能够作为Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.制造“CHROMO FINE BLACK A1103”获得。并且,作为有机黑色着色剂,也可以使用日本特开2017-226821号公报的0016~0020段中记载的茚黑(Lumogen Black FK4280等)、Paliogen Black S0084。

[0232] 本发明所涉及的固化性组合物可以单独1种包含着色剂,也可以包含2种以上。使用2种以上时,它们的合计量优选在下述范围内。

[0233] 从进一步发挥本发明中的效果的观点出发,着色剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选为10质量%~75质量%。上限更优选为70质量%以下,进一步优选为65质量%以下。下限更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,尤其优选为60质量%以上。

[0234] <自由基聚合性化合物>

[0235] 本发明所涉及的固化性组合物包含自由基聚合性化合物。

[0236] 作为自由基聚合性化合物,可举出具有烯属不饱和基团的化合物等。

[0237] 作为树脂类型自由基聚合性化合物,可举出包含具有自由基聚合性基团的重复单元的树脂等。树脂类型聚合性化合物的重均分子量(Mw)优选为2,000~2,000,000。重均分

子量的上限更优选为1,000,000以下,进一步优选为500,000以下。重均分子量的下限更优选为3,000以上,进一步优选为5,000以上。

[0238] 单体类型自由基聚合性化合物(聚合性单体)的分子量优选小于2,000,更优选为1,500以下。聚合性单体的分子量的下限优选为100以上,更优选为200以上。

[0239] 作为聚合性单体的具有烯属不饱和基团的化合物优选为3~15官能(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为3~6官能(甲基)丙烯酸酯化合物。作为具体例,可举出国际公开第2022/085485号的0128段中记载的化合物、日本特开2017-194662号公报中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0240] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,也能够使用国际公开第2022/085485号的0129~0137段中记载的化合物。具有烯属不饱和基团的化合物可以为具有羧基、磺基、磷酸基等酸基的化合物,可以为具有己内酯结构的化合物,可以为具有亚烷氧基的化合物,也可以为具有茚骨架的化合物。

[0241] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,也优选使用UA-7200(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600、LINC-202UA(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)、8UH-1006、8UH-1012(以上为Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制造)、LIGHT ACRYLATE POB-A0(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)等。

[0242] 自由基聚合性化合物的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选为0.1质量%~50质量%。下限更优选为0.5质量%以上,进一步优选为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。

[0243] 本发明所涉及的固化性组合物中,自由基聚合性化合物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。使用2种以上时,它们的合计量优选在上述范围内。

[0244] <树脂>

[0245] 本发明所涉及的固化性组合物优选进一步包含树脂。

[0246] 本发明所涉及的固化性组合物能够使用树脂作为自由基聚合性化合物。自由基聚合性化合物优选使用至少包含树脂的自由基聚合性化合物。例如,以使颜料分散于固化性组合物中等的用途或粘合剂的用途调配树脂。另外,将主要用于使颜料分散于固化性组合物中等的树脂也称为分散剂。然而,树脂的这种用途为一例,也能够以这种用途以外的用途为目的使用树脂。

[0247] 另外,具有自由基聚合性基团的树脂也属于自由基聚合性化合物。

[0248] 并且,本发明所涉及的固化性组合物更优选进一步包含自由基聚合性化合物以外的树脂。

[0249] 树脂的重均分子量优选为3000~2000000。上限优选为1000000以下,更优选为500000以下。下限优选为4000以上,更优选为5000以上。

[0250] 作为树脂,可举出(甲基)丙烯酸树脂、环氧树脂、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、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、环烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯缩醛树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂等。可以从这些树脂中单独使用1种,也可以将2种以上混合使用。作为环状烯烃树脂,从提高耐热性的观点出

发,优选为降冰片烯树脂。作为降冰片烯树脂的市售品,例如,可举出JSR CORPORATION制的ARTON系列(例如,ARTON F4520)等。并且,作为树脂,也能够使用国际公开第2016/088645号的实施例中所记载的树脂、日本特开2017-057265公报中所记载的树脂、日本特开2017-032685公报中所记载的树脂、日本特开2017-075248公报中所记载的树脂、日本特开2017-066240公报中所记载的树脂、日本特开2017-167513公报中所记载的树脂、日本特开2017-173787公报中所记载的树脂、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2016-222891公报中所记载的嵌段聚异氰酸酯树脂(cyanate resin)、日本特开2020-122052公报中所记载的树脂、日本特开2020-111656公报中所记载的树脂、日本特开2020-139021公报中所记载的树脂、日本特开2017-138503号公报中所记载的树脂,该树脂含有在主链上具有环结构的构成单元及在侧链上具有联苯基的构成单元。并且,作为树脂,也能够优选使用具有茛骨架的树脂。关于具有茛骨架的树脂,能够参考美国专利申请公开第2017/0102610号说明书的记载,该内容编入本说明书中。并且,作为树脂,也能够使用日本特开2020-186373号公报的0199~0233段中记载的树脂、日本特开2020-186325号公报中记载的碱溶性树脂、韩国公开专利第10-2020-0078339号公报中记载的由式1表示的树脂、国际公开第2022/030445号中记载的包含环氧基及酸基的共聚物。

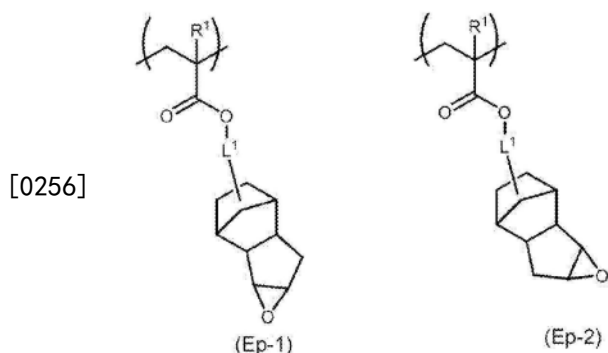
[0251] 作为树脂,优选使用具有酸基的树脂。作为酸基,例如,可举出羧基、磷酸基、磺酸基、苯酚性羟基等。这些酸基可以仅为1种,也可以为2种以上。具有酸基的树脂例如能够用作碱溶性树脂。具有酸基的树脂的酸值优选为30~500mgKOH/g。下限优选为50mgKOH/g以上,更优选为70mgKOH/g以上。上限优选为400mgKOH/g以下,更优选为200mgKOH/g以下,进一步优选为150mgKOH/g以下,最优选为120mgKOH/g以下。

[0252] 作为树脂,也能够使用国际公开第2022/085485号的0056~0059段中记载的化合物。

[0253] 作为树脂,也优选使用具有聚合性基团的树脂。聚合性基团可举出烯属不饱和基团及环状醚基。其中,从逸气抑制性的观点出发,优选具有(甲基)丙烯酰基、环氧基或氧杂环丁基。

[0254] 并且,作为树脂,也能够使用具有选自由式(Ep-1)表示的重复单元及由式(Ep-2)表示的重复单元中的至少1种重复单元(以下,也称为重复单元Ep)的树脂(以下,也称为树脂Ep)。上述树脂Ep可以仅包含由式(Ep-1)表示的重复单元及由式(Ep-2)表示的重复单元中任一个重复单元,也可以分别包含由式(Ep-1)表示的重复单元和由式(Ep-2)表示的重复单元。包含2种重复单元时,由式(Ep-1)表示的重复单元与由式(Ep-2)表示的重复单元的比率以摩尔比计,优选为由式(Ep-1)表示的重复单元:由式(Ep-2)表示的重复单元=5:95~95:5,更优选为10:90~90:10,进一步优选为20:80~80:20。

[0255] [化学式16]



[0257] 式 (Ep-1)、(Ep-2) 中, L^1 表示单键或 2 价连结基团, R^1 表示氢原子或取代基。作为 R^1 所表示的取代基, 可举出烷基及芳基, 优选为烷基。烷基的碳原子数优选为 1 ~ 10, 更优选为 1 ~ 5, 进一步优选为 1 ~ 3。 R^1 优选为氢原子或甲基。作为 L^1 所表示的 2 价连结基团, 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-、-SO₂-、-CO-、-O-、-COO-、-OCO-、-S- 及它们的 2 种以上组合而成的基团。亚烷基可以为直链状、支链状及环状中的任一种, 优选直链状或支链状。并且, 亚烷基可以具有取代基, 也可以未经取代。作为取代基, 可举出羟基、烷氧基等。

[0258] 树脂 Ep 中的上述重复单元 Ep 的含量在树脂 Ep 的所有重复单元中优选为 1 摩尔% ~ 100 摩尔%。上限更优选为 90 摩尔% 以下, 进一步优选为 80 摩尔% 以下。下限更优选为 2 摩尔% 以上, 进一步优选为 3 摩尔% 以上。

[0259] 树脂 Ep 可以包含上述重复单元 Ep 以外的其他重复单元。作为其他重复单元, 可举出具有酸基的重复单元、具有烯属不饱和基团的重复单元等。

[0260] 作为酸基, 可举出酚性羟基、羧基、磺基、磷酸基, 优选为酚性羟基或羧基, 更优选为羧基。

[0261] 作为烯属不饱和基团, 可举出乙烯基、苯乙烯基、(甲基) 烯丙基、(甲基) 丙烯酸酯基等。

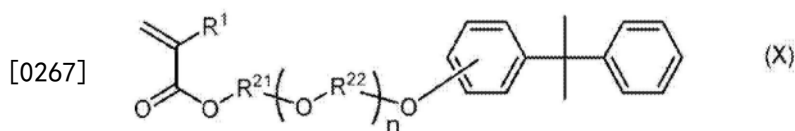
[0262] 树脂 Ep 包含具有酸基的重复单元时, 树脂 Ep 中的具有酸基的重复单元的含量在树脂 Ep 的所有重复单元中优选为 5 摩尔% ~ 85 摩尔%。上限更优选为 60 摩尔% 以下, 进一步优选为 40 摩尔% 以下。下限更优选为 8 摩尔% 以上, 进一步优选为 10 摩尔% 以上。

[0263] 树脂 Ep 包含具有烯属不饱和基团的重复单元时, 树脂 Ep 中的具有烯属不饱和基团的重复单元的含量在树脂 Ep 的所有重复单元中优选为 1 摩尔% ~ 65 摩尔%。上限更优选为 45 摩尔% 以下, 进一步优选为 30 摩尔% 以下。下限更优选为 2 摩尔% 以上, 进一步优选为 3 摩尔% 以上。

[0264] 树脂 Ep 优选进一步包含具有芳香族烃环的重复单元。作为芳香族烃环, 优选为苯环或萘环, 优选为苯环。芳香族烃环可以具有取代基。作为取代基, 可举出烷基等。具有环状醚基的树脂包含具有芳香族烃环的重复单元时, 具有芳香族烃环的重复单元的含量在具有环状醚基的树脂的所有重复单元中优选为 1 摩尔% ~ 65 摩尔%。上限更优选为 45 摩尔% 以下, 进一步优选为 30 摩尔% 以下。下限更优选为 2 摩尔% 以上, 进一步优选为 3 摩尔% 以上。作为具有芳香族烃环的重复单元, 可举出源自乙烯基甲苯、(甲基) 丙烯酸苄酯等具有芳香族烃环的单官能聚合性化合物的重复单元。

[0265] 作为树脂, 也优选使用包含源自由式 (X) 表示的化合物的重复单元的树脂。

[0266] [化学式17]



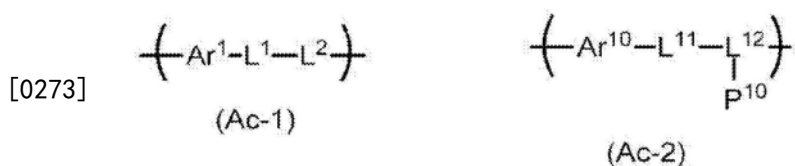
[0268] 式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^{21} 及 R^{22} 分别独立地表示亚烷基, n 表示 0 ~ 15 的整数。 R^{21} 及 R^{22} 所表示的亚烷基的碳原子数优选为 1 ~ 10, 更优选为 1 ~ 5, 进一步优选为 1 ~ 3, 尤其优选为 2 或 3。 n 表示 0 ~ 15 的整数, 优选为 0 ~ 5 的整数, 更优选为 0 ~ 4 的整数, 进一步优选为 0 ~ 3 的整数。

[0269] 作为由式 (X) 表示的化合物, 可举出对枯基苯酚 (para-cumyl phenol) 的环氧乙烷或环氧丙烷改性 (甲基) 丙烯酸酯等。作为市售品, 可举出 ARONIX M-110 (TOAGOSEI CO., LTD. 制造) 等。

[0270] 作为树脂, 也优选使用具有芳香族羧基的树脂 (以下, 也称为树脂 Ac)。树脂 Ac 中, 芳香族羧基可以包含于重复单元的主链上, 也可以包含于重复单元的侧链上。芳香族羧基优选包含于重复单元的主链上。另外, 在本说明书中, 芳香族羧基为在芳环上键合有 1 个以上羧基的结构的基团。芳香族羧基中, 键合于芳环的羧基数优选为 1 ~ 4 个, 更优选为 1 ~ 2 个。

[0271] 树脂 Ac 优选为包含选自由式 (Ac-1) 表示的重复单元及由式 (Ac-2) 表示的重复单元中的至少 1 种重复单元的树脂。

[0272] [化学式18]

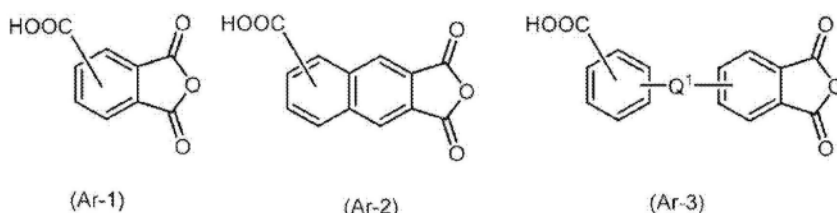


[0274] 式 (Ac-1) 中, Ar^1 表示包含芳香族羧基的基团, L^1 表示 -COO- 或 CONH-, L^2 表示 2 价连结基团。

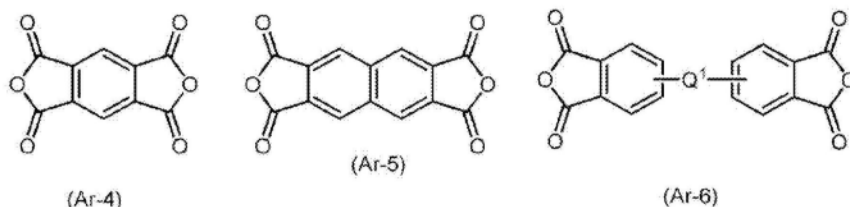
[0275] 式 (Ac-2) 中, Ar^{10} 表示包含芳香族羧基的基团, L^{11} 表示 -COO- 或 CONH-, L^{12} 表示 3 价连结基团, P^{10} 表示聚合物链。

[0276] 式 (Ac-1) 中, 作为 Ar^1 所表示的包含芳香族羧基的基团, 可举出源自芳香族三羧酸酐的结构、源自芳香族四羧酸酐的结构等。作为芳香族三羧酸酐及芳香族四羧酸酐, 可举出下述结构的化合物。

[0277] [化学式19]

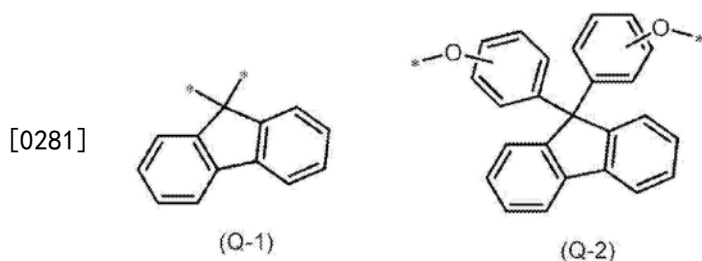


[0278]



[0279] 上述式中, Q^1 表示单键、-O-、-CO-、-COOCH₂CH₂OCO-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-、由下述式 (Q-1) 表示的基团或由下述式 (Q-2) 表示的基团。

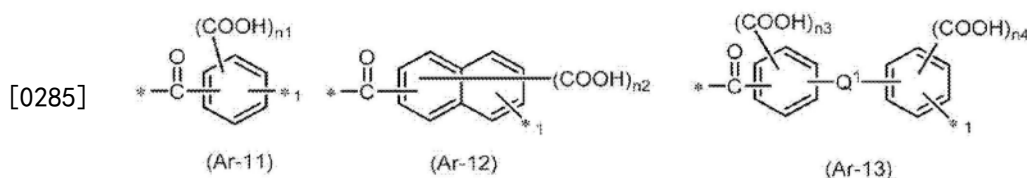
[0280] [化学式20]



[0282] Ar¹所表示的包含芳香族羧基的基团可以具有聚合性基团。聚合性基团优选为烯属不饱和基团或环状醚基,更优选为烯属不饱和基团。

[0283] 作为Ar¹所表示的包含芳香族羧基的基团的具体例,可举出由式 (Ar-11) 表示的基团、由式 (Ar-12) 表示的基团、由式 (Ar-13) 表示的基团等。

[0284] [化学式21]



[0286] 式 (Ar-11) 中, n_1 表示1~4的整数, 优选为1或2, 更优选为2。

[0287] 式 (Ar-12) 中, n_2 表示1~8的整数, 优选为1~4的整数, 更优选为1或2, 进一步优选为2。

[0288] 式 (Ar-13) 中, n_3 及 n_4 分别独立地表示0~4的整数, 优选为0~2的整数, 更优选为1或2, 进一步优选为1。其中, n_3 及 n_4 中的至少一个为1以上的整数。

[0289] 式 (Ar-13) 中, Q^1 表示单键、-O-、-CO-、-COOCH₂CH₂OCO-、-SO₂-、-C(CF₃)₂-、由上述式 (Q-1) 表示的基团或由上述式 (Q-2) 表示的基团。

[0290] 式 (Ar-11) ~ (Ar-13) 中, *1表示与L¹的键合位置。

[0291] 式 (Ac-1) 中, L¹表示-COO-或CONH-, 优选表示-COO-。

[0292] 作为式 (Ac-1) 中L²所表示的2价连结基团, 可举出亚烷基、亚芳基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-、-S-及它们的2种以上组合而成的基团。亚烷基的碳原子数优选为1~30,

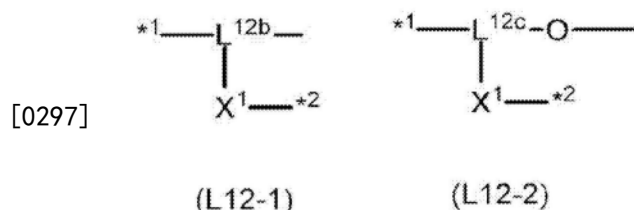
更优选为1~20,进一步优选为1~15。亚烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。亚芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。亚烷基及亚芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基等。 L^2 所表示的2价连结基团优选为由 $-L^{2a}-O-$ 表示的基团。 L^{2a} 可举出亚烷基;亚芳基;亚烷基与亚芳基组合而成的基团;选自亚烷基及亚芳基中的至少1种与选自 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 及 $-S-$ 中的至少1种组合而成的基团等,优选为亚烷基。亚烷基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。亚烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。亚烷基及亚芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基等。

[0293] 作为式(Ac-2)中 Ar^{10} 所表示的包含芳香族羧基的基团,与式(Ac-1)的 Ar^1 的含义相同,优选方式也相同。

[0294] 式(Ac-2)中, L^{11} 表示 $-COO-$ 或 $CONH-$,优选表示 $-COO-$ 。

[0295] 作为式(Ac-2)中 L^{12} 所表示的3价连结基团,可举出烃基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 及它们的2种以上组合而成的基团。烃基可举出脂肪族烃基、芳香族烃基。脂肪族烃基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。脂肪族烃基可以为直链、支链、环状中的任一种。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6~10。烃基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基等。 L^{12} 所表示的3价连结基团优选为由式(L12-1)表示的基团,更优选为由式(L12-2)表示的基团。

[0296] [化学式22]



[0298] 式(L12-1)中, L^{12b} 表示3价连结基团, X^1 表示 S , $*1$ 表示与式(Ac-2)的 L^{11} 的键合位置, $*2$ 表示与式(Ac-2)的 P^{10} 的键合位置。作为 L^{12b} 所表示的3价连结基团,可举出烃基;烃基与选自 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 及 $-S-$ 中的至少1种组合而成的基团等,优选为烃基或烃基与 $-O-$ 组合而成的基团。

[0299] 式(L12-2)中, L^{12c} 表示3价连结基团, X^1 表示 S , $*1$ 表示与式(Ac-2)的 L^{11} 的键合位置, $*2$ 表示与式(Ac-2)的 P^{10} 的键合位置。作为 L^{12c} 所表示的3价连结基团,可举出烃基;烃基与选自 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NH-$ 及 $-S-$ 中的至少1种组合而成的基团等,优选为烃基。

[0300] 式(Ac-2)中, P^{10} 表示聚合物链。 P^{10} 所表示的聚合物链优选具有选自聚(甲基)丙烯酸重复单元、聚醚重复单元、聚酯重复单元及多元醇重复单元中的至少1种重复单元。聚合物链 P^{10} 的重均分子量优选为500~20,000。下限更优选为1,000以上。上限更优选为10,000以下,进一步优选为5,000以下,尤其优选为3,000以下。只要 P^{10} 的重均分子量在上述范围内,则颜料在组合物中的分散性良好。具有芳香族羧基的树脂为具有由式(Ac-2)表示的重复单元的树脂时,该树脂可优选用作分散剂。

[0301] P^{10} 所表示的聚合物链可以包含聚合性基团。作为聚合性基团,可举出烯属不饱和基团。

[0302] 本发明所涉及的固化性组合物优选含有作为分散剂的树脂。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

量多于碱性基团的量的树脂。作为酸性分散剂(酸性树脂),优选,将酸基的量与碱性基团的量的合计量设为100摩尔%时,酸基的量70摩尔%以上的树脂。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10mgKOH/g~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。作为碱性分散剂(碱性树脂),优选,将酸基的量与碱性基团的量的合计量设为100摩尔%时,碱性基的量超过50摩尔%的树脂。

[0303] 碱性分散剂所具有的碱基优选为氨基。

[0304] 用作分散剂的树脂也优选为接枝聚合物。关于接枝聚合物的详细内容,能够参考日本特开2012-255128号公报的0025~0094段的记载,该内容编入本说明书中。

[0305] 并且,从分散稳定性的观点出发,优选上述树脂包括如下树脂:该树脂为具有接枝链的接枝聚合物,且上述接枝链包含选自聚醚链、聚酯链及聚丙烯酸系链中的至少1种,且上述接枝链的重均分子量为1,000以上。

[0306] 用作分散剂的树脂也优选为在主链及侧链中的至少一个上包含氮原子的聚亚胺类分散剂。作为聚亚胺类分散剂,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。碱性氮原子只要为呈碱性的氮原子,则并没有特别限制。聚亚胺类分散剂能够参考日本特开2012-255128号公报的0102~0166段的记载,该内容编入本说明书中。

[0307] 用作分散剂的树脂也优选为在核部键合有多个聚合物链的结构的树脂。作为该种树脂,例如,可举出树枝状聚合物(包括星形聚合物)。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段中记载的高分子化合物C-1~C-31等。

[0308] 用作分散剂的树脂也优选为包含侧链具有烯属不饱和基团的重复单元的树脂。侧链具有烯属不饱和基团的重复单元在树脂的所有重复单元中的含量优选为10摩尔%以上,更优选为10摩尔%~80摩尔%,进一步优选为20摩尔%~70摩尔%。

[0309] 作为具有氧杂环丁烷基的树脂,例如,能够使用国际公开第2021/182268号或国际公开第2021/187257号中记载的树脂。

[0310] 并且,用作分散剂的树脂优选为侧链包含氧杂环丁烷基的树脂,更优选为包含侧链具有氧杂环丁烷基的重复单元的树脂。

[0311] 此外,侧链包含氧杂环丁烷基的树脂优选为接枝聚合物。

[0312] 作为侧链包含氧杂环丁烷基的树脂,可优选举出后述实施例记载的树脂。上述树脂中的侧链具有氧杂环丁烷基的重复单元在树脂的所有重复单元中的含量优选为10摩尔%以上,更优选为10摩尔%~80摩尔%,进一步优选为20摩尔%~70摩尔%。

[0313] 并且,作为分散剂,也能够使用日本特开2018-087939号公报中记载的树脂、日本专利第6432077号公报的0219~0221段中记载的嵌段共聚物(FB-1)~(EB-9)、国际公开第2016/104803号中记载的具有聚酯侧链的聚乙烯亚胺、国际公开第2019/125940号中记载的嵌段共聚物、日本特开2020-066687号公报中记载的具有丙烯酰胺结构单元的嵌段聚合物、日本特开2020-066688号公报中记载的具有丙烯酰胺结构单元的嵌段聚合物、国际公开第2016/104803号中记载的分散剂等。

[0314] 作为分散剂,也能够使用聚酰胺酸型分散树脂、聚酰亚胺型分散树脂。作为这种树脂,也能够使用国际公开第2022/019253号、国际公开第2022/019254号、国际公开第2022/

019255号中记载的分散剂等。

[0315] 分散剂能够作为市售品获得,作为这种具体例,可举出BYK-Chemie GmbH制造的Disperbyk系列(例如,Disperbyk-111、161、2001等)、Japan Lubrizol Corporation制造的SOLSPERSE系列(例如,SOLSPERSE 20000、76500等)、Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制造的Ajispar系列等。并且,也能够使用日本特开2012-137564号公报的0129段中记载的产品、日本特开2017-194662号公报的0235段中记载的产品作为分散剂。

[0316] 本发明所涉及的固化性组合物包含树脂作为自由基聚合性化合物时,树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选为1质量%~70质量%。下限更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,尤其优选为5质量%以上。上限更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0317] 并且,具有酸基的树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选为1质量%~70质量%。下限更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,尤其优选为5质量%以上。上限更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0318] 并且,碱溶性树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选为1质量%~70质量%。下限更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,尤其优选为5质量%以上。上限更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0319] 本发明所涉及的固化性组合物含有作为分散剂的树脂时,作为分散剂的树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分优选为0.1质量%~30质量%。上限更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。下限更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。并且,作为分散剂的树脂的含量相对于着色剂100质量份优选为1质量份~100质量份。上限更优选为80质量份以下,进一步优选为70质量份以下,尤其优选为60质量份以下。下限更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,尤其优选为20质量份以上。

[0320] 本发明所涉及的固化性组合物可以仅包含1种树脂,也可以包含2种以上。包含2种以上树脂时,它们的合计量优选在上述范围内。

[0321] <溶剂>

[0322] 本发明所涉及的固化性组合物优选含有溶剂。作为溶剂,可举出有机溶剂。溶剂的种类只要满足各成分的溶解性、组合物的涂布性,则基本上没有特别限制。作为有机溶剂,可举出酯类溶剂、酮类溶剂、醇类溶剂、酰胺类溶剂、醚类溶剂、烃类溶剂等。关于这些详细内容,能够参考国际公开第2015/166779号的0223段,该内容编入本说明书中。并且,也能够优选使用环状烷基取代的酯类溶剂、环状烷基取代的酮类溶剂。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、2-戊酮、3-戊酮、4-庚酮、环己酮、2-甲基环己酮、3-甲基环己酮、4-甲基环己酮、环庚酮、环辛酮、乙酸环己基、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、丙二醇二乙酸酯、3-甲氧基丁醇、甲基乙基酮、 γ -丁内酯、环丁酮、苯甲醚、1,4-二乙酰氧基丁烷、二乙二醇单乙基醚醋酸酯、二乙酸丁烷-1,3-二基、二丙二醇甲醚醋酸酯、二丙酮醇(别名为双丙酮醇、4-羟基-4-甲基-2-戊酮)、2-甲氧基丙基乙酸酯、2-甲氧基-1-丙醇、异丙醇等。然而,有时出于环境方面等原因,优选减少作为有机溶剂的芳香族烃类(苯、甲苯、二甲苯、乙苯等)(例如,相对于有机溶

剂总量,能够设定为50质量ppm(parts per million:百万分率)以下,也能够设定为10质量ppm以下,也能够设定为1质量ppm以下)。

[0323] 本发明中,优选使用金属含量少的有机溶剂。有机溶剂的金属含量例如优选为10质量ppb(parts per billion:十亿分率)以下。可以根据需要使用质量ppt(parts per trillion:兆分率)级别的有机溶剂,这种有机溶剂例如由Toyo Gosei Co.,Ltd提供(化学工业日报,2015年11月13日)。

[0324] 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、薄膜蒸馏等)或使用了过滤器的过滤。作为用于过滤的过滤器的过滤器孔径,优选10 μ m以下,更优选5 μ m以下,进一步优选3 μ m以下。过滤器的材质优选为聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。

[0325] 有机溶剂可以包含异构物(原子数相同但结构不同的化合物)。并且,异构物可以仅包含1种,也可以包含多种。

[0326] 过氧化物在有机溶剂中的含有率优选为0.8mmol/L以下,更优选实质上不包含过氧化物。

[0327] 溶剂在固化性组合物中的含量优选为10质量%~95质量%,更优选为20质量%~90质量%,进一步优选为30质量%~90质量%。

[0328] 并且,从环境限制的观点出发,本发明所涉及的固化性组合物优选实质上不含环境限制物质。另外,在本发明中,实质上不含环境限制物质是指,固化性组合物中的环境限制物质的含量为50质量ppm以下,优选为30质量ppm以下,进一步优选为10质量ppm以下,尤其优选为1质量ppm以下。例如,环境限制物质可举出苯;甲苯、二甲苯等烷基苯类;氯苯等卤化苯类等。这些以REACH(Registration Evaluation Authorization and Restriction of Chemicals:关于化学品注册、评估、许可和限制)法案、PRTR(Pollutant Release and Transfer Register:污染物排放与转移登记制度)法、VOC(Volatile Organic Compounds:挥发性有机化合物)限制等为基础,注册为环境限制物质,并严格限制使用量和操作方法。在制造用于固化性组合物中的各成分等时,这些化合物有时用作溶剂,有时作为残留溶剂混入固化性组合物中。从对人的安全性、对环境保护的观点出发,优选尽可能减少这些物质。作为减少环境限制物质的方法,可举出对类统内部进行加热和减压而设定为环境限制物质的沸点以上,由此从类统内部蒸馏去除并减少环境限制物质的方法。并且,在蒸馏去除少量的环境限制物质时,为了提高效率,使其与具有与该溶剂相同的沸点的溶剂共沸也有用。并且,含有具有自由基聚合性的化合物时,可以添加阻聚剂等而进行减压蒸馏去除,以抑制在减压蒸馏去除中进行自由基聚合反应而导致分子间的交联。这些蒸馏去除方法能够在原料的阶段、原料的反应生成物(例如聚合后的树脂溶液、多官能单体溶液)的阶段或通过混合这些化合物而制作的固化性组合物的阶段等任一阶段实施。

[0329] <颜料衍生物>

[0330] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有颜料衍生物。颜料衍生物例如可用作分散助剂。作为颜料衍生物,可举出具有色素骨架上键合了酸基或碱基的结构的化合物。

[0331] 作为构成颜料衍生物的色素骨架,可举出喹啉色素骨架、苯并咪唑酮色素骨架、苯并吡啶色素骨架、苯并噻唑色素骨架、亚胺色素骨架、方酸色素骨架、克酮鎗色素骨架、氧杂菁色素骨架、吡咯并吡咯色素骨架、二酮吡咯并吡咯色素骨架、偶氮色素骨架、甲亚胺色素骨架、酞菁色素骨架、萘酞菁色素骨架、蒽醌色素骨架、喹吖啶酮色素骨架、二噁嗪色素骨

架、紫环酮色素骨架、花色素骨架、硫靛蓝色素骨架、异吲哚啉色素骨架、异吲哚啉酮色素骨架、喹啉酮色素骨架、亚胺色素骨架、二硫醇色素骨架、三芳基甲烷色素骨架、吡咯亚甲基色素骨架等。

[0332] 作为酸基,可举出羧基、磺基、磷酸基、硼酸基、羧酸酰胺基、磺酸酰胺基、酰亚胺酸基及它们的盐等。作为构成盐的原子或原子团,可举出碱金属离子(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等)、碱土类金属离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)、铵离子、咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、磷离子等。作为羧酸酰胺基,优选由 $-\text{NHCOR}^{\text{X1}}$ 表示的基团。作为磺酸酰胺基,优选由 $-\text{NHSO}_2\text{R}^{\text{X2}}$ 表示的基团。作为酰亚胺酸基,优选由 $-\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}^{\text{X3}}$ 、 $-\text{CONHSO}_2\text{R}^{\text{X4}}$ 、 $-\text{CONHCOR}^{\text{X5}}$ 或 $\text{SO}_2\text{NHCOR}^{\text{X6}}$ 表示的基团,更优选 $\text{SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}^{\text{X3}}$ 。 $\text{R}^{\text{X1}} \sim \text{R}^{\text{X6}}$ 分别独立地表示烷基或芳基。 $\text{R}^{\text{X1}} \sim \text{R}^{\text{X6}}$ 所表示的烷基及芳基可以具有取代基。作为取代基,优选为卤原子,更优选为氟原子。

[0333] 作为碱基,可举出氨基、吡啶基及其盐、铵基的盐以及酞酰亚胺甲基。作为构成盐的原子或原子团,可举出氢氧化物离子、卤素离子、羧酸离子、磷酸离子、酚盐离子等。

[0334] 颜料衍生物也能够使用可见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400nm~700nm的波长区域内的摩尔吸光系数的最大值($\epsilon_{\max}$)优选为 $3,000\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,更优选为 $1,000\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,进一步优选为 $100\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下。 $\epsilon_{\max}$ 的下限例如为 $1\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上,也可以为 $10\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。

[0335] 作为颜料衍生物的具体例,可举出国际公开第2022/085485号的0124段中记载的化合物、日本特开2018-168244号公报中记载的苯并咪唑酮化合物或它们的盐、日本专利第6996282号公报的通式(1)中记载的具有异吲哚啉骨架的化合物等。

[0336] 颜料衍生物的含量相对于着色剂100质量份,优选为1质量份~30质量份,更优选为3质量份~20质量份。并且,颜料衍生物与着色剂的合计含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为35质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为45质量%以上,尤其优选为50质量%以上。上限优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下。颜料衍生物可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0337] <链转移剂>

[0338] 从密合性的观点出发,本发明所涉及的固化性组合物优选进一步包含链转移剂。

[0339] 作为链转移剂,可举出硫醇化合物、可举出硫羰基硫基化合物、芳香族 α -甲基烯基的二聚体等,从即使是少量的调配量也可以容易调整图案的线宽的理由出发,优选硫醇化合物。并且,链转移剂优选为着色少的化合物。

[0340] -硫醇化合物-

[0341] 硫醇化合物为具有1个以上硫醇基的化合物,优选为具有2个以上硫醇基的化合物。硫醇化合物中包含的硫醇基数的上限优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,尤其优选为8以下,最优选为6以下。硫醇化合物中包含的硫醇基数的下限优选为3以上。从密合性的观点出发,尤其优选硫醇化合物为具有4个硫醇基的化合物。

[0342] 并且,硫醇化合物也优选为衍生自多官能醇的化合物。

[0343] 硫醇化合物优选为由下述式 (SH-1) 表示的化合物。

[0344] $L^1-(SH)_n$ 式(SH-1)

[0345] 式中,SH表示硫醇基,L¹表示n价基团,n表示1以上的整数。

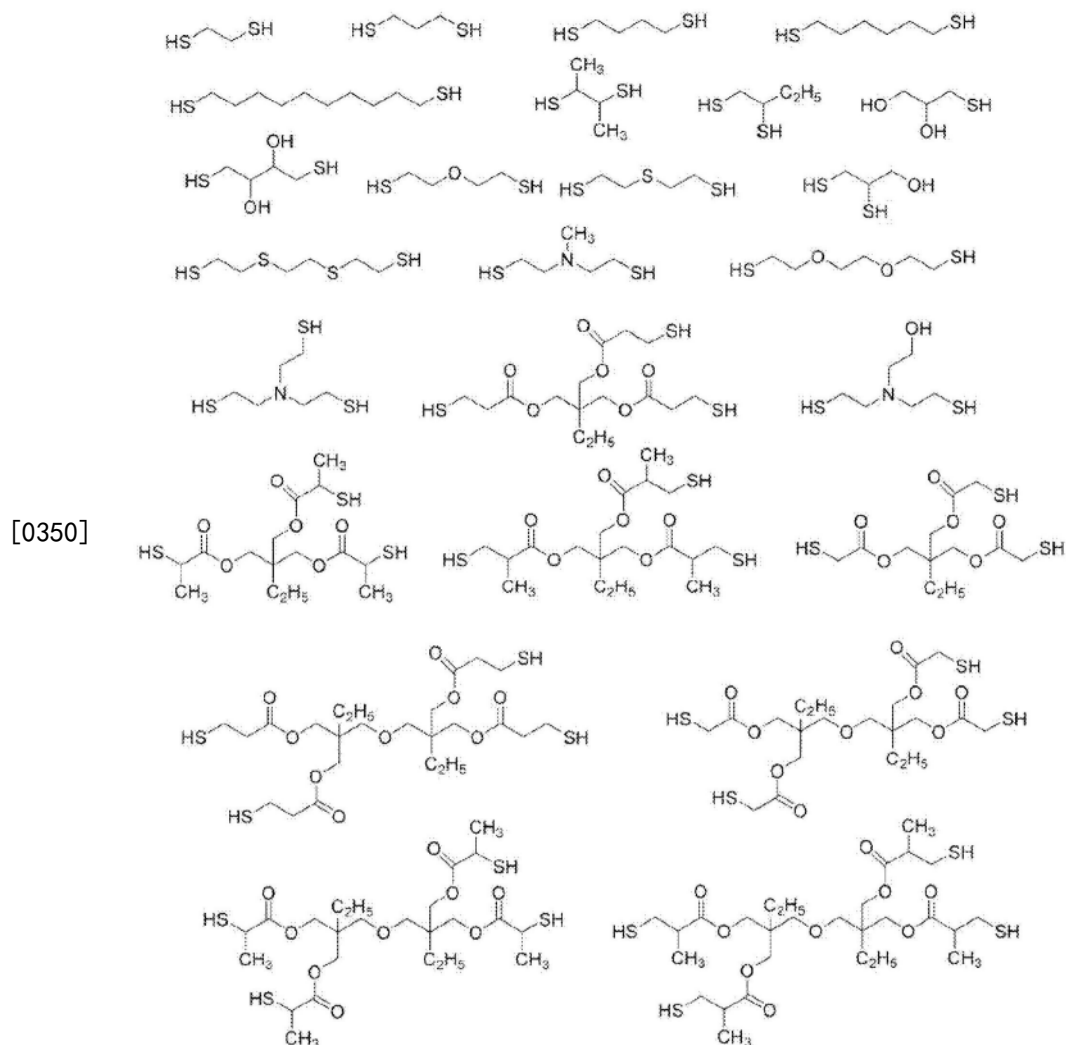
[0346] 式(SH-1)中,作为 L^1 所表示的 n 价基团,可举出烃基、杂环基、-O-、-S-、-NR-、-

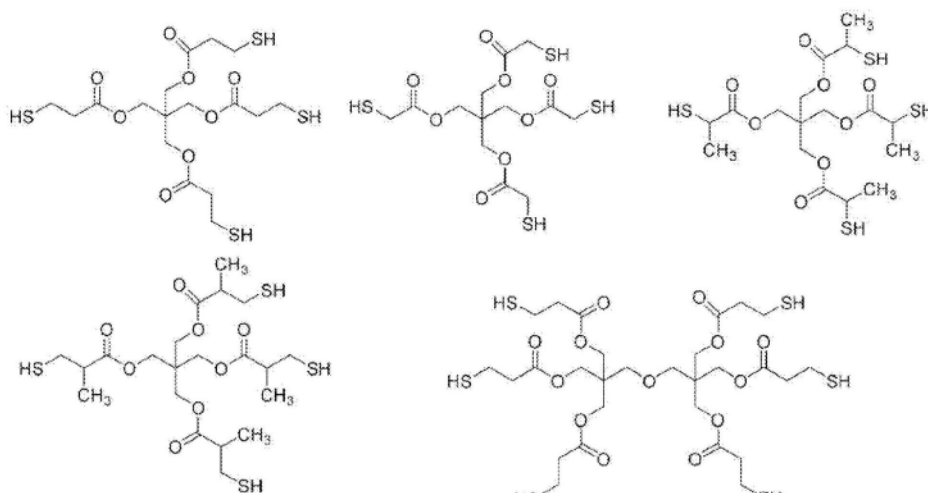
CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-或由它们的组合构成的基团。R表示氢原子、烷基或芳基,优选氢原子。烃基可以为脂肪族烃基,也可以为芳香族烃基。并且,脂肪族烃基可以为环状,也可以为非环状。并且,脂肪族烃基可以为饱和脂肪族烃基,也可以为不饱和脂肪族烃基。烃基可以具有取代基,也可以不具有取代基。并且,环状的脂肪族烃基及芳香族烃基可以为单环,也可以为稠环。杂环基可以为单环,也可以为稠环。作为杂环基,优选5元环或6元环。杂环基可以为脂肪族杂环基,也可以为芳香族杂环基。并且,作为构成杂环基的杂原子,可举出氮原子、氧原子、硫原子等。构成L¹的碳原子数优选为3~100,更优选为6~50。

[0347] 式(SH-1)中,n表示1以上的整数。n的上限优选为20以下,更优选为15以下,进一步优选为10以下,尤其优选为8以下,最优选为6以下。n的下限优选为2以上,更优选为3以上。尤其优选n为4。

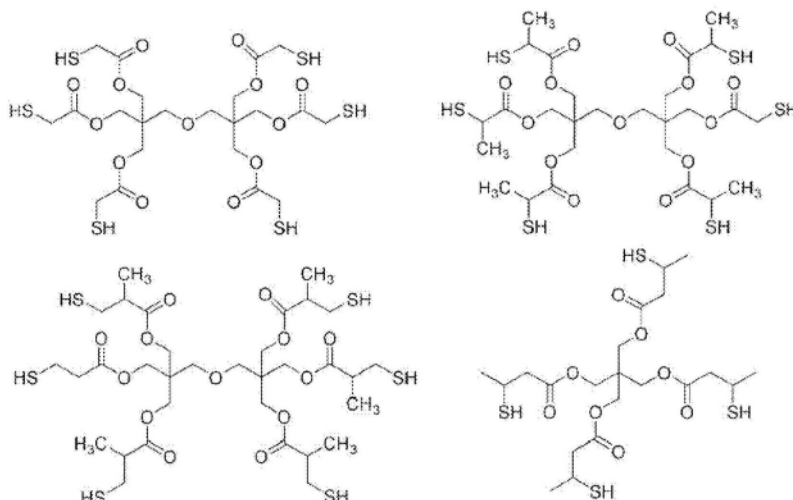
[0348] 作为硫醇化合物的具体例,可举出下述结构的化合物。并且,作为硫醇化合物的市售品,也可举出PEMP(SC Organic Chemical Co.,Ltd.制造的硫醇化合物)、Sanceler M(SANSHIN CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造的硫醇化合物)、Karenz MT BD1(SHOWA DENKO K.K.制造的硫醇化合物)等。

[0349] [化学式23]

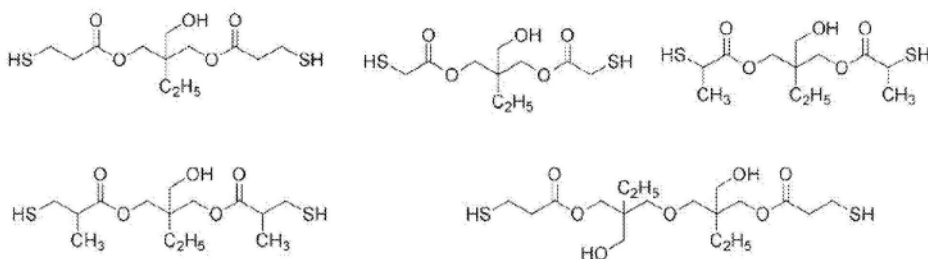




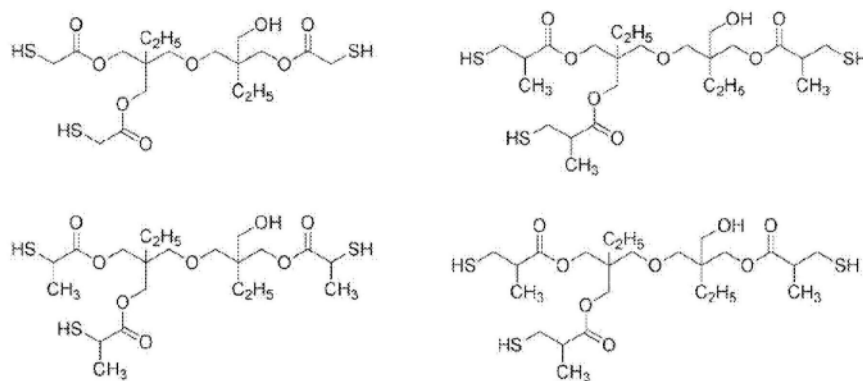
[0352]



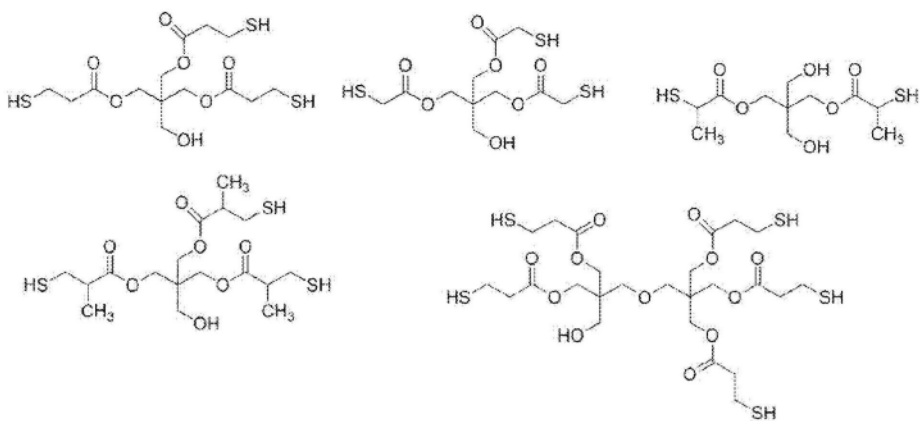
[0353] [化学式25]



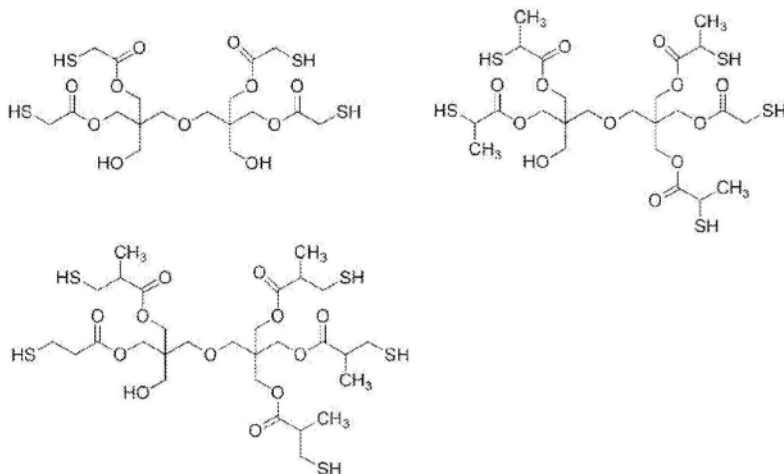
[0354]



[0355] [化学式26]



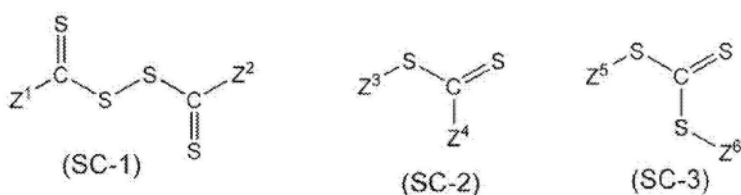
[0356]



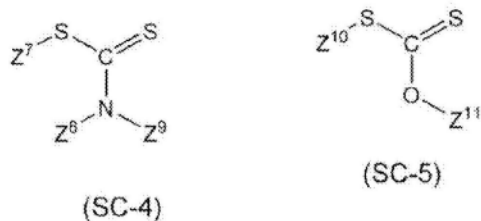
[0357] -硫羰基硫基化合物-

[0358] 硫羰基硫基化合物为在分子内具有硫羰基硫基 ($-S-C(=S)-$) 的化合物,可举出二硫化双(硫羰基)化合物(由下述式(SC-1)表示的化合物)、二硫酯化合物(由下述式(SC-2)表示的化合物)、三硫碳酸酯化合物(由下述式(SC-3)表示的化合物)、二硫胺甲酸酯化合物(由下述式(SC-4)表示的化合物)、黄原酸酯化合物(由下述式(SC-5)表示的化合物)等。

[0359] [化学式27]



[0360]



[0361] 式(SC-1)~式(SC-5)中, $Z^1 \sim Z^{11}$ 分别独立地表示取代基。

[0362] 作为 $Z^1 \sim Z^{11}$ 所表示的取代基,可举出烷基、芳基、杂芳基、 $-SR^{Z1}$ 、 $-NR^{Z1}R^{Z2}$ 、 $-NR^{Z1}-NR^{Z2}R^{Z3}$ 、 $-COOR^{Z1}$ 、 $-OCOR^{Z1}$ 、 $-CONR^{Z1}R^{Z2}$ 、 $-P(=O)(OR^{Z1})_2$ 或 $-O-P(=O)R^{Z1}R^{Z2}$ (其中, R^{Z1} 、 R^{Z2} 及 R^{Z3} 分别独立地为烷基、芳基或杂芳基。)等。并且,上述基团中,键合于碳原子的1个以上氢原子

可以被氰基、羧基等取代。

[0363] 烷基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~15,进一步优选为1~8。烷基可以为直链、支链、环状中的任一种,优选直链或支链。

[0364] 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。

[0365] 杂芳基优选单环的杂芳基或缩合数为2~8的稠环的杂芳基,更优选单环的杂芳基或缩合数为2~4的稠环的杂芳基。构成杂芳基的环的杂原子数优选为1~3。构成杂芳基的环的杂原子优选为氮原子、氧原子或硫原子。杂芳基优选5元环或6元环。构成杂芳基的环的碳原子数优选为3~30,更优选为3~18,进一步优选为3~12。

[0366] 作为二硫化双(硫羰基)化合物的具体例,可举出二硫化四乙胺硫甲酰、二硫化四甲胺硫甲酰、二硫化双(正辛基巯基-硫羰基)、二硫化双(正十二基巯基-硫羰基)、二硫化双(苄基巯基-硫羰基)、二硫化双(正丁基巯基-硫羰基)、二硫化双(叔丁基巯基-硫羰基)、二硫化双(正庚基巯基-硫羰基)、二硫化双(正己基巯基-硫羰基)、二硫化双(正戊基巯基-硫羰基)、二硫化双(正壬基巯基-硫羰基)、二硫化双(正癸基巯基-硫羰基)、二硫化双(叔十二基巯基-硫羰基)、二硫化双(正十四基巯基-硫羰基)、二硫化双(正十六基巯基-硫羰基)、二硫化双(正十八基巯基-硫羰基)等。

[0367] 作为二硫酸酯化合物的具体例,可举出2-苯基-2-丙基苯并二硫酸酯、4-氰基-4-(苯基硫羰基巯基)戊酸、2-氰基-2-丙基苯并二硫酸酯等。

[0368] 作为三硫碳酸酯化合物的具体例,可举出S-(2-氰基-2-丙基)-S-十二基三硫碳酸酯、4-氰基-4-[(十二基巯基-硫羰基)巯基]戊酸、氰基甲基十二基三硫碳酸酯、2-(十二基硫羰基硫醇巯基)-2-甲基丙酸等。

[0369] 作为二硫胺甲酸酯化合物的具体例,可举出氰基甲基甲基(苯基)氨基甲酸酯二硫酸酯、氰基甲基二苯基氨基甲酸酯-二硫酸酯等。

[0370] 作为黄原酸酯化合物的具体例,可举出黄原酸酯等。

[0371] -芳香族 α -甲基烯基的二聚体-

[0372] 作为芳香族 α -甲基烯基的二聚体,可举出2,4-二苯基-4-甲基-1-戊烯等。

[0373] 并且,作为链转移剂,也能够优选使用在作为活性聚合的1种的RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer:可逆加成-断裂链转移)聚合中用作RAFT剂之类的三硫碳酸酯化合物。

[0374] 从能够抑制由升华引起的装置污染等理由出发,链转移剂的分子量优选为200以上。从能够提高每单位质量的SH价数的理由出发,上限优选为1,000以下,更优选为800以下,进一步优选为600以下。

[0375] 从密合性的观点出发,链转移剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.01质量%~5质量%,进一步优选为0.05质量%~1质量%。链转移剂可以单独使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0376] <聚亚烷基亚胺>

[0377] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有聚亚烷基亚胺。聚亚烷基亚胺例如可用作颜料的分散助剂。分散助剂是指用于在固化性组合物中提高颜料的分散性的材料。聚亚烷基亚胺是指将亚烷基亚胺开环聚合而成且至少具有仲氨基的聚合物。聚亚烷基亚胺除了包含仲氨基以外,也可以包含伯氨基或叔氨基。聚亚烷基亚胺优选为具有分别包含伯氨基、仲

氨基及叔氨基的支链结构的聚合物。亚烷基亚胺的碳原子数优选为2~6,更优选为2~4,进一步优选为2或3,尤其优选为2。

[0378] 聚亚烷基亚胺的分子量优选为200以上,更优选为250以上。上限优选为100,000以下,更优选为50,000以下,进一步优选为10,000以下,尤其优选为2,000以下。另外,关于聚亚烷基亚胺的分子量的值,能够由结构式计算分子量时,聚亚烷基亚胺的分子量为由结构式计算的值。另一方面,聚亚烷基亚胺的分子量无法由结构式计算或不易计算时,使用通过沸点上升法测定的数均分子量的值。并且,通过沸点上升法也无法测定或不易测定时,使用通过粘度法测定的数均分子量的值。并且,通过粘度法也无法测定或通过粘度法不易测定时,使用以通过GPC(凝胶渗透色谱)法测定的聚苯乙烯换算值计的数均分子量的值。

[0379] 聚亚烷基亚胺的胺值优选为5mmol/g以上,更优选为10mmol/g以上,进一步优选为15mmol/g以上。

[0380] 作为亚烷基亚胺的具体例,可举出乙烯亚胺、丙烯亚胺、1,2-丁烯亚胺、2,3-丁烯亚胺等,优选为乙烯亚胺或丙烯亚胺,更优选为乙烯亚胺。聚亚烷基亚胺尤其优选为聚乙烯亚胺。并且,相对于伯氨基、仲氨基与叔氨基的合计,聚乙烯亚胺优选含有10摩尔%以上的伯氨基,更优选含有20摩尔%以上,进一步优选含有30摩尔%以上。作为聚乙烯亚胺的市售品,可举出EPOMIN SP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-200、P-1000(以上为NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制造)等。

[0381] 固化性组合物的总固体成分中的聚亚烷基亚胺的含量优选为0.1质量%~5质量%。下限更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,尤其优选为1质量%以上。上限更优选为4.5质量%以下,进一步优选为4质量%以下,尤其优选为3质量%以下。并且,聚亚烷基亚胺的含量相对于颜料100质量份,优选为0.5质量份~20质量份。下限更优选为0.6质量份以上,进一步优选为1质量份以上,尤其优选为2质量份以上。上限更优选为10质量份以下,进一步优选为8质量份以下。聚亚烷基亚胺可以仅使用1种,也可以使用2种以上。在使用2种以上时,它们的合计量优选在上述范围内。

[0382] <固化促进剂>

[0383] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有固化促进剂。作为固化促进剂,可举出硫醇化合物、羟甲基化合物、胺化合物、磷盐化合物、脒盐化合物、酰胺化合物、碱产生剂、异氰酸酯化合物、烷氧基硅烷化合物、鎓盐化合物等。作为固化促进剂的具体例,也能够使用国际公开第2022/085485号的0164段中记载的化合物。固化性组合物的总固体成分中的固化促进剂的含量优选为0.3质量%~8.9质量%,更优选为0.8质量%~6.4质量%。

[0384] <红外线吸收剂>

[0385] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有红外线吸收剂。例如,使用本发明所涉及的固化性组合物形成红外线透射滤波器时,关于通过在固化性组合物中含有红外线吸收剂而获得的膜,能够使透射光的波长转变为更长波长侧。红外线吸收剂优选为在比波长700nm更长的波长侧具有极大吸收波长的化合物。红外线吸收剂优选为在超过波长700nm且1800nm以下的范围内具有极大吸收波长的化合物。并且,红外线吸收剂在波长500nm处的吸光度 A^1 与在极大吸收波长处的吸光度 A^2 的比率 A^1/A^2 优选为0.08以下,更优选为0.04以下。

[0386] 作为红外线吸收剂,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(quaterylene)化合物、部花青化合物、克酮鎓化合物、氧杂

菁化合物、亚铵化合物、二硫醇化合物、三芳基甲烷化合物、吡咯亚甲基化合物、甲亚胺化合物、蒽醌化合物、二苯并呋喃酮化合物、二硫烯金属络合物、金属氧化物、金属硼化物等。具体而言,也能够使用国际公开第2022/065215号的0114~0121段中记载的化合物、国际公开第2021/049441号的0144~0146段中记载的化合物、日本特开2021-195515号公报中记载的克酮酸化合物、日本特开2022-022070号公报中记载的近红外线吸收性色素、国际公开第2019/021767号中记载的克酮鎗化合物。

[0387] 红外线吸收剂在固化性组合物的总固体成分中的含量优选为1质量%~40质量%。下限更优选为2质量%以上,进一步优选为5质量%以上,尤其优选为10质量%以上。上限更优选为30质量%以下,进一步优选为25质量%以下。本发明所涉及的固化性组合物可以仅包含1种红外线吸收剂,也可以包含2种以上。包含2种以上的红外线吸收剂时,它们的合计量优选在上述范围内。

[0388] <紫外线吸收剂>

[0389] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,可举出共轭二烯化合物、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、羧苯基三嗪化合物、吡啶化合物、三嗪化合物等。作为这种化合物的具体例,也能够使用国际公开第2022/085485号的0179段中记载的化合物。作为紫外线吸收剂,能够使用日本特开2021-178918号公报中记载的反应性三嗪紫外线吸收剂、日本特开2022-007884号公报中记载的紫外线吸收剂。紫外线吸收剂在固化性组合物的总固体成分中的含量优选为0.01质量%~10质量%,更优选为0.01质量%~5质量%。紫外线吸收剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。使用2种以上时,它们的合计量优选在上述范围内。

[0390] <阻聚剂>

[0391] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有阻聚剂。作为阻聚剂,可举出氢醌、对甲氧基苯酚、二-叔丁基-对甲酚、五倍子酚、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、第一铈盐等)。其中,优选对甲氧基苯酚。固化性组合物的总固体成分中的阻聚剂的含量优选为0.0001质量%~5质量%。阻聚剂可以仅为1种,也可以为2种以上。2种以上的情况下,它们的合计量优选在上述范围内。

[0392] <硅烷偶联剂>

[0393] 本发明所涉及的固化性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除此以外的官能团的硅烷化合物。并且,水解性基是指与硅原子直接键合,并能够通过水解反应及缩合反应中的至少一种而产生硅氧烷键的取代基。作为水解性基团,例如可举出卤原子、烷氧基、酰氧基等,优选烷氧基。即,硅烷偶联剂优选具有烷氧基甲硅烷基的化合物。并且,作为水解性基以外的官能团,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,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,也能够使用国际公开第2022/085485号的0177段中记载的化合物。固化性组合物的总固体成分中的硅烷偶联剂的含量优选为0.01质量%~15.0质量%,更优选为0.05质量%~10.0质量%。

[0394] 硅烷偶联剂可以仅为1种,也可以为2种以上。2种以上的情况下,它们的合计量优选在上述范围内。

[0395] <表面活性剂>

[0396] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有表面活性剂。作为表面活性剂,能够使用氟类表面活性剂、非离子类表面活性剂、阳离子类表面活性剂、阴离子类表面活性剂、硅酮类表面活性剂等各种表面活性剂。优选表面活性剂为硅酮类表面活性剂或氟类表面活性剂。关于表面活性剂,能够参考国际公开第2015/166779号的0238~0245段中记载的表面活性剂,该内容编入本说明书中。

[0397] 氟类表面活性剂中的氟含有率优选为3质量%~40质量%,更优选为5质量%~30质量%,尤其优选为7质量%~25质量%。含氟率在该范围内的氟类表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性和省液性方面有效,在固化性组合物中的溶解性也良好。

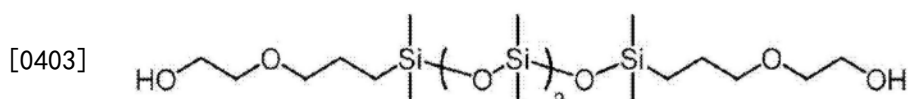
[0398] 作为氟类表面活性剂,也能够使用国际公开第2022/085485号的0167~0173段中记载的化合物、日本特开2022-000494中记载的含氟共聚物等。

[0399] 作为非离子类表面活性剂,也能够使用国际公开第2022/085485号的0174段中记载的化合物。

[0400] 作为硅酮类表面活性剂,可举出DOWSIL SH8400、SH8400 FLUID、FZ-2122、67 Additive、74 Additive、M Additive、SF 8419 OIL(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造)、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上为Momentive Performance Materials Inc.制造)、KP-341、KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6003(以上为Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-3760、BYK-UV3510(以上为BYK-Chemie GmbH制造)等。

[0401] 并且,硅酮类表面活性剂也能够使用下述结构的化合物。

[0402] [化学式28]



[0404] 固化性组合物的总固体成分中的表面活性剂的含量优选为0.001质量%~5.0质量%,更优选为0.005质量%~3.0质量%。表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上。2种以上的情况下,它们的合计量优选在上述范围内。

[0405] <抗氧化剂>

[0406] 本发明所涉及的固化性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。作为苯酚化合物,能够使用被称作酚类抗氧化剂的任意的苯酚化合物。作为优选的苯酚化合物,可举出受阻苯酚化合物。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苯酚基和亚磷酸酯基的化合物。并且,抗氧化剂也能够优选使用磷类抗氧化剂。作为磷类抗氧化剂,可举出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚二烯-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[[4,6,9,11-四-叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂磷杂环庚二烯-2-基]氧基]乙基]胺、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)亚磷酸乙酯等。作为抗氧化剂的市售品,例如可举出ADK STAB AO-20、ADK STAB AO-30、ADK STAB AO-40、ADK STAB AO-50、ADK STAB AO-50F、ADK STAB AO-60、ADK STAB AO-60G、ADK STAB AO-80、ADK STAB AO-330(以上为ADEKA Corporation制)等。并且,抗氧化剂也能够使用日本专利第6268967号公报的0023~0048段

中记载的化合物、国际公开第2017/006600号中记载的化合物、国际公开第2017/164024号中记载的化合物、韩国公开专利第10-2019-0059371号公报中记载的化合物。抗氧化剂在固化性组合物的总固体成分中的含量优选为0.01质量%~20质量%，更优选为0.3质量%~15质量%。抗氧化剂可以仅使用1种，也可以使用2种以上。使用2种以上时，它们的合计量优选在上述范围内。

[0407] <其他成分>

[0408] 本发明所涉及的固化性组合物可以根据需要含有增感剂、固化促进剂、填料、热固化促进剂、增塑剂及其他助剂类(例如,导电性粒子、消泡剂、阻燃剂、流平剂、剥离促进剂、香料、表面张力调节剂等)。通过适当地含有这些成分,能够调整膜物理性质等性质。这些成分也能够使用国际公开第2022/085485号的0182段中记载的化合物、日本特开2021-195421号公报中记载的氧杂蒽型环氧树脂、日本特开2021-195422号公报中记载的氧杂蒽型环氧树脂等。

[0409] 本发明所涉及的固化性组合物可以含有金属氧化物以调整所获得的膜的折射率。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为1nm~100nm,更优选为3nm~70nm,进一步优选为5nm~50nm。金属氧化物可以具有核壳结构。并且,此时,核部可以为中空状。

[0410] 本发明所涉及的固化性组合物可以包含耐光性改良剂。作为耐光性改良剂,也能够使用国际公开第2022/085485号的0183段中记载的化合物。

[0411] 本发明所涉及的固化性组合物也优选实质上不含对苯二甲酸酯。在此,“实质上不含”是指对苯二甲酸酯在固化性组合物的总量中的含量为1000质量ppb以下,更优选为100质量ppb以下,尤其优选为零。

[0412] 从环境限制的观点出发,有时会限制全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的使用。本发明所涉及的固化性组合物中,在降低上述化合物的含有率时,相对于固化性组合物的总固体成分,全氟烷基磺酸(尤其,全氟烷基的碳原子数为6~8的全氟烷基磺酸)及其盐以及全氟烷基羧酸(尤其,全氟烷基的碳原子数为6~8的全氟烷基羧酸)及其盐的含有率优选在0.01ppb~1,000ppb的范围内,更优选在0.05ppb~500ppb的范围内,进一步优选在0.1ppb~300ppb的范围内。本发明所涉及的固化性组合物也可以实质上不含全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐。例如,通过使用能够成为全氟烷基磺酸及其盐的替代物的化合物以及能够成为全氟烷基羧酸及其盐的替代物的化合物,也可以选择实质上不含全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的固化性组合物。作为能够成为限制化合物的替代物的化合物,例如可举出根据全氟烷基的碳原子数的差异而从限制对象排除的化合物。然而,上述内容并不妨碍全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的使用。本发明所涉及的固化性组合物也可以在最大容许范围内含有全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐。

[0413] 本发明所涉及的固化性组合物的含水率优选为3质量%以下,更优选为0.01质量%~1.5质量%,进一步优选在0.1质量%~1.0质量%的范围内。含水率能够通过Karl Fischer方法测定。

[0414] 本发明所涉及的固化性组合物能够以膜面状(平坦性等)的调整、膜厚的调整等为目的,调整粘度来使用。粘度的值能够根据需要适当选择,例如在25℃下,优选为0.3mPa·s

~ 50mPa · s, 更优选为0.5mPa · s ~ 20mPa · s。作为粘度的测定方法, 例如, 能够使用锥板 (cone plate) 型粘度计, 在将温度调整为25℃的状态下测定。

[0415] 关于本发明所涉及的固化性组合物, 从环境应对、抑制产生异物、抑制装置污染等观点出发, 固化性组合物中的氯化物离子量优选为10,000ppm以下, 更优选为1000ppm以下。为了使固化性组合物中的氯化物离子在上述范围内, 可举出使用氯化物离子含量少的原料的方法、通过水洗、离子交换树脂、过滤器过滤等去除氯化物离子的方法等。作为氯化物离子的测定方法, 能够使用公知的方法, 例如, 可举出离子色谱、燃烧离子色谱等。

[0416] <收容容器>

[0417] 作为本固化性组合物的收容容器, 并没有特别限定, 能够使用公知的收容容器。并且, 作为收容容器, 也能够使用国际公开第2022/085485号的0187段中记载的容器。

[0418] <固化性组合物的制备方法>

[0419] 本发明所涉及的固化性组合物能够混合所述成分来制备。制备固化性组合物时, 可以将所有成分同时溶解和/或分散于溶剂中而制备固化性组合物, 也可以根据需要将各成分适当地分为2份以上的溶液或分散液, 并在使用时 (涂布时) 将它们进行混合而制备固化性组合物。

[0420] 并且, 优选在制备固化性组合物时, 包含分散颜料的制程。在颜料分散制程中, 作为用于分散颜料的机械力, 可举出压缩、挤压、冲击、剪断、孔蚀等。作为这些制程的具体例, 可举出珠磨、砂磨 (Sand Mill)、辊磨、球磨、涂料搅拌、微射流、高速叶轮、砂磨 (Sand Grinder)、流动喷射混合 (Flow Jet Mixer)、高压湿式雾化、超声波分散等。并且, 优选, 在砂磨 (珠磨) 下的颜料的粉碎中, 以如下条件进行处理, 该条件为通过使用直径小的微珠, 且提高微珠的填充率等而提高粉碎效率。并且, 优选, 粉碎处理后, 通过过滤、离心分离等去除粗粒子。并且, 关于颜料分散制程及分散机, 能够优选使用“分散技术大全集, JOHOKIKO CO., LTD. 发行, 2005年7月15日”、“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段中记载的制程及分散机。并且, 在颜料分散制程中, 可以通过盐磨工序进行粒子的微细化处理。例如, 在盐磨工序中使用的材料、设备、处理条件等能够参考日本特开2015-194521号公报、日本特开2012-046629号公报的记载。作为用于分散的微珠, 能够使用二氧化锆、玛瑙、石英、二氧化钛、碳化钨、氮化硅、氧化铝、不锈钢、玻璃或它们的组合。并且, 能够使用莫氏硬度为2以上的无机化合物。可以在组合物中包含1 ~ 10000ppm的上述珠子。

[0421] 制备固化性组合物时, 为了去除异物和减少缺陷等, 优选用过滤器对固化性组合物进行过滤。也能够使用国际公开第2022/085485号的0196 ~ 0199段中记载的过滤器、过滤方法。

[0422] (固化物及膜)

[0423] 本发明所涉及的固化物为使本发明所涉及的固化性组合物固化而成的固化物。

[0424] 本发明所涉及的膜为由本发明所涉及的固化性组合物获得的膜, 优选为固化本发明所涉及的固化性组合物而成的膜。本发明所涉及的膜能够用于滤色器、红外线透射滤波器等滤光器等。具体而言, 尤其能够优选用作滤色器的着色像素。作为着色像素, 可举出红色像素、绿色像素、蓝色像素、品红色像素、青色像素、黄色像素等, 优选为绿色像素、蓝色像

素,进一步优选为绿色像素。

[0425] 本发明所涉及的膜的膜厚能够根据目的适当调整,优选为 $0.1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。膜厚的上限更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,尤其优选为 $3\mu\text{m}$ 以下,最优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以下。膜厚的下限更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上。

[0426] (固化物的制造方法及膜的制造方法)

[0427] 本发明所涉及的固化物的制造方法及本发明所涉及的膜的制造方法并没有特别限制,优选包括对本发明所涉及的固化性组合物照射波长 $150\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 的光的工序。

[0428] 作为波长 $150\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 的光,可举出KrF射线(波长 248nm)、ArF射线(波长 193nm)等。

[0429] 并且,波长 $150\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 的光优选为准分子激光。

[0430] 所获得的固化物的形状并没有特别限制,优选为膜状。

[0431] 本发明所涉及的膜能够经过将本发明所涉及的固化性组合物涂布于支承体上的工序来制造。优选膜的制造方法进一步包括形成图案(像素)的工序。作为图案(像素)的形成方法,可举出光刻法、干式蚀刻法,优选光刻法。

[0432] 基于光刻法的图案形成优选包括使用本发明所涉及的固化性组合物而在支承体上形成固化性组合物层的工序、以图案状曝光固化性组合物层的工序及显影去除固化性组合物层的未曝光部而形成图案(像素)的工序。也可以根据需要设置对固化性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)。

[0433] 在形成固化性组合物层的工序中,使用本发明所涉及的固化性组合物,在支承体上形成固化性组合物层。作为支承体,并没有特别限定,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,在硅基板上可以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,有时在硅基板上形成有将各像素隔离的黑矩阵(black matrix)。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,可以在硅基板上设置基底层。基底层可以使用从本说明书中记载的固化性组合物去除着色剂而成的组合物或包含本说明书中记载的树脂、聚合性化合物、表面活性剂等等的组合物等形成。用二碘甲烷测定时,基底层的表面接触角优选为 $20^\circ \sim 70^\circ$ 。并且,用水测定时,基底层的表面接触角优选为 $30^\circ \sim 80^\circ$ 。

[0434] 作为固化性组合物的涂布方法,能够使用公知的方法。例如,也能够使用国际公开第2022/085485号的0207段中记载的方法。

[0435] 形成于支承体上的固化性组合物层可以进行干燥(预烘烤)。在通过低温制程制造膜时,可以不进行预烘烤。在进行预烘烤的情况下,预烘烤温度优选为 150°C 以下,更优选为 120°C 以下,进一步优选为 110°C 以下。下限例如能够设定为 50°C 以上,也能够设定为 80°C 以上。预烘烤时间优选为10秒 $\sim$ 300秒,更优选为40秒 $\sim$ 250秒,进一步优选为80秒 $\sim$ 220秒。预烘烤能够利用加热板、烘箱等来进行。

[0436] 接着,以图案状曝光固化性组合物层(曝光工序)。例如,使用步进曝光机、扫描曝光机等,隔着具有规定掩模图案的掩模,对固化性组合物层进行曝光,由此能够以图案状曝光。由此,能够固化曝光部分。

[0437] 作为能够在曝光时使用的放射线(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(优选为波长 $150\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 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以上的长波长光源。

[0438] 并且,在曝光时,可以连续照射光而进行曝光,也可以实施脉冲式照射而进行曝光(脉冲曝光)。另外,脉冲曝光是指以短时间(例如,毫秒级以下)为周期,重复进行光的照射和暂停而进行曝光的方式的曝光方法。

[0439] 照射量(曝光量)例如优选为 $0.03\text{J}/\text{cm}^2 \sim 2.5\text{J}/\text{cm}^2$,更优选为 $0.05\text{J}/\text{cm}^2 \sim 1.0\text{J}/\text{cm}^2$ 。曝光时的氧浓度能够适当选择,除了在大气下进行以外,例如也可以在氧浓度为19体积%以下的低氧环境下(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%的高氧环境下(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,通常能够选自 $1000\text{W}/\text{m}^2 \sim 100000\text{W}/\text{m}^2$ (例如, $5000\text{W}/\text{m}^2$ 、 $15000\text{W}/\text{m}^2$ 或 $35000\text{W}/\text{m}^2$)的范围。氧浓度和曝光照度的条件可以适当组合,例如能够设定为氧浓度为10体积%且照度为 $10000\text{W}/\text{m}^2$ 、氧浓度为35体积%且照度为 $20000\text{W}/\text{m}^2$ 等。

[0440] 接着,显影去除固化性组合物层的未曝光部而形成图案(像素)。能够使用显影液,进行固化性组合物层的未曝光部的显影去除。由此,曝光工序中的未曝光部的固化性组合物层溶出至显影液中,仅残留已光固化的部分。例如,显影液的温度优选为 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。显影时间优选为20秒 $\sim$ 180秒。并且,为了提高残渣去除性,可以重复进行多次如下工序:每隔60秒甩掉显影液,进而供给新的显影液的工序。

[0441] 显影液可举出有机溶剂、碱显影液等,可优选使用碱显影液。也能够使用国际公开第2022/085485号的0214段中记载的显影液、显影方法。

[0442] 显影后,优选在实施干燥之后进行追加曝光处理、加热处理(后烘烤)。追加曝光处理和后烘烤是用于使固化完全的显影后的固化处理。后烘烤中的加热温度例如优选为 $100^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$,更优选为 $200^\circ\text{C} \sim 240^\circ\text{C}$ 。能够以成为上述条件的方式,使用加热板或对流烘箱(热风循环式干燥机)、高频加热机等加热机构,以连续式或分批式,对显影后的膜进行后烘烤。在进行追加曝光处理的情况下,用于曝光的光优选为波长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号公报中记载的方法进行。

[0443] 通过干式蚀刻法形成图案时,也能够使用国际公开第2022/085485号的0216段中记载的方法。

[0444] (光学元件)

[0445] 本发明所涉及的光学元件具有本发明所涉及的膜。

[0446] 作为光学元件,可举出滤光器、透镜、棱镜、反射镜、衍射光栅等。其中,可优选举出滤光器。

[0447] 作为滤光器的种类,可举出滤色器及红外线透射滤波器等,优选为滤色器。滤色器优选具有本发明所涉及的膜作为其着色像素。

[0448] 滤光器中,本发明所涉及的膜的膜厚能够根据目的适当调整。膜厚优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。膜厚的下限优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上。

[0449] 滤光器中包含的像素的宽度优选为 $0.4\mu\text{m} \sim 10.0\mu\text{m}$ 。下限更优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,尤其优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以上。上限更优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下,尤其优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下,最优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以下。并且,像素的杨氏模量优选为0.5GPa

~20GPa,更优选为2.5GPa~15GPa。

[0450] 滤光器中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,但例如优选为0.1nm以上。关于像素的表面粗糙度,例如能够使用Veeco公司制造的AFM(原子力显微镜)Dimension3100来测定。并且,像素上的水接触角能够设定为适当的优选值,通常在 50° ~ 110° 的范围内。例如,能够使用接触角计CV-DT·A型(Kyowa Interface Science Co.,LTD.制造)测定接触角。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 $10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以上,更优选为 $10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上。上限并无规定,但例如优选为 $10^{14}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。例如,能够使用超高电阻计5410(ADVANTEST CORPORATION制造)测定像素的体积电阻值。

[0451] 滤光器中,也可以在本发明所涉及的膜的表面设置保护层。通过设置保护层,能够赋予阻氧化、低反射化、亲疏水化、特定波长的光(紫外线、近红外线等)的屏蔽等各种功能。作为保护层的厚度,优选为 $0.01\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$,更优选为 $0.1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 。作为保护层的形成方法,可举出涂布保护层形成用组合物而形成的方法、化学气相沉积法、用粘接材料贴附所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、聚砒树脂、聚醚砒树脂、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、氨基甲酸酯树脂、芳香族聚酰胺树脂、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 、 M_o 、 SiO_2 、 Si_3N_4 等,可以含有2种以上的这些成分。例如,在以阻断氧为目的的保护层的情况下,优选保护层包含多元醇树脂、 SiO_2 及 Si_3N_4 。并且,在以低反射化为目的的保护层的情况下,优选保护层包含(甲基)丙烯酸树脂和氟树脂。

[0452] 保护层可以根据需要含有有机/无机粒子、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、密合剂、表面活性剂等添加剂。作为有机/无机粒子的例子,例如,可举出高分子粒子(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、氧氮化钛、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,相对于保护层的总质量,优选为0.1质量%~70质量%,进一步优选为1质量%~60质量%。

[0453] 并且,作为保护层,也能够使用日本特开2017-151176号公报的0073~0092段中记载的保护层。

[0454] 滤光器也可以具有如下结构:例如在通过隔壁分隔成方格状的空间嵌入有各像素。

[0455] (图像传感器)

[0456] 本发明所涉及的图像传感器具有本发明所涉及的膜。

[0457] 作为图像传感器,可举出固体摄像元件、X射线摄像元件、有机薄膜摄像元件等。其中,能够优选用于固体摄像元件中。

[0458] 本发明所涉及的固体摄像元件包含本发明所涉及的膜。作为固体摄像元件的结构,只要为作为固体摄像元件发挥作用的构造,则并没有特别限定,例如可举出如下构造。

[0459] 即,在基板上具有由构成固体摄像元件(CCD(电荷耦合器件)图像传感器、CMOS(互

补型金属氧化膜半导体)图像传感器等)的受光区域的多个光电二极管及多晶硅等组成的传输电极,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表面及光电二极管受光部的方式形成的由氮化硅等组成的器件保护膜,在器件保护膜上具有滤色器。而且,可以为在器件保护膜上且在滤色器的下侧(靠近基板的侧)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。

[0460] 并且,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。优选该情况下的隔壁的折射率比各着色像素低。作为具有这种结构的摄像装置的例,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号中所记载的装置。并且,如日本特开2019-211559号公报中所示,可以在固体摄像元件的结构内设置紫外线吸收层而改善耐光性。具备本发明所涉及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)以外,也能够用作车用摄影机、监视摄影机。

[0461] (图像显示装置)

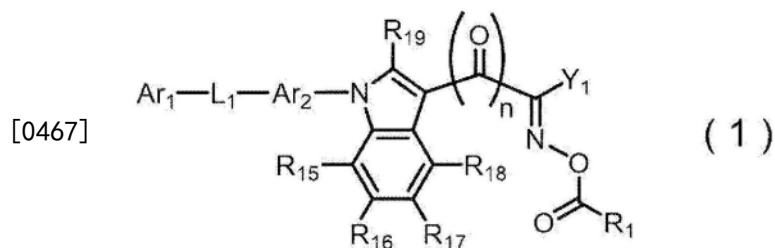
[0462] 本发明所涉及的图像显示装置包含本发明所涉及的膜。作为图像显示装置,可举出液晶显示装置、有机电致发光显示装置等。关于图像显示装置的定义或各图像显示装置的详细内容,例如记载于“电子显示设备(佐佐木昭夫著,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1990年发行)”、“显示器设备(伊吹顺章著,Sangyo Tosho Publishing Co.,Ltd.1989年发行)”等。并且,关于液晶显示装置,例如记载于“下一代液晶显示技术(内田龙男编辑,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.,1994年发行)”。本发明能够适用的液晶显示装置并没有特别限制,例如能够适用于上述“下一代液晶显示技术”中记载的各种方式的液晶显示装置。

[0463] (由式(1)表示的自由基聚合引发剂)

[0464] 本发明所涉及的自由基聚合引发剂为由下述式(1)表示的自由基聚合引发剂。

[0465] 本发明所涉及的自由基聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂,更优选为通过波长150nm~300nm的光产生自由基的光自由基聚合引发剂。

[0466] [化学式29]



[0468] 式(1)中,Ar₁表示具有碳原子数1~12的烷氧基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的烷硫基的芳香族基团、具有碳原子数1~12的单或二烷基氨基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳氧基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的芳硫基的芳香族基团、具有碳原子数6~18的单或二芳基氨基的芳香族基团或者具有碳原子数7~18的单烷基单芳基氨基的芳香族基团,Ar₂表示2价芳香族基团、2价杂芳香族基团或将它们2个以上键合而成的2价基团,L₁表示羰基、磺酰氧基或磺酰基,R₁表示烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳基或杂芳氧基,R₁₅~R₁₉分别独立地表示氢原子、卤原子、烷基、芳基、硝基、烷氧基或芳氧基,2个以上的

$R^{15} \sim R^{19}$ 可以彼此连结而形成环结构,所形成的环结构可以为芳香环, Y_1 表示氢原子、烷基或芳基, n 表示0或1。

[0469] 本发明所涉及的自由基聚合引发剂中的由式(1)表示的自由基聚合引发剂的优选方式与固化性组合物中由上述式(1)表示的自由基聚合引发剂的优选方式相同。

[0470] 实施例

[0471] 以下,举出实施例更具体地说明本发明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等,只要不脱离本发明的主旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围并不限于以下所示的具体例。并且,在本实施例中,只要没有特别说明,则“%”、“份”分别表示“质量%”、“质量份”。

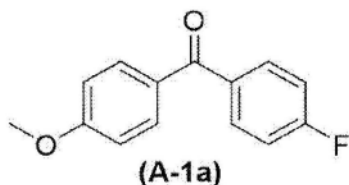
[0472] 另外,实施例中使用的自由基聚合引发剂A-1~A-193为分别与以上作为由式(1)表示的自由基聚合引发剂的具体例说明的自由基聚合引发剂A-1~A-193相同的化合物。

[0473] <合成例1:自由基聚合引发剂A-1的合成>

[0474] <<中间体A-1a的合成>>

[0475] [化学式30]

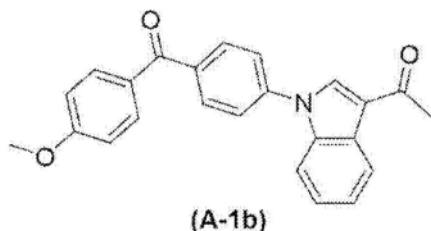
[0476]



[0477] 在三口烧瓶中添加苯甲醚21.6g和氯苯100mL,冷却至0℃。对其添加氯化铝28.9g,并滴加了对氟苯甲酰氯31.6g。在室温(25℃,以下相同)下搅拌2小时并添加到冰水中。滤取所析出的固体,用甲醇清洗,获得了43.7g的中间体A-1a。

[0478] [化学式31]

[0479]



[0480] <<中间体A-1b的合成>>

[0481] 在三口烧瓶中添加23.0g的中间体A-1a和1H-3-乙酰吲哚15.9g并溶解于二甲基甲酰胺200mL中。添加碳酸钾16.6g,在150℃下加热搅拌了6小时。将所获得的反应液添加到水中,滤取了所获得的固体。将其用异丙醇进行再结晶,获得了29.5g的中间体A-1b。

[0482] <<自由基聚合引发剂A-1的合成>>

[0483] 在三口烧瓶中添加18.4g的中间体A-1b,并溶解于四氢呋喃150mL中。对其添加羟胺盐酸盐6.9g、乙酸钠8.2g及纯水50mL,在60℃下加热搅拌了6小时。将所获得的反应液用乙酸乙酯和水进行分液,将有机层用硫酸钠干燥之后进行了浓缩。接着,将该浓缩物在四氢呋喃中溶解,并在三口烧瓶中、氮气氛围中冷却至0℃。添加吡啶5.5g,并滴加了乙酰氯4.7g。在室温下搅拌2小时,用乙酸乙酯萃取反应液并用水进行了清洗。将有机层用硫酸钠干燥之后进行了浓缩。将所获得的固体用甲醇进行再浆化纯化之后滤取,获得了12.5g的自由基聚合引发剂A-1。

[0484] ^1H NMR (400MHz) δ =2.20 (s, 3H) , 2.51 (s, 3H) , 3.81 (s, 3H) , 7.01 (d, 2H) , 7.35 (t, 2H) , 7.1-8.0 (m, 9H)

[0485] <合成例2:自由基聚合引发剂A-94的合成>

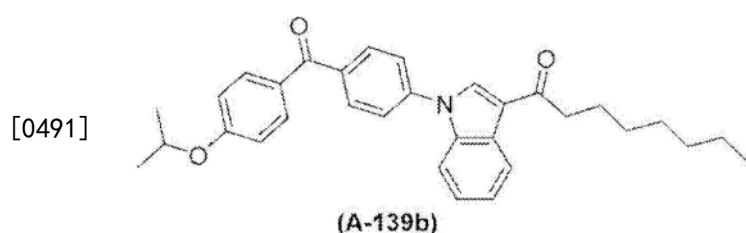
[0486] 在自由基聚合引发剂A-1的合成中,将苯甲醚变更为1-异丙氧基萘,将1H-3-乙酰吡啶变更为1H-3-(3-环戊-1-酮)吡啶,除此以外,以与自由基聚合引发剂A-1的合成相同的方法获得了自由基聚合引发剂A-94。

[0487] ^1H NMR (400MHz) δ =1.1-1.2 (m, 2H) , 1.5-1.8 (m, 6H) , 1.8-2.0 (m, 3H) , 1.98 (d, 6H) 2.43 (s, 3H) , 2.86 (dd, 2H) , 4.11 (m, 1H) , 6.89 (d, 1H) , 7.34 (m, 2H) , 7.60 (m, 5H) , 7.68 (d, 1H) , 7.70 (s, 1H) , 8.09 (d, 2H) , 8.40 (t, 2H) , 8.48 (m, 1H)

[0488] <合成例3:自由基聚合引发剂A-139的合成>

[0489] <<中间体A-139b的合成>

[0490] [化学式32]



[0492] 在中间体A-1a中将苯甲醚变更为异丙氧基苯,在中间体A-1b中将1H-3-乙酰吡啶变更为1H-3-辛酰基吡啶,除此以外,以与中间体A-1a的合成相同的方法获得了中间体A-139b。

[0493] <<自由基聚合引发剂A-139的合成>>

[0494] 在三口烧瓶中添加12.1g的中间体A-139b,并溶解于四氢呋喃100mL中。对其添加甲氧钠1.6g并在0℃下进行了冷却。对其滴加亚硝酸异戊酯3.5g,进一步在室温下搅拌了2小时。将所获得的反应液用乙酸乙酯和水进行分液,将有机层用硫酸钠干燥之后进行了浓缩。接着,将该浓缩物在四氢呋喃150mL中溶解,并在三口烧瓶中、氮气氛围中冷却至0℃。添加吡啶2.4g,并滴加了乙酰氯2.9g。在室温下搅拌2小时,用乙酸乙酯萃取反应液并用水进行了清洗。将有机层用硫酸钠干燥之后进行了浓缩。将所获得的固体用甲醇进行再浆化纯化之后滤取,获得了7.3g的自由基聚合引发剂A-139。

[0495] ^1H NMR (400MHz) δ =0.89 (t, 3H) , 1.2-1.5 (m, 6H) , 1.62 (m, 2H) , 2.28 (s, 3H) , 2.84 (dd, 2H) , 7.01 (d, 2H) , 7.35 (t, 2H) , 7.1-8.0 (m, 9H)

[0496] <合成例4:上述以外的自由基聚合引发剂的合成方法>

[0497] 除了变更原料等以外,以与合成例1~3中的任一者类似的方法,分别获得了自由基聚合引发剂A-2~A-93、A-95~A-138及A-140~A-193。

[0498] <分散液的制造>

[0499] 将混合了下述表6中记载的原料的混合液,利用珠磨机(二氧化锆珠0.1mm直径),混合并分散了3小时。接着,使用附减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Nippon BEE Co., Ltd.制造),在压力2,000kg/cm²及流量500g/分钟条件下进行了分散处理。将该分散处理重复总计10次而获得了分散液。下述表6中记载的表示调配量的数值为质量份。另外,分散剂的调配量的数值为以固体成分换算计的数值。

[0500] [表6]

	着色剂														颜料衍生物				树脂(分散剂)					溶剂			
	PR 264	PR 254	PR 291	PO 71	PG 36	PG 58	PY 129	PY 139	PY 185	PY 215	PB 16	PB 15:6	IR 色素	TiBk 氧化Zr	衍生物 S-1	衍生物 S-2	衍生物 S-3	衍生物 S-4	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	S-1	S-2	S-3	
分散液R1	10.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.8	-	2.8	7.8	-	-	-	-	-	76.2	-	-
分散液R2	-	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.6	-	4.0	-	8.2	-	-	-	-	65.0	9.1	-
分散液R3	-	-	13.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.6	-	1.0	-	-	10.5	-	-	-	2.0	69.8	-
分散液R4	-	-	-	11.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	-	8.3	-	-	75.2	-	-
分散液R5	-	-	-	8.3	-	-	-	-	-	3.9	-	-	-	-	-	5.2	-	-	-	-	8.5	-	-	-	59.8	-	14.3
分散液R6	-	15.5	-	-	-	-	-	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3	-	-	-	3.8	-	-	-	72.1	-	-
分散液R7	-	15.5	-	-	-	-	-	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.1	-	-	-	-	72.1	-	-
分散液G1	-	-	-	-	13.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.2	-	1.0	-	9.8	-	-	-	-	72.0	-	-
分散液G2	-	-	-	-	-	11.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	4.0	-	-	-	10.3	-	-	-	64.8	7.8	-
分散液G3	-	-	-	-	-	8.9	-	1.5	-	2.0	-	-	-	-	-	5.2	-	-	-	-	10.2	-	-	-	64.8	-	7.4
分散液G4	-	-	-	-	-	-	8.9	1.5	-	2.0	-	-	-	-	-	-	1.1	5.1	-	-	-	-	9.7	-	64.8	-	6.9
分散液G5	-	-	-	-	-	8.9	-	-	-	3.6	-	-	-	-	-	-	2.9	2.9	-	-	-	-	-	10.7	64.8	6.2	-
分散液B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1	-	-	-	-	5.3	-	-	-	8.7	-	-	-	-	64.8	-	11.1
分散液B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1	-	-	-	-	5.6	-	-	-	-	8.9	-	-	-	64.8	10.6	-
分散液B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0	-	-	-	-	5.7	-	-	-	7.5	-	-	-	64.8	12.0	-
分散液B4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.4	-	-	-	-	4.4	1.1	-	-	-	-	7.4	-	64.8	-	11.9
分散液B5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.4	-	-	-	-	3.5	2.4	-	-	-	6.9	-	-	64.8	-	12.0
分散液I1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.3	-	-	-	6.3	-	-	9.3	-	-	-	-	14.3	-	64.8
分散液I2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.2	-	-	6.6	-	-	-	-	9.4	-	-	-	-	-	77.8
分散液I3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6	-	-	-	4.8	-	-	-	-	7.3	-	-	-	-	81.3
分散液Bk1	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	5.3	-	-	7.1	-	-	-	-	76.6	-	-
分散液Bk2	7.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.0	-	-	-	-	-	2.5	-	2.5	-	7.5	-	-	-	64.8	7.9	-
分散液Bk3	7.8	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	3.5	-	-	-	-	1.2	2.5	-	2.5	-	-	7.8	-	-	64.8	-	8.4
分散液Bk4	-	7.3	-	-	-	-	-	-	-	-	3.8	-	-	-	-	6.2	-	-	-	-	-	-	7.9	-	64.8	10.0	-
分散液Bk5	-	-	7.3	-	-	-	-	-	-	-	3.8	-	-	-	-	2.6	5.6	-	2.6	-	-	-	-	7.4	70.7	-	-
分散液TBk1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	-	-	-	4.9	-	-	10.4	-	-	-	-	64.8	3.1	-
分散液TBk2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	-	0.5	5.6	-	-	-	10.2	-	-	-	-	55.6	-	11.3
分散液TBk3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.8	7.8	-	5.2	-	-	-	-	9.5	-	-	-	55.6	-	14.1
分散液TBk4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.2	1.0	4.2	-	-	-	-	-	-	11.8	-	66.8	-	-
分散液TBk5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.2	-	6.2	-	-	-	-	-	-	-	9.2	68.4	-	-

[0502] 以表示上述分散液的配方的表6中的缩写表示的材料的具体内容为如下。

[0503] <着色剂>

[0504] PR264:C.I. 颜料红264[二酮吡咯并吡咯化合物,红色颜料(R颜料)]

[0505] PR254:C.I. 颜料红254[二酮吡咯并吡咯化合物,红色颜料(R颜料)]

[0506] PR291:C.I. 颜料红291[溴化二酮吡咯并吡咯化合物,红色颜料(R颜料)]

[0507] P071:C.I. 颜料橙71[二酮吡咯并吡咯化合物,橙色颜料(O颜料)]

[0508] PG36:C.I. 颜料绿36[铜酞菁络合物,绿色颜料(G颜料)]

[0509] PG58:C.I. 颜料绿58[锌酞菁络合物,绿色颜料(G颜料)]

[0510] PY129:C.I. 颜料黄129[甲亚胺铜络合物,黄色颜料(Y颜料)]

[0511] PY139:C.I. 颜料黄139[异吲哚啉化合物,黄色颜料(Y颜料)]

[0512] PY185:C.I. 颜料黄185[异吲哚啉化合物,黄色颜料(Y颜料)]

[0513] PY215:C.I. 颜料黄215[蝶啶化合物,黄色颜料(Y颜料)]

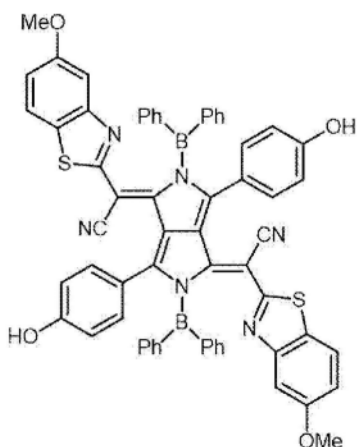
[0514] PB16:C.I. 颜料蓝16[无金属酞菁化合物,蓝色颜料(B颜料)]

[0515] PB15:6:C.I. 颜料蓝15:6[铜酞菁络合物、蓝色颜料(B颜料)]

[0516] IR色素:下述结构的化合物(近红外线吸收颜料(着色剂,在可见光区域也具有吸收。),下述结构式中,Me表示甲基,Ph表示苯基。)

[0517] [化学式33]

[0518]



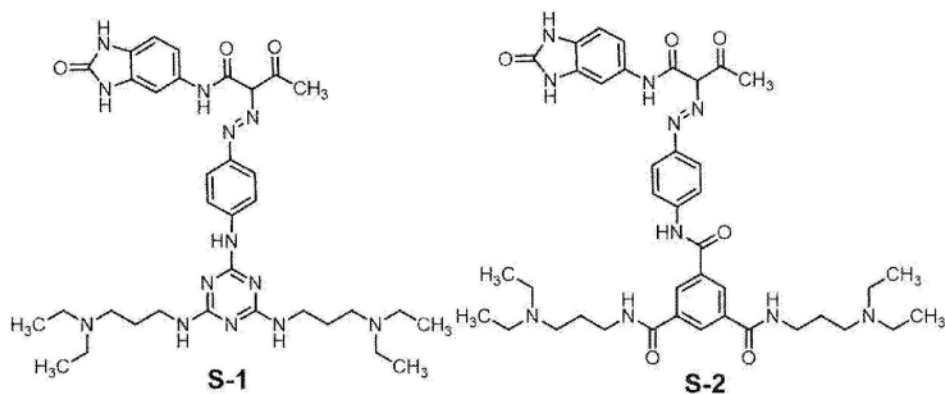
[0519] TiBk: 钛黑 [黑色颜料 (Bk 颜料)]

[0520] 氧氮化 Zr: 氧氮化锆 [黑色颜料 (Bk 颜料)]

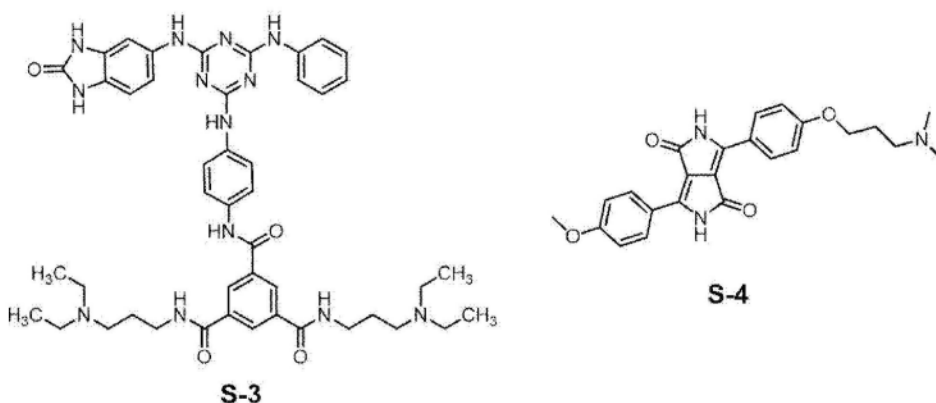
[0521] <颜料衍生物>

[0522] S-1 ~ S-4: 下述化合物

[0523] [化学式 34]



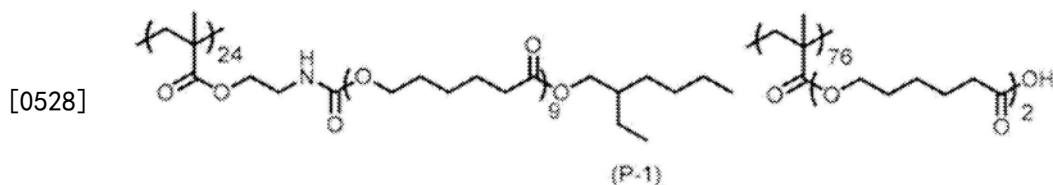
[0524]



[0525] <分散剂>

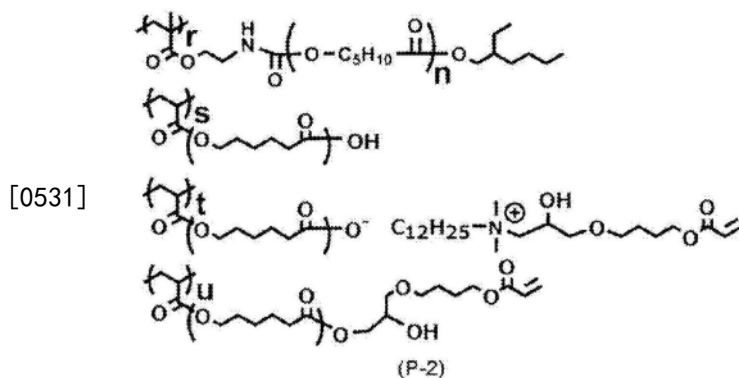
[0526] P-1: 下述结构的树脂的 30 质量 % 丙二醇单甲醚丙烯酸酯 (PGMEA) 溶液。附注在主链的数值为摩尔比, 附注在侧链的数值为重复单元数。Mw: 20,000。

[0527] [化学式 35]



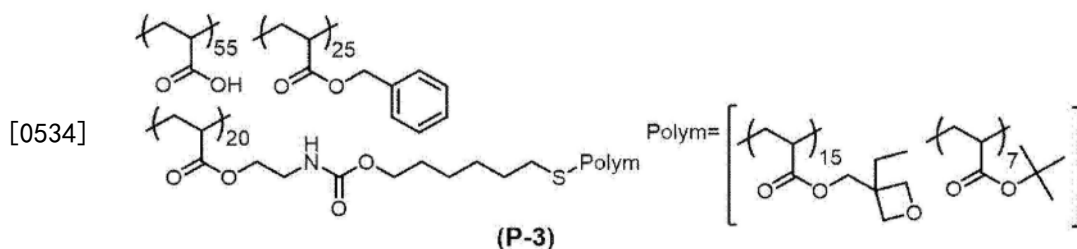
[0529] P-2: 下述结构的树脂的30质量%PGMEA溶液。附注在主链的数值为摩尔比, 附注在侧链的数值为重复单元数。 M_w : 28,000。式中, $r=15$ 、 $s=63$ 、 $t=5$ 、 $u=17$ 、 $n=9$ 。

[0530] [化学式36]



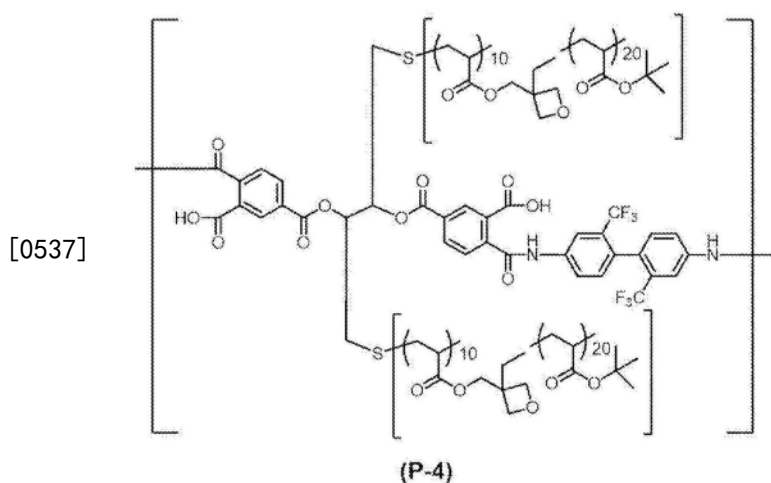
[0532] P-3: 下述结构的树脂的30质量%PGMEA溶液。附注在主链的数值为摩尔比, 附注在侧链的数值为重复单元数。 M_w : 21,000。

[0533] [化学式37]



[0535] P-4: 下述结构的树脂的30质量%PGMEA溶液。附注在侧链的数值为重复单元数。 M_w : 9,000。

[0536] [化学式38]



[0538] P-5: 下述结构的树脂的30质量%PGMEA溶液。附注在侧链的数值为重复单元数。

[0549]

	分散液		树脂		自由基 聚合性化合物		自由基 聚合引发剂		链转移剂		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	种类	质量份
实施例1	分散液R1	44.6	Ba-1	3.0	D-1	5.0	A-1	3.0	-	-	S-1	44.4
实施例2	分散液R2	44.6	Ba-1	2.0	D-2	10.0	A-2	3.0	-	-	S-1	40.4
实施例3	分散液R3	46.4	Ba-1	4.0	D-3	4.0	A-3	3.0	-	-	S-1	42.6
实施例4	分散液R4	44.6	Ba-1	2.0	D-4	3.0	A-4	3.0	-	-	S-3	47.4
实施例5	分散液R5	43.4	Ba-1	5.0	D-5	3.0	A-5	3.0	-	-	S-3	45.6
实施例6	分散液G1	48.6	Ba-1	5.0	D-1	2.9	A-6	3.0	F-1	0.1	S-3	40.4
实施例7	分散液G2	45.0	Ba-1	5.0	D-2	3.0	A-7	3.0	-	-	S-3	44.0
实施例8	分散液G3	45.9	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-8	3.0	-	-	S-3	41.1
实施例9	分散液G4	47.2	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-9	3.0	-	-	S-3	39.8
实施例10	分散液G5	43.6	Ba-1	5.0	D-5	4.0	A-10	3.0	-	-	S-1	44.4
实施例11	分散液B1	46.9	Ba-1	5.0	D-1	4.0	A-11	3.0	-	-	S-3	41.1
实施例12	分散液B2	45.0	Ba-1	5.0	D-2	4.0	A-12	3.0	-	-	S-1	43.0
实施例13	分散液B3	45.0	Ba-1	5.0	D-3	3.0	A-13	3.0	-	-	S-1	44.0
实施例14	分散液B4	45.0	Ba-1	5.0	D-4	3.0	A-14	3.0	-	-	S-1	44.0
实施例15	分散液B5	45.0	Ba-2	5.0	D-5	2.0	A-15 a-1	2.0 1.0	-	-	S-1	45.0
实施例16	分散液I1	42.5	Ba-2	3.0	D-1	5.0	A-16 a-2	2.5 0.5	-	-	S-3	46.5
实施例17	分散液I2	42.0	Ba-2	3.0	D-2	5.0	A-17	3.0	-	-	S-3	47.0
实施例18	分散液I3	45.0	Ba-2	3.0	D-3	5.0	A-18	3.0	-	-	S-3	44.0
实施例19	分散液Bk1	50.0	Ba-2	3.0	D-4	5.0	A-19	3.0	-	-	S-3	39.0
实施例20	分散液Bk2	58.0	Ba-2	3.0	D-5	5.0	A-20	3.0	-	-	S-3	31.0
实施例21	分散液Bk3	47.9	Ba-2	2.9	D-1	5.0	A-21	3.0	F-2	0.1	S-3	41.1
实施例22	分散液Bk4	42.4	Ba-2	3.0	D-2	5.0	A-22	3.0	-	-	S-3	46.6
实施例23	分散液Bk5	46.7	Ba-2	3.0	D-3	2.0	A-23	3.0	-	-	S-3	45.3
实施例24	分散液TBk1	45.1	Ba-2	3.0	D-4	5.0	A-24	3.0	-	-	S-1	43.9
实施例25	分散液TBk2	48.0	Ba-2	4.0	D-5	5.0	A-25 a-3	2.5 0.5	-	-	S-1	40.0
实施例26	分散液TBk3	43.8	Ba-2	4.0	D-1	2.0	A-26	3.0	-	-	S-1	47.2
实施例27	分散液TBk4	44.1	Ba-2	4.0	D-2	5.0	A-27	3.0	-	-	S-1	43.9
实施例28	分散液TBk5	49.2	Ba-2	3.9	D-3	5.0	A-28	3.0	F-3	0.1	S-3	38.8
实施例29	分散液R1	46.4	Ba-2	2.9	D-4	5.0	A-29	3.0	F-1	0.1	S-3	42.6
实施例30	分散液R2	46.8	Ba-3	3.0	D-5	2.0	A-30	3.0	-	-	S-3	45.2
实施例31	分散液R3	43.7	Ba-3	3.0	D-1	5.0	A-31	3.0	-	-	S-3	45.3
实施例32	分散液R4	40.2	Ba-3	3.0	D-2	5.0	A-32	3.0	-	-	S-3	48.8
实施例33	分散液R5	45.0	Ba-3	3.0	D-3	5.0	A-33	3.0	-	-	S-1	44.0
实施例34	分散液G1	45.0	Ba-3	3.0	D-4	5.0	A-34	3.0	-	-	S-1	44.0
实施例35	分散液G2	45.0	Ba-3	3.0	D-5	5.0	A-35	3.0	-	-	S-1	44.0
实施例36	分散液G3	45.0	Ba-3	2.8	D-1	5.0	A-36	3.0	F-2	0.2	S-1	44.0
实施例37	分散液G4	45.0	Ba-3	3.0	D-2	2.0	A-37	3.0	-	-	S-1	47.0
实施例38	分散液G5	45.0	Ba-3	3.0	D-3	5.0	A-38	3.0	-	-	S-1	44.0
实施例39	分散液B1	43.8	Ba-3	3.0	D-4	2.0	A-39	3.0	-	-	S-1	48.2
实施例40	分散液B2	46.6	Ba-3	3.0	D-5	5.0	A-40 a-4	3.0	-	-	S-1	42.4
实施例41	分散液B3	49.8	Ba-3	3.0	D-1	4.9	A-41 a-4	3.0	F-2	0.1	S-1	39.2
实施例42	分散液B4	40.3	Ba-3	3.0	D-2	2.0	A-42	3.0	-	-	S-3	51.7
实施例43	分散液B5	47.1	Ba-3	3.0	D-3	5.0	A-43	3.0	-	-	S-3	41.9
实施例44	分散液R2	46.3	Ba-1	12.0	D-4	5.0	A-44	2.0	-	-	S-3	34.7
实施例45	分散液R3	45.9	Ba-1	8.0	D-5	5.0	A-45	2.0	-	-	S-3	39.1

[0550] [表8]

[0551]

	分散液		树脂		自由基 聚合性化合物		自由基 聚合引发剂		链转移剂		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	种类	质量份
实施例46	分散液G3	44.1	Ba-1	8.0	D-1	2.0	A-46	2.0	-	-	S-3	43.9
实施例47	分散液B5	45.9	Ba-1	8.0	D-2	2.0	A-47	2.0	-	-	S-3	42.1
实施例48	分散液Bk1	44.6	Ba-1	8.0	D-3	5.0	A-48	2.0	-	-	S-3	40.4
实施例49	分散液Bk3	44.6	Ba-1	8.0	D-4	5.0	A-49 a-1	1.5 0.5	-	-	S-3	40.4
实施例50	分散液TBk2	46.4	Ba-2	8.0	D-5	5.0	A-50	2.0	-	-	S-3	38.6
实施例51	分散液R2	44.6	Ba-2	5.0	D-1	1.8	A-51	2.0	F-2	0.2	S-1	46.4
实施例52	分散液R3	43.4	Ba-2	5.0	D-2	1.8	A-52	2.0	F-2	0.2	S-1	47.6
实施例53	分散液G3	48.6	Ba-2	5.0	D-3	2.0	A-53	2.0	-	-	S-1	42.4
实施例54	分散液B5	45.0	Ba-2	5.0	D-4	2.0	A-54	2.0	-	-	S-1	46.0
实施例55	分散液Bk1	45.9	Ba-2	5.0	D-5	4.8	A-55	2.0	F-3	0.2	S-1	42.1
实施例56	分散液Bk3	47.2	Ba-2	5.0	D-1	2.0	A-56	2.0	-	-	S-1	43.8
实施例57	分散液TBk2	43.6	Ba-2	10.0	D-2	5.8	A-57 a-2	1.5 0.5	F-3	0.2	S-1	38.4
实施例58	分散液R2	46.9	Ba-2	5.0	D-3	5.0	A-58	2.0	-	-	S-1	41.1
实施例59	分散液R3	45.0	Ba-2	5.0	D-4	5.0	A-59	2.0	-	-	S-1	43.0
实施例60	分散液G3	45.0	Ba-2	5.0	D-5	5.0	A-60 a-3	1.5 0.5	-	-	S-1	43.0
实施例61	分散液B5	45.0	Ba-2	5.0	D-1	2.0	A-61	2.0	-	-	S-1	46.0
实施例62	分散液Bk1	45.0	Ba-2	5.0	D-2	2.0	A-62	2.0	-	-	S-1	46.0
实施例63	分散液Bk3	42.5	Ba-2	5.0	D-3	2.0	A-63 a-4	1.5 0.5	-	-	S-1	48.5
实施例64	分散液TBk2	42.0	Ba-2	5.0	D-4	3.0	A-64	2.0	-	-	S-1	48.0
实施例65	分散液R2	45.0	Ba-2	5.0	D-5	3.0	A-65	2.0	-	-	S-3	45.0
实施例66	分散液R3	50.0	Ba-3	8.0	D-1	4.9	A-66	2.0	F-2	0.1	S-1	35.0
实施例67	分散液G3	58.0	Ba-3	8.0	D-2	5.0	A-67	2.0	-	-	S-1	27.0
实施例68	分散液B5	47.9	Ba-3	8.0	D-3	5.0	A-68	2.0	-	-	S-1	37.1
实施例69	分散液Bk1	42.4	Ba-3	8.0	D-4	5.0	A-69 a-5	1.5 0.5	-	-	S-1	42.6
实施例70	分散液Bk3	46.7	Ba-3	8.0	D-5	5.0	A-70	2.0	-	-	S-1	38.3
实施例71	分散液TBk2	45.1	Ba-3	8.0	D-1	5.0	A-71	2.0	-	-	S-1	39.9
实施例72	分散液R2	48.0	Ba-3	8.0	D-2	5.0	A-72	3.0	-	-	S-1	36.0
实施例73	分散液R3	43.8	Ba-3	8.0	D-3	5.0	A-73	3.0	-	-	S-1	40.2
实施例74	分散液G3	44.1	Ba-3	8.0	D-4	5.0	A-74	3.0	-	-	S-1	39.9
实施例75	分散液B5	49.2	Ba-3	8.0	D-5	4.9	A-75	3.0	F-2	0.1	S-1	34.8
实施例76	分散液Bk1	44.6	Ba-3	8.0	D-1	5.0	A-76	3.0	-	-	S-1	39.4
实施例77	分散液Bk3	44.6	Ba-3	8.0	D-2	5.0	A-77	3.0	-	-	S-1	39.4
实施例78	分散液TBk2	46.4	Ba-1	5.0	D-3	4.9	A-78	3.0	F-2	0.1	S-1	40.6
实施例79	分散液R2	44.6	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-79	3.0	-	-	S-1	42.4
实施例80	分散液R3	43.4	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-80	3.0	-	-	S-1	43.6
实施例81	分散液G3	48.6	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-81	3.0	-	-	S-1	38.4
实施例82	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-2	4.9	A-82	3.0	F-2	0.1	S-1	42.0
实施例83	分散液Bk1	45.9	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-83	3.0	-	-	S-1	41.1
实施例84	分散液Bk3	47.2	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-84	3.0	-	-	S-1	39.8
实施例85	分散液TBk2	43.6	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-85	3.0	-	-	S-1	43.4
实施例86	分散液R2	46.9	Ba-1	5.0	D-1	4.9	A-86	3.0	F-2	0.1	S-1	40.1
实施例87	分散液R3	45.0	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-87	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例88	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-88	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例89	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-89	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例90	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-5	4.9	A-90	3.0	F-2	0.1	S-1	42.0

[0552] [表9]

[0553]

	分散液		树脂		自由基 聚合性化合物		自由基 聚合引发剂		链转移剂		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	种类	质量份
实施例91	分散液Bk3	42.5	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-91	3.0	-	-	S-1	44.5
实施例92	分散液TBk2	42.0	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-92	3.0	-	-	S-1	45.0
实施例93	分散液R2	45.0	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-93	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例94	分散液R3	50.0	Ba-1	5.0	D-4	4.9	A-94	3.0	F-2	0.1	S-1	37.0
实施例95	分散液G3	58.0	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-95	3.0	-	-	S-1	29.0
实施例96	分散液B5	47.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-96	3.0	-	-	S-1	39.1
实施例97	分散液Bk1	42.4	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-97	3.0	-	-	S-1	44.6
实施例98	分散液Bk3	46.7	Ba-1	5.0	D-3	4.8	A-98	3.0	F-2	0.2	S-1	40.3
实施例99	分散液TBk2	45.1	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-99	3.0	-	-	S-1	41.9
实施例100	分散液R2	48.0	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-100	3.0	-	-	S-1	39.0
实施例101	分散液R3	43.8	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-101	3.0	-	-	S-1	43.2
实施例102	分散液G3	44.1	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-102	3.0	-	-	S-1	42.9
实施例103	分散液B5	49.2	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-103	3.0	-	-	S-1	37.8
实施例104	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-4	4.8	A-104	3.0	F-2	0.2	S-1	42.0
实施例105	分散液Bk3	45.9	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-105	3.0	-	-	S-1	41.1
实施例106	分散液TBk2	47.2	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-106	3.0	-	-	S-1	39.8
实施例107	分散液R2	43.6	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-107	3.0	-	-	S-1	43.4
实施例108	分散液R3	46.9	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-108	3.0	-	-	S-1	40.1
实施例109	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-109	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例110	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-110	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例111	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-1	4.5	A-111	3.0	F-2	0.5	S-1	42.0
实施例112	分散液Bk3	45.0	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-112	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例113	分散液R2	42.5	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-113	3.0	-	-	S-1	44.5
实施例114	分散液R2	42.0	Ba-1	5.0	D-1 D-3	3.0 2.0	A-114 a-3	2.9 0.1	-	-	S-1	45.0
实施例115	分散液R2	45.0	Ba-1	5.0	D-2 D-4	3.0 1.7	A-115 a-4	2.9 0.1	F-2	0.3	S-1	42.0
实施例116	分散液R2	50.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-116	3.0	-	-	S-1	37.0
实施例117	分散液R2	58.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-117	3.0	-	-	S-1	29.0
实施例118	分散液R2	47.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-118	3.0	-	-	S-1	39.1
实施例119	分散液R2	42.4	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-119	3.0	-	-	S-1	44.6
实施例120	分散液R2	46.7	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-120	3.0	-	-	S-1	40.3
实施例121	分散液R2	45.1	Ba-1	5.0	D-1	4.7	A-121	3.0	F-2	0.3	S-1	41.9
实施例122	分散液R2	48.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-122	3.0	-	-	S-1	39.0
实施例123	分散液R2	43.8	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-123	3.0	-	-	S-1	43.2
实施例124	分散液G3	44.1	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-124 a-1	0.5 2.5	-	-	S-1	42.9
实施例125	分散液G3	49.2	Ba-1	5.0	D-1	4.9	A-125 a-4	0.5 2.5	F-2	0.1	S-1	37.8
实施例126	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-126	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例127	分散液G3	45.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-127	3.0	-	-	S-1	41.1
实施例128	分散液G3	47.2	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-128	3.0	-	-	S-1	39.8
实施例129	分散液G3	43.6	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-129	3.0	-	-	S-1	43.4
实施例130	分散液G3	46.9	Ba-1	5.0	D-1	4.9	A-130	3.0	F-2	0.1	S-1	40.1

[0554] [表10]

	分散液		树脂		自由基 聚合性化合物		自由基 聚合引发剂		链转移剂		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	种类	质量份
实施例131	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-131	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例132	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-132	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例133	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-133	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例134	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-134 a-3	2.5 0.5	-	-	S-1	42.0
实施例135	分散液B5	42.5	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-135	3.0	-	-	S-1	44.5
实施例136	分散液B5	42.0	Ba-1	5.0	D-1	4.5	A-136	3.0	F-2	0.5	S-1	45.0
实施例137	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-137	3.0	-	-	S-1	42.0
实施例138	分散液B5	50.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-138	3.0	-	-	S-1	37.0
实施例139	分散液B5	58.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-139	3.0	-	-	S-1	29.0
实施例140	分散液B5	47.9	Ba-1	5.0	D-1 D-5	2.5 2.5	A-140 a-6	1.5 1.5	-	-	S-1 S-2	29.1 10.0
实施例141	分散液B5	42.4	Ba-1	5.0	D-2 D-5	2.0 2.9	A-141 a-4	3.0	F-2	0.1	S-1 S-3	34.6 10.0
实施例142	分散液B5	46.7	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-142	3.0	-	-	S-1	40.3
实施例143	分散液B5	45.1	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-143	3.0	-	-	S-1	41.9
实施例144	分散液B5	48.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-144 a-6	1.5 1.5	-	-	S-1	39.0
实施例145	分散液B5	43.8	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-145	3.0	-	-	S-1	43.2
实施例146	分散液R6	48.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-146	1.5	-	-	S-1	40.5
实施例147	分散液R6	55.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-147	1.0	-	-	S-1	34.0
实施例148	分散液R6	60.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-148	0.8	-	-	S-1	29.2
实施例149	分散液R6	70.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-149	1.0	-	-	S-1	19.0
实施例150	分散液R6	70.0	Ba-1	3.0	D-1	2.0	A-150	1.0	-	-	S-1	24.0
实施例151	分散液R6	70.0	Ba-1	3.0	D-1	2.0	A-151	1.0	-	-	S-1	24.0
实施例152	分散液R6	70.0	Ba-1	3.0	D-1	2.0	A-152	1.0	-	-	S-1	24.0
实施例153	分散液R6	70.0	Ba-1	3.0	D-1	2.0	A-153	0.5	-	-	S-1	24.5
实施例154	分散液R7	60.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-154	0.8	-	-	S-1	29.2
实施例155	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-155	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例156	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-156	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例157	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-157	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例158	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-158	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例159	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-159	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例160	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-160 a-4	0.9 0.1	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例161	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-161	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例162	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-162	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例163	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-163	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例164	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-164	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例165	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-165	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例166	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-166	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例167	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-167	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例168	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-168	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例169	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-169 a-4	0.8 0.2	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例170	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-170	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0

[0555] [表11]

[0557]

	分散液		树脂		自由基 聚合性化合物		自由基 聚合引发剂		链转移剂		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	种类	质量份
实施例171	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-171	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例172	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-172	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例173	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-173	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例174	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-174	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例175	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-175	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例176	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-176	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例177	分散液G4	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-177	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例178	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-178	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例179	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-179	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例180	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-180	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例181	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-181	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例182	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-182	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例183	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-183	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例184	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-184	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例185	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-185 a-6	0.8 0.2	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例186	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-186 a-6	0.8 0.2	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例187	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-187	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例188	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-188	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例189	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-189	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例190	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-190	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例191	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-191	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例192	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-192	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
实施例193	分散液B5	70.0	Ba-1	3.0	D-1	1.9	A-193	1.0	F-2	0.1	S-1	24.0
比较例1	分散液R2	44.1	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	-	-	S-1	42.9
比较例2	分散液R3	49.2	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	-	-	S-1	37.8
比较例3	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	-	-	S-1	42.0
比较例4	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	-	-	S-1	42.0
比较例5	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-2	3.0	-	-	S-1	42.0
比较例6	分散液Bk3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-2	3.0	-	-	S-1	42.0
比较例7	分散液TBk2	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-2	3.0	-	-	S-1	42.0
比较例8	分散液R7	60.0	Ba-1	5.0	D-1	4.9	CA-1	0.8	F-2	0.1	S-1	29.2

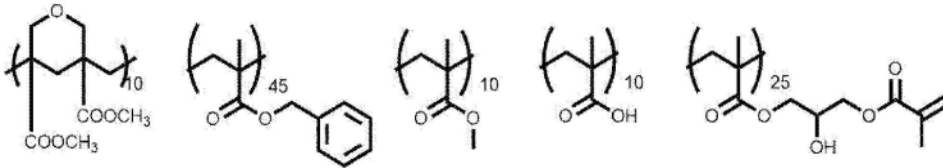
[0558] 以表示上述以外的上述固化性组合物的配方的表7～表11中的缩写表示的材料的
详细内容为如下。

[0559] <树脂>

[0560] Ba-1: 下述结构的树脂 (附注在主链的数值为摩尔比。重均分子量为11,000)

[0561] [化学式40]

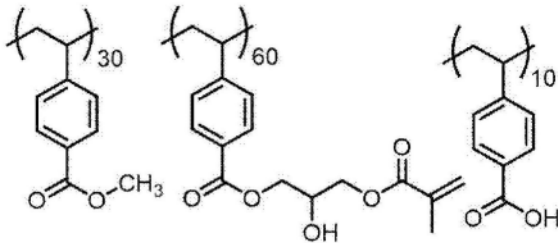
[0562]



[0563] Ba-2: 下述结构的树脂 (附注在主链的数值为摩尔比。重均分子量为15,000)

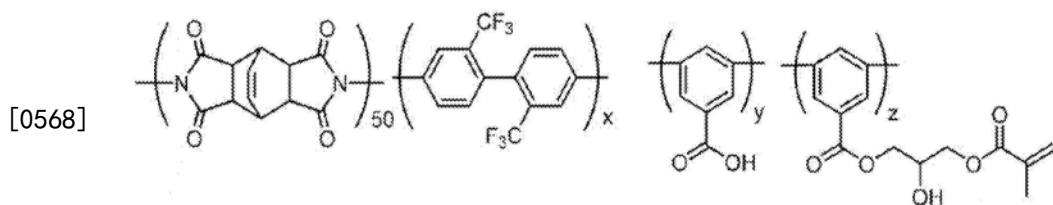
[0564] [化学式41]

[0565]



[0566] Ba-3: 下述结构的树脂 (附注在主链的数值为摩尔比。x、y及z的合计值为50。Mw＝
15,000)

[0567] [化学式42]



[0569] <自由基聚合性化合物>

[0570] D-1: KAYARAD DPHA (二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物, Nippon Kayaku Co., Ltd. 制造)

[0571] D-2: NK ESTER A-DPH-12E (环氧乙烷 (E0) 改性6官能丙烯酸酯化合物, SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co., Ltd. 制造)

[0572] D-3: NK Ester A-TMMT (季戊四醇四丙烯酸酯, SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co., Ltd 制造)

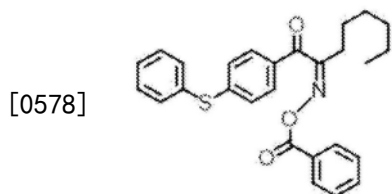
[0573] D-4: ARONIX M-510 (3~4官能丙烯酸酯化合物, TOAGOSEI CO., LTD. 制造)

[0574] D-5: LIGHT ACRYLATE DCP-A (2官能脂环式丙烯酸酯化合物, KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD. 制造)

[0575] <同时使用的其他自由基聚合引发剂>

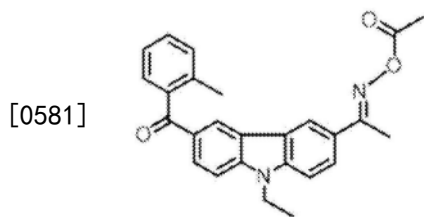
[0576] a-1: 下述结构的化合物

[0577] [化学式43]



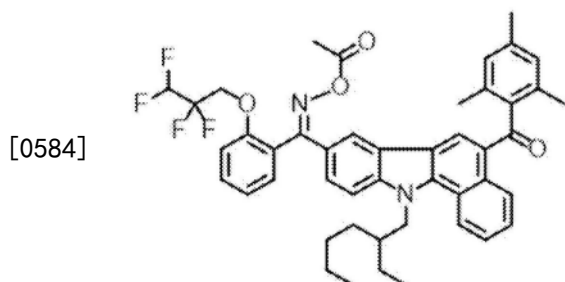
[0579] a-2: 下述结构的化合物

[0580] [化学式44]



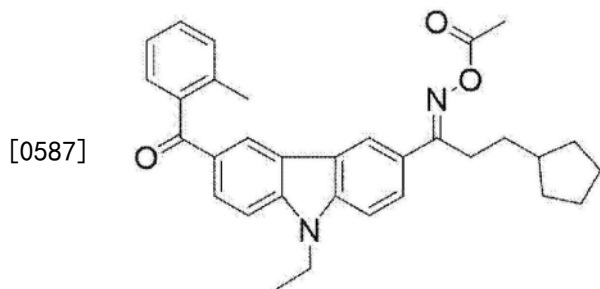
[0582] a-3: 下述结构的化合物

[0583] [化学式45]



[0585] a-4: 下述结构的化合物

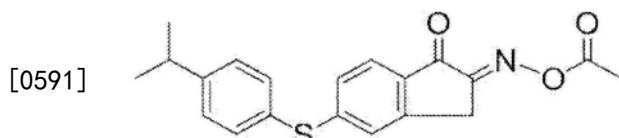
[0586] [化学式46]



[0588] a-5: Api-307, YOUWEI公司制造的氨基苯乙酮类聚合引发剂

[0589] a-6: 下述结构的化合物

[0590] [化学式47]

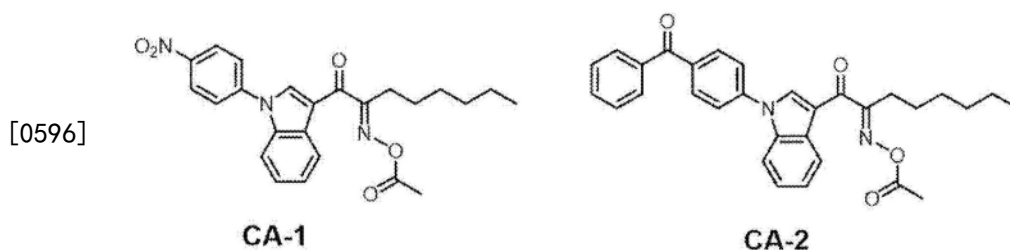


[0592] <比较用自由基聚合引发剂>

[0593] CA-1: 下述化合物

[0594] CA-2: 下述化合物

[0595] [化学式48]



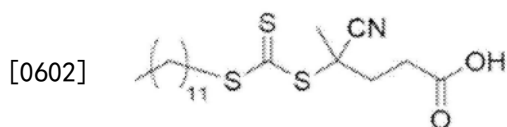
[0597] <链转移剂>

[0598] F-1: Karenz MT PE1, SHOWA DENKO K.K.制造的4官能硫醇化合物

[0599] F-2: Karenz MT BD1, SHOWA DENKO K.K.制造的2官能硫醇化合物

[0600] F-3: 下述结构的化合物 (4-氰基-4-[(十二基硫基硫羰基) 硫基] 戊酸), FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造

[0601] [化学式49]



[0603] <评价>

[0604] <<灵敏度>>

[0605] 在硅晶片上,使用旋转涂布机涂布各固化性组合物,接着,使用加热板,进行100℃、120秒的加热(预烘烤),获得了膜厚为1.0μm的涂膜。

[0606] 接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000iS+(Canon Inc.制造),隔着刻有0.8μm的棋盘格花纹的掩模,以10mJ/cm²的变量,照射了50~1000mJ/cm²的范围的曝光量(曝光工序)。接着,使用氢氧化四甲基铵(TMAH)0.3%水溶液,在23℃下进行60秒的旋覆浸没显影,

之后用纯水,通过20秒旋转喷淋进行冲洗,进一步用纯水进行了水洗。之后,吹气去除附着在图案表面的水滴,使图案自然干燥而获得了图案。

[0607] 关于灵敏度的评价,测定上述曝光工序中照射到光的区域在显影后的膜厚相对于曝光前的膜厚100%为95%以上时的最少的曝光量(最佳曝光量),将其作为灵敏度而进行了评价。上述最少的曝光量(最佳曝光量)的值越小,表示灵敏度越高。

[0608] -评价基准-

[0609] A:小于 $10\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0610] B: $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0611] C: $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $50\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0612] D: $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上且小于 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$

[0613] E: $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上

[0614] <<密合性>>

[0615] 在硅晶片上,使用旋转涂布机涂布各固化性组合物,接着,使用加热板,进行 100°C 、120秒的加热(预烘烤),获得了膜厚为 $1.0\mu\text{m}$ 的涂膜。

[0616] 接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000iS+(Canon Inc.制造),隔着刻有 $0.8\mu\text{m}$ 的棋盘格花纹的掩模,以 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量进行了曝光。接着,使用氢氧化四甲基铵(TMAH)0.3%水溶液,在 23°C 下进行60秒的旋覆浸没显影,之后用纯水,通过20秒旋转喷淋进行冲洗,进一步用纯水进行了水洗。之后,吹气去除附着在图案表面的水滴,使图案自然干燥而获得了图案。

[0617] 利用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描式电子显微镜,倍率:20,000倍)观察形成有图案的硅晶片,从SEM照片观察100帧中的图案缺损的帧的比率,评价了密合性。评价基准为如下。

[0618] -评价基准-

[0619] A:图案缺损的比率为0%

[0620] B:图案缺损的比率超过0%且10%以下

[0621] C:图案缺损的比率超过10%且20%以下

[0622] D:图案缺损的比率超过20%且50%以下

[0623] E:图案缺损的比率超过50%

[0624] <<底切>>

[0625] 按照与上述密合性的评价相同的顺序形成了图案。利用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描式电子显微镜,倍率:20,000倍)观察所获得的图案的截面形状,从SEM照片提取5个图案,求出5个图案的截面的平均斜率,并按照以下基准评价了图案截面形状1。另外,图案的截面的斜率是指形成有图案的部分中的硅晶片上的图案的厚度方向上的斜率。具体而言,测定了由硅晶片的表面和图案的厚度方向的边构成的部分的角度。图案的斜率相对于硅晶片的表面超过 90° 是指图案从硅晶片侧朝向图案的表面侧面积变大,即在图案底面产生了边缘(edge)而不优选。

[0626] -评价基准-

[0627] A:角度超过 80° 且 90° 以下

[0628] B:角度超过 90° 且 100° 以下

[0629] C:角度超过100度且110度以下

[0630] D:角度超过110度且150度以下

[0631] E:角度超过150度

[0632] <<涂布膜均匀性>>

[0633] 在硅晶片上,使用旋转涂布机涂布各固化性组合物,接着,使用加热板,进行100℃、120秒的加热(预烘烤),获得了膜厚为1.0 μ m的涂膜。通过光学显微镜(BX53M,Olympus Corporation制造)以倍率1,000倍观察表面,观察1画面上的涂膜的条纹不均部分的面积并进行了评价。评价基准为如下。条纹不均越少,涂布膜的均匀性越优异。

[0634] -评价基准-

[0635] A:完全未观察到条纹不均

[0636] B:条纹不均超过0%且小于1%

[0637] C:条纹不均为1%以上且小于2%

[0638] D:条纹不均为2%以上且小于5%

[0639] E:条纹不均为5%以上

[0640] 将评价结果总结示于表12~表14。

[0641] [表12]

[0642]

	评价结果					评价结果			
	灵敏度	密合性	底切	涂布膜均匀性		灵敏度	密合性	底切	涂布膜均匀性
实施例1	A	B	B	B	实施例46	C	B	B	B
实施例2	B	B	B	B	实施例47	C	B	B	B
实施例3	C	B	B	B	实施例48	C	B	B	B
实施例4	C	B	B	B	实施例49	C	B	B	B
实施例5	A	B	B	B	实施例50	C	B	B	B
实施例6	C	A	B	B	实施例51	C	A	B	B
实施例7	C	B	B	B	实施例52	C	A	B	B
实施例8	C	B	B	B	实施例53	C	B	B	B
实施例9	C	B	B	B	实施例54	A	B	B	A
实施例10	C	B	B	B	实施例55	A	A	B	A
实施例11	C	B	B	B	实施例56	A	B	B	A
实施例12	C	B	B	B	实施例57	A	A	B	A
实施例13	C	B	B	B	实施例58	A	B	B	A
实施例14	B	B	B	B	实施例59	A	B	B	A
实施例15	B	B	B	B	实施例60	A	B	B	A
实施例16	C	B	B	B	实施例61	A	B	B	A
实施例17	C	B	B	B	实施例62	A	B	B	A
实施例18	B	B	B	B	实施例63	A	B	B	A
实施例19	A	B	B	B	实施例64	A	B	B	A
实施例20	C	B	B	B	实施例65	A	B	B	A
实施例21	C	A	B	B	实施例66	A	A	B	A
实施例22	C	B	B	B	实施例67	A	B	B	A
实施例23	B	B	B	B	实施例68	A	B	B	A
实施例24	C	B	B	B	实施例69	A	B	B	A
实施例25	C	B	B	B	实施例70	A	B	B	A
实施例26	C	B	B	B	实施例71	A	B	B	A
实施例27	C	B	B	B	实施例72	A	B	B	A
实施例28	C	A	B	B	实施例73	A	B	B	A
实施例29	A	A	B	B	实施例74	A	B	B	A
实施例30	C	B	B	B	实施例75	A	A	B	A
实施例31	C	B	B	B	实施例76	A	B	B	A
实施例32	B	B	B	B	实施例77	A	B	B	A
实施例33	C	B	B	B	实施例78	A	A	B	A
实施例34	A	B	B	B	实施例79	A	B	B	B
实施例35	A	B	B	B	实施例80	A	B	B	B
实施例36	C	A	B	B	实施例81	A	B	B	B
实施例37	C	B	B	B	实施例82	A	A	B	B
实施例38	C	B	B	B	实施例83	A	B	B	B
实施例39	C	B	B	B	实施例84	A	B	B	B
实施例40	C	B	B	B	实施例85	A	B	B	B
实施例41	C	A	B	B	实施例86	A	A	B	B
实施例42	C	B	B	B	实施例87	A	B	B	B
实施例43	C	B	B	B	实施例88	A	B	B	A
实施例44	C	B	B	B	实施例89	A	B	B	A
实施例45	C	B	B	B	实施例90	A	A	B	A

[0643] [表13]

[0644]

	评价结果					评价结果			
	灵敏度	密合性	底切	涂布膜均匀性		灵敏度	密合性	底切	涂布膜均匀性
实施例91	A	B	B	A	实施例131	A	B	A	A
实施例92	A	B	B	A	实施例132	B	B	A	A
实施例93	A	B	B	A	实施例133	B	B	A	A
实施例94	A	A	B	A	实施例134	B	B	A	A
实施例95	A	B	B	A	实施例135	B	B	A	A
实施例96	A	B	B	B	实施例136	B	A	A	A
实施例97	A	B	B	B	实施例137	B	B	A	A
实施例98	B	A	B	A	实施例138	B	B	A	A
实施例99	B	B	B	A	实施例139	C	B	A	B
实施例100	B	B	B	A	实施例140	B	B	A	B
实施例101	A	B	B	A	实施例141	B	A	A	B
实施例102	A	B	B	A	实施例142	B	B	A	B
实施例103	A	B	B	A	实施例143	B	B	A	B
实施例104	A	A	B	A	实施例144	B	B	A	B
实施例105	A	B	B	A	实施例145	B	B	A	B
实施例106	A	B	B	A	实施例146	B	B	A	B
实施例107	A	B	B	A	实施例147	B	B	A	B
实施例108	A	B	B	A	实施例148	A	B	A	A
实施例109	A	B	B	A	实施例149	A	B	A	A
实施例110	A	B	B	A	实施例150	B	B	A	A
实施例111	A	A	B	A	实施例151	A	B	A	A
实施例112	A	B	B	B	实施例152	A	B	A	A
实施例113	A	B	B	B	实施例153	B	B	A	A
实施例114	A	B	A	A	实施例154	B	B	A	A
实施例115	A	A	A	A	实施例155	B	A	A	A
实施例116	B	B	A	A	实施例156	C	A	A	B
实施例117	B	B	A	A	实施例157	C	A	A	B
实施例118	B	B	A	A	实施例158	C	A	A	A
实施例119	B	B	A	A	实施例159	C	A	A	A
实施例120	B	B	A	A	实施例160	C	A	A	A
实施例121	B	A	A	A	实施例161	B	A	A	A
实施例122	B	B	A	A	实施例162	B	A	A	A
实施例123	B	B	A	A	实施例163	B	A	A	A
实施例124	B	B	A	A	实施例164	B	A	A	A
实施例125	B	A	A	A	实施例165	B	A	A	A
实施例126	A	B	A	A	实施例166	B	A	A	A
实施例127	A	B	A	A	实施例167	B	A	A	A
实施例128	A	B	A	A	实施例168	B	A	A	A
实施例129	A	B	A	A	实施例169	B	A	A	A
实施例130	A	A	A	A	实施例170	B	A	A	A

[0645] [表14]

[0646]

	评价结果			
	灵敏度	密合性	底切	涂布膜均匀性
实施例171	B	A	A	A
实施例172	C	A	A	B
实施例173	C	A	A	B
实施例174	A	A	A	A
实施例175	A	A	A	A
实施例176	B	A	A	A
实施例177	A	A	A	A
实施例178	A	A	A	A
实施例179	B	A	A	A
实施例180	B	A	A	A
实施例181	B	A	A	A
实施例182	C	A	A	B
实施例183	C	A	A	B
实施例184	C	A	A	A
实施例185	C	A	A	A
实施例186	C	A	A	A
实施例187	C	A	A	B
实施例188	C	A	A	B
实施例189	C	A	A	A
实施例190	C	A	A	A
实施例191	C	A	A	A
实施例192	C	A	A	B
实施例193	C	A	A	B
比较例1	E	D	D	E
比较例2	E	D	D	E
比较例3	E	D	D	E
比较例4	E	D	D	E
比较例5	D	D	D	D
比较例6	D	D	D	D
比较例7	D	D	D	D
比较例8	D	B	E	E

[0647] 如上述表12～表14所示,实施例的固化性组合物的灵敏度优于比较例的固化性组合物。

[0648] 并且,如上述表12～表14所示,实施例的固化性组合物的密合性、底切抑制性及涂布膜均匀性也优异。

[0649] 各实施例的固化性组合物即使照射KrF射线来代替i射线,也可获得相同的效果。作为KrF射线照射的条件,例如,能够设定为曝光光:KrF射线(波长248nm)、曝光量:10mJ/cm²~500mJ/cm²、最大瞬间照度:250,000,000W/m²(平均照度:30,000W/m²)、脉冲宽度:30奈秒、频率:4kHz。

[0650] 并且,除了将实施例1～实施例193的各例中的涂膜(固化膜)的膜厚变更为0.2μm或2.0μm以外,以同样的方法进行评价的结果,分别获得了与上述评价结果相同的评价结果。

[0651] (实施例301:固体摄像元件的制作)

[0652] 通过旋涂法,将实施例1的固化性组合物涂布于硅晶片上,以使制膜后的膜厚成为0.4μm。接着,使用加热板,在100℃下加热了2分钟。接着,利用i射线步进曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制造),以1,000mJ/cm²,隔着1.0μm见方的点图案的掩模进行了曝光。接着,使用四甲基氢氧化铵(TMAH)0.3质量%水溶液,在23℃下进行了60秒的旋覆浸没显影。然后,通过旋转淋浴进行冲洗,进而用纯水进行了水洗。接着,使用加热板,在200℃下加热5分钟,由此在硅晶片上形成了固化实施例1的固化性组合物而成的红色图案。同样地,将实施例6的固化性组合物(绿色)、实施例11的固化性组合物(蓝色)依次图案化,形成了红色、绿色及蓝色的着色图案(拜尔图案)。

[0653] 另外,如美国专利第3,971,065号说明书中所公开,拜尔图案是指具有1个红色(Red)元件、2个绿色(Green)元件、1个蓝色(Blue)元件的滤色器元件的 2×2 阵列重复的图案。

[0654] 按照公知的方法,将所获得的滤色器组装到固体摄像元件。确认到使用实施例中制作的任何固化性组合物时,固体摄像元件在固化膜中的密合性均优异,并均可获得具有优选的图像辨识能力的固体摄像元件。

[0655] 另外,关于2022年6月27申请的日本专利申请2022-102997的发明,将其整体通过参考编入本说明书中。并且,本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术规格与通过参考并入各个文献、专利申请及技术规格的情况被具体且各个记入的情况相同程度地,通过参考编入本说明书中。