



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115768833 B

(45) 授权公告日 2024.07.23

(21) 申请号 202180045238.4

(22) 申请日 2021.07.19

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 115768833 A

(43) 申请公布日 2023.03.07

(30) 优先权数据  
2020-124896 2020.07.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2022.12.23

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2021/026919 2021.07.19

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/019253 JA 2022.01.27

(73) 专利权人 富士胶片株式会社  
地址 日本国东京都

(72) 发明人 牧野雅臣 川岛敬史

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
专利代理师 薛海蛟

(51) Int.Cl.  
C08L 79/08 (2006.01)  
C08F 283/04 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01)  
C08K 5/00 (2006.01)  
G02B 5/20 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 111164512 A, 2020.05.15

审查员 高斌

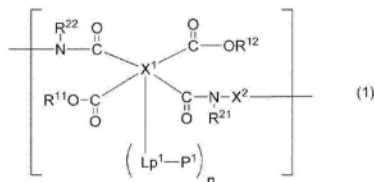
权利要求书5页 说明书85页

(54) 发明名称

树脂组合物、膜、滤光器、固体摄像元件、图像显示装置、树脂及化合物

(57) 摘要

一种树脂组合物,其包含含有颜料的色材A、树脂B及溶剂C,树脂B包含含有由式(1)表示的结构的树脂b-1。使用了树脂组合物的膜、滤光器、固体摄像元件、图像显示装置、树脂及化合物。式(1)中, $X^1$ 表示4+n价连接基, $X^2$ 表示单键或2价连接基, $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基, $Lp^1$ 表示2价连接基, $P^1$ 表示聚合物链,n表示1以上的整数。





所述式(1)的 $X^1$ 为包含芳香族烃环的基团。

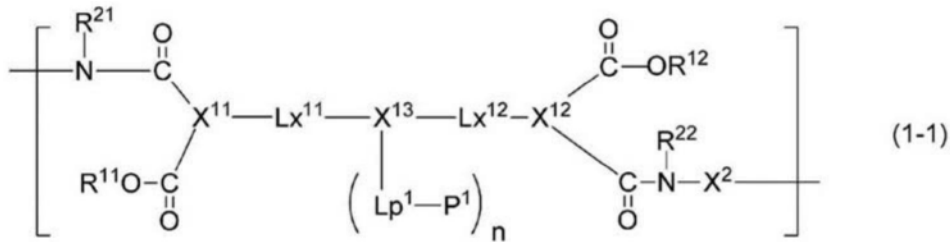
4. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,  
所述式(1)的 $X^2$ 为包含氟原子及芳香族烃环的基团。

5. 根据权利要求1所述的树脂组合物,其中,

由 $R^{64}$ 表示的取代基为选自含有烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基及叔丁基中的至少1种。

6. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,

由所述式(1)表示的结构为由式(1-1)表示的结构,



式(1-1)中, $X^{11}$ 及 $X^{12}$ 分别独立地表示烃基,

$X^{13}$ 表示 $2+n$ 价连接基,

$Lx^{11}$ 及 $Lx^{12}$ 分别独立地表示单键或2价连接基,

$X^2$ 表示单键或2价连接基,

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

$Lp^1$ 表示2价连接基,

$P^1$ 表示聚合物链,所述 $P^1$ 所表示的聚合物链包含由所述式(P1-1)~所述式(P1-5)中的任意者表示的重复单元,

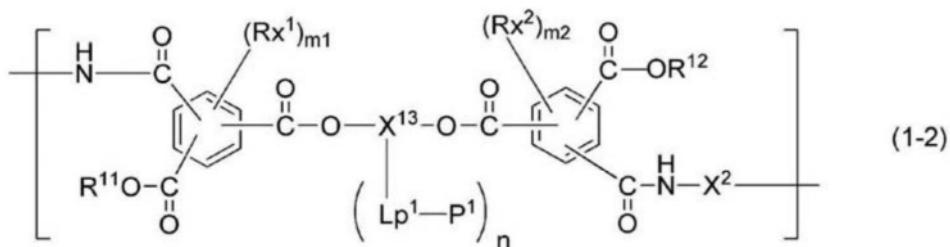
$n$ 表示1以上的整数。

7. 根据权利要求6所述的树脂组合物,其中,

所述式(1-1)的 $X^{11}$ 及 $X^{12}$ 所表示的烃基为芳香族烃基。

8. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物,其中,

由所述式(1)表示的结构为由式(1-2)表示的结构,



式(1-2)中, $X^{13}$ 表示 $2+n$ 价连接基,

$X^2$ 表示单键或2价连接基,

$R^{11}$ 及 $R^{12}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

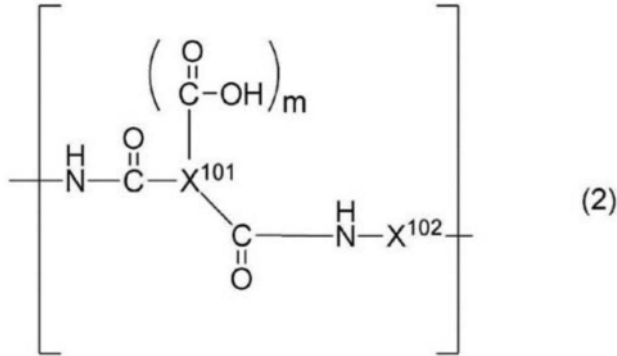
$Rx^1$ 及 $Rx^2$ 分别独立地表示取代基,

$Lp^1$ 表示2价连接基,

$P^1$ 表示聚合物链,所述 $P^1$ 所表示的聚合物链包含由所述式(P1-1)~所述式(P1-5)中的任意者表示的重复单元,

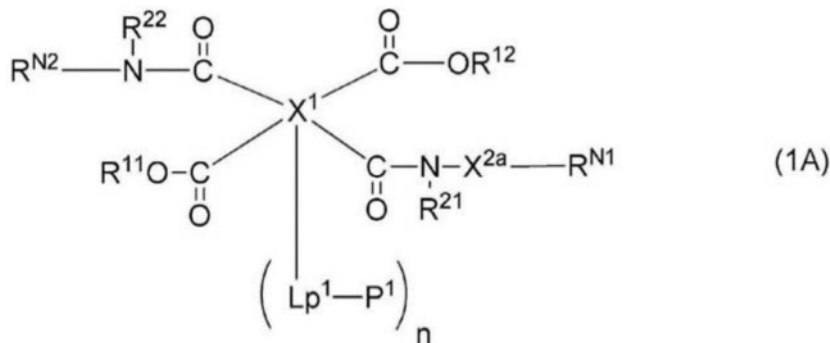
n表示1以上的整数，  
m1表示0~3的整数，  
m2表示0~3的整数。

9. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中，  
所述树脂b-1进一步包含由式(2)表示的结构，



式(2)中， $X^{101}$ 表示 $2+m$ 价连接基， $X^{102}$ 表示2价连接基，m表示1~4的整数。

10. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中，  
所述树脂b-1为由式(1A)表示的结构的树脂，



式(1A)中， $X^1$ 表示 $4+n$ 价连接基，

$X^{2a}$ 表示单键，

$R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基，

$R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 分别独立地表示烷基、芳基或杂环基，

$Lp^1$ 表示2价连接基，

$P^1$ 表示聚合物链，所述 $P^1$ 所表示的聚合物链包含由所述式(P1-1)~所述式(P1-5)中的任意者表示的重复单元，

n表示1以上的整数。

11. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中，

所述溶剂C包含选自酯类溶剂、醚类溶剂、醇类溶剂及酮类溶剂中的至少1种。

12. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其中，

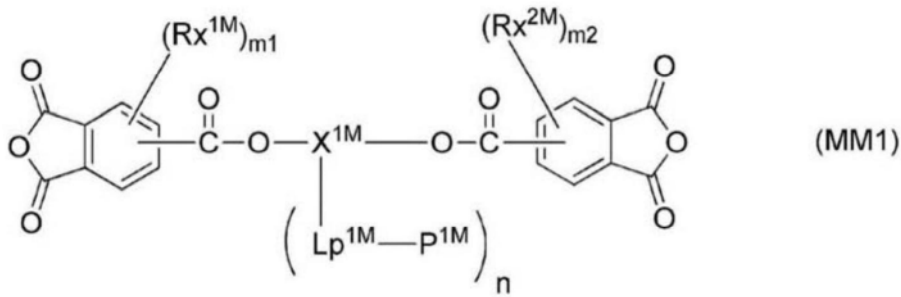
所述色材A包含选自二酮吡咯并吡咯颜料及酞菁颜料中的至少1种。

13. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其进一步包含聚合性单体。

14. 根据权利要求1或2所述的树脂组合物，其进一步包含光聚合引发剂。

15. 一种膜，其是使用权利要求1或2所述的树脂组合物获得的。





式 (MM1) 中,  $X^{1M}$  表示  $2+n$  价连接基,

所述  $2+n$  价连接基为烃基或通过单键或连接基将 2 个以上的烃基键合的基团, 所述连接基为  $-NR^M-$ 、 $-N<$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$  或  $-C(CF_3)_2-$ ,

$Rx^{1M}$  及  $Rx^{2M}$  分别独立地表示卤原子、烷基、羧基或羟基,

$Lp^{1M}$  表示烃基、 $-NR^M-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$  或组合这些中的 2 个以上而成的基团,

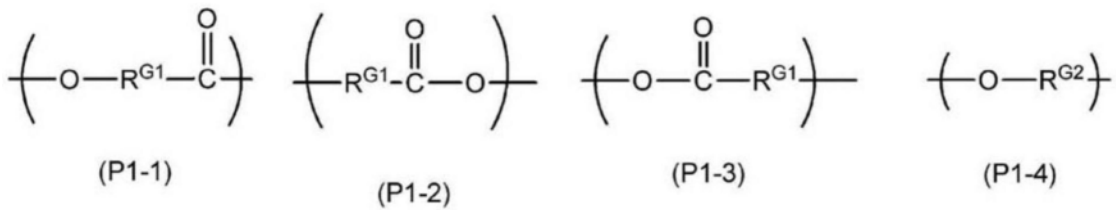
$R^M$  表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,

$P^{1M}$  表示包含由式 (P1-1) ~ 式 (P1-4) 中的任意者表示的重复单元的聚合物链,

$n$  表示 1 以上的整数,

$m1$  表示 0 ~ 3 的整数,

$m2$  表示 0 ~ 3 的整数,



式 (P1-1) ~ 式 (P1-4) 中,  $R^{G1}$  及  $R^{G2}$  分别表示亚烷基。

## 树脂组合物、膜、滤光器、固体摄像元件、图像显示装置、树脂及化合物

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂组合物、膜、滤光器、固体摄像元件、图像显示装置、树脂及化合物。

### 背景技术

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

[0003] 例如,在专利文献1中记载有关于一种树脂组合物的发明,该树脂组合物含有颜料、分散剂、粘合剂树脂、环氧化合物及溶剂且含有如下分散剂(X):分散剂具有使选自四羧酸酐(b1)及三羧酸酐(b2)的一种以上的酸酐(b)中的酸酐基与含羟基化合物(a)中的羟基进行反应而成的具有羧基的聚酯部分X1'及使烯属不饱和单体(c)进行自由基聚合而成且具有热交联性官能基的乙烯基聚合物部分X2',热交联性官能基为选自羟基、氧环丁烷基、叔丁基、嵌段异氰酸酯基及(甲基)丙烯酰基中的至少1种。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-170325号公报

### 发明内容

[0007] 发明要解决的技术课题

[0008] 在包含颜料、树脂及溶剂的树脂组合物中,优选颜料的分散性良好。若颜料的分散性不充分,则颜料在树脂组合物中凝聚而变粗大或树脂组合物的粘度容易变高。并且,即使刚制造后的树脂组合物的粘度低,粘度也可能随着时间的经过而增加。

[0009] 根据本发明人的研究发现,在专利文献1中记载的树脂组合物中,颜料的分散性也不充分,存在进一步改善的余地。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种颜料的分散性优异的树脂组合物。并且,本发明的目的在于提供一种使用了树脂组合物的膜、滤光器、固体摄像元件及图像显示装置。并且,本发明的目的在于提供一种树脂。

[0011] 用于解决技术课题的手段

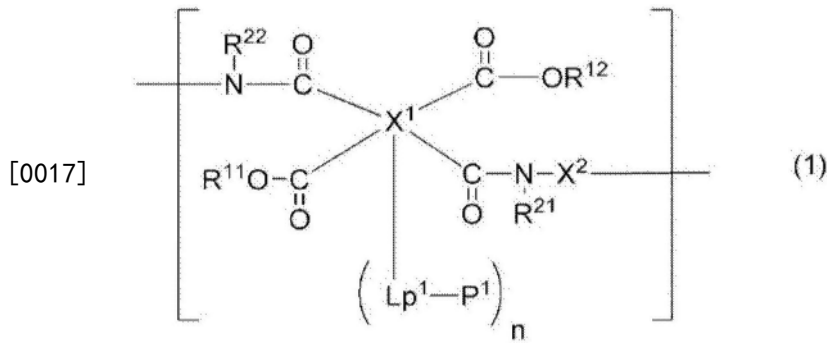
[0012] 以下,示出本发明的代表性实施方式的例子。

[0013] <1>一种树脂组合物,其包含含有颜料的色材A、树脂B及溶剂C,

[0014] 上述树脂B包含含有由式(1)表示的结构的树脂b-1,

[0015] 树脂组合物;

[0016] [化学式1]



[0018] 式(1)中, $X^1$ 表示 $4+n$ 价连接基,

[0019]  $X^2$ 表示单键或2价连接基,

[0020]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

[0021]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0022]  $P^1$ 表示聚合物链,

[0023]  $n$ 表示1以上的整数。

[0024] <2>根据<1>所述的树脂组合物,其中,

[0025] 上述式(1)的 $Lp^1$ 所表示的2价连接基为包含硫原子的基团。

[0026] <3>根据<1>或<2>所述的树脂组合物,其中,

[0027] 上述式(1)的 $X^1$ 为包含芳香族烃环的基团。

[0028] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0029] 上述式(1)的 $X^2$ 为包含氟原子及芳香族烃环的基团。

[0030] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0031] 上述 $P^1$ 所表示的聚合物链包含选自聚(甲基)丙烯酸结构、聚苯乙烯结构、聚醚结构及聚酯结构中的至少1种结构的重复单元。

[0032] <6>根据<1>至<4>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0033] 上述 $P^1$ 所表示的聚合物链包含由式(P1-1)~式(P1-6)中的任意者表示的重复单元,

[0034] [化学式2]



[0056] n表示1以上的整数。

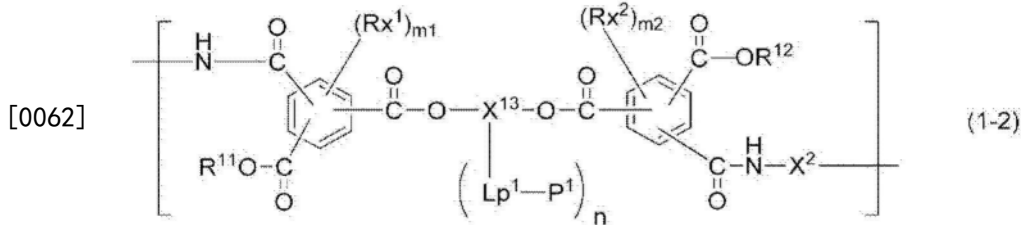
[0057] <9>根据<8>所述的树脂组合物,其中,

[0058] 上述式(1-1)的 $X^{11}$ 及 $X^{12}$ 所表示的烃基为芳香族烃基。

[0059] <10>根据<1>至<7>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0060] 由上述式(1)表示的结构为由式(1-2)表示的结构,

[0061] [化学式4]



[0063] 式(1-2)中, $X^{13}$ 表示 $2+n$ 价连接基,

[0064]  $X^2$ 表示单键或2价连接基,

[0065]  $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

[0066]  $Rx^1$ 及 $Rx^2$ 分别独立地表示取代基,

[0067]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0068]  $P^1$ 表示聚合物链,

[0069] n表示1以上的整数,

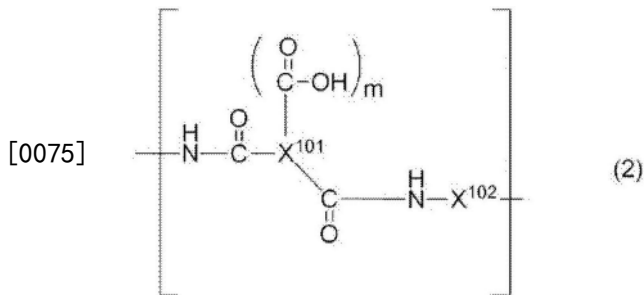
[0070] m1表示0~3的整数,

[0071] m2表示0~3的整数。

[0072] <11>根据<1>至<10>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0073] 上述树脂b-1进一步包含由式(2)表示的结构,

[0074] [化学式5]

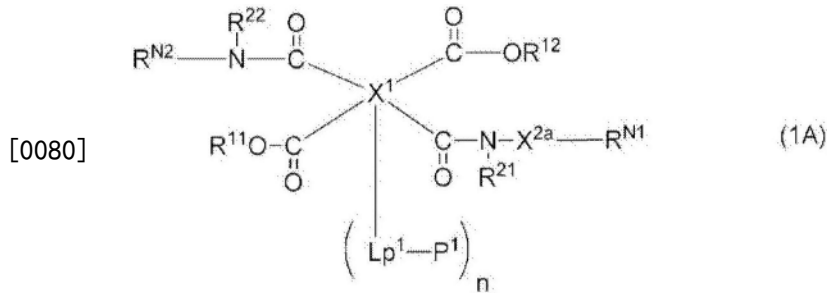


[0076] 式(2)中, $X^{101}$ 表示 $2+m$ 价连接基, $X^{102}$ 表示2价连接基,m表示1~4的整数。

[0077] <12>根据<1>至<7>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0078] 上述树脂b-1为由式(1A)表示的结构的树脂,

[0079] [化学式6]



[0081] 式(1A)中, $X^1$ 表示 $4+n$ 价连接基,

[0082]  $X^{2a}$ 表示单键,

[0083]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

[0084]  $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 分别独立地表示烷基、芳基或杂环基,

[0085]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0086]  $P^1$ 表示聚合物链,

[0087]  $n$ 表示1以上的整数。

[0088] <13>根据<1>至<12>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0089] 上述溶剂C包含选自酯类溶剂、醚类溶剂、醇类溶剂及酮类溶剂中的至少1种。

[0090] <14>根据<1>至<13>中任一项所述的树脂组合物,其中,

[0091] 上述色材A包含选自二酮吡咯并吡咯颜料及酞菁颜料中的至少1种。

[0092] <15>根据<1>至<14>中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含聚合性单体。

[0093] <16>根据<1>至<15>中任一项所述的树脂组合物,其进一步包含光聚合引发剂。

[0094] <17>一种膜,其是使用<1>至<16>中任一项所述的树脂组合物获得的。

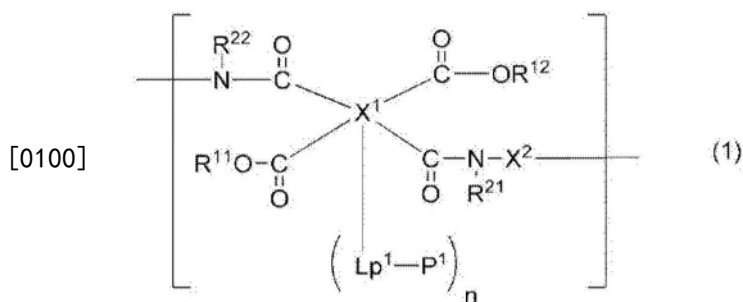
[0095] <18>一种滤光器,其具有<17>所述的膜。

[0096] <19>一种固体摄像元件,其具有<17>所述的膜。

[0097] <20>一种图像显示装置,其具有<17>所述的膜。

[0098] <21>一种树脂,其包含由式(1)表示的结构,

[0099] [化学式7]



[0101] 式(1)中, $X^1$ 表示 $4+n$ 价连接基,

[0102]  $X^2$ 表示单键或2价连接基,

[0103]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

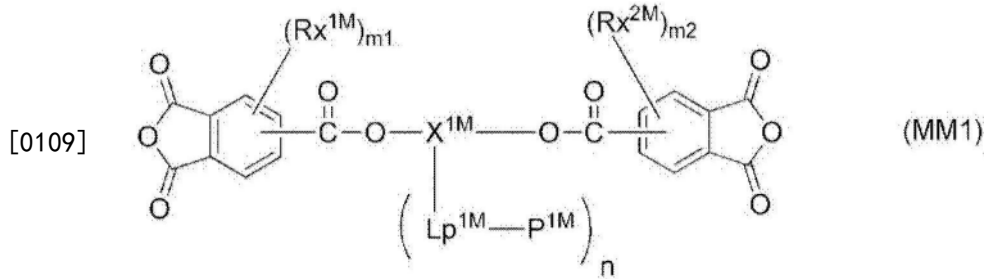
[0104]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0105]  $P^1$ 表示聚合物链,

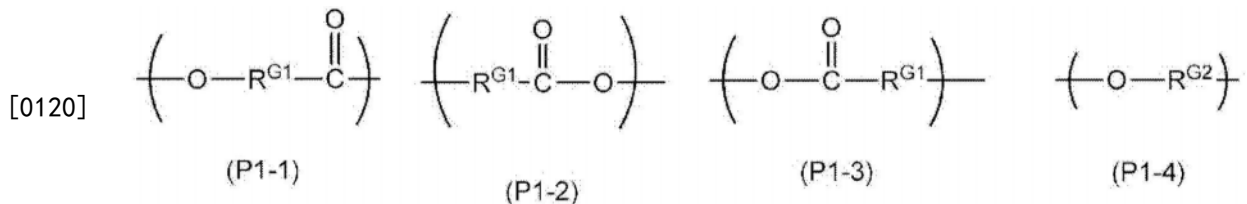
[0106]  $n$ 表示1以上的整数。

[0107] <22>一种化合物,其由式(MM1)表示,

[0108] [化学式8]

[0110] 式(MM1)中,  $X^{1M}$ 表示 $2+n$ 价连接基,[0111] 上述 $2+n$ 价连接基为烃基或通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的基团,上述连接基为 $-NR^M-$ 、 $-N<$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ ,[0112]  $Rx^{1M}$ 及 $Rx^{2M}$ 分别独立地表示卤原子、烷基、羧基或羟基,[0113]  $Lp^{1M}$ 表示烃基、 $-NR^M-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 或组合这些中的2个以上而成的基团,[0114]  $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,[0115]  $P^{1M}$ 表示包含由式(P1-1)~式(P1-4)中的任意者表示的重复单元的聚合物链,[0116]  $n$ 表示1以上的整数,[0117]  $m_1$ 表示0~3的整数,[0118]  $m_2$ 表示0~3的整数,

[0119] [化学式9]

[0121] 式(P1-1)~式(P1-4)中, $R^{G1}$ 及 $R^{G2}$ 分别表示亚烷基。

[0122] 发明效果

[0123] 根据本发明,能够提供一种颜料的分散性优异的树脂组合物。并且,能够提供一种使用了树脂组合物的膜、滤光器、固体摄像元件及图像显示装置。并且,能够提供一种树脂。

### 具体实施方式

[0124] 以下,对本发明的主要实施方式进行说明。然而,本发明并不限于所明示的实施方式。

[0125] 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而使用。

[0126] 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)。

[0127] 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

子束等粒子束的绘画也包括在曝光中。并且,作为曝光中所使用的光,可举出水银灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等光化射线或放射线。

[0128] 本说明书中,(甲基)烯丙基表示烯丙基及甲基烯丙基两者或任一者,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯两者或任一者,“(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”表示丙烯酰及甲基丙烯酰两者或任一者。

[0129] 本说明书中,重均分子量及数量平均分子量为通过GPC(凝胶渗透色谱)法测定的聚苯乙烯换算值。

[0130] 本说明书中,近红外线是指波长700~2500nm的光。

[0131] 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。

[0132] 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。

[0133] 本说明书中,颜料是指不易溶解于溶剂中的化合物。

[0134] 本说明书中,在名称前或名称后附注的符号(例如A等)是为了区别构成要素而使用的用语,并不限制构成要素的种类、构成要素的数量及构成要素的优劣。

[0135] <树脂组合物>

[0136] 本发明的树脂组合物的特征为,包含含有颜料的色材A、树脂B及溶剂C,上述树脂B包含含有由式(1)表示的结构的树脂b-1(以下,也称为特定树脂)。

[0137] 本发明的树脂组合物的颜料分散性优异。获得此类效果的详细理由尚不明确,但推测如下:特定树脂具有作为4+n价连接基的X<sup>1</sup>上键合了酰胺基(-C(=O)-NR<sup>21</sup>-、-C(=O)-NR<sup>22</sup>-)的结构,因此特定树脂对颜料表面的吸附得到促进,并且,通过该特定树脂具有聚合物链P<sup>1</sup>,该聚合物链P<sup>1</sup>成为立体排斥基而能够抑制颜料彼此的凝聚等,其结果,能够作为颜料分散性优异的树脂组合物。

[0138] 并且,通过使用本发明的树脂组合物,能够形成在高温下也不易分解且在高温下的加热处理后也不易发生膜收缩的耐热性优异的膜。因此,使用本发明的树脂组合物形成膜之后,即使对所获得的膜进行高温(例如,300℃以上)加热处理,也抑制膜收缩,即使在膜上形成了无机膜等其他膜等时,也能够抑制在其他膜上产生裂纹等。因此,根据本发明的树脂组合物,能够扩大制造膜之后的工序的工艺窗口。

[0139] 使用本发明的树脂组合物,在200℃下加热30分钟而形成厚度0.60μm的膜时,将上述膜在氮气环境下以300℃加热处理5小时后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0140] 并且,将上述膜在氮气环境下以350℃加热处理5小时后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0141] 并且,将上述膜在氮气环境下以400℃加热处理5小时后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。

[0142] 上述物性能够通过调整所使用的特定树脂的种类、含量等方法实现。

[0143] 并且,使用本发明的树脂组合物,在200℃下加热30分钟而形成厚度0.60μm的膜时,将上述膜在氮气环境下以300℃加热处理5小时时,加热处理后的膜的由下述式(A1)表示的吸光度的变化率ΔA优选为50%以下,更优选为45%以下,进一步优选为40%以下,尤

其优选为35%以下。

$$[0144] \quad \Delta A (\%) = |100 - (A_2/A_1) \times 100| \cdots \cdots (A1)$$

[0145]  $\Delta A$ 为加热处理后的膜的吸光度的变化率,

[0146]  $A_1$ 为加热处理前的膜在波长400~1100nm的范围内的吸光度的最大值,

[0147]  $A_2$ 为加热处理后的膜的吸光度,且为加热处理前的膜显示出波长400~1100nm的范围内的吸光度的最大值的波长处的吸光度。

[0148] 上述物性能够通过调整所使用的特定树脂的种类、含量等方法实现。

[0149] 并且,使用本发明的树脂组合物,在200℃下加热30分钟而形成厚度0.60 $\mu$ m的膜时,上述膜显示出波长400~1100nm的范围内的吸光度的最大值的波长 $\lambda_1$ 与将上述膜在氮气环境下以300℃加热处理5小时后的膜显示出吸光度的最大值的波长 $\lambda_2$ 的差的绝对值优选为50nm以下,更优选为45nm以下,进一步优选为40nm以下。

[0150] 上述物性能够通过调整所使用的特定树脂的种类、含量等方法实现。

[0151] 并且,使用本发明的树脂组合物,在200℃下加热30分钟而形成厚度0.60 $\mu$ m的膜时,将上述膜在氮气环境下以300℃加热处理5小时,加热处理后的膜在波长400~1100nm的范围内的吸光度的变化率 $\Delta A_\lambda$ 的最大值优选为30%以下,更优选为27%以下,进一步优选为25%以下。另外,吸光度的变化率为根据下述式(2)算出的值。

$$[0152] \quad \Delta A_\lambda = |100 - (A_{2\lambda}/A_{1\lambda}) \times 100| \cdots \cdots (2)$$

[0153]  $\Delta A_\lambda$ 为加热处理后的膜在波长 $\lambda$ 处的吸光度的变化率,

[0154]  $A_{1\lambda}$ 为加热处理前的膜在波长 $\lambda$ 处的吸光度,

[0155]  $A_{2\lambda}$ 为加热处理后的膜在波长 $\lambda$ 处的吸光度。

[0156] 上述物性能够通过调整所使用的特定树脂的种类、含量等方法实现。

[0157] 本发明的树脂组合物可优选用作滤光器用树脂组合物。作为滤光器,可举出滤色器、近红外线透射滤波器、近红外线截止滤波器等,优选为滤色器。并且,本发明的树脂组合物能够优选用作固体摄像元件用树脂组合物,能够优选用作在固体摄像元件中使用的滤光器的像素形成用树脂组合物。

[0158] 作为滤色器,可举出具有使特定波长的光透过的着色像素的滤波器,优选为具有选自红色像素、蓝色像素、绿色像素、黄色像素、青色像素及品红色像素中的至少1种着色像素的滤波器。滤色器能够使用含有彩色色材的树脂组合物来形成。

[0159] 作为近红外线截止滤波器,可举出极大吸收波长存在于波长700~1800nm的范围内的滤波器。近红外线截止滤波器的极大吸收波长优选存在于波长700~1300nm的范围内,更优选存在于波长700~1100nm的范围内。并且,近红外线截止滤波器在波长400~650nm的所有范围内的透射率优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。并且,优选在波长700~1800nm的范围内的至少1处的透射率为20%以下。并且,近红外线截止滤波器在极大吸收波长处的吸光度 $A_{max}$ 与波长550nm处的吸光度 $A_{550}$ 的比即吸光度 $A_{max}/$ 吸光度 $A_{550}$ 优选为20~500,更优选为50~500,进一步优选为70~450,尤其优选为100~400。近红外线截止滤波器能够使用含有近红外线吸收色材的树脂组合物来形成。

[0160] 近红外线透射滤波器为使近红外线的至少一部分透过的滤波器。近红外线透射滤波器优选为遮蔽可见光的至少一部分但使近红外线的至少一部分透过的滤波器。作为近红外线透射滤波器,可优选举出满足在波长400~640nm的范围内的透射率的最大值为20%以

下(优选为15%以下,更优选为10%以下),在波长1100~1300nm的范围内的透射率的最小值为70%以上(优选为75%以上,更优选为80%以上)的分光特性的滤波器等。近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。

[0161] (1):在波长400~640nm的范围内的透射率的最大值为20%以下(优选为15%以下,更优选为10%以下)且在波长800~1500nm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。

[0162] (2):在波长400~750nm的范围内的透射率的最大值为20%以下(优选为15%以下,更优选为10%以下)且在波长900~1500nm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。

[0163] (3):在波长400~830nm的范围内的透射率的最大值为20%以下(优选为15%以下,更优选为10%以下)且在波长1000~1500nm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。

[0164] (4):在波长400~950nm的范围内的透射率的最大值为20%以下(优选为15%以下,更优选为10%以下)且在波长1100~1500nm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。

[0165] (5):在波长400~1050nm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1200~1500nm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。

[0166] 作为本发明的树脂组合物所具备的分光特性的优选的一方式,可举出如下方式:使用树脂组合物形成厚度5 $\mu$ m的膜时,满足上述膜的厚度方向上的透光率在波长360~700nm的范围内的最大值为50%以上的分光特性。满足此类分光特性的树脂组合物能够优选用作滤色器的像素形成用树脂组合物。具体而言,能够优选用作选自红色像素、蓝色像素、绿色像素、黄色像素、青色像素及品红色中的着色像素形成用树脂组合物。

[0167] 上述分光特性所具备的树脂组合物优选含有彩色色材。例如,包含红色色材和黄色色材的树脂组合物能够优选用作红色像素形成用树脂组合物。并且,包含蓝色色材和紫色色材的树脂组合物能够优选用作蓝色像素形成用树脂组合物。并且,包含绿色色材的树脂组合物能够优选用作绿色或青色像素形成用树脂组合物。将树脂组合物用作绿色像素形成用树脂组合物时,除了绿色色材以外,优选进一步包含黄色色材。

[0168] 作为本发明的树脂组合物所具备的分光特性的另一优选方式,可举出满足波长400~640nm的范围内的吸光度的最小值 $A_{\min}$ 与波长1500nm处的吸光度B的比即 $A_{\min}/B$ 为5以上的分光特性的方式。满足此类分光特性的树脂组合物能够优选用作近红外线透射滤波器形成用树脂组合物。上述吸光度的比即 $A_{\min}/B$ 的值优选为7.5以上,更优选为15以上,进一步优选为30以上。

[0169] 在此,波长 $\lambda$ 处的吸光度 $A_{\lambda}$ 根据以下式( $\lambda 1$ )定义。

[0170]  $A_{\lambda} = -\log(T_{\lambda}/100) \cdots \cdots (\lambda 1)$

[0171]  $A_{\lambda}$ 为波长 $\lambda$ 处的吸光度, $T_{\lambda}$ 为波长 $\lambda$ 处的透射率(%)。

[0172] 本发明中,吸光度的值可以为在溶液状态下测定的值,也可以为使用组合物制膜后的膜的值。在膜的状态下测定吸光度时,优选使用如下膜来测定:通过旋涂等方法将组合物涂布于玻璃基板上,使用加热板等在100 $^{\circ}$ C下干燥120秒而获得的膜。

[0173] 本发明的树脂组合物优选满足以下(Ir1)~(Ir5)中的任一个分光特性。

[0174] (Ir1):波长400~640nm的范围内的吸光度的最小值A1与波长800~1500nm的范围内的吸光度的最大值B1的比即A1/B1的值为4.5以上,优选为7.5以上,更优选为15以上,进一步优选为30以上。根据该方式,能够形成遮蔽波长400~640nm的范围内的光,使波长大于750nm的光透过的膜。

[0175] (Ir2):波长400~750nm的范围内的吸光度的最小值A2与波长900~1500nm的范围内的吸光度的最大值B2的比即A2/B2的值为4.5以上,优选为7.5以上,更优选为15以上,进一步优选为30以上。根据该方式,能够形成遮蔽波长400~750nm的范围内的光,使波长大于850nm的光透过的膜。

[0176] (Ir3):波长400~830nm的范围内的吸光度的最小值A3与波长1000~1500nm的范围内的吸光度的最大值B3的比即A3/B3的值为4.5以上,优选为7.5以上,更优选为15以上,进一步优选为30以上。根据该方式,能够形成遮蔽波长400~830nm的范围内的光,使波长大于950nm的光透过的膜。

[0177] (Ir4):波长400~950nm的范围内的吸光度的最小值A4与波长1100~1500nm的范围内的吸光度的最大值B4的比即A4/B4的值为4.5以上,优选为7.5以上,更优选为15以上,进一步优选为30以上。根据该方式,能够形成遮蔽波长400~950nm的范围内的光,使波长大于1050nm的光透过的膜。

[0178] (Ir5):波长400~1050nm的范围内的吸光度的最小值A5与波长1200~1500nm的范围内的吸光度的最大值B5的比即A5/B5的值为4.5以上,优选为7.5以上,更优选为15以上,进一步优选为30以上。根据该方式,能够形成遮蔽波长400~1050nm的范围内的光,使波长大于1150nm的光透过的膜。

[0179] 本发明的树脂组合物优选为用于通过光刻法形成图案的树脂组合物。根据该方式,能够容易形成微细尺寸的像素。因此,尤其,能够优选用作在固体摄像元件中使用的滤光器的像素形成用树脂组合物。例如,含有具有含有烯属不饱和键的基团的成分(例如,具有含有烯属不饱和键的基团的树脂、具有含有烯属不饱和键的基团的单体)及光聚合引发剂的树脂组合物能够优选作为用于通过光刻法形成图案的树脂组合物而使用。用于通过光刻法形成图案的树脂组合物也优选进一步包含碱溶性树脂。

[0180] 本发明的树脂组合物也能够用作黑矩阵形成用树脂组合物、遮光膜形成用树脂组合物。

[0181] 以下,对用于本发明的树脂组合物的各成分进行说明。

[0182] <色材A>

[0183] 本发明的树脂组合物含有色材A(以下,记为色材)。作为色材,可举出白色色材、黑色色材、彩色色材、近红外线吸收色材。另外,本发明中,白色色材不仅包含纯白色,也包含接近白色的亮灰色(例如,灰白色、薄灰色等)的色材。

[0184] 色材优选包含选自彩色色材、黑色色材及近红外线吸收色材中的至少1种,更优选包含选自彩色色材及近红外线吸收色材中的至少1种,进一步优选包含彩色色材,更进一步优选包含选自红色色材、黄色色材、蓝色色材及紫色色材中的至少1种彩色色材。

[0185] 并且,色材优选包含彩色色材及近红外线吸收色材,也优选包含2种以上彩色色材和近红外线吸收色材。并且,可以以2种以上的彩色色材的组合形成黑色。并且,色材也优选

包含黑色色材和近红外线吸收色材。根据这些方式,能够将本发明的树脂组合物优选用作近红外线透射滤波器形成用树脂组合物。关于以2种以上的彩色色材的组合形成黑色的色材的组合,能够参考日本特开2013-077009号公报、日本特开2014-130338号公报、国际公开第2015/166779号等。

[0186] 本发明的着色组合物中包含的色材可使用含有颜料的色材。颜料可以为无机颜料、有机颜料中的任一种,从颜色变化多、分散的容易性、安全性等观点考虑,优选为有机颜料。并且,颜料优选包括选自彩色颜料及近红外线吸收颜料中的至少1种,更优选包括彩色颜料。

[0187] 并且,颜料优选包含选自酞菁颜料、二恶嗪颜料、喹吖酮颜料、葱醌颜料、茈颜料、偶氮颜料、二酮吡咯并吡咯颜料、吡咯并吡咯颜料、异吡啶啉颜料及喹啉黄颜料中的至少1种,更优选包含选自酞菁颜料、二酮吡咯并吡咯颜料及吡咯并吡咯颜料中的至少1种,进一步优选包含酞菁颜料或二酮吡咯并吡咯颜料。并且,从容易形成加热至高温(例如,300℃以上)之后分光特性也不易发生变化的膜的理由考虑,酞菁颜料优选为不具有中心金属的酞菁颜料或作为中心金属具有铜或锌的酞菁颜料。

[0188] 颜料的平均一次粒径优选为1~200nm。下限优选为5nm以上,更优选为10nm以上。上限优选为180nm以下,更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。只要颜料的平均一次粒径在上述范围内,则树脂组合物中的颜料的分散稳定性良好。另外,在本发明中,颜料的一次粒径能够通过透射型电子显微镜观察颜料的一次粒子,并根据所获得的照片来求出。具体而言,求出颜料的一次粒子的投影面积,并算出与其相对应的等效圆直径作为颜料的一次粒径。并且,将本发明中的平均一次粒径设为针对400个颜料的一次粒子的一次粒径的算数平均值。并且,颜料的一次粒子是指未凝聚的独立粒子。

[0189] (彩色色材)

[0190] 作为彩色色材,可举出在波长400~700nm的范围内具有极大吸收波长的色材。例如,可举出黄色色材、橙色色材、红色色材、绿色色材、紫色色材、蓝色色材等。从耐热性的观点考虑,彩色色材优选为颜料(彩色颜料),更优选为红色颜料、黄色颜料及蓝色颜料,进一步优选为红色颜料及蓝色颜料。作为彩色颜料的具体例,例如,可举出以下所示的彩色颜料。

[0191] 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、36、37、38、39、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214、215、228、231、232(次甲基类)、233(喹啉类)、234(氨基酮类)、235(氨基酮类)、236(氨基酮类)等(以上为黄色颜料)、

[0192] 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(以上,橙色颜料)、

[0193] C.I. 颜料红1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、

178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、269、270、272、279、291、294(咕吨类、Organo Ultramarine(有机群青)、Bluish Red(蓝红))、295(单偶氮类)、296(二偶氮类)、297(氨基酮)等(以上为红色颜料)、  
[0194] C.I. 颜料绿7、10、36、37、58、59、62、63、64(酞菁类)、65(酞菁类)、66(酞菁类)等(以上,绿色颜料)、

[0195] C.I. 颜料紫1、19、23、27、32、37、42、60(三芳基甲烷类)、61(咕吨类)等(以上,紫色颜料)、

[0196] 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(单偶氮类)、88(次甲基类)等(以上为蓝色颜料)。

[0197] 在这些彩色颜料中,从容易形成加热至高温(例如300℃以上)之后分光特性也不易发生变化的膜的理由考虑,作为红色颜料,优选为C.I. 颜料红254、C.I. 颜料红264、C.I. 颜料红272、C.I. 颜料红122、C.I. 颜料红177。并且,作为蓝色颜料,优选为C.I. 颜料蓝15:3、C.I. 颜料蓝15:4、C.I. 颜料蓝15:6、C.I. 颜料蓝16。

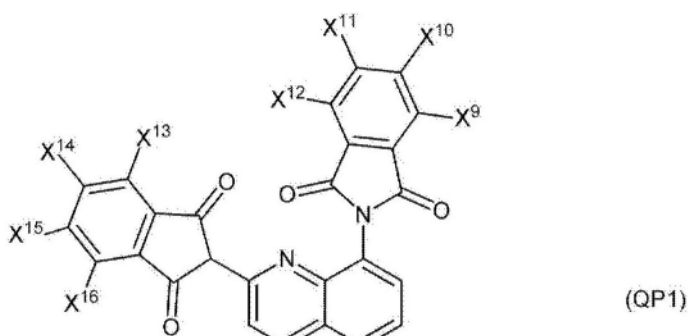
[0198] 并且,作为绿色颜料,也能够使用在一分子中的卤原子数为平均为10~14个、溴原子数为平均为8~12个、氯原子数为平均为2~5个的卤化锌酞菁颜料。作为具体例,可举出国际公开第2015/118720号公报中记载的化合物。并且,作为绿色颜料,也能够使用中国专利申请第106909027号说明书中记载的化合物、国际公开第2012/102395号中记载的具有磷酸酯作为配位体的酞菁化合物、日本特开2019-008014号公报中记载的酞菁化合物、日本特开2018-180023号公报中记载的酞菁化合物、日本特开2019-038958号公报中记载的化合物等。

[0199] 并且,作为蓝色颜料,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。

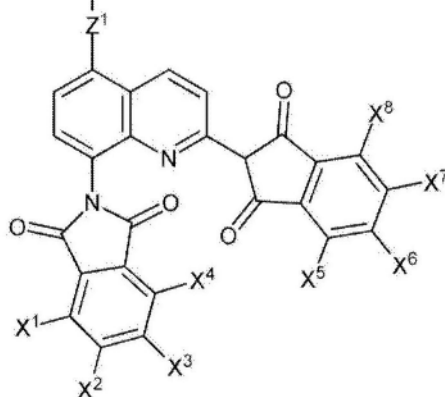
[0200] 并且,作为黄色颜料,也能够使用日本特开2017-201003号公报中记载的化合物、日本特开2017-197719号公报中记载的化合物、日本特开2017-171912号公报的0011~0062、0137~0276段中记载的化合物、日本特开2017-171913号公报的0010~0062、0138~0295段中记载的化合物、日本特开2017-171914号公报的0011~0062、0139~0190段中记载的化合物、日本特开2017-171915号公报的0010~0065、0142~0222段中记载的化合物、日本特开2013-054339号公报的0011~0034段中记载的喹啉黄化合物、日本特开2014-026228号公报的0013~0058段中记载的喹啉黄化合物、日本特开2018-062644号公报中记载的异吲哚啉化合物、日本特开2018-203798号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2018-062578号公报中记载的喹啉黄化合物、日本专利第6432076号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2018-155881号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2018-111757号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2018-040835号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2017-197640号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2016-145282号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2014-085565号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2014-021139号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2013-209614号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2013-209435号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2013-181015号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2013-061622号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2013-032486号公

报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2012-226110号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2008-074987号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2008-081565号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2008-074986号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2008-074985号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2008-050420号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2008-031281号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特公昭48-032765号公报中记载的喹啉黄化合物、日本特开2019-008014号公报中记载的喹啉黄化合物、日本专利第6607427号公报中记载的喹啉黄化合物、韩国公开专利第10-2014-0034963号公报中记载的化合物、日本特开2017-095706号公报中记载的化合物、中国台湾地区专利申请公开第201920495号公报中记载的化合物、日本专利第6607427号公报中记载的化合物、日本特开2020-033521号公报中记载的喹啉黄二聚体、由下述式(QP1)表示的化合物、由下述式(QP2)表示的化合物。并且,从提高色值的观点考虑,也可优选使用对这些化合物进行多聚体化。

[0201] [化学式10]

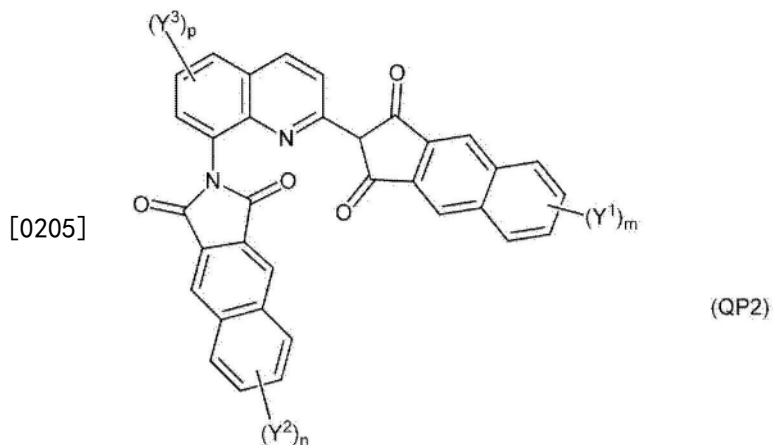


[0202]



[0203] 式(QP1)中, $X^1 \sim X^{16}$ 各自独立地表示氢原子或卤原子, $Z^1$ 表示碳原子数1~3的亚烷基。作为由式(QP1)表示的化合物的具体例,可举出日本专利第6443711号公报的0016段中记载的化合物。

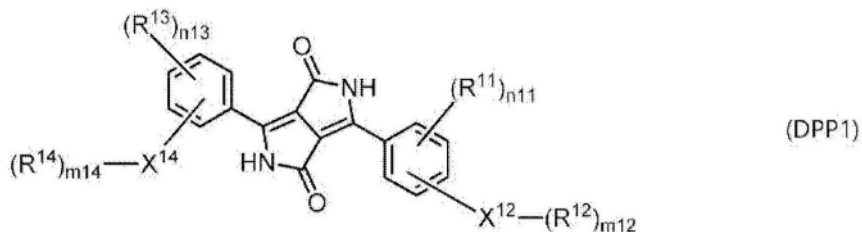
[0204] [化学式11]



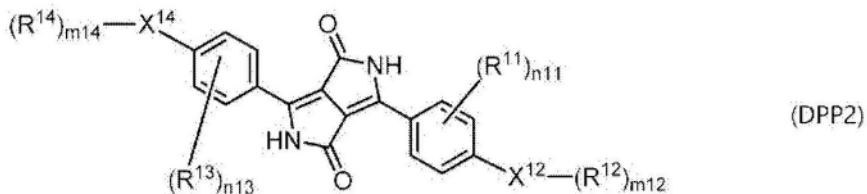
[0206] 式(QP2)中, $Y^1 \sim Y^3$ 分别独立地表示卤原子。 $n$ 、 $m$ 表示0~6的整数, $p$ 表示0~5的整数。 $(n+m)$ 为1以上。作为由式(QP2)表示的化合物的具体例,可举出日本专利6432077号公报的0047~0048段中记载的化合物。

[0207] 作为红色颜料,也能够使用日本特开2017-201384号公报中记载的在结构中至少一个溴原子经取代的二酮吡咯并吡咯化合物、日本专利第6248838号的0016~0022段中记载的二酮吡咯并吡咯化合物、国际公开第2012/102399号中记载的二酮吡咯并吡咯化合物、国际公开第2012/117965号中记载的二酮吡咯并吡咯化合物、日本特开2012-229344号公报中记载的萘酚偶氮化合物、日本专利第6516119号中记载的化合物、日本专利第6525101号中记载的化合物等。作为红色色材,也能够使用具有如下结构的化合物:对芳香族烃环导入了键合有氧原子、硫原子或氮原子的基团的芳香族烃环基键合于二酮吡咯并吡咯骨架。作为此类化合物,优选为由式(DPP1)表示的化合物,更优选为由式(DPP2)表示的化合物。

[0208] [化学式12]



[0209]



[0210] 上述式中, $R^{11}$ 及 $R^{13}$ 分别独立地表示取代基, $R^{12}$ 及 $R^{14}$ 分别独立地表示氢原子、烷基、芳基或杂芳基, $n_{11}$ 及 $n_{13}$ 分别独立地表示0~4的整数, $X^{12}$ 及 $X^{14}$ 分别独立地表示氧原子、硫原子或氮原子, $X^{12}$ 为氧原子或硫原子时, $m_{12}$ 表示1, $X^{12}$ 为氮原子时, $m_{12}$ 表示2, $X^{14}$ 为氧原子或硫原子时, $m_{14}$ 表示1, $X^{14}$ 为氮原子时, $m_{14}$ 表示2。作为 $R^{11}$ 及 $X^{13}$ 所表示的取代基,可举出烷基、芳基、卤原子、酰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、杂芳氧基羰基、酰胺基、氰基、硝基、三氟甲基、亚砷基、磺基等作为优选的具体例。

[0211] 关于各种颜料具有为优选的衍射角,能够参考日本专利第6561862号公报、日本专利第6413872号公报、日本专利第6281345号公报,这些内容编入本说明书中。

[0212] 作为彩色染料,可举出吡唑偶氮化合物、苯胺基偶氮化合物、三芳基甲烷化合物、蒽醌化合物、蒽吡啶化合物、亚苄基化合物、氧杂菁化合物、吡唑并三唑偶氮化合物、吡啶酮偶氮化合物、花青化合物、啡噻嗪化合物、吡咯并吡唑偶氮次甲基化合物、咕吨化合物、酞菁化合物、苯并哌喃化合物、靛蓝化合物、吡咯亚甲基化合物。并且,也能够使用日本特开2019-073695号公报中记载的次甲基染料、日本特开2019-073696号公报中记载的次甲基染料、日本特开2019-073697号公报中记载的次甲基染料、日本特开2019-073698号公报中记载的次甲基染料。

[0213] 彩色色材也可以组合使用2种以上。并且,组合使用2种以上彩色色材时,可以通过2种以上的彩色色材的组合形成黑色。作为此类组合,例如,可举出以下(1)~(7)的方式。在树脂组合物中包含2种以上彩色色材且通过2种以上的彩色色材的组合呈现黑色时,本发明的树脂组合物能够优选用作近红外线透射滤波器形成用树脂组合物。

[0214] (1) 含有红色色材及蓝色色材的方式。

[0215] (2) 含有红色色材、蓝色色材及黄色色材的方式。

[0216] (3) 含有红色色材、蓝色色材、黄色色材及紫色色材的方式。

[0217] (4) 含有红色色材、蓝色色材、黄色色材、紫色色材及绿色色材的方式。

[0218] (5) 含有红色色材、蓝色色材、黄色色材及绿色色材的方式。

[0219] (6) 含有红色色材、蓝色色材及绿色色材的方式。

[0220] (7) 含有黄色色材及紫色色材的方式。

[0221] (白色色材)

[0222] 作为白色色材,可举出氧化钛、钛酸锶、钛酸钡、氧化锌、氧化镁、氧化锆、氧化铝、硫酸钡、二氧化硅、滑石、云母、氢氧化铝、硅酸钙、硅酸铝、中空树脂粒子、硫化锌等无机颜料(白色颜料)。白色颜料优选为具有钛原子的粒子,更优选为氧化钛。并且,白色颜料优选为对波长589nm的光的折射率为2.10以上的粒子。所述折射率优选为2.10~3.00,更优选为2.50~2.75。

[0223] 并且,白色颜料也能够使用在“氧化钛物性及应用技术清野学著13~45页1991年6月25日发行,技报堂出版发行”中记载的氧化钛。

[0224] 白色颜料不仅可以由单一无机物组成的,也可以使用复合了其他材料的粒子。例如,优选使用内部具有空孔、其他材料的粒子、核粒子上附着了多个无机粒子的粒子、包括由聚合物粒子组成的核粒子及由无机奈米微粒子组成的壳层而成的核及壳复合粒子。作为包括由上述聚合物粒子组成的核粒子及由无机奈米微粒子组成的壳层而成的核及壳复合粒子,例如,能够参考日本特开2015-047520号公报的0012~0042段中记载,该内容编入本说明书中。

[0225] 白色颜料也能够使用中空无机粒子。中空无机粒子是指内部具有空洞的结构无机粒子,并表示具有被外壳包围的空洞的无机粒子。作为中空无机粒子,可举出日本特开2011-075786号公报、国际公开第2013/061621号、日本特开2015-164881号公报等中记载的中空无机粒子,这些内容编入本说明书中。

[0226] (黑色色材)

[0227] 作为黑色色材,并没有特别限定,能够使用公知的黑色色材。例如,作为无机黑色色材,可举出碳黑、钛黑、石墨等无机颜料(黑色颜料),优选为碳黑、钛黑,更优选为钛黑。钛黑是指含有钛原子的黑色粒子,优选为低次氧化钛、氧氮化钛。钛黑能够以提高分散性、抑制凝聚性等为目的,根据需要进行表面修饰。例如,能够用氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化镁或氧化锆包覆钛黑的表面。并且,也能够进行利用如日本特开2007-302836号公报中示出的拨水性物质的处理。作为黑色颜料,可举出比色指数(C.I.)颜料黑1、7等。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,可举出如下分散物:包含钛黑粒子及二氧化硅粒子,将分散物中的Si原子与Ti原子的含有比调整在0.20~0.50的范围内的分散物等。关于上述分散物,能够参考日本特开2012-169556号公报的0020~0105段的记载,该内容编入本说明书中。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:Mitsubishi Materials Corporation制)、Tilack D(产品名:Ako Kasei Co.,Ltd.制)等。

[0228] 并且,作为有机黑色色材,可举出双苯并呋喃酮化合物、偶氮次甲基化合物、茛化合物、偶氮化合物等。作为双苯并呋喃酮化合物,可举出日本特表2010-534726号公报、日本特表2012-515233号公报、日本特表2012-515234号公报等中记载的化合物,例如,能够作为BASF公司制“Irgaphor Black”获得。作为茛化合物,可举出日本特开2017-226821号公报的0016~0020段中记载的化合物、C.I.颜料黑31、32等。作为偶氮次甲基化合物,可举出日本特开平01-170601号公报、日本特开平02-034664号公报等中记载的化合物,例如能够作为Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.制“CHROMO FINE BLACK A1103”获得。

[0229] 用于本发明的树脂组合物的色材可以仅为上述黑色色材,也可以为进一步包含彩色色材。根据该方式,容易获得能够形成可见区域内的遮光性优异的膜。作为色材,同时使用黑色色材和彩色色材时,两者的质量比优选为黑色色材:彩色色材=100:10~300,更优选为100:20~200。并且,作为上述黑色色材,优选使用黑色颜料,作为上述彩色色材,优选使用彩色颜料。

[0230] 作为黑色色材和彩色色材的优选组合,例如,可举出以下。

[0231] (A-1)含有有机黑色色材及蓝色色材的方式。

[0232] (A-2)含有有机黑色色材、蓝色色材及黄色色材的方式。

[0233] (A-3)含有有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及红色色材的方式。

[0234] (A-4)含有有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及紫色色材的方式。

[0235] 上述(A-1)的方式中,有机黑色色材与蓝色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材=100:1~70,更优选为100:5~60,进一步优选为100:10~50。

[0236] 上述(A-2)的方式中,有机黑色色材、蓝色色材及黄色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材:黄色色材=100:10~90:10~90,更优选为100:15~85:15~80,进一步优选为100:20~80:20~70。

[0237] 上述(A-3)的方式中,有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及红色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材:黄色色材:红色色材=100:20~150:1~60:10~100,更优选为100:30~130:5~50:20~90,进一步优选为100:40~120:10~40:30~80。

[0238] 上述(A-4)的方式中,有机黑色色材、蓝色色材、黄色色材及紫色色材的质量比优选为有机黑色色材:蓝色色材:黄色色材:紫色色材=100:20~150:1~60:10~100,更优选

为100:30~130:5~50:20~90,进一步优选为100:40~120:10~40:30~80。

[0239] (近红外线吸收色材)

[0240] 近红外线吸收色材优选为颜料,更优选为有机颜料。并且,近红外线吸收色材优选在波长大于700nm且1400nm以下的范围内具有极大吸收波长。并且,近红外线吸收色材的极大吸收波长优选为1200nm以下,更优选为1000nm以下,进一步优选为950nm以下。并且,近红外线吸收色材中,波长550nm处的吸光度 $A_{550}$ 与极大吸收波长处的吸光度 $A_{max}$ 的比即 $A_{550}/A_{max}$ 优选为0.1以下,更优选为0.05以下,进一步优选为0.03以下,尤其优选为0.02以下。下限并没有特别限定,例如能够设为0.0001以上,也能够设为0.0005以上。只要上述吸光度的比在上述范围内,则能够作为可见光透明性及近红外线遮蔽性优异的近红外线吸收色材。另外,本发明中,近红外线吸收色材在极大吸收波长及各波长处的吸光度的值为根据使用含有近红外线吸收色材的树脂组合物来形成的膜的吸收光谱求出的值。

[0241] 作为近红外线吸收色材,并没有特别限定,可举出吡咯并吡咯化合物、花青化合物、方酸化合物、酞菁化合物、萘酞菁化合物、夸特锐烯(quaterrylene)化合物、部花青化合物、克酮鎗化合物、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、偶氮次甲基化合物、蒽醌化合物、二苯并咪喃酮化合物、二硫烯金属错合物等。作为吡咯并吡咯化合物,可举出日本特开2009-263614号公报的0016~0058段中记载的化合物、日本特开2011-068731号公报的0037~0052段中记载的化合物、国际公开第2015/166873号的0010~0033段中记载的化合物等。作为方酸化合物,可举出日本特开2011-208101号公报的0044~0049段中记载的化合物、日本专利第6065169号公报的0060~0061段中记载的化合物、国际公开第2016/181987号的0040段中记载的化合物、日本特开2015-176046号公报中记载的化合物、国际公开第2016/190162号的0072段中记载的化合物、日本特开2016-074649号公报的0196~0228段中记载的化合物、日本特开2017-067963号公报的0124段中记载的化合物、国际公开第2017/135359号中记载的化合物、日本特开2017-114956号公报中记载的化合物、日本专利6197940号公报中记载的化合物、国际公开第2016/120166号中记载的化合物等。作为花青化合物,可举出日本特开2009-108267号公报的0044~0045段中记载的化合物、日本特开2002-194040号公报的0026~0030段中记载的化合物、日本特开2015-172004号公报中记载的化合物、日本特开2015-172102号公报中记载的化合物、日本特开2008-088426号公报中记载的化合物、国际公开第2016/190162号的0090段中记载的化合物、日本特开2017-031394号公报中记载的化合物等。作为克酮鎗化合物,可举出日本特开2017-082029号公报中记载的化合物。作为亚铵化合物,例如可举出日本特表2008-528706号公报中记载的化合物、日本特开2012-012399号公报中记载的化合物、日本特开2007-092060号公报中记载的化合物、国际公开第2018/043564号的0048~0063段中记载的化合物。作为酞菁化合物,可举出日本特开2012-077153号公报的0093段中记载的化合物、日本特开2006-34363J号公报中记载的酞菁氧钛、日本特开2013-195480号公报的0013~0029段中记载的化合物、日本专利第6081771号公报中记载的钒酞菁化合物、国际公开第2020/071470号中记载的化合物。作为萘酞菁化合物,可举出日本特开2012-077153号公报的0093段中记载的化合物。作为二硫烯金属错合物,可举出日本专利第5733804号公报中记载的化合物。

[0242] 并且,作为近红外线吸收色材,也能够使用日本特开2017-197437号公报中记载的

方酸化合物、日本特开2017-025311号公报中记载的方酸化合物、国际公开第2016/154782号中记载的方酸化合物、日本专利第5884953号公报中记载的方酸化合物、日本专利第6036689号公报中记载的方酸化合物、日本专利第5810604号公报中记载的方酸化合物、国际公开第2017/213047号的0090~0107段中记载的方酸化合物、日本特开2018-054760号公报的0019~0075段中记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-040955号公报的0078~0082段中记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-002773号公报的0043~0069段中记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-041047号公报的0024~0086段中记载的在酰胺 $\alpha$ 位具有芳香环的方酸化合物、日本特开2017-179131号公报中记载的酰胺连结型方酸化合物、日本特开2017-141215号公报中记载的具有吡咯双型方酸骨架或克酮鎗骨架的化合物、日本特开2017-082029号公报中记载的二氢吡唑双型方酸化合物、日本特开2017-068120号公报的0027~0114段中记载的非对称型化合物、日本特开2017-067963号公报中记载的含吡咯环化合物(吡唑型)、日本专利第6251530号公报中记载的酞菁化合物、日本特开2013-077009号公报、日本特开2014-130338号公报、国际公开第2015/166779号中记载的色材或这些文献中记载的色材的组合等。

[0243] 色材在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为20~90质量%。下限优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上。上限优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下。

[0244] 并且,颜料在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为20~90质量%。下限优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为50质量%以上。上限优选为80质量%以下,更优选为70质量%以下。

[0245] 并且,染料在色材中的含量优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下。

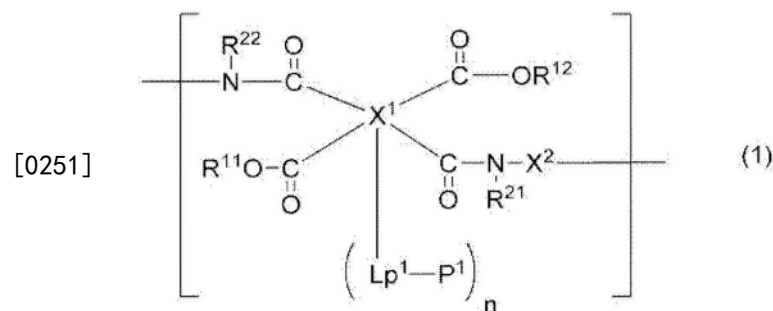
[0246] 并且,从容易更有效地抑制将所获得的膜加热至高温时的膜厚变化的理由考虑,本发明的树脂组合物也优选实质上不含染料。本发明的树脂组合物实质上不包含染料时,染料在本发明的树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.1质量%以下,更优选为0.05质量%以下,尤其优选为不含有。

[0247] <树脂B>

[0248] (特定树脂(树脂b-1))

[0249] 本发明的树脂组合物包含树脂B(以下,也称为树脂)。树脂组合物中包含的树脂包含含有由式(1)表示的结构的树脂b-1(以下,也称为特定树脂)。特定树脂也为本发明的树脂。

[0250] [化学式13]



[0252] 式(1)中, $X^1$ 表示 $4+n$ 价连接基,

[0253]  $X^2$ 表示单键或2价连接基,

[0254]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

[0255]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0256]  $P^1$ 表示聚合物链,

[0257]  $n$ 表示1以上的整数。

[0258] [n]

[0259] 式(1)中, $n$ 表示1以上的整数,优选为1~4的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。

[0260] [ $X^1$ ]

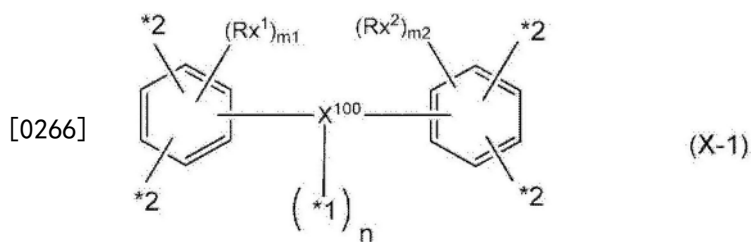
[0261] 式(1)中,作为 $X^1$ 所表示的 $4+n$ 价连接基,优选为包含烃基的基团。作为烃基,可举出脂肪族烃基、芳香族烃基。脂肪族烃基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。脂肪族烃基可以为直链、支链、环状中的任一种。并且,环状脂肪族烃基可以为单环,也可以为缩合环。并且,环状脂肪族烃基可以具有交联结构。芳香族烃基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。烃基可以具有取代基。作为取代基,可举出后述取代基T。

[0262] 作为上述包含烃基的基团,可举出烃基、通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的基团等。

[0263] 作为上述将2个以上的烃基连结的连接基,可举出 $-NR^M-$ 、 $-N<$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 及 $-C(CF_3)_2-$ 。 $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。优选 $X^1$ 的碳原子与 $Lp^1$ 键合。并且,也优选 $X^1$ 的氮原子与 $Lp^1$ 键合。

[0264] 作为 $X^1$ 所表示的 $4+n$ 价连接基,从对颜料的亲和性强而不易产生异物的理由考虑,优选为包含芳香族烃环的基团。作为包含芳香族烃环的基团,可举出由式(X-1)表示的基团。

[0265] [化学式14]



[0267] 式(X-1)中,\*1表示与式(1)的 $P^1$ 的连结键,\*2表示与式(1)的 $X^1$ 键合的 $-CO-$ 的连结键, $Rx^1$ 及 $Rx^2$ 分别独立地表示取代基, $m_1$ 表示0~3的整数, $m_2$ 表示0~3的整数, $n$ 表示1以上的整数, $X^{100}$ 表示 $2+n$ 价连接基。

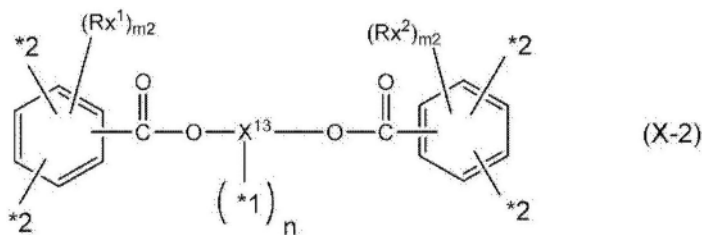
[0268] 作为 $X^{100}$ 所表示的 $2+n$ 价连接基,可举出烃基、 $-NR^M-$ 、 $-N<$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及组合这些中的2个以上而成的基团。作为烃基,可举出上述基团。 $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。

[0269] 作为 $Rx^1$ 及 $Rx^2$ 所表示的取代基,可举出后述取代基T。作为具体例,可举出卤原子、烷基、羧基、羟基等。 $Rx^1$ 存在2个以上时,多个 $Rx^1$ 彼此可以相互键合而形成环结构。并且, $Rx^2$ 存在2个以上时,多个 $Rx^2$ 彼此可以相互键合而形成环结构。

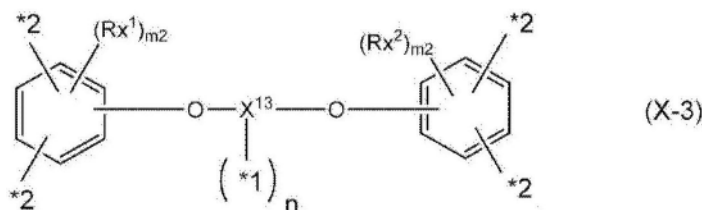
[0270]  $m_1$ 及 $m_2$ 优选分别独立地为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0271]  $X^1$ 所表示的 $4+n$ 价连接基优选为由式(X-2)表示的基团或由式(X-3)表示的基团,从可获得更优异的分散性的理由考虑,更优选为由式(X-2)表示的基团。

[0272] [化学式15]



[0273]



[0274] 式(X-2)、式(X-3)中,\*1表示与式(1)的 $P^1$ 的连结键,\*2表示与和式(1)的 $X^1$ 键合的-CO-的连结键, $Rx^1$ 及 $Rx^2$ 分别独立地表示取代基, $m_1$ 表示0~3的整数, $m_2$ 表示0~3的整数, $n$ 表示1以上的整数, $X^{13}$ 表示 $2+n$ 价连接基。

[0275] 作为 $X^{13}$ 所表示的 $2+n$ 价连接基,可举出烃基或通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的基团等。作为将2个以上的烃基连结的连接基,可举出 $-NR^M-$ 、 $-N<$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 及 $-C(CF_3)_2-$ 。作为烃基,可举出上述基团。 $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。

[0276] 式(X-2)及式(X-3)的 $Rx^1$ 、 $Rx^2$ 、 $m_1$ 及 $m_2$ 与式(X-1)的 $Rx^1$ 、 $Rx^2$ 、 $m_1$ 及 $m_2$ 的含义相同。

[0277] [ $X^2$ ]

[0278] 式(1)中, $X^2$ 表示单键或2价连接基。

[0279] 作为 $X^2$ 所表示的2价连接基,可举出烃基或通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的基团。

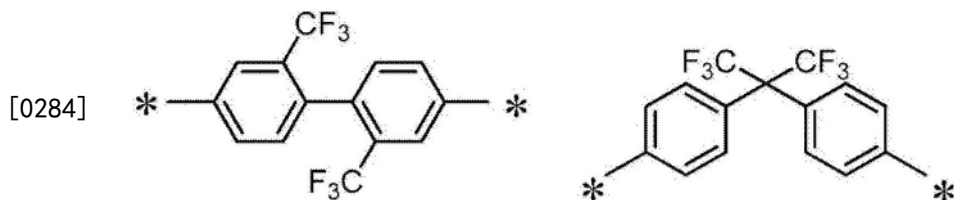
[0280] 作为烃基,可举出脂肪族烃基、芳香族烃基。脂肪族烃基的碳原子数优选为1~30,更优选为1~20,进一步优选为1~15。脂肪族烃基可以为直链、支链、环状中的任一种。并且,环状脂肪族烃基可以为单环,也可以为缩合环。并且,环状脂肪族烃基可以具有交联结构。芳香族烃基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~10。烃基可以具有取代基。作为取代基,可举出后述取代基T。

[0281] 作为上述连结2个以上的烃基的连接基,可举出 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SiR_2-$  ( $R$ 分别独立地表示烃基,优选为碳原子数1~4的烷基或苯基。)、聚硅氧烷基( $-Si(R)-(O-Si)_n-$ , $R$ 表示烃基,优选为碳原子数1~4的烷基或苯基。 $n$ 表示1以上的整数,优选为1~10)等。

[0282]  $X^2$ 所表示的2价连接基优选为包含脂肪族烃环或芳香族烃环的基团,更优选为包含芳香族烃环的基团。并且,从能够提高特定树脂在溶剂中的溶解性的理由考虑, $X^2$ 所表示的2价连接基优选为包含氟原子或磺酰基( $-SO_2-$ )的基团。其中,从能够形成特定树脂在溶剂中的溶解性优异且耐热性优异的膜的理由考虑, $X^2$ 所表示的2价连接基优选为包含氟原

子及芳香族烃环的基团。作为包含氟原子及芳香族烃环的基团,优选为通过连接基将2个以上的芳香族烃基键合且上述连接基为含有氟原子的连接基的基团或通过单键或连接基将2个以上的芳香族烃基键合且上述芳香族烃基被含有氟原子的基团取代的基团。作为上述含有氟原子的连接基,可举出 $-C(CF_3)_2-$ 等。作为上述含有氟原子的基团,优选为氟化烷基,更优选为三氟甲基。 $X^2$ 所表示的2价连接基为包含氟原子及芳香族烃环的基团时,例如,优选为下述结构的基团。

[0283] [化学式16]

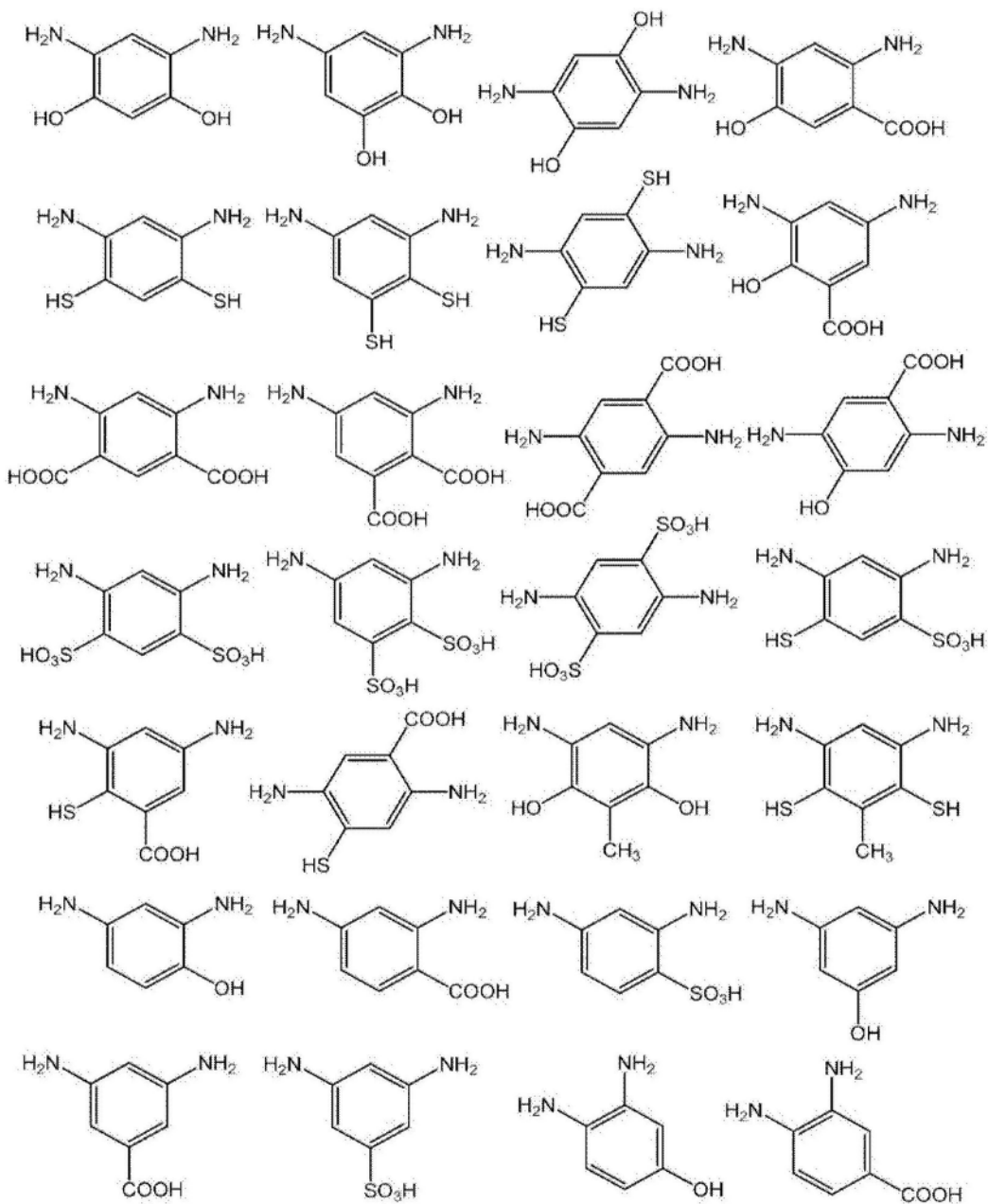


[0285] 上述结构中,\*分别独立地表示与其他结构的键合部位。

[0286]  $X^2$ 所表示的2价连接基优选为衍生自二胺的结构基团。作为二胺,例如,可举出下述化合物。

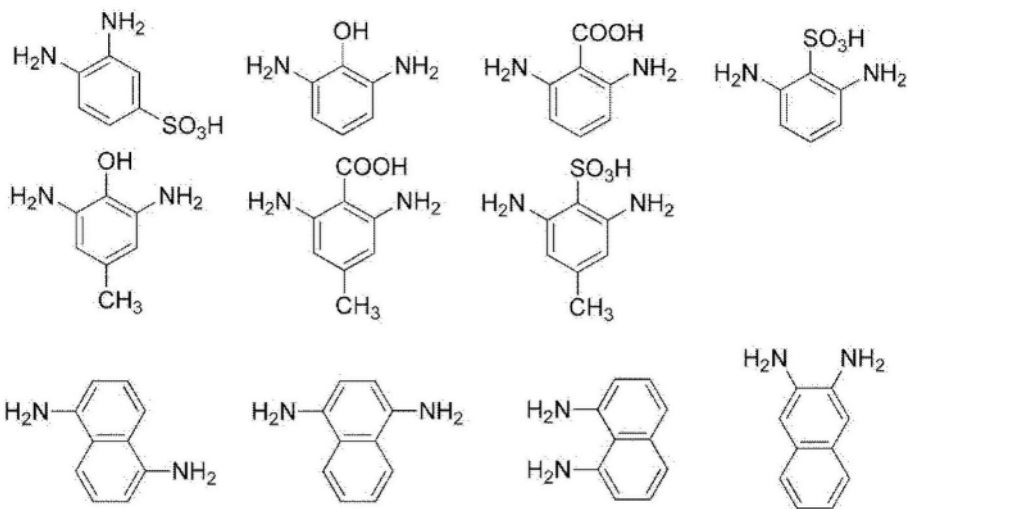
[0287] [化学式17]

[0288]



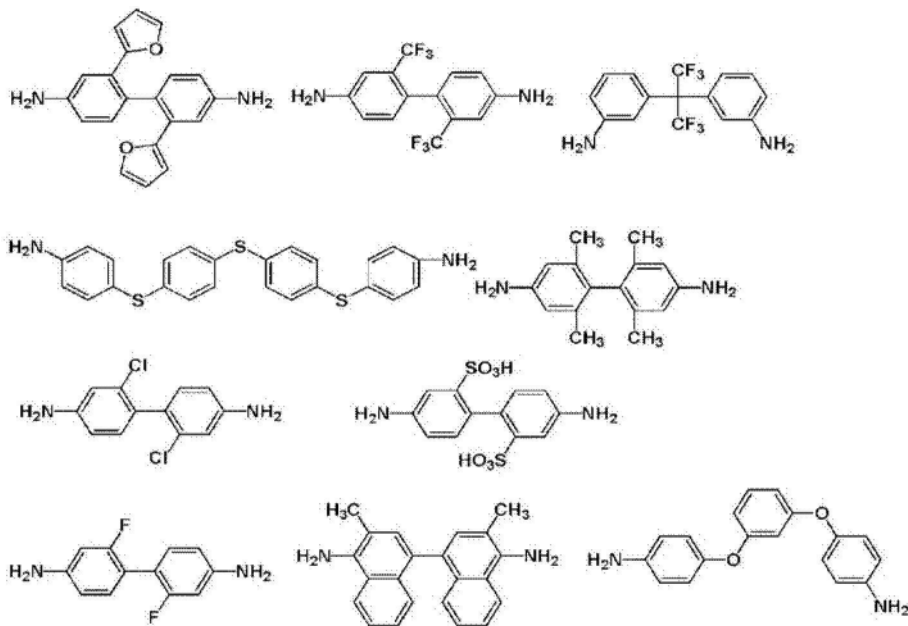
[0289]

[化学式18]

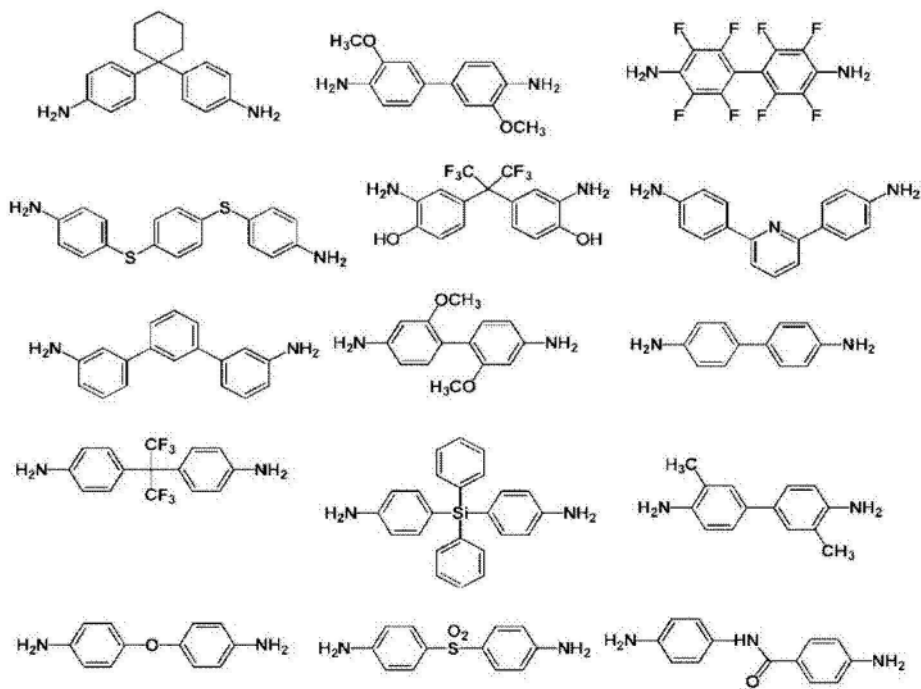


[0290]

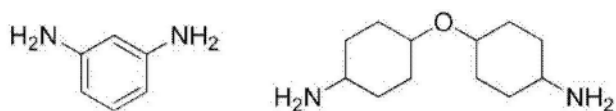
[0291] [化学式19]



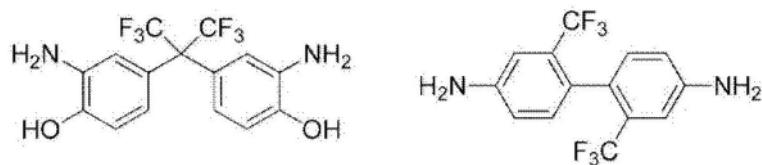
[0292]



[0293] [化学式20]

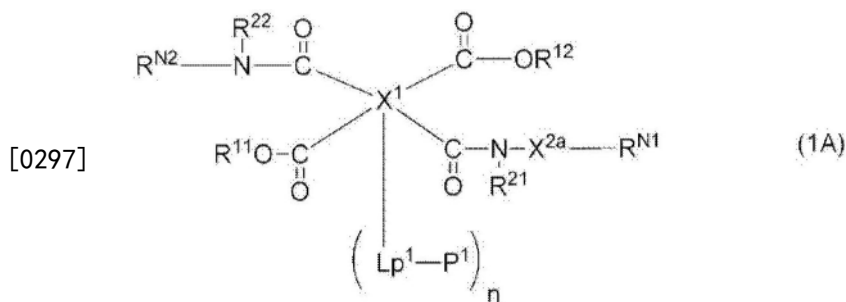


[0294]

[0295] 式(1)的 $X^2$ 为单键时,优选 $X^2$ 的前端上键合有取代基。即,优选 $X^2$ 侧被取代基密封。

作为取代基,可举出后述取代基T,优选为烷基、芳基或杂环基。式(1)的 $X^2$ 为单键时,特定树脂优选为由式(1A)表示的结构的树脂。

[0296] [化学式21]



[0298] 式(1A)中, $X^1$ 表示 $4+n$ 价连接基,

[0299]  $X^{2a}$ 表示单键,

[0300]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

[0301]  $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 分别独立地表示烷基、芳基或杂环基,

[0302]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0303]  $P^1$ 表示聚合物链,

[0304]  $n$ 表示1以上的整数。

[0305] 式(1A)的 $X^1$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $Lp^1$ 、 $P^1$ 及 $n$ 与式(1)的 $X^1$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $Lp^1$ 、 $P^1$ 及 $n$ 的含义相同。

[0306]  $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 所表示的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。

[0307]  $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 所表示的芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~12。

[0308]  $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 所表示的杂环基可以为非芳香族杂环基,也可以为芳香族杂环基。杂环基优选为5员环或6员环。构成杂环基的杂原子的种类可举出氮原子、氧原子、硫原子等。构成杂环基的杂原子的数优选为1~3。杂环基可以为单环,也可以为缩合环。

[0309]  $R^{N1}$ 及 $R^{N2}$ 所表示的烷基、芳基及杂环基可以具有取代基,也可以未经取代。作为取代基,可举出后述取代基T。取代基优选为羧基。

[0310] [ $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ ]

[0311] 式(1)中, $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基。

[0312] 作为取代基,可举出烷基、芳基、杂环基等。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,更进一步优选为1~5,尤其优选为1~3。烷基可以为直链、支链、环状中的任一种,优选为直链或支链,更优选为直链。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。杂环基可以为非芳香族杂环基,也可以为芳香族杂环基。杂环基优选为5员环或6员环。构成杂环基的杂原子的种类可举出氮原子、氧原子、硫原子等。构成杂环基的杂原子的数优选为1~3。杂环基可以为单环,也可以为缩合环。上述烷基、芳基及杂环基可以具有取代基,也可以未经取代。作为取代基,可举出后述取代基T、含有烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基及嵌段异氰酸酯基等。

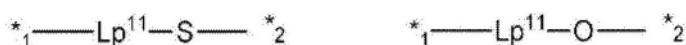
[0313] 式(1)中, $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 优选为氢原子。并且,关于 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ ,也优选为氢原子。

[0314] [Lp<sup>1</sup>]

[0315] 式(1)中,Lp<sup>1</sup>表示2价连接基。作为2价连接基,可举出烃基、-NR<sup>M</sup>-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-、-COO-、-OCO-、-S-、-NR<sup>M</sup>CO-、-CONR<sup>M</sup>-及组合这些中的2个以上而成的基团。R<sup>M</sup>表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。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。并且,环状脂肪族烃基可以为单环,也可以为缩合环。并且,环状脂肪族烃基可以具有交联结构。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。2价连接基优选为包含氧原子或硫原子的基团,更优选为包含硫原子的基团,进一步优选为包含-S-的基团。

[0316] Lp<sup>1</sup>所表示的2价连接基优选为由式(Lp-1)或式(Lp-2)表示的基团,更优选为由式(Lp-1)表示的基团。

[0317] [化学式22]



[0318]

(Lp-1)

(Lp-2)

[0319] 式(1),式(Lp-1)及式(Lp-2)中,Lp<sup>11</sup>表示单键或2价连接基,\*1表示与式(1)的X<sup>1</sup>的连结键,\*2表示与式(1)的P<sup>1</sup>的连结键。

[0320] 作为Lp<sup>11</sup>所表示的2价连接基,可举出烃基、通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的结构基团。作为连接基,可举出-NR<sup>M</sup>-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-O-、-COO-、-OCO-、-S-、-NR<sup>M</sup>CO-及-CONR<sup>M</sup>-。作为烃基,可举出上述基团。烃基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基等。R<sup>M</sup>表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。

[0321] [P<sup>1</sup>]

[0322] 式(1)中,P<sup>1</sup>表示聚合物链。P<sup>1</sup>的重均分子量优选为500~50000。下限优选为800以上,更优选为1000以上。上限优选为20000以下,更优选为10000以下。若上述聚合物链的重均分子量在上述范围内,则容易获得更优异的颜料分散性。聚合物链的重均分子量能够通过GPC(凝胶渗透色谱)法测定。更具体而言,能够根据用于导入聚合物链的原料单体的重均分子量算出。

[0323] P<sup>1</sup>所表示的聚合物链优选包含选自聚(甲基)丙烯酸结构、聚苯乙烯结构、聚醚结构及聚酯结构中的至少1种结构的重复单元,更优选包含选自聚(甲基)丙烯酸结构及聚苯乙烯结构中的至少1种结构的重复单元,从颜料的分散性及耐热性的观点考虑,进一步优选包含聚(甲基)丙烯酸结构的重复单元。P<sup>1</sup>所表示的聚合物链也优选包含聚醚结构的重复单元或聚酯结构的重复单元。P<sup>1</sup>所表示的聚合物链包含聚醚结构的重复单元时,优选聚醚结构的重复单元数为9以上。P<sup>1</sup>所表示的聚合物链包含聚酯结构的重复单元时,优选聚酯结构的重复单元数为5以上。

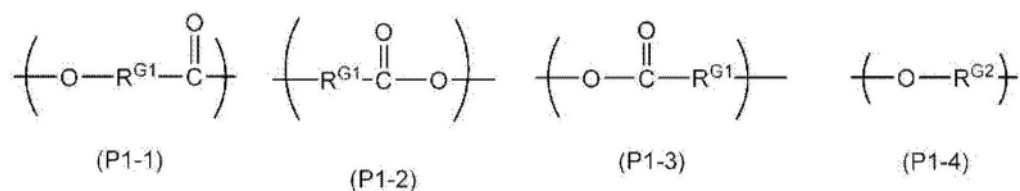
[0324] P<sup>1</sup>所表示的聚合物链可以具有交联性基。作为交联性基,可举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基等含有烯属不饱和键的基团、环氧基、氧环丁烷基等环状醚基、嵌段异氰酸酯基等。另外,本说明书中,嵌段异氰酸酯基是指能够通过热产生异氰酸酯基的基团,例如能够优选例示使封锁剂与异氰酸酯基反应而保护异氰酸酯基的基团。作为封锁剂,能够举出脲化合物、内酰胺化合物、酚化合物、醇化合物、胺化合物、活性亚甲基化合物、吡

唑化合物、硫醇化合物、咪唑类化合物、酰亚胺类化合物等。关于封锁剂,可举出日本特开2017-067930号公报的0115~0117段中记载的化合物,该内容编入本说明书中。并且,嵌段异氰酸酯基优选为能够通过90~260℃的热产生异氰酸酯基的基团。

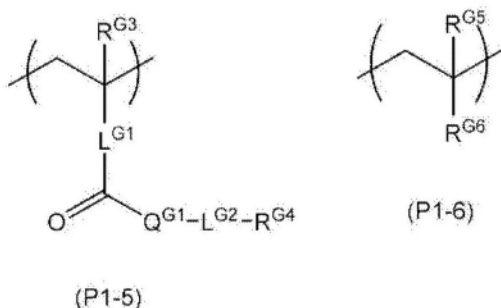
[0325] P<sup>1</sup>所表示的聚合物链也优选具有叔烷基。作为叔烷基,可举出叔丁基等。

[0326] P<sup>1</sup>所表示的聚合物链优选包含由式(P1-1)~式(P1-6)中的任意者表示的重复单元,更优选包含由式(P1-5)或式(P1-6)表示的重复单元,进一步优选包含由式(P1-5)表示的重复单元。并且,P<sup>1</sup>所表示的聚合物链也优选包含由式(P1-1)~式(P1-4)中的任意者表示的重复单元。P<sup>1</sup>所表示的聚合物链包含式(P1-4)的重复单元时,优选式(P1-4)的重复单元数为9以上。P<sup>1</sup>所表示的聚合物链包含式(P1-1)~式(P1-3)的重复单元时,优选这些结构的重复单元数为5以上。

[0327] [化学式23]



[0328]



[0329] 上述式中,R<sup>G1</sup>及R<sup>G2</sup>分别表示亚烷基。作为R<sup>G1</sup>及R<sup>G2</sup>所表示的亚烷基,优选为碳原子数1~20的直链状或支链状的亚烷基,更优选为碳原子数2~16的直链状或支链状的亚烷基,进一步优选为碳原子数3~12的直链状或支链状的亚烷基。

[0330] 上述式中,R<sup>G3</sup>表示氢原子、甲基、氟原子、氯原子或羟甲基,优选为氢原子或甲基。

[0331] 上述式中,Q<sup>G1</sup>表示-O-或-NR<sup>q</sup>-,R<sup>q</sup>表示氢原子、烷基、芳基或杂环基。Q<sup>G1</sup>优选为-O-。

[0332] R<sup>q</sup>所表示的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,更进一步优选为1~5,尤其优选为1~3。烷基可以为直链、支链、环状中的任一种,优选为直链或支链,更优选为直链。

[0333] R<sup>q</sup>所表示的芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~12。

[0334] R<sup>q</sup>所表示的杂环基可以为非芳香族杂环基,也可以为芳香族杂环基。杂环基优选为5员环或6员环。构成杂环基的杂原子的种类可举出氮原子、氧原子、硫原子等。构成杂环基的杂原子的数优选为1~3。杂环基可以为单环,也可以为缩合环。

[0335] 上述烷基、芳基及杂环基可以具有取代基,也可以未经取代。作为取代基,可举出后述取代基T。

[0336] 上述式中,L<sup>G1</sup>表示单键或亚芳基,优选为单键。

[0337] 上述式中,L<sup>G2</sup>表示单键或2价连接基。作为2价连接基,可举出亚烷基(优选为碳原

子数1~12的亚烷基)、亚芳基(优选为碳原子数6~20的亚芳基)、 $-\text{NR}^{\text{LG}1}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{\text{LG}1}\text{CO}-$ 、 $-\text{CONR}^{\text{LG}1}-$ 及组合这些中的2个以上而成的基团,优选为包含亚烷基或亚芳基的基团。 $\text{R}^{\text{LG}1}$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。上述亚烷基、亚芳基可以具有取代基,也可以未经取代。作为取代基,可举出后述取代基T。

[0338] 上述式中, $\text{R}^{\text{G}4}$ 表示氢原子或取代基。作为取代基,可举出羟基、羧基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、杂环硫醚基、含有烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基及嵌段异氰酸酯基等。 $\text{R}^{\text{G}4}$ 优选为选自烷基、芳基、含有烯属不饱和键的基团、环氧基及氧杂环丁基中的至少1种,更优选为选自含有烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基及叔丁基中的至少1种。

[0339] 上述式中, $\text{R}^{\text{G}5}$ 表示氢原子或甲基, $\text{R}^{\text{G}6}$ 表示芳基。 $\text{R}^{\text{G}6}$ 所表示的芳基的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20,进一步优选为6~12。 $\text{R}^{\text{G}6}$ 所表示的芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基、羧基、烷基、芳基、杂环基、烷氧基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫醚基、芳基硫醚基、杂环硫醚基、含有烯属不饱和键的基团、环氧基、氧杂环丁基及嵌段异氰酸酯基等。

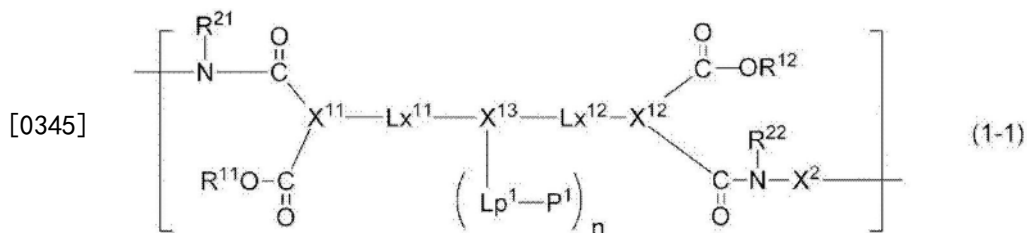
[0340]  $\text{P}^1$ 所表示的聚合物链可以包含2种以上重复单元。

[0341] (取代基T)

[0342] 烷基(优选为碳原子数1~30的烷基)、烯基(优选为碳原子数2~30的烯基)、炔基(优选为碳原子数2~30的炔基)、芳基(优选为碳原子数6~30的芳基)、氨基(优选为碳原子数0~30的氨基)、烷氧基(优选为碳原子数1~30的烷氧基)、芳氧基(优选为碳原子数6~30的芳氧基)、杂芳氧基(优选为碳原子数1~30的杂芳氧基)、酰基(优选为碳原子数2~30的酰基)、烷氧基羰基(优选为碳原子数2~30的烷氧基羰基)、芳氧基羰基(优选为碳原子数7~30的芳氧基羰基)、酰氧基(优选为碳原子数2~30的酰氧基)、酰氨基(优选为碳原子数2~30的酰氨基)、烷氧基羰基氨基(优选为碳原子数2~30的烷氧基羰基氨基)、芳氧基羰基氨基(优选为碳原子数7~30的芳氧基羰基氨基)、胺磺酰基(优选为碳原子数0~30的胺磺酰基)、胺甲酰基(优选为碳原子数1~30的胺甲酰基)、烷基硫基(优选为碳原子数1~30的烷基硫基)、芳基硫基(优选为碳原子数6~30的芳基硫基)、杂芳基硫基(优选为碳原子数1~30的杂芳基硫基)、烷基磺酰基(优选为碳原子数1~30的烷基磺酰基)、芳基磺酰基(优选为碳原子数6~30的芳基磺酰基)、杂芳基磺酰基(优选为碳原子数1~30的杂芳基磺酰基)、烷基亚磺酰基(优选为碳原子数1~30的烷基亚磺酰基)、芳基亚磺酰基(优选为碳原子数6~30的芳基亚磺酰基)、杂芳基亚磺酰基(优选为碳原子数1~30的杂芳基亚磺酰基)、脲基(优选为碳原子数1~30的脲基)、磷酸酰胺基(优选为碳原子数1~30的磷酸酰胺基)、羟基、巯基、卤原子(氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等)、氰基、磺基、羧基、硝基、羟肟酸基、亚磺酸基、胍基、亚胺基、杂环基。这些基团为能够进一步取代的基团时,可以进一步具有取代基。作为进一步的取代基,可举出在上述取代基T中说明的基团。

[0343] 特定树脂中,由上述式(1)表示的结构优选为由式(1-1)表示的结构。

[0344] [化学式24]



[0346] 式(1-1)中,  $X^{11}$ 及 $X^{12}$ 分别独立地表示烃基,

[0347]  $X^{13}$ 表示 $2+n$ 价连接基,

[0348]  $Lx^{11}$ 及 $Lx^{12}$ 分别独立地表示单键或2价连接基,

[0349]  $X^2$ 表示单键或2价连接基,

[0350]  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 及 $R^{22}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

[0351]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0352]  $P^1$ 表示聚合物链,

[0353]  $n$ 表示1以上的整数。

[0354] 式(1-1)的 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $Lp^1$ 、 $P^1$ 及 $n$ 与式(1)的 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $Lp^1$ 、 $P^1$ 及 $n$ 的含义相同。

[0355] 作为式(1-1)的 $X^{11}$ 及 $X^{12}$ 所表示的烃基,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。并且,环状脂肪族烃基可以为单环,也可以为缩合环。并且,环状脂肪族烃基可以具有交联结构。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,可举出上述取代基T。

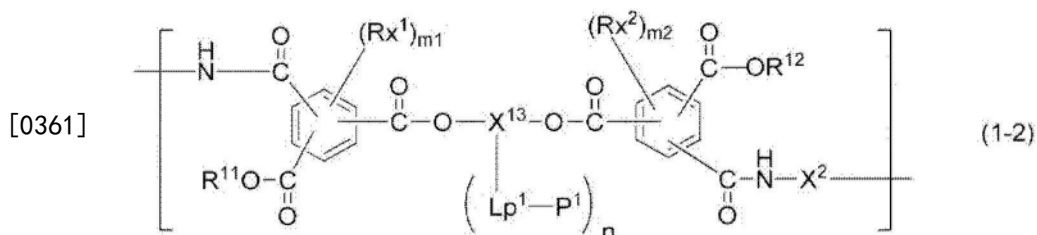
[0356]  $X^{11}$ 及 $X^{12}$ 所表示的烃基优选为芳香族烃基,更优选为苯环基。

[0357] 式(1-1)的 $Lx^{11}$ 及 $Lx^{12}$ 分别独立地表示单键或2价连接基。作为2价连接基,可举出 $-NR^M-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ ,优选为 $-O-$ 、 $-COO-$ 或 $-OCO-$ ,更优选为 $-O-$ 或 $-COO-$ ,进一步优选为 $-COO-$ 。另外, $-COO-$ 中的碳原子侧(羰基侧)的连结键为与式(1-1)中的 $X^{11}$ 或 $X^{12}$ 的连结键。 $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。

[0358] 作为式(1-1)的 $X^{13}$ 所表示的 $2+n$ 价连接基,可举出烃基或通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的基团等。作为将2个以上的烃基连结的连接基,可举出 $-NR^M-$ 、 $-N<$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 及 $-C(CF_3)_2-$ 。作为烃基,可举出上述基团。 $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。

[0359] 特定树脂中,由上述式(1)表示的结构优选为由式(1-2)表示的结构。

[0360] [化学式25]



[0362] 式(1-2)中, $X^{13}$ 表示 $2+n$ 价连接基,

[0363]  $X^2$ 表示单键或2价连接基,

[0364]  $R^{11}$ 及 $R^{12}$ 分别独立地表示氢原子或取代基,

[0365]  $R_x^1$ 及 $R_x^2$ 分别独立地表示取代基,

[0366]  $Lp^1$ 表示2价连接基,

[0367]  $P^1$ 表示聚合物链,

[0368]  $n$ 表示1以上的整数,

[0369]  $m_1$ 表示0~3的整数,

[0370]  $m_2$ 表示0~3的整数。

[0371] 式(1-2)的 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $Lp^1$ 、 $P^1$ 及 $n$ 与式(1)的 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $Lp^1$ 、 $P^1$ 及 $n$ 的含义相同。

[0372] 式(1-2)的 $R^{13}$ 与式(1-1)的 $R^{13}$ 的含义相同。

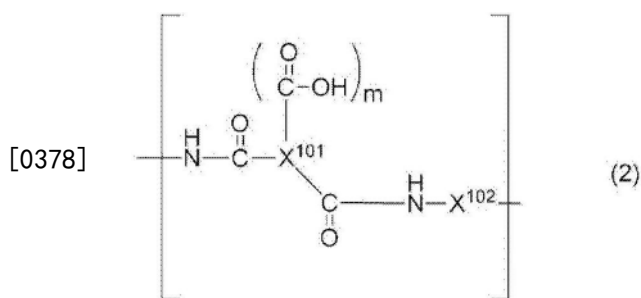
[0373] 作为式(1-2)的 $R_x^1$ 及 $R_x^2$ 所表示的取代基,可举出上述取代基T。作为具体例,可举出卤原子、烷基、羧基、羟基等。

[0374] 式(1-2)的 $m_1$ 及 $m_2$ 优选分别独立地为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0375] 特定树脂可以包含由上述式(1)表示的结构的酰亚胺环化结构。

[0376] 特例树脂优选进一步包含由式(2)表示的结构。根据该方式,能够进一步提高分散性。

[0377] [化学式26]



[0379] 式(2)中, $X^{101}$ 表示 $2+m$ 价连接基, $X^{102}$ 表示2价连接基, $m$ 表示1~4的整数。

[0380] 作为式(2)的 $X^{102}$ 所表示的2价连接基,可举出作为上述式(1)的 $X^2$ 所表示的2价连接基说明的基团,优选范围也相同。

[0381] 式(2)的 $m$ 表示1~4的整数,优选为1或2,更优选为2。

[0382] 作为式(2)的 $X^{101}$ 所表示的 $2+m$ 价连接基,优选包含烃基的基团。作为烃基,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。并且,环状脂肪族烃基可以为单环,也可以为缩合环。并且,环状脂肪族烃基可以具有交联结构。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,尤其优选为6。烃基可以具有取代基。作为取代基,可举出上述取代基T。

[0383] 作为上述包含烃基的基团,可举出烃基、通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的基团等。

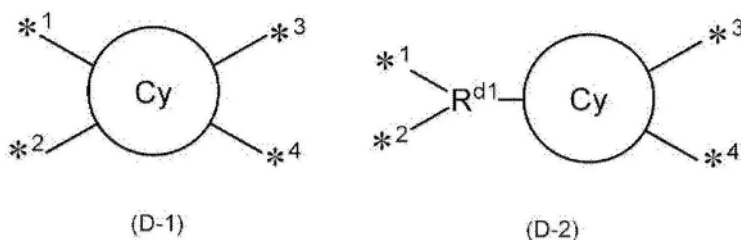
[0384] 作为上述将2个以上的烃基连结的连接基,可举出 $-NR^M-$ 、 $-N<-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 及 $-C(CF_3)_2-$ 。 $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,优选为氢原子。

[0385]  $X^{101}$ 所表示的 $2+m$ 价连接基优选为包含脂肪族烃环或芳香族烃环的基团,更优选为

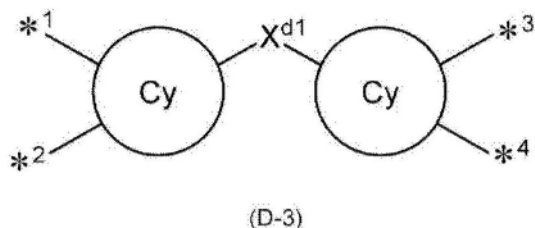
包含芳香族烃环的基团。并且,从能够提高特定树脂在溶剂中的溶解性的理由考虑, $X^{101}$ 所表示的 $2+m$ 价连接基优选为包含氟原子或磺酰基( $-SO_2-$ )的基团。其中,从能够形成特定树脂在溶剂中的溶解性优异且耐热性优异的膜的理由考虑, $X^{101}$ 所表示的 $2+m$ 价连接基优选为包含氟原子及芳香族烃环的基团。作为包含氟原子及芳香族烃环的基团,优选为通过连接基将2个以上的芳香族烃基键合且上述连接基为含有氟原子的连接基的基团或通过单键或连接基将2个以上的芳香族烃基键合且上述芳香族烃基被含有氟原子的基团取代的基团。作为上述含有氟原子的连接基,可举出 $-C(CF_3)_2-$ 等。作为上述含有氟原子的基团,优选为氟化烷基,更优选为三氟甲基。

[0386] 并且, $X^{101}$ 所表示的 $2+m$ 价连接基为4价连接基时, $X^{101}$ 也优选为由(D-1)~式(D-3)中的任意者表示的基团。

[0387] [化学式27]



[0388]



[0389] 式(D-1)~式(D-3)中,Cy分别独立地表示脂肪族烃环, $R^{d1}$ 表示直链状或支链状的脂肪族烃基, $X^{d1}$ 表示单键或2价连接基, $*^1$ ~ $*^4$ 分别表示连结键。

[0390] 式(D-1)~式(D-3)的Cy所表示的脂肪族烃环可以为单环,也可以为缩合环。并且,脂肪族烃环可以具有交联结构。Cy所表示的脂肪族烃环优选为单环的脂肪族烃环或具有交联结构的脂肪族烃环。

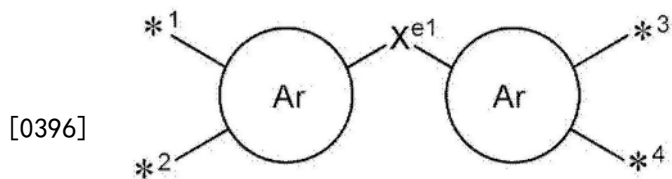
[0391] 式(D-1)中, $*^1$ 及 $*^2$ 、 $*^3$ 及 $*^4$ 优选存在于脂肪族烃环Cy上的相邻位置。

[0392] 式(D-2)的 $R^{d1}$ 表示直链状或支链状的脂肪族烃基,优选为直链状或支链状的脂肪族饱和和烃基。上述脂肪族烃基的碳原子数优选为2~10,更优选为2~4,进一步优选为2。式(D-2)中, $*^3$ 及 $*^4$ 优选在脂肪族烃基 $R^{e1}$ 上的相邻的碳原子上各存在1个。式(D-2)中, $*^3$ 及 $*^4$ 优选存在于脂肪族烃环Cy上的相邻位置。

[0393] 式(D-3)中, $X^{d1}$ 表示单键或2价连接基,优选为可以被单键或氟原子取代的碳原子数1~10的脂肪族烃基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NHC(=O)-$ 或者将这些2个以上组合而成的基团,更优选为选自可以被氟原子取代的碳原子数1~3的亚烷基、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 或 $-S(=O)_2-$ 中的基团,进一步优选为 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 或 $-C(CH_3)_2-$ 。

[0394] 并且, $X^{101}$ 所表示的 $2+m$ 价连接基为4价连接基时, $X^{101}$ 也优选为由式(E-1)表示的基团。

[0395] [化学式28]



(E-1)

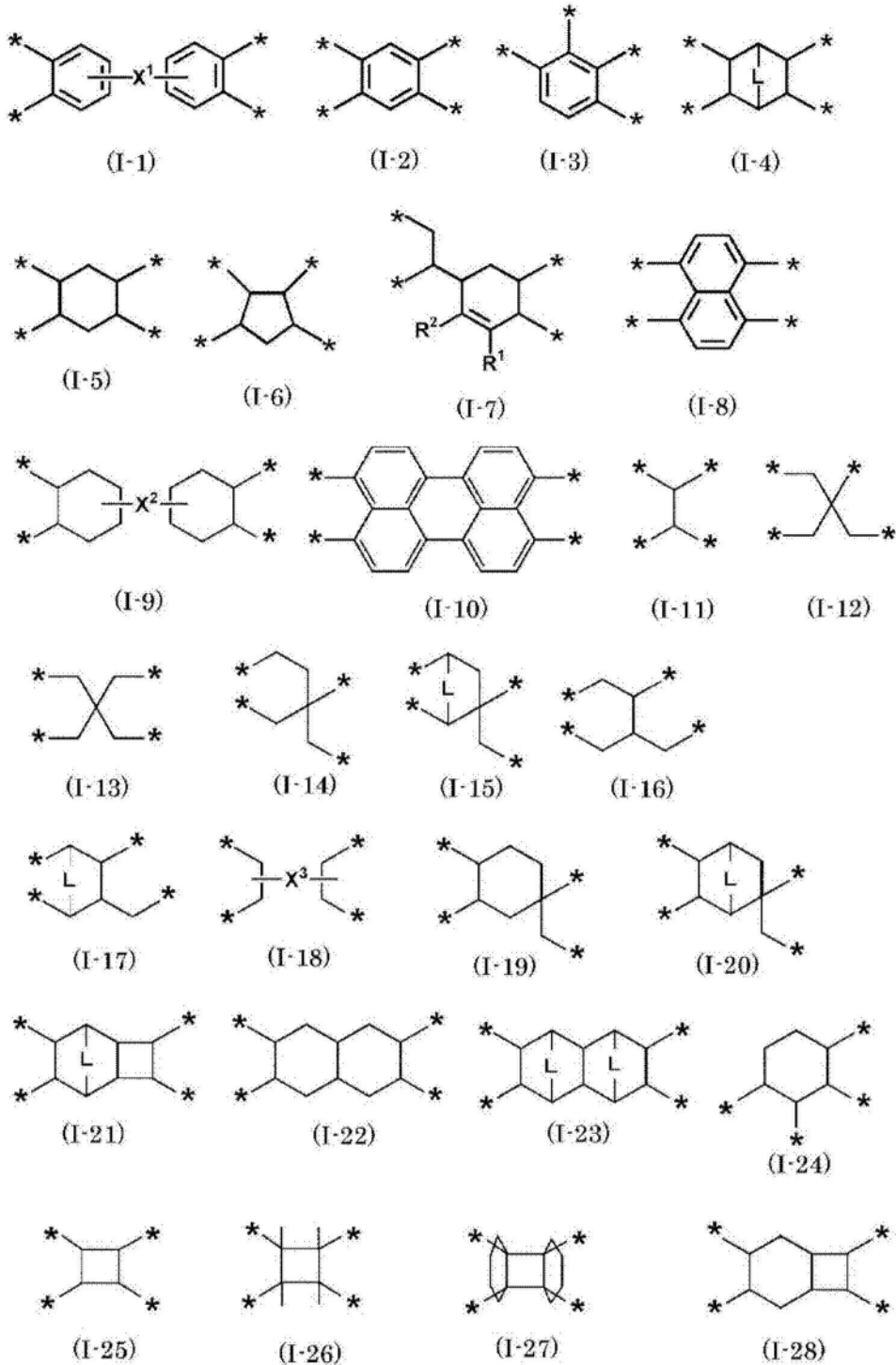
[0397] 式(E-1)中,Ar分别独立地表示芳香族烃环, $X^{e1}$ 表示含氟原子的2价连接基, $*^1 \sim *^4$ 分别表示与其他结构的键合部位。

[0398] 式(E-1)的Ar所表示的芳香族烃环的碳原子数优选为6~30,更优选为6~20。Ar所表示的芳香族烃环优选为苯环。

[0399] 式(E-1)的 $X^{e1}$ 优选为被氟原子取代的碳原子数1~10的亚烷基,更优选为被氟原子取代的碳原子数1~5的亚烷基,进一步优选为 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)(C_2F_5)-$ 或 $-C(C_2F_5)_2-$ ,尤其优选为 $-C(CF_3)_2-$ 。式(D-1)中, $*^1$ 及 $*^2$ 、 $*^3$ 及 $*^4$ 优选存在于芳香环结构Ar上的相邻位置。

[0400]  $X^{101}$ 所表示的2+m价连接基为4价连接基时, $X^{101}$ 也优选为由下述式(1-1)~式(1-28)中的任意者表示的结构。

[0401] [化学式29]



[0403] 式(1-1) ~ (I-28)中,  $X^1 \sim X^3$ 表示单键或2价连接基, L表示  $-\text{CH}=\text{CH}-$ 或  $-\text{CH}_2-$ ,  $R^1$ 及  $R^2$ 分别独立地表示氢原子或取代基,  $R^1$ 及  $R^2$ 可以键合而形成环, \*表示与式(1)中的其他结构的连结键。

[0404] 作为  $X^1 \sim X^3$ 所表示的2价连接基, 可举出  $-\text{C}(\text{Rx})_2-$  ( $\text{Rx}$ 表示氢原子或取代基。  $\text{Rx}$ 为取代基时, 彼此可以连结而形成环)、  $-\text{O}-$ 、  $-\text{SO}_2-$ 、  $-\text{CO}-$ 、  $-\text{S}-$ 、  $-\text{NR}^N-$ 、亚苯基或这些的组合。  $R^N$ 表示氢原子、烷基或芳基。  $\text{Rx}$ 表示取代基时, 作为其具体例, 可举出被氟原子取代的烷基。

[0405]  $X^1 \sim X^3$ 优选分别独立地为单键、  $-\text{SO}_2-$ 或  $-\text{C}(\text{Rx})_2-$ , 更优选为  $-\text{SO}_2-$ 或  $-\text{C}(\text{Rx})_2-$ , 进一步优选为  $-\text{C}(\text{Rx})_2-$ 。并且,  $-\text{C}(\text{Rx})_2-$ 优选为  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 或  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ , 更优选为  $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 。

[0406] L优选为-CH=CH-。

[0407] R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>优选分别独立地为氢原子或烷基,更优选为氢原子、甲基或乙基,进一步优选为氢原子。

[0408] 特定树脂包含由式(2)表示的结构时,关于由式(1)表示的结构与由式(2)表示的结构的比例,相对于由式(1)表示的结构1摩尔,由式(2)表示的结构优选为20摩尔以下,更优选为10摩尔以下,进一步优选为2摩尔以下。下限优选为0.1摩尔以上,进一步优选为0.5摩尔以上。

[0409] 特定树脂可以包含由上述式(2)表示的结构的酰亚胺环化结构。

[0410] 特定树脂的至少一个末端可以被封端剂密封,也可以键合有与上述式(1)及式(2)不同结构的聚合物链。

[0411] 作为封端剂,可举出单胺、酸酐、单羧酸、单羧酸氯化物、单羧酸卤化物化合物或单羧酸活性酯等。作为单胺,可举出苯胺、4-氨基苯甲酸、5-氨基异邻苯二甲酸、4-氨基邻苯二甲酸、4-氨基邻苯二甲酰亚胺、5-氨基苯并咪唑啉酮等。并且,作为封端剂,例如,也能够使用日本特开2019-101440号公报的0034~0036段中记载的化合物。并且,通过利用具有羟基、羧基、磺酸基、硫醇基、乙烯基、乙炔基或烯丙基的封端剂密封特定树脂的末端,能够容易将特定树脂在碱溶液中的溶解速度、所获得的固化膜的机械特性调整在优选范围内。

[0412] 作为聚合物链,可举出包含选自聚(甲基)丙烯酸结构、聚苯乙烯结构、聚醚结构及聚酯结构中的至少1种结构的重复单元的聚合物链等。关于这些的具体例,可举出作为上述聚合物链P<sup>1</sup>说明的。

[0413] 特定树脂的酸值优选为10~150mgKOH/g。上限优选为100mgKOH/g以下,更优选为80mgKOH/g以下。下限优选为20mgKOH/g以上,更优选为30mgKOH/g以上。

[0414] 特定树脂的重均分子量(Mw)优选为2000~200000,更优选为2500~100000,进一步优选为3000~50000。

[0415] 特定树脂在基于氮气环境下的TG/DTA(热质量测定/热差测定)的5%质量减少温度优选为280℃以上,更优选为300℃以上,进一步优选为320℃以上。上述5%质量减少温度的上限并没有特别限定,例如,只要1,000℃以下即可。关于上述5%质量减少温度,可以作为在氮气环境下、在特定温度下静置5小时时的质量减少率成为5%的温度而通过公知的TG/DTA测定方法求出。

[0416] 并且,特定树脂的在氮气环境下、在300℃下静置5小时时的质量减少率优选为10%以下,更优选为5%以下,进一步优选为2%以下。上述质量减少率的下限并没有特别限定,只要0%以上即可。

[0417] 上述质量减少率为作为在氮气环境下、在300℃下静置5小时前后的特定树脂中的质量减少的比例而算出的值。

[0418] 例如,特定树脂能够通过使具有2个酸酐基的大分子单体(酸二酐大分子单体)与二胺进行反应来合成,根据需要进一步与不含聚合物链的酸二酐进行反应来合成。

[0419] 例如,能够通过下述方法合成酸二酐大分子单体。

[0420] (1)使利用具有2个羟基、1个或2个巯基的链转移剂将自由基聚合性化合物自由基聚合而获得的大分子单体与酸酐或酸酐氯化物进行反应而合成的方法。

[0421] (2)使具有2个羟基的二级胺与末端丙烯酸大分子单体进行氮杂-麦可加成反应

(Aza Michael Addition)之后,使其与酸酐或酸酐氯化物进行反应而合成的方法。

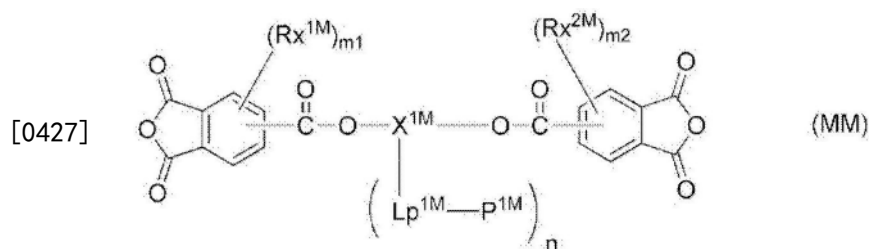
[0422] (3)使具有1个羟基、2个巯基的化合物与具有含有烯属不饱和键的基团的酸酐进行烯-硫醇反应之后,对内酯进行开环聚合而合成的方法。

[0423] (4)使具有1个或2个羟基和1个巯基的化合物与具有含有烯属不饱和键的基团的酸二酐进行烯-硫醇反应之后,对内酯进行开环聚合而合成的方法。

[0424] (5)使利用具有2个羟基、1个或2个巯基的链转移剂将自由基聚合性化合物自由基聚合而获得的大分子单体与具有卤原子的酸酐进行偶合反应而合成的方法。

[0425] 酸二酐大分子单体优选为由式(MM1)表示的化合物。由式(MM1)表示的化合物为本发明的化合物。

[0426] [化学式30]



[0428] 式(MM1)中, $X^{1M}$ 表示 $2+n$ 价连接基,

[0429] 上述 $2+n$ 价连接基为烃基或通过单键或连接基将2个以上的烃基键合的基团,上述连接基为 $-NR^M-$ 、 $-N<$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ ,

[0430]  $Rx^{1M}$ 及 $Rx^{2M}$ 分别独立地表示卤原子、烷基、羧基或羟基,

[0431]  $Lp^{1M}$ 表示烃基、 $-NR^M-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^MCO-$ 、 $-CONR^M-$ 及组合这些中的2个以上而成的基团,

[0432]  $R^M$ 表示氢原子、烷基、芳基或杂环基,

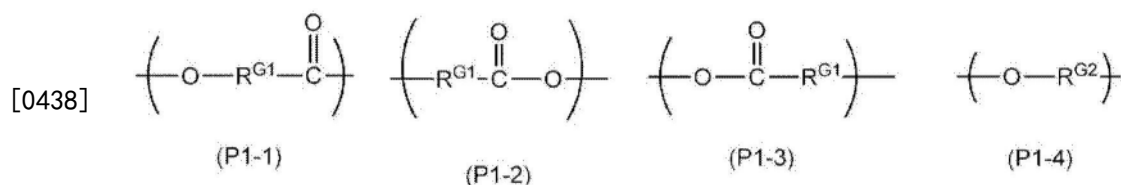
[0433]  $P^{1M}$ 表示包含由式(P1-1)~式(P1-4)中的任意者表示的重复单元的聚合物链,

[0434]  $n$ 表示1以上的整数,

[0435]  $m_1$ 表示0~3的整数,

[0436]  $m_2$ 表示0~3的整数,

[0437] [化学式31]



[0439] 式(P1-1)~式(P1-4)中, $R^{G1}$ 及 $R^{G2}$ 分别表示亚烷基。

[0440] 作为 $X^{1M}$ 中的烃基及 $Lp^{1M}$ 中的烃基,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。并且,环状脂肪族烃基可以为单环,也可以为缩合环。并且,环状脂肪族烃基可以具有交联结构。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,可举出上述取代基T。

[0441] 关于式(MM1)的 $P^{1M}$ 所表示的聚合物链的详细内容,与式(1)的 $P^1$ 所表示的聚合物链中说明的内容相同。

[0442] 式(MM1)的 $n$ 优选为1或2。

[0443] 式(MM1)的 $m_1$ 及 $m_2$ 优选分别独立地为0~2的整数,更优选为0或1,进一步优选为0。

[0444] 若残留有盐酸,则酸二酐大分子单体可能会发生变质、腐蚀等问题,因此优选在碱存在下将在末端具有2个羟基的聚合物与氯化偏苯三甲酸酐混合,分离所产生的盐酸盐而合成。作为碱,可以为有机碱、无机碱。有机碱的情况下,使用叔烷基胺、芳香族叔胺、杂环式芳香族胺等。例如,可举出三乙胺、二异丙基乙胺、三丁胺、二乙基苯胺、吡啶、4,4-二甲基氨基吡啶、2-甲吡啶、2,6-二甲吡啶、咪唑、1-甲基咪唑、1-乙基咪唑、三唑、四唑等。作为分离方法,可举出使用过滤器进行过滤(自然过滤、加压过滤、减压过滤、离心过滤)的方法、将液体分成有机层及水层的方法、进行离心分离的方法、进行吸附(二氧化硅凝胶柱、活性碳等)的方法等。

[0445] 特定树脂的合成中,关于酸二酐化合物(酸二酐大分子单体和不含聚合物链的酸二酐的合计)与二胺的摩尔比,相对于二胺的1摩尔,酸二酐化合物优选为0.5~1.5摩尔,更优选为0.7~1.3摩尔,进一步优选为0.9~1.1摩尔。

[0446] 并且,可以在合成特定树脂时使用封端剂。作为封端剂,并没有特别限定,能够使用公知的封端剂,可举出单胺、酸酐、单羧酸、单羧酸氯化物、单羧酸卤化物化合物或单羧酸活性酯等,例如,能够使用单取代酸酐或单取代胺。并且,作为封端剂,例如,也能够使用日本特开2019-101440号公报的0034~0036段中记载的化合物。并且,通过利用具有羟基、羧基、磺酸基、硫醇基、乙烯基、乙炔基或烯丙基的封端剂密封特定树脂的末端,能够容易将树脂在碱溶液中的溶解速度、所获得的固化膜的机械特性调整在优选范围内。封端剂的使用量根据目标特定树脂的分子量进行调整即可,例如,二胺、具有2个酸酐基的大分子单体及酸二酐中,相对于与封端剂键合的化合物的总量,能够使用1摩尔%~30摩尔%,优选为使用2摩尔%~20摩尔%,更优选为使用3摩尔%~10摩尔%。

[0447] 并且,通过在特定树脂的合成中使用封端剂,也能够提高特定树脂的保存稳定性或包含特定树脂的组合物的保存稳定性。

[0448] 并且,特定树脂也能够通过使酸二酐大分子单体与单胺进行反应而合成。根据该合成方法,能够合成由式(1A)表示的结构的树脂。关于酸二酐大分子单体与单胺的摩尔比,相对于单胺的1摩尔,酸二酐大分子单体优选为0.5~1.5摩尔,更优选为0.7~1.3摩尔,进一步优选为0.9~1.1摩尔。

[0449] (其他树脂)

[0450] 本发明的树脂组合物可以包含除上述特定树脂以外的其他树脂作为树脂。作为其他树脂,例如,可举出具有碱显影性的树脂或作为分散剂的树脂等。并且,可以包含合成特定树脂时的副产物。

[0451] (具有碱显影性的树脂)

[0452] 具有碱显影性的树脂的重均分子量( $M_w$ )优选为3000~2000000。上限更优选为1000000以下,进一步优选为500000以下。下限更优选为4000以上,进一步优选为5000以上。

[0453] 作为具有碱显影性的树脂,可举出(甲基)丙烯酸树脂、聚亚胺树脂、聚醚树脂、聚烯烃树脂、环状烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、聚酰亚胺树脂等,优选为(甲基)丙烯酸树

脂及聚亚胺树脂,更优选为(甲基)丙烯酸树脂。并且,作为其他树脂,也能够使用日本特开2017-206689号公报的0041~0060段中记载的树脂、日本特开2018-010856号公报的0022~0071段中记载的树脂、日本特开2017-057265号公报中记载的树脂、日本特开2017-032685号公报中记载的树脂、日本特开2017-075248号公报中记载的树脂、日本特开2017-066240号公报中记载的树脂。

[0454] 并且,作为具有碱显影性的树脂,优选使用具有酸基的树脂。根据该方式,能够进一步提高树脂组合物的显影性。作为酸基,可举出酚性羟基、羧基、磺基、磷酸基、膦酸基、活性酰亚胺基、磺酰胺基等,优选为羧基。并且,作为具有酸基的树脂,也可以使用使酸酐与环氧开环中生成的羟基进行反应而导入酸基的树脂。作为此类树脂,可举出日本专利6349629号公报中记载的树脂。例如,具有酸基的树脂能够用作碱溶性树脂。

[0455] 具有碱显影性的树脂优选包含在侧链具有酸基的重复单元,更优选在树脂的所有重复单元中包含1~70摩尔%的在侧链具有酸基的重复单元。在侧链具有酸基的重复单元的含量的上限优选为50摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下。在侧链具有酸基的重复单元的含量的下限优选为2摩尔%以上,更优选为5摩尔%以上。

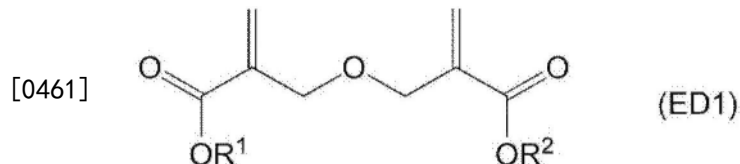
[0456] 具有碱显影性的树脂的酸值优选为200mgKOH/g以下,更优选为150mgKOH/g以下,进一步优选为120mgKOH/g以下,尤其优选为100mgKOH/g以下。并且,具有酸基的树脂的酸值优选为5mgKOH/g以上,更优选为10mgKOH/g以上,进一步优选为20mgKOH/g以上。

[0457] 具有碱显影性的树脂也优选进一步具有含有烯属不饱和键的基团。作为含有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基等,优选为烯丙基及(甲基)丙烯酰基,更优选为(甲基)丙烯酰基。

[0458] 具有含有烯属不饱和键的基团的树脂优选包含在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元,更优选在树脂的所有重复单元中含有5~80摩尔%的在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元。在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元的含量的上限优选为60摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下。在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的重复单元的含量的下限优选为10摩尔%以上,更优选为15摩尔%以上。

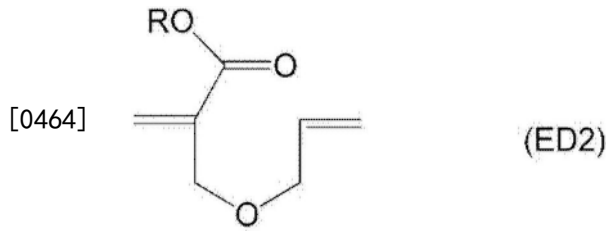
[0459] 具有碱显影性的树脂优选包含来自于含有由下述式(ED1)表示的化合物和/或由下述式(ED2)表示的化合物(以下,也将这些化合物称为“醚二聚体”)的单体成分的重复单元。

[0460] [化学式32]



[0462] 式(ED1)中, $R^1$ 及 $R^2$ 分别独立地表示氢原子或可以具有取代基的碳原子数1~25的烃基。

[0463] [化学式33]

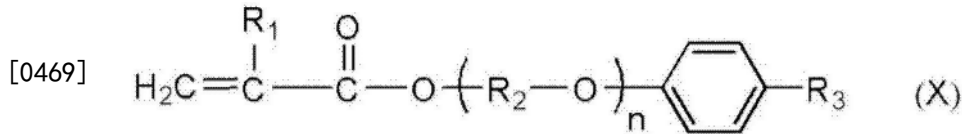


[0465] 式(ED2)中,R表示氢原子或碳原子数1~30的有机基团。关于式(ED2)的详细内容,能够参考日本特开2010-168539号公报的记载,该内容编入本说明书中。

[0466] 作为醚二聚体的具体例,例如能够参考日本特开2013-029760号公报的0317段,该内容编入本说明书中。

[0467] 具有碱显影性的树脂也优选包含来自于由下述式(X)表示的化合物的重复单元。

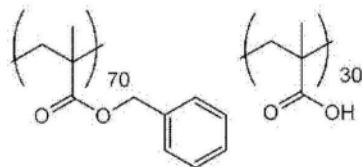
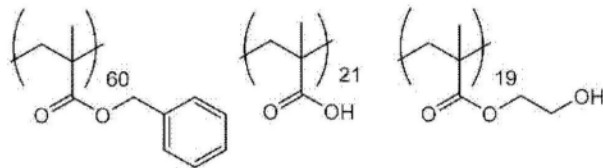
[0468] [化学式34]



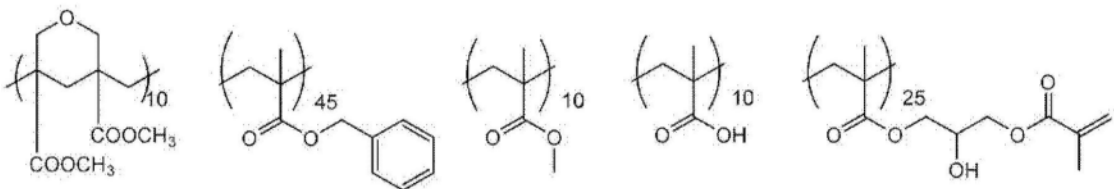
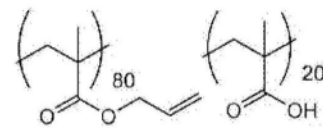
[0470] 式(X)中,R<sub>1</sub>表示氢原子或甲基,R<sub>2</sub>表示碳原子数2~10的亚烷基,R<sub>3</sub>表示氢原子或可以包含苯环的碳原子数1~20的烷基。n表示1~15的整数。

[0471] 作为具有碱显影性的树脂,例如,可举出下述结构的树脂等。

[0472] [化学式35]



[0473]



[0474] (分散剂)

[0475] 本发明的树脂组合物也能够包含作为分散剂的树脂。分散剂可举出酸性分散剂(酸性树脂)、碱性分散剂(碱性树脂)。在此,酸性分散剂(酸性树脂)表示酸基的量多于碱基的量的树脂。关于酸性分散剂(酸性树脂),将酸基的量与碱基的量的合计量设为100摩尔%时,优选为酸基的量占70摩尔%以上的树脂,更优选为实质上仅由酸基组成的树脂。酸性分

散剂(酸性树脂)所具有的酸基优选为羧基。酸性分散剂(酸性树脂)的酸值优选为40~105mgKOH/g,更优选为50~105mgKOH/g,进一步优选为60~105mgKOH/g。并且,碱性分散剂(碱性树脂)表示碱基的量多于酸基的量的树脂。关于碱性分散剂(碱性树脂),将酸基的量与碱基的量的合计量设为100摩尔%时,优选碱基的量超过50摩尔%的树脂。碱性分散剂所具有的碱基优选为氨基。

[0476] 用作分散剂的树脂优选包含具有酸基的重复单元。

[0477] 用作分散剂的树脂也优选为接枝聚合物。作为接枝聚合物,可举出日本特开2012-255128号公报的0025~0094段中记载的树脂,该内容编入本说明书中。

[0478] 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(聚亚胺树脂)。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个上具有碱性氮原子的树脂,该主链包含具有pKa14以下的官能基的部分结构,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。作为聚亚胺类分散剂,可举出日本特开2012-255128号公报的0102~0166段中记载的树脂,该内容编入本说明书中。

[0479] 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树脂。作为此类树脂,例如可举出树枝状聚合物(包括星型聚合物)。并且,作为树枝状聚合物的具体例,可举出日本特开2013-043962号公报的0196~0209段中记载的高分子化合物C-1~C-31等。

[0480] 分散剂也能够作为市售品来获得,作为此类具体例,可举出BYK-Chemie GmbH制DISPERBYK系列(例如,DISPERBYK-111、161等)、Lubrizol制的Solspense系列(例如,Solspense 36000等)等。并且,也能够使用日本特开2014-130338号公报的0041~0130段中记载的颜料分散剂,该内容编入本说明书中。并且,分散剂可以使用日本特开2018-150498号公报、日本特开2017-100116号公报、日本特开2017-100115号公报、日本特开2016-108520号公报、日本特开2016-108519号公报、日本特开2015-232105号公报中记载的化合物。

[0481] 另外,作为上述分散剂说明的树脂也能够用于分散剂以外的用途。例如,也能够用作粘合剂。

[0482] 树脂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为5~60质量%。下限优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上。上限优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下。

[0483] 上述特定树脂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为5~60质量%。下限优选为10质量%以上,更优选为15质量%以上。上限优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下。

[0484] 相对于颜料100质量份,上述特定树脂的含量优选为10~80质量份。下限优选为20质量份以上,更优选为30质量份以上。上限优选为70质量份以下,更优选为50质量份以下。

[0485] 并且,本发明的树脂组合物在从树脂组合物的总固体成分除去色材的成分中,优选包含20质量%以上的特定树脂,更优选包含30质量%以上,进一步优选包含40质量%以上。上限能够设为100质量%,也能够设为90质量%以下,也能够设为85质量%以下。只要特定树脂的含量在上述范围内,则容易形成耐热性优异的膜,更容易抑制加热后的膜收缩等。并且,在使用本发明的树脂组合物来获得的膜的表面上形成无机膜等时,即使该积层体暴露于高温下,也能够抑制无机膜上产生裂纹等。

[0486] 并且,树脂组合物的总固体成分中的色材与上述特定树脂的合计含量优选为25~100质量%。下限更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上。上限更优选为90质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0487] 树脂组合物中,相对于上述特定树脂的100质量份,上述其他树脂的含量优选为230质量份以下,更优选为200质量份以下,进一步优选为150质量份以下。下限可以为0质量份,也能够设为5质量份以上,也能够设为10质量份以上。并且,也优选树脂组合物实质上不包含上述其他树脂。根据该方式,容易形成耐热性优异的膜。实质上不包含其他树脂的情况是指其他树脂在树脂组合物的总固体成分中的含量为0.1质量%以下,优选为0.05质量%以下,更优选为不含有。

[0488] <溶剂C>

[0489] 本发明的树脂组合物含有溶剂C(以下,称为溶剂)。作为溶剂,只要满足各成分的溶解性、树脂组合物的涂布性,则基本上没有特别限制。溶剂优选为有机溶剂。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,优选为选自酯类溶剂、醚类溶剂、醇类溶剂及酮类溶剂中的至少1种。关于这些的详细内容,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经取代的酯类溶剂、环状烷基经取代的酮类溶剂。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、乙基赛路苏乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、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、乙酸环己酯、环戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、丙二醇二乙酸酯、3-甲氧基丁醇、甲基乙基酮、 $\gamma$ -丁内酯、环丁砜、苯甲醚等。但,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,能够设为50质量ppm(parts per million:百万分率)以下,也能够设为10质量ppm以下,也能够设为1质量ppm以下)。

[0490] 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优选例如为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,此类有机溶剂例如由Toyo Gosei Co.,Ltd提供(化学工业日报,2015年11月13日)。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,优选为10 $\mu$ m以下,更优选为5 $\mu$ m以下,进一步优选为3 $\mu$ m以下。过滤器的材质优选为聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。

[0491] 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。

[0492] 过氧化物在有机溶剂中的含有率优选为0.8mmol/L以下,更优选为实质上不包含过氧化物。

[0493] 有机溶剂在树脂组合物中的含量优选为10~95质量%,更优选为20~90质量%,进一步优选为30~90质量%。

[0494] <颜料衍生物>

[0495] 本发明的树脂组合物优选含有颜料衍生物。作为颜料衍生物,可举出具有用酸基、

碱基或酞酰亚胺甲基取代显色团的一部分的结构的化合物。作为构成颜料衍生物的显色团,可举出喹啉骨架、苯并咪唑酮骨架、二酮吡咯并吡咯骨架、偶氮骨架、酞菁骨架、葱醌骨架、喹吡酮骨架、二恶嗪骨架、紫环酮骨架、茈骨架、硫靛蓝骨架、异吲哚啉骨架、异吲哚啉酮骨架、喹啉黄骨架、还原骨架、金属络合物类骨架等,优选为喹啉骨架、苯并咪唑酮骨架、二酮吡咯并吡咯骨架、偶氮骨架、喹啉黄骨架、异吲哚啉骨架及酞菁骨架,更优选为偶氮骨架及苯并咪唑酮骨架。作为颜料衍生物所具有的酸基,优选为磺基、羧基,更优选为磺基。作为颜料衍生物所具有的碱基,优选为氨基,更优选为叔氨基。

[0496] 作为颜料衍生物,也能够使用可见光透明性优异的颜料衍生物(以下,也称为透明颜料衍生物)。透明颜料衍生物在400~700nm的波长区域内的摩尔吸光系数的最大值( $\epsilon_{\max}$ )优选为 $3000\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,更优选为 $1000\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下,进一步优选为 $100\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下。例如, $\epsilon_{\max}$ 的下限为 $1\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上,也可以为 $10\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上。

[0497] 作为颜料衍生物的具体例,可举出日本特开昭56-118462号公报、日本特开昭63-264674号公报、日本特开平01-217077号公报、日本特开平03-009961号公报、日本特开平03-026767号公报、日本特开平03-153780号公报、日本特开平03-045662号公报、日本特开平04-285669号公报、日本特开平06-145546号公报、日本特开平06-212088号公报、日本特开平06-240158号公报、日本特开平10-030063号公报、日本特开平10-195326号公报、国际公开第2011/024896号的0086~0098段、国际公开第2012/102399号的0063~0094段、国际公开第2017/038252号的0082段、日本特开2015-151530号公报的0171段、日本特开2011-252065号公报的0162~0183段、日本特开2003-081972号公报、日本专利第5299151号公报、日本特开2015-172732号公报、日本特开2014-199308号公报、日本特开2014-085562号公报、日本特开2014-035351号公报、日本特开2008-081565号公报、日本特开2019-109512号公报中记载的化合物。

[0498] 相对于颜料100质量份,颜料衍生物的含量优选为1~30质量份,进一步优选为3~20质量份。可以单独使用1种颜料衍生物,也可以同时使用2种以上。

[0499] <聚合性单体>

[0500] 本发明的树脂组合物优选含有聚合性单体。作为聚合性单体,例如能够使用能够通过自由基、酸或热交联的公知的化合物。作为聚合性单体,可举出具有含有烯属不饱和键的基团的化合物、具有环状醚基的化合物等,优选为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物。作为含有烯属不饱和键的基团,可举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基等。作为环状醚基,可举出环氧基、氧环丁烷基等。具有含有烯属不饱和键的基团的化合物能够优选用作自由基聚合性单体。并且,具有环状醚基的化合物能够优选用作阳离子聚合性单体。聚合性单体优选为多官能聚合性单体。即,聚合性单体优选为含有烯属不饱和键的基团或环状醚基等具有2个以上聚合性基的单体。

[0501] 聚合性单体的分子量优选为100~3000。上限更优选为2000以下,进一步优选为1500以下。下限更优选为150以上,进一步优选为250以上。

[0502] (具有含有烯属不饱和键的基团的化合物)

[0503] 作为用作聚合性单体的具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,优选为多官能化合物。即,优选为包含2个以上含有烯属不饱和键的基团的化合物,更优选为包含3个以上含

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

[0504] 作为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,优选为二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(作为市售品,KAYARAD D-330;bipton Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(作为市售品,KAYARAD D-320;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(作为市售品,KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(作为市售品,KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制,NK ESTER A-DPH-12E;Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)及这些(甲基)丙烯酰基经由乙二醇和/或丙二醇残基键合的结构化合物(例如,由SARTOMER Company, Inc.市售的SR454、SR499)。并且,作为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,也能够使用二甘油EO(环氧乙烷)改质(甲基)丙烯酸酯(作为市售品,M-460;TOAGOSEI CO.,Ltd.制)、新戊四醇四丙烯酸酯(Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.制,NK ESTER A-TMMT)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制,KAYARAD HDDA)、RP-1040(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、ARONIX T0-2349(TOAGOSEI CO.,Ltd.制)、NK Oligo UA-7200(Shin Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、8UH-1006、8UH-1012(Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制)、LIGHT ACRYLATE POB-A0(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制)等。

[0505] 并且,作为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,也优选使用三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧丙烷改质三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧乙烷改质三(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改质三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等3官能的(甲基)丙烯酸酯化合物。作为3官能的(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,可举出ARONIX M-309、M-310、M-321、M-350、M-360、M-313、M-315、M-306、M-305、M-303、M-452、M-450(TOAGOSEI CO.,LTD.制)、NK ESTER A9300、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、A-TMPT、TMPT(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、KAYARAD GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330、PET-30(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。

[0506] 具有含有烯属不饱和键的基团的化合物也能够使用具有酸基的化合物。通过使用具有酸基的化合物,能够抑制产生显影残渣。作为酸基,可举出羧基、磺基、磷酸基等,优选为羧基。作为具有酸基的聚合性单体的市售品,可举出ARONIX M-305、M-510、M-520、ARONIX T0-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制)等。作为具有酸基的聚合性单体的优选酸值,为0.1~40mgKOH/g,更优选为5~30mgKOH/g。若聚合性化合物的酸值为0.1mgKOH/g以上,则在显影液中的溶解性良好,若为40mgKOH/g以下,则在制造、操作方面有利。

[0507] 具有含有烯属不饱和键的基团的化合物为具有己内酯结构的化合物也为优选方式。关于具有己内酯结构的化合物,例如,由Nippon Kayaku Co.,Ltd.作为KAYARAD DPCA系

列市售,可举出DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等。

[0508] 具有含有烯属不饱和键的基团的化合物也能够使用具有亚烷氧基的化合物。具有亚烷氧基的化合物优选为具有亚乙氧基和/或亚丙氧基的化合物,更优选为具有亚乙氧基的化合物,进一步优选为具有4~20个亚乙氧基的3~6官能(甲基)丙烯酸酯化合物。作为具有亚烷氧基的聚合性化合物的市售品,例如可举出SARTOMER Company, Inc.制的具有4个亚乙氧基的4官能(甲基)丙烯酸酯即SR-494、具有3个异丁烯氧基的3官能(甲基)丙烯酸酯即KAYARAD TPA-330等。

[0509] 具有含有烯属不饱和键的基团的化合物也能够使用具有萘骨架的化合物。作为具有萘骨架的化合物的市售品,可举出OGSOL EA-0200、EA-0300(Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.制,具有萘骨架的(甲基)丙烯酸酯单体)等。

[0510] 作为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,也优选使用实质上不含含有甲苯等环境管制物质的化合物。作为此类化合物的市售品,可举出KAYARAD DPHA LT、KAYARAD DPEA-12 LT(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)等。

[0511] 作为具有含有烯属不饱和键的基团的化合物,也优选日本特公昭48-041708号公报、日本特开昭51-037193号公报、日本特公平02-032293号公报、日本特公平02-016765号公报中记载的胺基甲酸酯丙烯酸酯类、日本特公昭58-049860号公报、日本特公昭56-017654号公报、日本特公昭62-039417号公报、日本特公昭62-039418号公报中记载的具有环氧乙烷类骨架的胺基甲酸酯化合物。并且,也优选使用日本特开昭63-277653号公报、日本特开昭63-260909号公报、日本特开平01-105238号公报中记载的在分子内具有氨基结构或硫化物结构的化合物。并且,聚合性化合物也能够使用UA-7200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600、LINC-202UA(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制)等市售品。

[0512] (具有环状醚基的化合物)

[0513] 作为用作聚合性单体的具有环状醚基的化合物,可举出具有环氧基的化合物(以下,也称为环氧化合物)、具有氧环丁烷基的化合物(以下,也称为氧环丁烷化合物)。环氧化合物优选为多官能环氧化合物。即,环氧化合物优选为具有2个以上环氧基的化合物。环氧基数的上限优选为20个以下,更优选为10个以下。并且,氧环丁烷化合物优选为多官能氧环丁烷化合物。即,氧环丁烷化合物优选为具有2个以上氧环丁烷基的化合物。氧环丁烷基数的上限优选为20个以下,更优选为10个以下。

[0514] 作为环氧化合物的市售品,可举出JER828、JER1007、JER157S70(Mitsubishi Chemical Corporation制)、JER157S65(Mitsubishi Chemical Holdings Corporation制)等、日本特开2011-221494号公报的0189段中记载的市售品等。作为其他市售品,可举出ADEKA RESIN EP-4000S、EP-4003S、EP-4010S、EP-4011S(以上为ADEKA CORPORATION制)、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502(以上为ADEKA CORPORATION制)、DENACOL EX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402、EX-111、EX-121、EX-141、EX-145、EX-146、EX-147、EX-171、EX-192(以上Nagase ChemteX Corporation制)、

YH-300、YH-301、YH-302、YH-315、YH-324、YH-325 (以上为NIPPON STEEL&SUMIKIN MATERIALS CO.,LTD.制)、CELLOXIDE 2021P、2081、2000、3000、EHPE3150、EPOLEAD GT400、Serviners B0134、B0177(Daicel Corporation制)、TETRAD-X(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY,INC.制)等。

[0515] 作为氧环丁烷化合物的市售品,能够使用OXT-201、OXT-211、OXT-212、OXT-213、OXT-121、OXT-221、OX-SQ TX-100、(以上为TOAGOSEI CO.,LTD.制)等。

[0516] 聚合性单体在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.1~40质量%。下限优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上。上限优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下。

[0517] 作为聚合性单体,使用具有含有烯属不饱和键的基团的化合物时,相对于上述特定树脂100质量份,作为聚合性单体的具有含有烯属不饱和键的基团的化合物的含量优选为1~50质量份。下限优选为3质量份以上,更优选为5质量份以上。上限优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下。

[0518] 作为聚合性单体,使用具有环状醚基的化合物时,相对于上述特定树脂100质量份,作为聚合性单体的具有环状醚基的化合物的含量优选为1~50质量份。下限优选为3质量份以上,更优选为5质量份以上。上限优选为40质量份以下,更优选为30质量份以下。

[0519] 作为聚合性单体,使用具有含有烯属不饱和键的基团的化合物及具有环状醚基的化合物时,树脂组合物优选相对于具有含有烯属不饱和键的基团的化合物的100质量份,含有10~500质量份的具有环状醚基的化合物。下限优选为20质量份以上,更优选为30质量份以上。上限优选为400质量份以下,更优选为300质量份以下。只要两者的比例在上述范围内,则能够形成耐热性(裂纹抑制和膜收缩抑制)更优异的膜。

[0520] <光聚合引发剂>

[0521] 本发明的树脂组合物优选包含光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,并没有特别限制,能够适当地选自公知的光聚合引发剂。例如,优选对紫外线区域至可见区域的光线具有感光性的化合物。光聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂。

[0522] 作为光聚合引发剂,可举出卤化烃衍生物(例如,具有三嗪骨架的化合物、具有恶二唑骨架、咪唑骨架的化合物等)、酰基膦化合物、六芳基联咪唑、脞化合物、有机过氧化物、硫化物、酮化合物、芳香族鎓盐、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物等。从曝光灵敏度的观点考虑,光聚合引发剂优选为三卤甲基三嗪化合物、联咪唑化合物、苜基二甲基缩酮化合物、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物、酰基膦化合物、氧化膦化合物、茂金属化合物、脞化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、环戊二烯-苯-铁错合物、卤甲基恶二唑化合物及3-芳基取代香豆素化合物,更优选为选自联咪唑化合物、脞化合物、 $\alpha$ -羟基酮化合物、 $\alpha$ -氨基酮化合物及酰基膦化合物中的化合物,进一步优选为脞化合物。并且,作为光聚合引发剂,可举出日本特开2014-130173号公报的0065~0111段中记载的化合物、日本专利第6301489号公报中记载的化合物、MATERIAL STAGE 37~60p,vol.19,No.3,2019中记载的过氧化物类光聚合引发剂、国际公开第2018/221177号中记载的光聚合引发剂、国际公开第2018/110179号中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-043864号公报中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-044030号公报中记载的光聚合引发剂、日本特开2019-167313号公报中记载的过氧化物类引发剂,这些内容编入本说

说明书中。

[0523] 作为联咪唑化合物,可举出2,2-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑、2,2'-双(邻氯苯基)-4,4',5,5'-四(3,4,5-三甲氧基苯基)-1,2'-联咪唑、2,2'-双(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑及2,2'-双(邻氯苯基)-4,4,5,5'-四苯基-1,2'-联咪唑等。作为 $\alpha$ -羟基酮化合物的市售品,可举出Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127(以上为IGM Resins B.V.公司制)、Irgacure 184、Irgacure 1173、Irgacure 2959、Irgacure 127(以上为BASF公司制)等。作为 $\alpha$ -氨基酮化合物的市售品,可举出Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 369E、Omnirad 379EG(以上为IGM Resins B.V.公司制)、Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 369E、Irgacure 379EG(以上为BASF公司制)等。作为酰基膦化合物的市售品,可举出Omnirad 819、Omnirad TP0(以上为IGM Resins B.V.公司制)、Irgacure 819、Irgacure TP0(以上为BASF公司制)等。

[0524] 作为脞化合物,可举出日本特开2001-233842号公报中记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第1653-1660页)中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第156-162页)中记载的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年,第202-232页)中记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中记载的化合物、日本特开2006-342166号公报中记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中记载的化合物、日本专利第6065596号公报中记载的化合物、国际公开第2015/152153号中记载的化合物、国际公开第2017/051680号中记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025~0038段中记载的化合物、国际公开第2013/167515号中记载的化合物等。作为脞化合物的具体例,可举出3-苯甲酰氧基亚胺基丁烷-2-酮、3-乙酰氧基亚胺基丁烷-2-酮、3-丙酰氧基亚胺基丁烷-2-酮、2-乙酰氧基亚胺基戊烷-3-酮、2-乙酰氧基亚胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲酰氧基亚胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚胺基丁烷-2-酮及2-乙氧基羰氧基亚胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。作为市售品,可举出Irgacure-OXE01、Irgacure-OXE02、Irgacure-OXE03、Irgacure-OXE04(以上为BASF公司制)、TR-PBG-304(Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.制)、Adeka Optomer N-1919(ADEKA CORPORATION制,日本特开2012-014052号公报中记载的光聚合引发剂2)。并且,作为脞化合物,也优选使用无着色性的化合物或透明性高且不易变色的化合物。作为市售品,可举出ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831、NCI-930(以上为ADEKA CORPORATION制)等。

[0525] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有萘环的脞化合物。作为具有萘环的脞化合物的具体例,可举出日本特开2014-137466号公报中记载的化合物。

[0526] 并且,作为光聚合引发剂,也能够使用具有咪唑环的至少一个苯环成为萘环的骨架的脞化合物。作为此类脞化合物的具体例,可举出国际公开第2013/083505号中记载的化合物。

[0527] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有氟原子的脞化合物。作为具有氟原子的脞化合物的具体例,可举出日本特开2010-262028号公报中记载的化合物、日本特表2014-500852号公报中记载的化合物24、36~40、日本特开2013-164471号公报中记载的化合物(C-3)等。

[0528] 作为光聚合引发剂,也能够使用在咪唑骨架上键合了具有羟基的取代基的脞化合物。作为此类光聚合引发剂,可举出国际公开第2019/088055号中记载的化合物等。

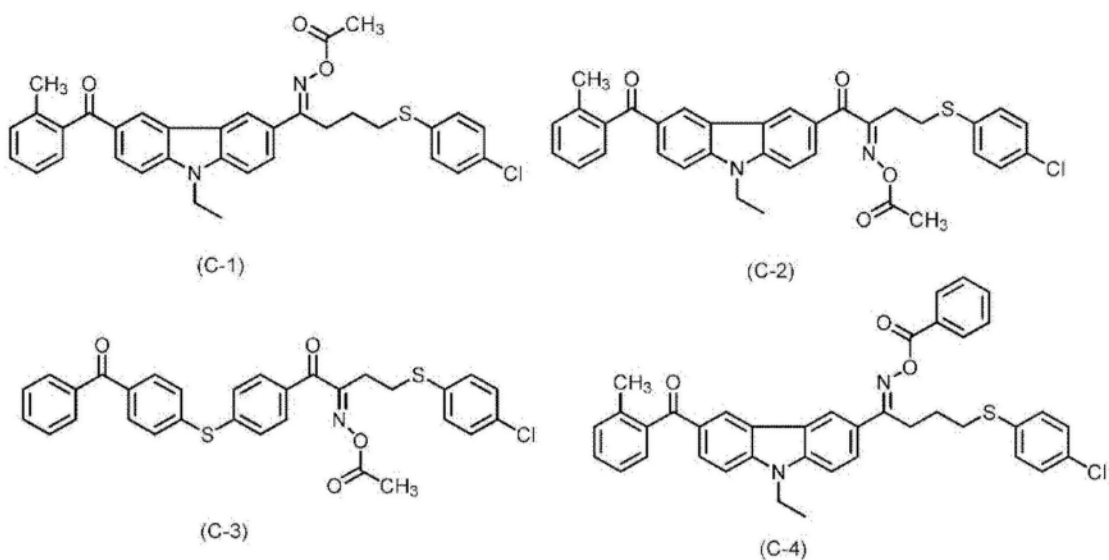
[0529] 作为光聚合引发剂,能够使用具有硝基的脞化合物。具有硝基的脞化合物也优选设为二聚体。作为具有硝基的脞化合物的具体例,可举出日本特开2013-114249号公报的0031~0047段、日本特开2014-137466号公报的0008~0012、0070~0079段中记载的化合物、日本专利4223071号公报的0007~0025段中记载的化合物、ADEKA ARKLS NCI-831 (ADEKA CORPORATION制)。

[0530] 作为光聚合引发剂,也能够使用具有苯并咪唑骨架的脞化合物。作为具体例,可举出国际公开第2015/036910号中记载的0E-01~0E-75。

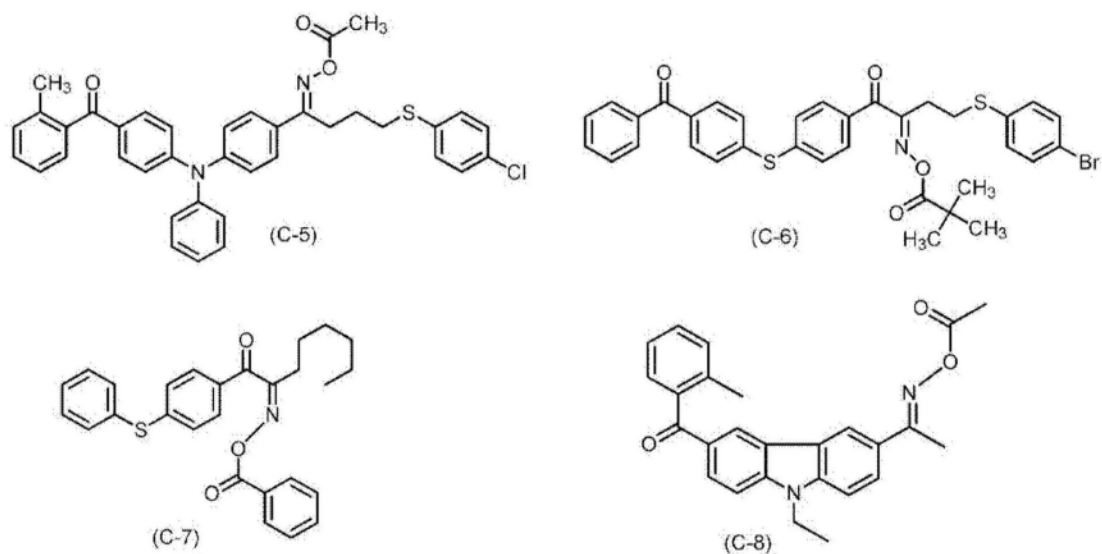
[0531] 作为光聚合引发剂,也能够使用在咪唑骨架上键合了具有羟基的取代基的脞化合物。作为此类光聚合引发剂,可举出国际公开第2019/088055号中记载的化合物等。

[0532] 以下示出脞化合物的具体例,但本发明并不限于这些。

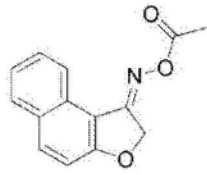
[0533] [化学式36]



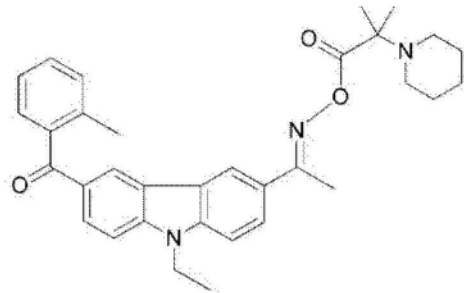
[0534]



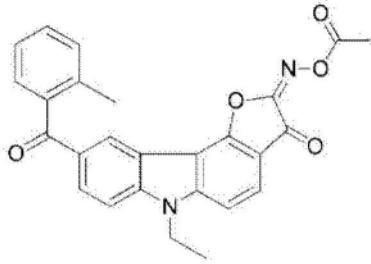
[0535] [化学式37]



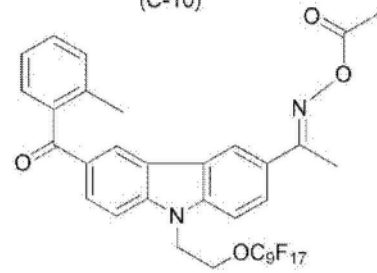
(C-9)



(C-10)

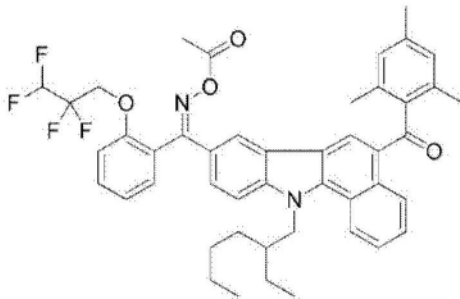


(C-11)

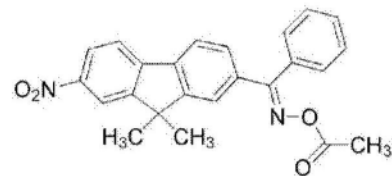


(C-12)

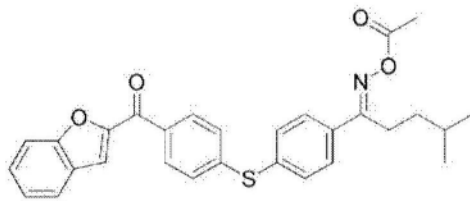
[0536]



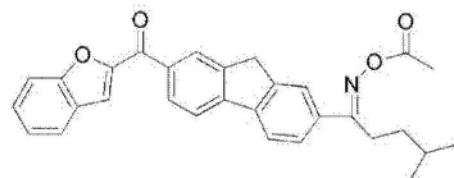
(C-13)



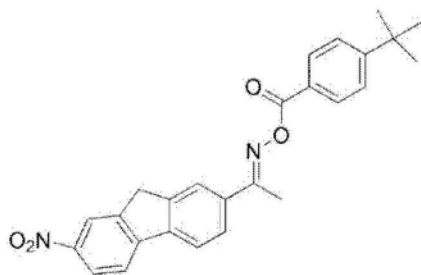
(C-14)



(C-15)



(C-16)



(C-17)

[0537] 脞化合物优选为在波长350~500nm的范围内具有极大吸收波长的化合物,更优选为在波长360~480nm的范围内具有极大吸收波长的化合物。并且,从灵敏度的观点考虑,脞化合物在波长365nm或波长405nm处的摩尔吸光系数优选为高,更优选为1000~300000,进一步优选为2000~300000,尤其优选为5000~200000。化合物的摩尔吸光系数能够使用公

知的方法测定。例如,优选通过分光光度计(Varian公司制Cary-5分光光度计(spectrophotometer)),使用乙酸乙酯,在0.01g/L的浓度中测定。

[0538] 作为光聚合引发剂,可以使用2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂。通过使用此类光自由基聚合引发剂,从光自由基聚合引发剂的一分子产生2个以上的自由基,因此可获得良好的灵敏度。并且,在使用了非对称结构的化合物时,结晶性下降而在溶剂等中的溶解性变高,随时间的经过变得难以析出,由此能够提高树脂组合物的经时稳定性。作为2官能或3官能以上的光自由基聚合引发剂的具体例,可举出日本特表2010-527339号公报、日本特表2011-524436号公报、国际公开第2015/004565号、日本特表2016-532675号公报的0407~0412段、国际公开第2017/033680号的0039~0055段中记载的脲化合物的二聚体、日本特表2013-522445号公报中记载的化合物(E)及化合物(G)、国际公开第2016/034963号中记载的Cmpd1~7、日本特表2017-523465号公报的0007段中记载的脲酯类光引发剂、日本特开2017-167399号公报的0020~0033段中记载的光引发剂、日本特开2017-15J342号公报的0017~0026段中记载的光聚合引发剂(A)、日本专利第6469669号中记载的脲酯化合物等。

[0539] 光聚合引发剂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.1~30质量%。下限优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上。上限优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下。光聚合引发剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0540] 《硅烷偶合剂》

[0541] 本发明的树脂组合物能够含有硅烷偶合剂。本说明书中,硅烷偶合剂是指具有水解性基和除其以外的官能基的硅烷化合物。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,例如可举出卤原子、烷氧基、酰氧基等,优选为烷氧基。即,硅烷偶合剂优选为具有烷氧基硅基的化合物。并且,作为除了水解性基以外的官能基,例如,可举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基、巯基、环氧基、氨基、脲基、硫醚基、异氰酸酯基、苯基等,优选为氨基、(甲基)丙烯酰基及环氧基。作为硅烷偶合剂的具体例,可举出日本特开2009-288703号公报的0018~0036段中记载的化合物、日本特开2009-242604号公报的0056~0066段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0542] 硅烷偶合剂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.1~5质量%。上限优选为3质量%以下,更优选为2质量%以下。下限优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上。硅烷偶合剂可以仅为1种,也可以为2种以上。

[0543] 〈固化促进剂〉

[0544] 本发明的树脂组合物能够以促进树脂、聚合性化合物的反应或降低固化温度为目的,进一步含有固化促进剂。固化促进剂也能够使用羟甲基类化合物(例如,在日本特开2015-034963号公报的0246段中,例示为交联剂的化合物)、胺类、磷盐、脒盐、酰胺化合物(以上,例如为日本特开2013-041165号公报的0186段中记载的固化剂)、碱产生剂(例如,在日本特开2014-055114号公报中记载的离子性化合物)、氰酸酯化合物(例如,在日本特开2012-150180号公报的0071段中记载的化合物)、烷氧基硅烷化合物(例如,在日本特开2011-253054号公报中记载的具有环氧基的烷氧基硅烷化合物)、镨盐化合物(例如,在日本特开2015-034963号公报的0216段中例示为酸产生剂的化合物、在日本特开2009-180949号公报中记载的化合物)等。

[0545] 本发明的树脂组合物含有固化促进剂时,固化促进剂的含量在树脂组合物的总固体成分中优选为0.3~8.9质量%,更优选为0.8~6.4质量%。

[0546] <聚合抑制剂>

[0547] 本发明的树脂组合物能够含有聚合抑制剂。作为聚合抑制剂,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,优选为对甲氧基苯酚。聚合抑制剂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.0001~5质量%。

[0548] <表面活性剂>

[0549] 本发明的树脂组合物能够含有表面活性剂。作为表面活性剂,能够使用氟类表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、阴离子性表面活性剂、硅类表面活性剂等各种表面活性剂。关于表面活性剂,可举出国际公开第2015/166779号的0238~0245段中记载的表面活性剂,该内容编入本说明书中。

[0550] 表面活性剂优选为氟类表面活性剂。通过在树脂组合物中含有氟类表面活性剂,液特性(尤其为流动性)进一步提高,能够进一步改善省液性。并且,也能够形成厚度不均少的膜。

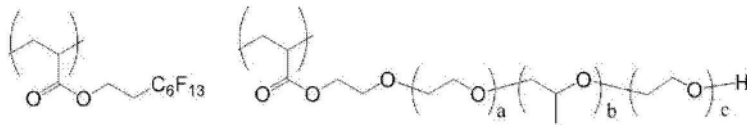
[0551] 氟类表面活性剂中的含氟率优选为3~40质量%,更优选为5~30质量%,尤其优选为7~25质量%。含氟率在该范围内的氟类表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性和省液性方面有效,在树脂组合物中的溶解性也良好。

[0552] 作为氟类表面活性剂,可举出日本特开2014-041318号公报的0060~0064(对应的国际公开第2014/017669号的0060~0064段)段等中记载的表面活性剂、日本特开2011-132503号公报的0117~0132段中记载的表面活性剂、日本特开2020-008634号公报中记载的表面活性剂,该内容编入本说明书中。作为氟类表面活性剂的市售品,例如可举出MEGAFACE F-171、F-172、F-173、F-176、F-177、F-141、F-142、F-143、F-144、F-437、F-475、F-477、F-479、F-482、F-554、F-555-A、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-565、F-563、F-568、F-575、F-780、EXP、MFS-330、R-41、R-41-LM、R-01、R-40、R-40-LM、RS-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K、DS-21(以上为DIC CORPORATION制)、FLUORAD FC430、FC431、FC171(以上为Sumitomo 3M Limited制)、SURFLON S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40(以上为AGC INC.制)、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(以上为OMNOVA SOLUTIONS INC.制)、Futurgent 710FM、610FM、601AD、601ADH2、602A、215M、245F(以上为NEOS COMPANY LIMITED制)等。

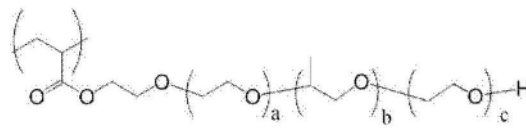
[0553] 并且,关于氟类表面活性剂,也优选使用具有氟化烷基或氟化亚烷基醚基的含氟原子乙烯基醚化合物与亲水性乙烯基醚化合物的聚合物。作为此类氟类表面活性剂,能够参考日本特开2016-216602号公报的记载,该内容编入本说明书中。

[0554] 氟类表面活性剂也能够使用嵌段聚合物。例如,可举出日本特开2011-089090号公报中记载的化合物。氟类表面活性剂也能够优选使用含氟高分子化合物,该含氟高分子化合物包含:来自于具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元;及来自于具有2个以上(优选为5个以上)亚烷氧基(优选为亚乙氧基、亚丙氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元。下述化合物也例示为在本发明中使用的氟类表面活性剂。

[0555] [化学式38]



[0556]



$$\begin{aligned} a+c &= 14 \\ b &= 17 \end{aligned}$$

62%

38%

[0557] 上述化合物的重均分子量优选为3000~50000,例如为14000。上述化合物中,表示重复单元的比例的%为摩尔%。

[0558] 并且,氟类表面活性剂也能够使用在侧链具有含有烯属不饱和键的基团的含氟聚合物。作为具体例,可举出日本特开2010-164965号公报的0050~0090段及0289~0295段中记载的化合物、例如DIC Corporation制MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等。氟类表面活性剂也能够使用日本特开2015-117327号公报的0015~0158段中记载的化合物。

[0559] 表面活性剂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.001质量%~5.0质量%,更优选为0.005~3.0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,优选合计量在上述范围内。

[0560] <紫外线吸收剂>

[0561] 本发明的树脂组合物能够含有紫外线吸收剂。紫外线吸收剂能够使用共轭二烯化合物、氨基二烯化合物、水杨酸酯化合物、二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、丙烯腈化合物、羟苯基三嗪化合物、咪唑化合物、三嗪化合物等。关于这些的详细内容,能够参考日本特开2012-208374号公报的0052~0072段、日本特开2013-068814号公报的0317~0334段、日本特开2016-162946号公报的0061~0080段的记载,这些内容编入本说明书中。作为紫外线吸收剂的市售品,例如,可举出UV-503(DAITO CHEMICAL CO.,LTD.制)等。并且,作为苯并三唑化合物,可举出MIYOSHI OIL&FAT CO.,LTD.制MYUA系列(化学工业日报,2016年2月1日)。并且,紫外线吸收剂也能够使用日本专利第6268967号公报的0049~0059段中记载的化合物。紫外线吸收剂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.01~10质量%,更优选为0.01~5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,优选合计量在上述范围内。

[0562] <抗氧化剂>

[0563] 本发明的感光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、重磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为酚化合物,能够使用已知的酚类抗氧化剂的任意酚化合物。作为优选的酚化合物,可举出受阻酚化合物。优选在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为所述取代基,优选碳原子数1~22的经取代或未经取代的烷基。并且,抗氧化剂也优选为在同一分子内具有酚基和亚磷酸酯基的化合物。并且,抗氧化剂也能够优选使用磷系抗氧化剂。并且,抗氧化剂也能够使用韩国公开专利第10-2019-0059371号公报中记载的化合物。抗氧化剂在树脂组合物的总固体成分中的含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.3~15质量%。抗氧化剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。使用2种以上时,优选合计量在上述范围内。

[0564] <其他成分>

[0565] 本发明的树脂组合物可以根据需要含有增感剂、填料、热固化促进剂、可塑剂及其他助剂类(例如,导电性粒子、填充剂、消泡剂、阻燃剂、调平剂、剥离促进剂、香料、表面张力调节剂、链转移剂等)。通过适当地含有这些成分,能够调节膜物理性质等性质。关于这些成分,例如,能够参考日本特开2012-003225号公报的0183段以后(对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的0237段)的记载、日本特开2008-250074号公报的0101~0104、0107~0109段等的记载,这些内容编入本说明书中。并且,树脂组合物可以根据需要含有潜在抗氧化剂。作为潜在抗氧化剂,可举出如下化合物:作为抗氧化剂发挥作用的部位被保护基保护的化合物,且保护基通过在100~250℃下加热或在酸/碱催化剂存在下以80~200℃加热而脱离并作为抗氧化剂发挥作用。作为潜在抗氧化剂,可举出国际公开第2014/021023号、国际公开第2017/030005号、日本特开2017-008219号公报中记载的化合物。作为市售品,可举出ADEKA ARKLS GPA-5001(ADEKA CORPORATION制)等。

[0566] 本发明的树脂组合物可以含有金属氧化物以调节所获得的膜的折射率。作为金属氧化物,可举出TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等。金属氧化物的一次粒径优选为1~100nm,更优选为3~70nm,进一步优选为5~50nm。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。

[0567] 本发明的树脂组合物可以包含耐光性改良剂。作为耐光性改良剂,可举出日本特开2017-198787号公报的0036~0037段中记载的化合物、日本特开2017-146350号公报的0029~0034段中记载的化合物、日本特开2017-129774号公报的0036~0037、0049~0052段中记载的化合物、日本特开2017-129674号公报的0031~0034、0058~0059段中记载的化合物、日本特开2017-122803号公报的0036~0037、0051~0054段中记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025~0039段中记载的化合物、日本特开2017-186546号公报的0034~0047段中记载的化合物、日本特开2015-025116号公报的0019~0041段中记载的化合物、日本特开2012-145604号公报的0101~0125段中记载的化合物、日本特开2012-103475号公报的0018~0021段中记载的化合物、日本特开2011-257591号公报的0015~0018段中记载的化合物、日本特开2011-191483号公报的0017~0021段中记载的化合物、日本特开2011-145668号公报的0108~0116段中记载的化合物、日本特开2011-253174号公报的0103~0153段中记载的化合物等。

[0568] 本发明的树脂组合物中,未与颜料等键合或配位的游离的金属的含量优选为100ppm以下,更优选为50ppm以下,进一步优选为10ppm以下,尤其优选为实质上不含有。根据该方式,能够期待颜料分散性的稳定化(抑制凝聚)、随分散性的提高而提高分光特性、固化性成分的稳定化、抑制伴随金属原子/金属离子的溶出的导电性变动、显示特性的提高等效果。并且,也可获得日本特开2012-153796号公报、日本特开2000-345085号公报、日本特开2005-200560号公报、日本特开平08-043620号公报、日本特开2004-145078号公报、日本特开2014-119487号公报、日本特开2010-083997号公报、日本特开2017-090930号公报、日本特开2018-025612号公报、日本特开2018-025797号公报、日本特开2017-155228号公报、日本特开2018-036521号公报等中记载的效果。作为上述游离金属的种类,可举出Na、K、Ca、Sc、Ti、Mn、Cu、Zn、Fe、Cr、Co、Mg、Al、Sn、Zr、Ga、Ge、Ag、Au、Pt、Cs、Ni、Cd、Pb、Bi等。并且,本发明的树脂组合物中,未与颜料等键合或配位的游离的卤素的含量优选为100ppm以下,更优

选为50ppm以下,进一步优选为10ppm以下,尤其优选为实质上不含有。作为卤素,可举出F、Cl、Br、I及这些的阴离子。作为减少树脂组合物中的游离金属、卤素的方法,可举出基于离子交换水的清洗、过滤、超滤、基于离子交换树脂的纯化等方法。

[0569] 从环境管制的观点考虑,有时会管制全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的使用。本发明的树脂组合物中,在降低上述化合物的含有率时,相对于树脂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。本发明的树脂组合物也可以实质上不包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包含全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的树脂组合物。作为能够成为管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管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。本发明的树脂组合物也可以在最大容许范围内包含全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐。

[0570] 本发明的树脂组合物也优选实质上不含有对苯二甲酸酯。在此,“实质上不含有”是指对苯二甲酸酯在树脂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。

[0571] <收容容器>

[0572] 作为树脂组合物的收容容器,并没有特别限制,能够使用公知的收容容器。并且,作为收容容器,以抑制杂质混入原材料、树脂组合物中为目的,也优选使用由6种6层的树脂构成容器内壁的多层瓶、将6种树脂设为7层结构的瓶。作为此类容器,例如,可举出日本特开2015-123351号公报中记载的容器。并且,容器内壁以防止金属从容器内壁溶出,提高树脂组合物的保存稳定性或抑制成分变质等为目的,也优选设为玻璃制、不锈钢制等。

[0573] <树脂组合物的制备方法>

[0574] 本发明的树脂组合物能够通过混合所述成分来制备。制备树脂组合物时,可以将所有成分同时溶解和/或分散于溶剂中而制备树脂组合物,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)将这些进行混合而制备树脂组合物。

[0575] 并且,在制备树脂组合物时,优选包括颜料分散工艺。在颜料分散工艺中,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。作为这些工艺的具体例,可举出珠磨、砂磨、辊磨、球磨、涂料搅拌、微射流、高速叶轮、混砂、喷流混合、高压湿式微粒化、超声波分散等。并且,颜料在砂磨机(珠磨机)中的粉碎中,优选在通过使用直径小的微珠,增加微珠的填充率等而提高粉碎效率的条件下进行处理。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,关于颜料分散工艺及分散机,能够优选使用“分散技术大全集,JOHOKIKO CO.,LTD.发行,2005年7月15日”或“以悬浮液(固体/液体分散体系)为中心的分散技术与工业上的实际应用综合资料集,经营开发中心出版部发行,1978年10月10日”、日本特开2015-157893号公报的0022段中记载的工艺及分散机。并且,在颜料分散工艺中,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原材料、装置、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。

[0576] 制备树脂组合物时,以去除杂质、减少缺陷等为目的,优选用过滤器过滤树脂组合物。作为过滤器,只要为一直以来用于过滤用途等的过滤器,则能够没有特别限定地使用。例如可举出使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)等氟树脂、尼龙(例如尼龙-6、尼龙-6,6)等聚酰胺树脂、聚乙烯、聚丙烯(PP)等聚烯烃树脂(包括高密度、超高分子量的聚烯烃树脂)等原材料的过滤器。在这些原材料中,优选为聚丙烯(包含高密度聚丙烯)及尼龙。

[0577] 过滤器的孔径优选为 $0.01 \sim 7.0\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.01 \sim 3.0\mu\text{m}$ ,进一步优选为 $0.05 \sim 0.5\mu\text{m}$ 。只要过滤器的孔径在上述范围内,则能够更确实地去除微细的异物。关于过滤器的孔径值,能够参考过滤器厂商的标称值。关于过滤器,能够使用由NIHON PALL Corporation(DFA4201NXEY、DFA4201NAEY、DFA4201J006P等)、Advantec Toyo Kaisha,Ltd.、Nihon Entegris K.K.(Formerly Nippon Mykrolis Corporation)及KITZ MICROFILTER Corporation等提供的各种过滤器。

[0578] 并且,作为过滤器,也优选使用纤维状滤材。作为纤维状滤材,例如可举出聚丙烯纤维、尼龙纤维、玻璃纤维等。作为市售品,可举出ROKI TECHNO CO.,LTD.制SBP类型系列(SBP008等)、TPR类型系列(TPR002、TPR005等)、SHPX类型系列(SHPX003等)。

[0579] 在使用过滤器时,可以组合不同的过滤器(例如,第1过滤器和第2过滤器等)。此时,使用各过滤器的过滤可以仅进行1次,也可以进行2次以上。并且,可以在上述范围内组合不同孔径的过滤器。并且,使用第1过滤器的过滤仅对分散液进行,可以在混合其他成分之后用第2过滤器进行过滤。并且,能够根据树脂组合物的亲疏水性,适当选择过滤器。

[0580] (膜)

[0581] 本发明的膜为由上述本发明的树脂组合物获得的膜。本发明的膜能够用于滤色器、近红外线透射滤波器、近红外线截止滤波器等滤光器。并且,本发明的膜也能够用于黑矩阵、遮光膜等。

[0582] 本发明的膜的膜厚能够根据目的适当调整。例如,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。

[0583] 将本发明的膜用作滤色器时,本发明的膜优选具有绿色、红色、蓝色、青色、品红色或黄色的色相。并且,本发明的膜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。

[0584] 将本发明的膜用作近红外线截止滤波器时,本发明的膜的极大吸收波长优选存在于波长 $700 \sim 1800\text{nm}$ 的范围内,更优选存在于波长 $700 \sim 1300\text{nm}$ 的范围内,进一步优选存在于波长 $700 \sim 1100\text{nm}$ 的范围内。并且,膜在波长 $400 \sim 650\text{nm}$ 的所有范围内的透射率优选为70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上。并且,膜在波长 $700 \sim 1800\text{nm}$ 的范围内的至少1处的透射率优选为20%以下。并且,极大吸收波长处的吸光度 $A_{\text{max}}$ 与波长 $550\text{nm}$ 处的吸光度 $A_{550}$ 的比即吸光度 $A_{\text{max}}/A_{550}$ 优选为 $20 \sim 500$ ,更优选为 $50 \sim 500$ ,进一步优选为 $70 \sim 450$ ,尤其优选为 $100 \sim 400$ 。

[0585] 将本发明的膜用作近红外线透射滤波器时,本发明的膜优选例如具有以下(i1)~(i5)中的任一个分光特性。

[0586] (i1):在波长 $400 \sim 640\text{nm}$ 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800~1500nm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。具有此类分光特性的膜会遮蔽波长400~640nm的范围内的光,使波长大于750nm的光透过。

[0587] (i2):在波长400~750nm的范围内的透射率的最大值为20%以下(优选为15%以下,更优选为10%以下)且在波长900~1500nm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。具有此类分光特性的膜会遮蔽波长400~750nm的范围内的光,使波长大于850nm的光透过。

[0588] (i3):在波长400~830nm的范围内的透射率的最大值为20%以下(优选为15%以下,更优选为10%以下)且在波长1000~1500nm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。具有此类分光特性的膜会遮蔽波长400~830nm的范围内的光,使波长大于950nm的光透过。

[0589] (i4):在波长400~950nm的范围内的透射率的最大值为20%以下(优选为15%以下,更优选为10%以下)且在波长1100~1500nm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。具有此类分光特性的膜会遮蔽波长400~950nm的范围内的光,使波长大于1050nm的光透过。

[0590] (i5):在波长400~1050nm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1200~1500nm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。具有此类分光特性的膜会遮蔽波长400~1050nm的范围内的光,使波长大于1150nm的光透过。

[0591] 并且,本发明的膜在氮气环境下以300℃加热处理5小时后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上,更进一步优选为95%以上,尤其优选为99%以上。

[0592] 并且,将上述膜在氮气环境下以350℃加热处理5小时后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上,更进一步优选为95%以上,尤其优选为99%以上。

[0593] 并且,将上述膜在氮气环境下以400℃加热处理5小时后的膜的厚度优选为加热处理前的膜的厚度的70%以上,更优选为80%以上,进一步优选为90%以上,更进一步优选为95%以上,尤其优选为99%以上。

[0594] <膜的制造方法>

[0595] 本发明的膜能够经过将上述本发明的树脂组合物涂布于支承体上的工序来制造。本发明的膜的制造方法中优选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,可举出光刻法及干式蚀刻法,优选为光刻法。

[0596] (光刻法)

[0597] 首先,对通过光刻法形成图案来制造膜的情况进行说明。基于光刻法的图案形成优选包括使用本发明的树脂组合物而在支承体上形成树脂组合物层的工序、以图案状曝光树脂组合物层的工序及显影去除树脂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树脂组合物层进行烘烤的工序(预烘烤工序)及对经显影的图案(像素)进行烘烤的工序(后烘烤工序)。

[0598] 在形成树脂组合物层的工序中,使用本发明的树脂组合物而在支承体上形成树脂

组合物层。作为支承体,并没有特别限定,能够根据用途而适当选择。例如,可举出玻璃基板、硅基板等,优选为硅基板。并且,可以在硅基板上形成有电荷耦合器件(CCD)、互补金属氧化物半导体(CMOS)、透明导电膜等。并且,有时会在硅基板上形成有隔离各像素的黑矩阵(black matrix)。并且,为了改善与上部层的密接性、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层层。用二碘甲烷测定时,基层层的表面接触角优选为 $20 \sim 70^\circ$ 。并且,用水测定时,优选为 $30 \sim 80^\circ$ 。只要基层层的表面接触角在上述范围内,则树脂组合物的润湿性良好。例如,能够通过添加表面活性剂等方法来进行基层层的表面接触角的调整。

[0599] 作为树脂组合物的涂布方法,能够使用公知的方法。例如,可举出滴加法(滴铸);狭缝涂布法;喷雾法;辊涂法;旋转涂布法(旋涂);流延涂布法;狭缝旋涂法;预湿法(例如,日本特开2009-145395号公报中记载的方法);喷墨(例如按需方式、压电方式、热方式)、喷嘴喷射等喷出系印刷、柔版印刷、网版印刷、凹版印刷、逆转偏移印刷、金属遮罩印刷法等各种印刷法;使用模具等的转印法;奈米压印法等。作为喷墨中的适用方法并没有特别限定,例如可举出“喷墨的拓展、使用-专利中出现的无限可能性-,2005年2月发行,Sumitbe Techon Research Co.,Ltd.”所示的方法(尤其第115页~第133页)或日本特开2003-262716号公报、日本特开2003-185831号公报、日本特开2003-261827号公报、日本特开2012-126830号公报、日本特开2006-169325号公报等中记载的方法。并且,树脂组合物的涂布方法也能够利用国际公开第2017/030174号、国际公开第2017/018419号中记载的方法,这些内容编入本说明书中。

[0600] 可以对形成于支承体上的树脂组合物层进行干燥(预烘烤)。在通过低温工艺制造膜时,可以不进行预烘烤。进行预烘烤时,预烘烤温度优选为 $150^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $120^\circ\text{C}$ 以下,进一步优选为 $110^\circ\text{C}$ 以下。下限例如能够设为 $50^\circ\text{C}$ 以上,也能够设为 $80^\circ\text{C}$ 以上。预烘烤时间优选为 $10 \sim 300$ 秒,更优选为 $40 \sim 250$ 秒,进一步优选为 $80 \sim 220$ 秒。预烘烤能够利用加热板、烘箱等来进行。

[0601] 接着,以图案状曝光树脂组合物层(曝光工序)。例如,使用步进曝光机、扫描曝光机等,隔着具有规定遮罩图案的遮罩,对感光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。

[0602] 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 $300\text{nm}$ 以下的光(优选为波长 $180 \sim 300\text{nm}$ 的光)。作为波长 $300\text{nm}$ 以下的光,可举出KrF射线(波长 $248\text{nm}$ )、ArF射线(波长 $193\text{nm}$ )等,优选为KrF射线(波长 $248\text{nm}$ )。并且,也能够利用 $300\text{nm}$ 以上的长波长的光源。

[0603] 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,脉冲曝光是指在短时间(例如,毫秒级以下)的循环中反覆进行光的照射和暂停而进行曝光的方式的曝光方法。脉冲曝光的情况下,脉冲宽度优选为 $100$ 纳秒(ns)以下,更优选为 $50$ 纳秒以下,进一步优选为 $30$ 纳秒以下。脉冲宽度的下限并没有特别限定,能够设为 $1$ 飞秒(fs)以上,也能够设为 $10$ 飞秒以上。频率优选为 $1\text{kHz}$ 以上,更优选为 $2\text{kHz}$ 以上,进一步优选为 $4\text{kHz}$ 以上。频率的上限优选为 $50\text{kHz}$ 以下,更优选为 $20\text{kHz}$ 以下,进一步优选为 $10\text{kHz}$ 以下。最大瞬间照度优选为 $50000000\text{W}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $100000000\text{W}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $200000000\text{W}/\text{m}^2$ 以上。并且,最大瞬间照度的上限优选为 $1000000000\text{W}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $800000000\text{W}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $500000000\text{W}/\text{m}^2$ 以下。另外,脉冲宽度是指脉冲周期中

的光照射的时间。并且,频率是指每1秒的脉冲周期的次数。并且,最大瞬间照度是指在脉冲周期中的光在照射时间内的平均照度。并且,脉冲周期是指将脉冲曝光中的光的照射与暂停作为1周期的周期。

[0604] 例如,照射量(曝光量)优选为 $0.03 \sim 2.5 \text{ J/cm}^2$ ,更优选为 $0.05 \sim 1.0 \text{ J/cm}^2$ 。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 $1000 \text{ W/m}^2 \sim 100000 \text{ W/m}^2$ (例如, $5000 \text{ W/m}^2$ 、 $15000 \text{ W/m}^2$ 或 $35000 \text{ W/m}^2$ )的范围。氧浓度和曝光照度的条件可以适当组合,例如能够设为氧浓度为10体积%且照度为 $10000 \text{ W/m}^2$ 、氧浓度为35体积%且照度为 $20000 \text{ W/m}^2$ 等。

[0605] 接着,显影去除树脂组合物层的未曝光部而形成图案(像素)。能够使用显影液,进行树脂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树脂组合物溶出至显影液中,仅残留已光固化的部分。例如,显影液的温度优选为 $20 \sim 30^\circ\text{C}$ 。显影时间优选为 $20 \sim 180$ 秒。并且,为了提高残渣去除性,可以反覆进行多次如下工序:每隔60秒甩掉显影液,并且供给新的显影液的工序。

[0606] 显影液可举出有机溶剂、碱显影液等,可优选使用碱显影液。作为碱显影液,优选用水稀释碱剂而得的碱性水溶液(碱显影液)。作为碱剂,例如可举出氨、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、二乙二醇胺、二乙醇胺、羟胺、乙二胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化乙基三甲基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化二甲基双(2-羟基乙基)铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯等有机碱性化合物或者氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠等无机碱性化合物。从环境方面及安全方面考虑,碱剂优选为分子量大的化合物。碱性水溶液的碱剂的浓度优选为 $0.001 \sim 10$ 质量%,更优选为 $0.01 \sim 1$ 质量%。并且,显影液可以进一步含有表面活性剂。作为表面活性剂,可举出上述表面活性剂,优选为非离子性表面活性剂。从便于运输、保管等观点考虑,显影液可以先制造成浓缩液而在使用时稀释成所需浓度。稀释倍率并没有特别限定,例如能够设定于 $1.5 \sim 100$ 倍的范围内。并且,也优选显影之后用纯水进行清洗(冲洗)。并且,优选如下进行冲洗:一边使形成有显影后的树脂组合物层的支承体旋转,一边向显影后的树脂组合物层供给冲洗液。并且,也优选通过使喷出冲洗液的喷嘴从支承体的中心部向支承体的周缘部移动来进行。此时,使喷嘴从支承体中心部向周缘部移动时,可以使喷嘴逐渐降低移动速度的同时移动。通过如此进行冲洗,能够抑制冲洗的面内不均。并且,通过使喷嘴从支承体中心部向周缘部移动的同时逐渐降低支承体的转速也可获得相同的效果。

[0607] 显影之后,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、后烘烤为用于制成完全固化的显影后的固化处理。例如,后烘烤中的加热温度优选为 $100 \sim 240^\circ\text{C}$ ,更优选为 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 。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,以连续式或间歇式,对显影后的膜进行后烘烤。进行追加曝光处理时,用于曝光的光优选为波长 $400 \text{ nm}$ 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。

[0608] (干式蚀刻法)

[0609] 通过干式蚀刻法的图案形成优选包括如下工序:使用本发明的树脂组合物而在支承体上形成树脂组合物层,使该树脂组合物层整体固化而形成固化物层的工序、在该固化物层上形成光阻层的工序、以图案状曝光光阻层之后进行显影而形成光阻图案的工序、将该光阻图案作为遮罩,利用蚀刻气体对固化物层进行干式蚀刻的工序。形成光阻层时,优选进一步实施预烘烤处理。尤其,作为光阻层的形成工艺,优选实施曝光后的加热处理、显影后的加热处理(后烘烤处理)的方式。关于通过干式蚀刻法形成图案的内容,能够参考日本特开2013-064993号公报的0010~0067段的记载,该内容编入本说明书中。

[0610] <滤光器>

[0611] 本发明的滤光器具有上述本发明的膜。作为滤光器的种类,作为滤光器,可举出滤色器、近红外线透射滤波器、近红外线截止滤波器等,优选为滤色器。作为滤色器,优选具有本发明的膜作为滤色器的着色像素。本发明的滤光器能够用于CCD(电荷耦合器件)、CMOS(互补型金属氧化膜半导体)等固体摄像元件、图像显示装置等。

[0612] 本发明的滤光器中,本发明的膜的膜厚能够根据目的适当调整。膜厚优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.6\mu\text{m}$ 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。

[0613] 滤色器中包含的像素的宽度优选为 $0.4\sim 10.0\mu\text{m}$ 。下限优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.6\mu\text{m}$ 以上。上限优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $0.8\mu\text{m}$ 以下。并且,像素的杨氏模量优选为 $0.5\sim 20\text{GPa}$ ,更优选为 $2.5\sim 15\text{GPa}$ 。

[0614] 优选滤光器中包含的各像素具有高平坦性。具体而言,像素的表面粗糙度Ra优选为 $100\text{nm}$ 以下,更优选为 $40\text{nm}$ 以下,进一步优选为 $15\text{nm}$ 以下。下限并没有规定,例如优选为 $0.1\text{nm}$ 以上。关于像素的表面粗糙度,例如能够使用Veeco公司制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优选的值,通常在 $50\sim 110^\circ$ 的范围内。例如,能够使用接触角计CV-DT·A型(Kyowa Interface Science Co.,LTD.制)测定接触角。并且,像素的体积电阻值优选为高。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。上限并没有规定,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)测定像素的体积电阻值。

[0615] 滤光器中,也可以在本发明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)的遮蔽等各种功能。作为保护层的厚度,优选为 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 。作为保护层的形成方法,可举出涂布溶解于有机溶剂中的保护层形成用树脂组合物而形成的方法、化学气相沉积法、用粘结材料贴付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、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯树脂、聚亚芳基醚氧化膦树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、环状烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、多元醇树脂、聚偏二氯乙烯树脂、三聚氰胺树脂、聚胺酯树脂、芳香族聚酰胺树脂、聚酰胺树脂、醇酸树脂、环氧树脂、改质聚硅氧树脂、氟树脂、聚碳酸酯树脂、聚丙烯腈树脂、纤维素树脂、Si、C、W、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Mo、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_4$ 等,可以含有两种以上的这些成分。例如,在以阻氧化为目的的保护层的情况下,保护层优选包含多元醇树脂、 $\text{SiO}_2$ 及 $\text{Si}_2\text{N}_4$ 。并且,在以低反射化为目的的保护层的情况下,保护层优选包含(甲基)丙烯酸树脂和氟树脂。

[0616] 在涂布保护层形成用树脂组合物而形成保护层时,作为保护层形成用树脂组合物的涂布方法,能够使用旋涂法、浇铸法、网板印刷法、喷墨法等公知的方法。保护层形成用树脂组合物中包含的有机溶剂能够使用公知的有机溶剂(例如,丙二醇1-单甲醚2-乙酸酯、环戊酮、乳酸乙酯等)。在通过化学气相沉积法形成保护层时,作为化学气相沉积法,能够使用公知的化学气相沉积法(热化学气相沉积法、电浆化学气相沉积法、光化学气相沉积法)。

[0617] 保护层可以根据需要含有有机/无机微粒子、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、粘附剂、表面活性剂等添加剂。作为有机/无机微粒的例子,例如,可举出高分子微粒(例如,聚硅氧树脂微粒、聚苯乙烯微粒、三聚氰胺树脂微粒)、氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化钨、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0.1~70质量%,进一步优选为1~60质量%。并且,作为保护层,也能够使用日本特开2017-151176号公报的0073~0092段中记载的保护层。

[0618] 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。并且,本发明的树脂组合物也能够优选用于国际公开第2019/102887号中记载的像素结构。

[0619] <固体摄像元件>

[0620] 本发明的固体摄像元件具有上述本发明的膜。作为本发明的固体摄像元件的结构,只要为具备本发明的膜且作为固体摄像元件而发挥作用的结构,则并没有特别限定,例如可举出如下结构。

[0621] 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体及多晶硅等组成的传输电极,在光电二极体及传输电极上具有仅光电二极体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体受光部的方式形成的由氮化硅等组成的设备保护膜,在设备保护膜上具有滤色器。并且,也可以为在设备保护膜上且在滤色器的下侧(靠近基板的一侧)具有聚光机构(例如,微透镜等。以下相同)的结构或在滤色器上具有聚光机构的结构等。并且,滤色器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着色像素。优选此时的隔壁的折射率比各着色像素低。作为具有此类结构的摄像装置的例子,可举出日本特开2012-227478号公报、日本特开2014-179577号公报、国际公开第2018/043654号、美国专利申请公开第2018/0040656号说明书中记载的装置。并且,如日本特开2019-211559号公报中记载,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装置(移动电话等)之外,也能够用作车载摄像机、监视摄像机。并且,组装了本发明的滤色器的固体摄像元件可以除了本发明的滤色器以外,进一步组装其他滤色器、近红外线截止滤波器、有机光电转换膜等。

[0622] <图像显示装置>

[0623] 本发明的图像显示装置具有上述本发明的膜。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、各图像显示装置的详细内容,例如记载于“电子显示装置(佐佐木昭夫著,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.,

1990年发行)”、“显示装置(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)”。能够适用本发明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。

[0624] 实施例

[0625] 以下,举出实施例对本发明进行进一步详细的说明。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。

[0626] <试样的重均分子量(Mw)的测定>

[0627] 通过凝胶渗透色谱法(GPC),在以下条件下测定了试样的重均分子量。

[0628] 管柱的种类:将TOSOH TSKgel Super HZM-H、TOSOH TSKgel Super HZ4000及TOSOH TSKgel Super HZ2000连结的管柱

[0629] 展开溶剂:四氢呋喃

[0630] 管柱温度:40℃

[0631] 流量(样品注入量):1.0 $\mu$ L(样品浓度:0.1质量%)

[0632] 装置名:Tosoh Corporation制HLC-8220GPC

[0633] 检测器:RI(折射率)检测器

[0634] 校准曲线基质树脂:聚苯乙烯树脂

[0635] <试样的酸值的测定>

[0636] 试样的酸值表示用于中和试样中的每1g固体成分的酸性成分所需的氢氧化钾的质量。如下测定了试样的酸值。即,将测定试样溶解于四氢呋喃/水=9/1(质量比)混合溶剂中,使用电位差滴定装置(产品名:AT-510,KYOTO ELECTRONICS MANUFACTURING CO.,LTD.制),在25℃下,用0.1mol/L氢氧化钾水溶液,对所获得的溶液进行了中和滴定。将滴定pH曲线的反曲点作为滴定终点,由下述式算出了酸值。

[0637]  $A=56.11 \times V_s \times 0.5 \times f/w$

[0638] A:酸值(mgKOH/g)

[0639]  $V_s$ :滴定所需的0.1mol/L氢氧化钾水溶液的使用量(mL)

[0640] f:0.1mol/L氢氧化钾水溶液的滴定量

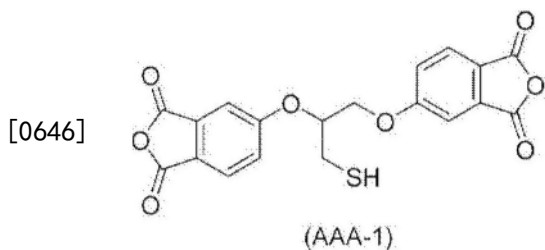
[0641] w:试样的质量(g)(固体成分换算)

[0642] <酸二酐大分子单体的合成例>

[0643] (合成例1-1)酸二酐大分子单体MM-1的合成

[0644] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加甲基丙烯酸甲酯19.8g及丙烯酸丁酯21.7g,并用丙二醇单甲醚乙酸酯68.7g进行了稀释。将其在氮气环境下加温至75℃。接着,添加链转移剂(化合物(AAA-1))4.3g和聚合引发剂(V-601,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.36g,在氮气环境下以75℃加热搅拌8小时,由此合成了酸二酐大分子单体MM-1。所获得的酸二酐大分子单体MM-1的重均分子量为3900。

[0645] [化学式39]



[0647] (合成例1-2~1-10)酸二酐大分子单体MM-2~MM-10的合成

[0648] 在合成例1-1中改变单体的种类,并以与合成例1-1相同的方法合成了酸二酐大分子单体MM-2~MM-10。

[0649] (合成例1-11)酸二酐大分子单体MM-11的合成

[0650] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加6-巯基己醇5.0g、 $\epsilon$ -己内酯35g及单丁基氧化锡0.5g,在90℃下加热搅拌2小时并在120℃下加热搅拌6小时,由此获得了在聚酯两末端具有SH基及OH基的聚合物。冷却至60℃之后添加异氰酸己酯4.6g,并进一步搅拌了2小时,由此密封OH末端而获得了具有单末端SH基的聚合物。接着,添加4,4'-(乙炔-1,2-二基)二邻苯二甲酸酐6.4g及聚合引发剂(V-601,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.3g,在80℃下加热2小时的同时搅拌而进行烯-硫醇反应,由此合成了酸二酐大分子单体MM-11。

[0651] (合成例1-12~1-16)酸二酐大分子单体MM-12~MM-16的合成

[0652] 在合成例1-11中,改变单体、异氰酸酯、含有不饱和键的酸二酐,并以与合成例1-11相同的方法,合成了酸二酐大分子单体MM-12~MM-16。

[0653] (合成例1-17)酸二酐大分子单体MM-17的合成

[0654] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加2,3-二巯基-1-丙醇4.2g、 $\epsilon$ -己内酯35g及单丁基氧化锡0.5g,在90℃下加热搅拌2小时并在120℃下加热搅拌6小时,由此获得了在聚酯两末端具有SH基及OH基的聚合物。冷却至5℃之后添加乙酰氯0.5g,并进一步搅拌了2小时,由此密封OH基末端而获得了具有单末端SH基的聚合物。接着,添加衣康酸酐4.5g和聚合引发剂(V-601,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)0.3g,在80℃下加热搅拌2小时而进行烯-硫醇反应,由此获得了酸二酐大分子单体MM-17。

[0655] (合成例1-18、1-19)酸二酐大分子单体MM-18、MM-19的合成

[0656] 在合成例1-17中,改变单体、含有不饱和键的酸二酐,并以与合成例1-17相同的方法,合成了酸二酐大分子单体MM-18、MM-19。

[0657] (合成例1-20)酸二酐大分子单体MM-20的合成

[0658] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加甲基丙烯酸甲酯181.3g及丙烯酸丁酯200.2g,并用丙二醇单甲醚乙酸酯590g进行了稀释。将其在氮气环境下加温至75℃。接着,添加链转移剂(3-巯基-1,2-丙二醇)16.9g和聚合引发剂(V-601,FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制)2.6g,在氮气环境下以75℃加热搅拌了8小时。将所获得的具有末端OH基的聚合物溶液冷却至5℃。添加氯化偏苯三甲酸酐32.8g及吡啶12.3g,在5℃下搅拌4小时之后,过滤去除所产生的盐酸盐,由此获得了酸二酐大分子单体MM-20。所获得的酸二酐大分子单体MM-20的重均分子量为4800。

[0659] (合成例1-21~1-30)酸二酐大分子单体MM-21~MM-30的合成

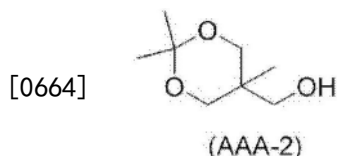
[0660] 在合成例1-20中改变单体、链转移剂,并以与合成例1-20相同的方法,合成了酸二

酞大分子单体MM-21 ~ MM-30。

[0661] (合成例1-31) 酸二酞大分子单体MM-31的合成

[0662] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加5.6g的化合物(AAA-2)、69g的 $\epsilon$ -己内酯及0.8g的单丁基氧化锡,在90℃下加热搅拌2小时并在120℃下加热搅拌了6小时。冷却至5℃之后添加乙酰氯0.5g,并进一步搅拌了2小时。接着,在60℃下添加对甲苯磺酸吡啶鎓0.1g和纯水0.8g,搅拌10小时而进行缩醛水解,由此获得了在聚酯两末端具有2个OH基的聚合物。将所获得的具有末端OH基的聚合物溶液冷却至5℃。添加氯化偏苯三甲酸酐9.8g及吡啶4.5g,在5℃下搅拌4小时之后,过滤去除所产生的盐酸盐,由此获得了酸二酞大分子单体MM-31。

[0663] [化学式40]



[0665] (合成例1-32 ~ 1-35) 酸二酞大分子单体MM-32 ~ MM-35的合成

[0666] 在合成例1-31中改变单体,并以与合成例1-31相同的方法,合成了酸二酞大分子单体MM-32 ~ MM-35。

[0667] (合成例1-36) 酸二酞大分子单体MM-36的合成

[0668] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加181.3g的BLEMME AME-400 (NOF CORPORATION 制,甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯),并用丙二醇单甲醚乙酸酯500g进行了稀释。将其在氮气环境下加温至60℃,添加19.7g的二乙醇胺并加热搅拌2小时,由此进行了麦可加成反应。将所获得的具有末端OH基的聚合物溶液冷却至5℃。添加氯化偏苯三甲酸酐48.5g及吡啶18.6g,在5℃下搅拌4小时之后,过滤去除所产生的盐酸盐,由此获得了酸二酞大分子单体MM-36。

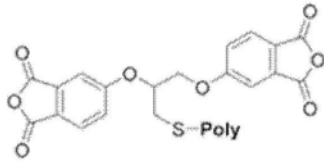
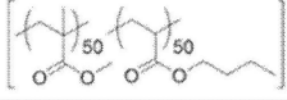
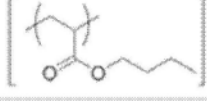
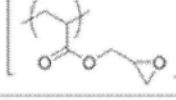
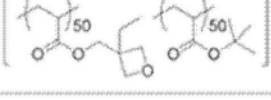
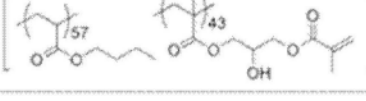
[0669] (合成例1-37 ~ 1-40) 酸二酞大分子单体MM-37 ~ MM-40的合成

[0670] 在合成例1-36中变更单体、链转移剂,并以与合成例1-36相同的方法,合成了酸二酞大分子单体MM-37 ~ MM-40。

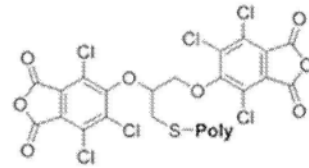
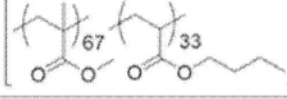
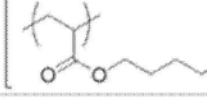
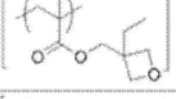
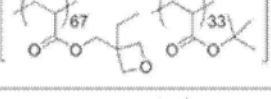
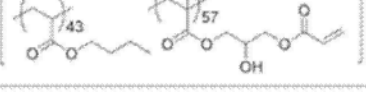
[0671] 以下示出酸二酞大分子单体MM-1 ~ MM-40的结构及重均分子量(Mw)。另外, Poly 中,标注于MM-1、MM-4 ~ MM-6、MM-9、MM-10、MM-20、MM-23 ~ MM-26、MM-29、MM-30、MM-37 ~ MM-40的重复单元的数值表示重复单元的摩尔比,标注于MM-11 ~ MM-19、MM-31 ~ MM-36的重复单元的数值表示重复单元数。另外, Poly 中记载的结构为式(1)的P<sup>1</sup>。

[0672] [表1]

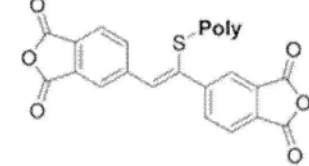
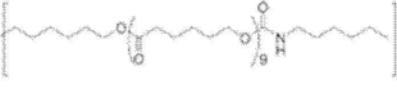
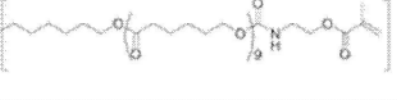
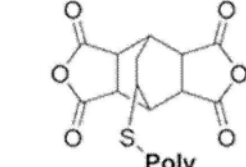
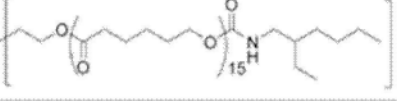
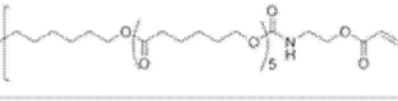
[0673]

酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-1			3900
MM-2			4300
MM-3			3400
MM-4			4800
MM-5			6500

[0674] [表2]

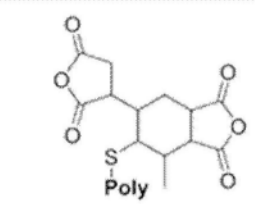
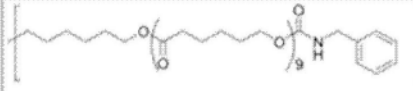
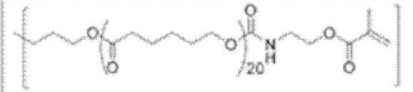
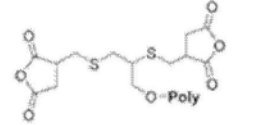
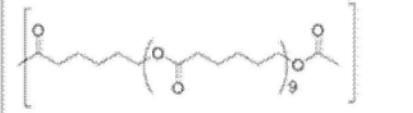
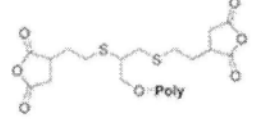
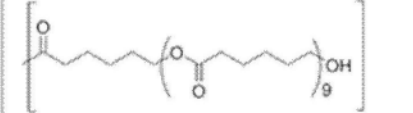
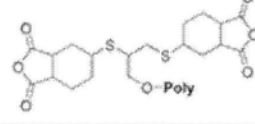
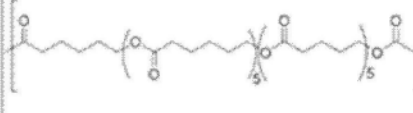
酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-6			5700
MM-7			4500
MM-8			3800
MM-9			4000
MM-10			4400

[0676] [表3]

酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-11			-
MM-12			-
MM-13			-
MM-14			-

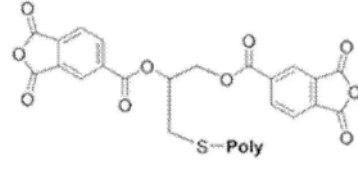
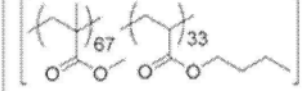
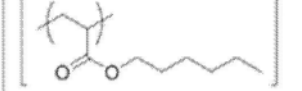
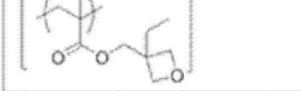
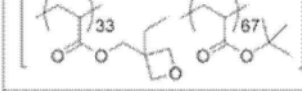
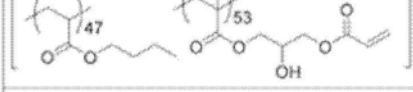
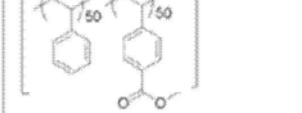
[0678] [表4]

[0679]

酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-15			-
MM-16			-
MM-17			-
MM-18			-
MM-19			-

[0680] [表5]

[0681]

酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-20			4800
MM-21			3900
MM-22			3500
MM-23			4700
MM-24			6400
MM-25			4300

[0682] [表6]

[0683]

酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-26			7800
MM-27			6600
MM-28			6400
MM-29			7300
MM-30			8900

[0684] [表7]

[0685]

酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-31			—
MM-32			—
MM-33			—
MM-34			—
MM-35			—

[0686] [表8]

[0687]

酸酐大分子单体	酸酐	Poly=	Mw
MM-36		$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-O-CH}_3 \right]$	—
MM-37		$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-} \right]$	3500
MM-38		$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-} \right]$	4400
MM-39		$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-} \right]$	3200
MM-40		$\left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-(CH}_2\text{)}_5\text{-O-} \right]$	3800

[0688] &lt;树脂的合成例&gt;

[0689] (合成例2-1) 树脂B-1的合成

[0690] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加39.0g(固体成分换算)的酸酐大分子单体MM-1、2.2g的均苯四甲酸酐(酸酐AA-1:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)、0.28g的邻苯二甲酸酐(封端剂ED-1:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)、10g的丙二醇单甲醚乙酸酯,并加温至40℃。对其添加1,3-苯二胺(二胺DA-1:Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)2.2g,在40℃下进一步加热搅拌6小时,由此获得了树脂B-1的30%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液。所获得的树脂B-1的重均分子量为10300,酸值为72mgKOH/g。

[0691] (合成例2-2~2-93) 树脂B-2~B-93的合成

[0692] 将酸酐大分子单体、酸酐、二胺、封端剂变更为下述表中记载的种类及添加量,除此以外,以与合成例2-1相同的方法合成了树脂B-2~B-93。将各树脂的重均分子量(Mw)及酸值综合记载于下述表中。

[0693] [表9]

[0694]

树脂	酸二酐大分子单体		酸二酐		二胺		封端剂		Mw	酸值 (mgKOH/g)
	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)		
B-1	MM-1	39	AA-1	2.2	DA-1	2.2	ED-1	0.28	10300	72
B-2	MM-2	43	AA-2	2.9	DA-2	4.1	ED-2	0.18	7300	37
B-3	MM-3	34	AA-3	3.1	DA-3	4.9	ED-3	0.29	14500	51
B-4	MM-4	48	AA-2	2.9	DA-7	4.2	ED-1	0.28	10100	50
B-5	MM-5	65	AA-4	3.2	DA-3	4.9	ED-2	0.18	6600	35
B-6	MM-6	57	AA-7	3.6	DA-2	4.1	ED-2	0.18	17900	26
B-7	MM-7	45	AA-2	2.9	DA-4	6.4	ED-1	0.28	10200	26
B-8	MM-8	38	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-1	0.28	15800	75
B-9	MM-9	40	AA-7	3.6	DA-2	4.1	-	-	22800	64
B-10	MM-10	44	AA-7	3.6	DA-7	4.2	-	-	24900	50
B-11	MM-11	32	AA-4	3.2	DA-2	4.1	ED-1	0.28	16100	39
B-12	MM-12	35	-	-	DA-5	7.3	ED-1	0.28	7800	16
B-13	MM-13	46	AA-2	2.9	DA-6	6.7	ED-3	0.29	13600	61
B-14	MM-14	22	AA-5	2.5	DA-2	4.1	ED-3	0.29	6000	71
B-15	MM-15	34	AA-7	3.6	DA-6	6.7	ED-2	0.18	14800	73
B-16	MM-16	50	AA-2	2.9	DA-6	6.7	ED-1	0.28	20900	39
B-17	MM-17	27	AA-8	4.4	DA-2	4.1	-	-	23400	57
B-18	MM-18	26	AA-8	4.4	DA-2	4.1	ED-1	0.28	10600	32
B-19	MM-19	30	AA-2	2.9	DA-5	7.3	ED-1	0.28	11700	73
B-20	MM-20	48	-	-	DA-6	6.7	ED-1	0.28	13400	17
B-21	MM-21	39	AA-4	3.2	DA-6	6.7	ED-2	0.18	7800	75
B-22	MM-22	35	AA-3	3.1	DA-6	6.7	ED-2	0.18	22100	31
B-23	MM-23	47	AA-2	2.9	DA-5	7.3	ED-2	0.18	5100	65
B-24	MM-24	64	AA-6	2.2	DA-4	6.4	ED-2	0.18	24400	22
B-25	MM-25	43	AA-1	2.2	DA-4	6.4	ED-1	0.28	7500	34
B-26	MM-26	78	AA-2	2.9	DA-4	6.4	ED-2	0.18	19100	50
B-27	MM-27	66	AA-7	3.6	DA-6	6.7	ED-1	0.28	14700	60
B-28	MM-28	64	AA-2	2.9	DA-3	4.9	ED-1	0.28	23000	26
B-29	MM-29	73	-	-	DA-3	4.9	-	-	21600	23
B-30	MM-30	89	AA-1	2.2	DA-4	6.4	ED-1	0.28	22600	30
B-31	MM-31	16	AA-8	4.4	DA-7	4.2	ED-1	0.28	24300	46
B-32	MM-32	41	AA-3	3.1	DA-5	7.3	ED-1	0.28	7400	71
B-33	MM-33	20	AA-7	3.6	DA-4	6.4	ED-2	0.18	21600	70
B-34	MM-34	21	AA-2	2.9	DA-7	4.2	ED-1	0.28	20800	34
B-35	MM-35	24	AA-6	2.2	DA-6	6.7	ED-2	0.18	15800	59
B-36	MM-36	9	AA-3	3.1	DA-6	6.7	ED-1	0.28	21700	73
B-37	MM-37	35	AA-2	2.9	DA-6	6.7	ED-2	0.18	15700	81
B-38	MM-38	44	AA-4	3.2	DA-2	4.1	ED-1	0.28	23300	46
B-39	MM-39	32	AA-8	4.4	DA-3	4.9	ED-2	0.18	23500	34
B-40	MM-40	38	AA-3	3.1	DA-2	4.1	-	-	23500	62

[0695] [表10]

[0696]

树脂	酸二酐大分子单体		酸二酐		二胺		封端剂		Mw	酸值 (mgKOH/g)
	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)		
B-41	MM-1	39	AA-4	3.2	DA-3	4.9	ED-1	0.28	12700	16
B-42	MM-4	48	AA-6	2.2	DA-6	6.7	ED-2	0.18	8800	68
B-43	MM-17	27	AA-6	2.2	DA-7	4.2	ED-2	0.18	6300	47
B-44	MM-18	26	AA-2	2.9	DA-1	2.2	ED-1	0.28	19400	84
B-45	MM-19	30	AA-1	2.2	DA-7	4.2	-	-	21600	77
B-46	MM-20	48	AA-7	3.6	DA-4	6.4	ED-3	0.29	14000	74
B-47	MM-20	48	AA-8	4.4	DA-5	7.3	ED-1	0.28	22300	30
B-48	MM-21	39	AA-7	3.6	DA-6	6.7	ED-2	0.18	24200	54
B-49	MM-21	39	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-1	0.28	20100	65
B-50	MM-22	35	AA-7	3.6	DA-6	6.7	-	-	22600	65
B-51	MM-22	35	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-2	0.18	13800	18
B-52	MM-23	47	-	-	-	-	ED-3	2.9	4900	80
B-53	MM-23	47	AA-8	4.4	DA-6	6.7	-	-	24100	25
B-54	MM-23	47	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-1	0.28	13500	56
B-55	MM-23	47	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-1	0.28	17200	36
B-56	MM-23	47	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-3	0.29	9500	47
B-57	MM-23	24	AA-8	6.6	DA-4	6.4	ED-1	0.28	14000	89
B-58	MM-23	71	AA-8	2.2	DA-4	6.4	ED-1	0.28	19300	29
B-59	MM-24	64	AA-7	3.6	DA-5	7.3	-	-	23600	32
B-60	MM-24	64	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-2	0.18	15400	50
B-61	MM-25	43	AA-7	3.6	DA-4	6.4	ED-2	0.18	18900	81
B-62	MM-25	43	-	-	DA-6	6.7	ED-3	0.29	12300	16
B-63	MM-26	78	AA-7	3.6	DA-4	6.4	-	-	24300	64
B-64	MM-26	78	AA-8	4.4	DA-5	7.3	ED-2	0.18	7500	69
B-65	MM-27	66	AA-7	3.6	DA-6	6.7	ED-2	0.18	9500	78
B-66	MM-27	66	AA-8	4.4	DA-4	6.4	-	-	25100	26
B-67	MM-28	64	-	-	-	-	ED-3	2.9	6600	40
B-68	MM-28	64	AA-8	4.4	DA-4	6.4	-	-	27800	81
B-69	MM-28	64	AA-7	3.6	DA-5	7.3	-	-	26200	67
B-70	MM-29	73	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-2	0.18	9800	42
B-71	MM-29	73	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-1	0.28	15500	56
B-72	MM-29	73	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-3	0.29	18900	38
B-73	MM-29	73	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-1	0.56	7400	68
B-74	MM-29	73	-	-	DA-5	7.3	ED-1	0.28	6200	19
B-75	MM-29	37	AA-8	6.6	DA-4	6.4	ED-1	0.28	10800	78
B-76	MM-29	110	AA-8	2.2	DA-4	6.4	ED-1	0.28	8300	32
B-77	MM-30	89	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-1	0.28	13600	61
B-78	MM-30	89	AA-7	3.6	DA-4	6.4	ED-1	0.28	7700	35
B-79	MM-31	16	AA-7	3.6	DA-6	6.7	ED-1	0.28	10600	59
B-80	MM-31	16	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-2	0.18	11700	56

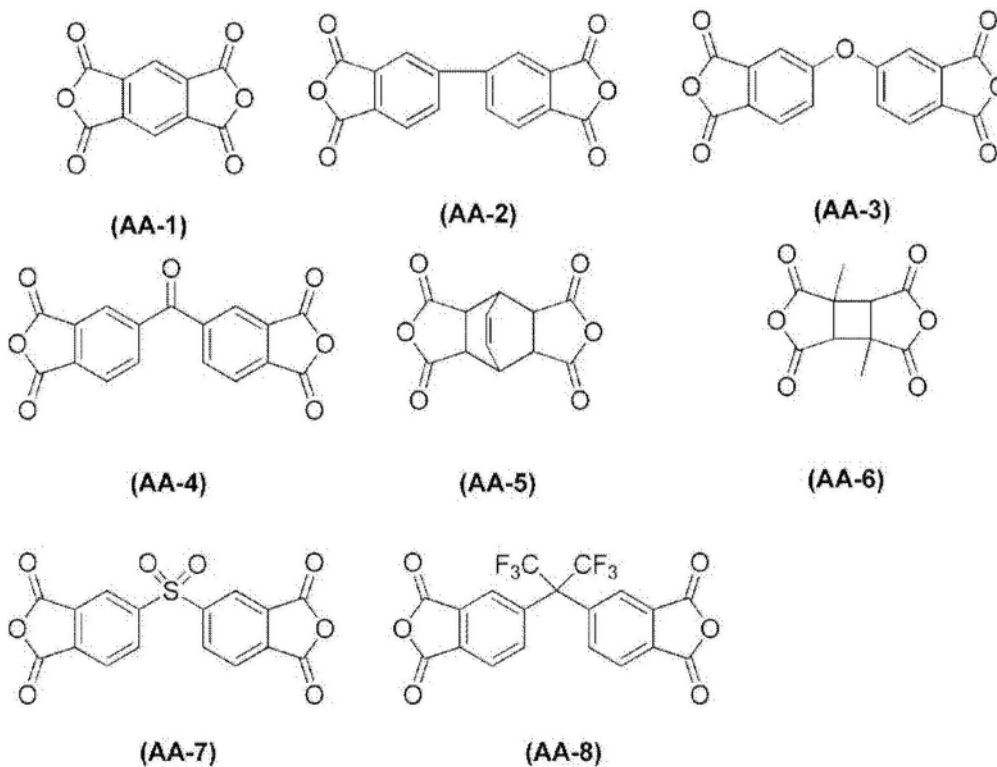
[0697] [表11]

[0698]

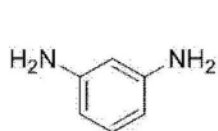
树脂	酸二酐大分子单体		酸二酐		二胺		封端剂		Mw	酸值 (mgKOH/g)
	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)	种类	添加量 (质量份)		
B-81	MM-32	41	AA-7	3.6	DA-5	7.3	ED-1	0.28	16400	71
B-82	MM-32	41	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-2	0.18	8100	43
B-83	MM-33	20	AA-7	3.6	DA-4	6.4	ED-2	0.18	14900	84
B-84	MM-33	20	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-1	0.28	14500	55
B-85	MM-34	21	AA-7	3.6	DA-4	6.4	ED-1	0.28	15700	57
B-86	MM-34	21	AA-8	4.4	DA-5	7.3	ED-2	0.18	15000	36
B-87	MM-35	24	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-1	0.28	16600	33
B-88	MM-35	24	AA-8	4.4	DA-4	6.4	-	-	23100	75
B-89	MM-35	24	AA-8	4.4	DA-6	6.7	ED-2	0.18	15700	52
B-90	MM-35	24	AA-7	3.6	DA-4	6.4	ED-2	0.18	12500	19
B-91	MM-35	24	AA-8	4.4	DA-5	7.3	ED-2	0.18	17600	35
B-92	MM-35	24	AA-7	3.6	DA-6	6.7	-	-	21500	27
B-93	MM-35	24	AA-8	4.4	DA-4	6.4	ED-2	0.18	7300	62

[0699] 酸二酐大分子单体MM-1~MM-40分别为上述结构的化合物。并且,酸二酐AA-1~AA-8、二胺DA-1~DA-7及封端剂ED-1~ED-3分别为以下所示的结构的化合物。

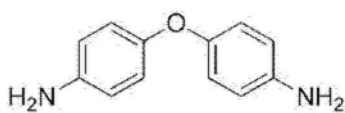
[0700] [化学式41]



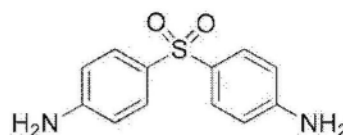
[0702] [化学式42]



(DA-1)

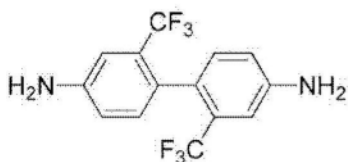


(DA-2)

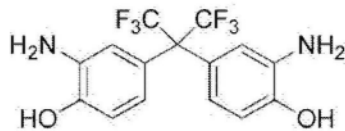


(DA-3)

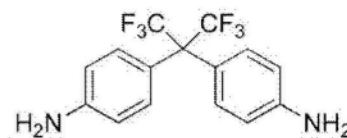
[0703]



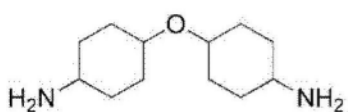
(DA-4)



(DA-5)

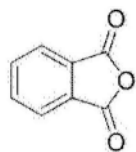


(DA-6)

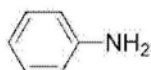


(DA-7)

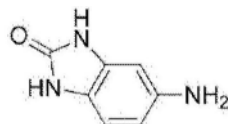
[0704] [化学式43]



(ED-1)



(ED-2)



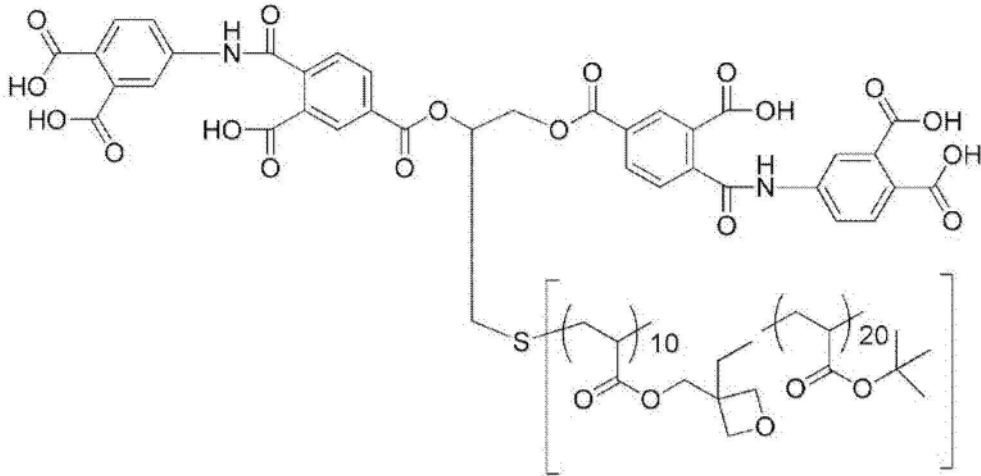
(ED-3)

[0705]

[0706] (合成例2-94) 树脂B-94的合成

[0707] 在经氮气置换的三口烧瓶中添加14.9g(固体成分换算)的酸二酐大分子单体MM-23,添加10g的丙二醇单甲醚乙酸酯,并加温至40℃。对其添加1.8g的4-氨基邻苯二甲酸(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制),在40℃下进一步加热搅拌6小时,由此获得了下述结构的树脂B-94的30%丙二醇单甲醚乙酸酯溶液。所获得的树脂B-94的重均分子量为4900,酸值为34mgKOH/g。

[0708] [化学式44]



(B-94)

[0709]

[0710] <分散液的制造>

[0711] 利用珠磨机(使用0.3mm直径的二氧化锆珠),对混合了下述表中记载的原料的混合液进行3小时的混合及分散之后,进一步利用附减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Japan BEE Co.,Ltd.制),在2000MPa的压力下,将流量设为500g/分钟的而进行了分散处理。该分散处理重复进行10次而获得了各分散液。

[0712] [表12]

	色材		颜料衍生物		树脂(分散剂)											溶剂		
	PR 264	PR 254	衍生物 1	衍生物 2	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	C-1	C-2	C-3
分散液 R1	20.8	-	5.2	-	9.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64.8	-	-
分散液 R2	-	24.2	-	5.6	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.6	-	4.8
分散液 R3	11.6	10.6	-	4.6	11.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	62.0	-
分散液 R4	20.8	-	5.2	-	-	9.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64.8	-	-
分散液 R5	21.2	-	5.2	-	-	-	8.9	-	-	-	-	-	-	-	-	64.7	-	-
分散液 R6	20.8	-	5.1	-	-	-	-	9.2	-	-	-	-	-	-	-	64.9	-	-
分散液 R7	20.8	-	5.2	-	-	-	-	-	9.2	-	-	-	-	-	-	32.4	32.4	-
分散液 R8	24.2	-	4.9	-	-	-	-	-	-	9.5	-	-	-	-	-	61.4	-	-
分散液 R9	20.8	-	5.2	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	-	-	-	64.8	-	-
分散液 R10	20.8	-	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	-	-	32.4	-	32.4
分散液 R11	21.2	-	4.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.9	-	-	64.3	-	-
分散液 R12	20.8	-	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	64.8	-	-
分散液 R13	-	24.1	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.2	59.2	-	-

[0713]

[0714] [表13]

[0715]

	色材		颜料衍生物		树脂(分散剂)										溶剂			
	PR 264	PR 254	衍生物 1	衍生物 2	B-46	B-48	B-50	B-52	B-54	B-56	B-58	B-60	B-61	B-62	cB-1	C-1	C-2	C-3
分散液 R14	20.8	-	5.2	-	9.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64.8	-	-
分散液 R15	-	24.2	-	5.6	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	55.6	-	4.8
分散液 R16	11.6	10.6	-	4.6	11.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	62.0	-
分散液 R17	20.8	-	5.2	-	-	9.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	64.8	-	-
分散液 R18	20.5	-	5.3	-	-	-	9.2	-	-	-	-	-	-	-	-	65.0	-	-
分散液 R19	11.6	10.6	5.2	-	-	-	-	9.8	-	-	-	-	-	-	-	62.8	-	-
分散液 R20	20.8	-	5.2	-	-	-	-	-	9.2	-	-	-	-	-	-	44.8	-	20.0
分散液 R21	20.8	-	5.2	-	-	-	-	-	-	9.2	-	-	-	-	-	54.8	-	10.0
分散液 R22	20.8	-	5.8	-	-	4.2	-	-	-	-	5.0	-	-	-	-	54.2	-	10.0
分散液 R23	11.6	10.6	5.2	-	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	-	-	53.4	-	10.0
分散液 R24	20.8	-	5.2	-	-	4.2	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	54.8	-	10.0
分散液 R25	20.3	-	5.3	-	-	4.2	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	51.0	-	10.0
分散液 CR1	20.8	-	4.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.2	65.1	-	-

[0716]

[表14]

[0717]

	色材		颜料衍生物		树脂(分散剂)										溶剂			
	PB 15:6	PB 16	衍生物 1	衍生物 2	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-18	B-19	B-20	B-21	B-22	C-1	C-2	C-3
分散液 B1	22.6	-	-	5.0	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	2.6	57.4
分散液 B2	-	22.3	-	4.2	-	10.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.1	-	43.1
分散液 B3	5.4	22.4	-	5.6	-	-	10.5	-	-	-	-	-	-	-	-	52.9	-	3.2
分散液 B4	-	22.3	-	4.2	10.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43.1	-	20.1
分散液 B5	-	22.3	-	4.2	-	-	10.1	-	-	-	-	-	-	-	-	43.3	-	20.1
分散液 B6	-	22.3	-	4.6	-	-	-	10.3	-	-	-	-	-	-	-	42.7	10.1	10.0
分散液 B7	-	22.3	2.1	2.0	-	-	-	-	11.5	-	-	-	-	-	-	42.0	-	20.1
分散液 B8	11.0	11.3	-	4.2	-	-	-	-	-	10.3	-	-	-	-	-	43.1	-	20.1
分散液 B9	-	22.3	-	4.2	-	-	-	-	-	-	10.2	-	-	-	-	43.2	10.1	10.0
分散液 B10	11.0	11.3	-	4.9	-	-	-	-	-	-	-	10.3	-	-	-	43.1	10.1	9.3
分散液 B11	-	22.3	2.1	2.1	-	-	-	-	-	-	-	-	10.6	-	-	42.8	-	20.1
分散液 B12	-	22.3	-	4.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.7	-	42.3	-	20.1
分散液 B13	-	22.3	-	4.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.3	43.1	-	20.1

[0718]

[表15]

[0719]

	色材		颜料衍生物		树脂(分散剂)										溶剂			
	PB 15:6	PB 16	衍生物 1	衍生物 2	B-63	B-65	B-67	B-69	B-71	B-73	B-75	B-77	B-79	B-81	cB-1	C-1	C-2	C-3
分散液 B14	22.6	-	-	5.0	9.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.6	2.6	57.4
分散液 B15	-	22.3	-	4.2	-	10.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20.1	-	43.1
分散液 B16	5.4	22.4	-	5.6	-	-	10.5	-	-	-	-	-	-	-	-	43.1	-	13.0
分散液 B17	-	22.3	-	4.2	10.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43.1	-	20.1
分散液 B18	-	22.3	-	4.2	-	-	10.3	-	-	-	-	-	-	-	-	53.1	1.0	9.1
分散液 B19	11.0	11.3	-	5.6	-	-	-	10.6	-	-	-	-	-	-	-	43.1	1.0	17.4
分散液 B20	-	22.3	-	4.2	-	5.0	-	-	10.3	-	-	-	-	-	-	43.1	1.0	14.1
分散液 B21	-	22.3	-	4.2	-	-	-	-	-	10.3	-	-	-	-	-	53.1	1.0	9.1
分散液 B22	-	22.3	-	4.2	-	5.0	-	-	-	-	5.5	-	-	-	-	53.1	1.0	8.9
分散液 B23	-	22.3	-	5.3	-	-	-	-	-	-	-	10.3	-	-	-	43.1	1.0	18.0
分散液 B24	-	22.3	-	4.2	-	5.0	-	-	-	-	-	-	5.5	-	-	43.1	1.0	18.9
分散液 B25	-	22.3	-	3.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.3	-	43.1	1.0	19.8
分散液 CB1	-	22.3	-	4.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.3	43.1	-	20.1

[0720]

[表16]

	色材						颜料衍生物		树脂(分散剂)										溶剂			
	PB 7	PG 36	PG 58	PY 129	PY 185	PY 215	衍生物 1	衍生物 2	B-23	B-24	B-25	B-26	B-27	B-28	B-29	B-30	B-31	B-32	B-33	C-1	C-2	
分散液 G1	12.3	-	-	-	-	-	-	2.5	2.5	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	80.4	-
分散液 G2	-	11.9	-	-	2.5	-	-	2.3	-	2.8	-	-	-	-	1.1	-	-	-	-	-	79.4	-
分散液 G3	10.1	-	2.0	-	2.5	-	-	2.6	-	-	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67.5	10.0
分散液 G4	-	-	10.2	1.5	-	1.5	-	2.3	7.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76.9	-
分散液 G5	-	-	10.2	1.5	-	1.5	-	2.3	-	7.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76.9	-
分散液 G6	-	-	10.2	3.0	-	-	-	2.3	-	-	7.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76.9	0.3
分散液 G7	-	-	10.2	3.0	-	-	-	2.3	-	-	-	7.6	-	-	-	-	-	-	-	-	76.9	-
分散液 G8	-	10.2	-	-	-	3.0	-	2.3	-	-	-	-	7.9	-	-	-	-	-	-	-	76.3	0.3
分散液 G9	-	10.2	-	-	-	3.0	-	2.3	-	-	-	-	7.6	-	-	-	-	-	-	-	66.9	10.0
分散液 G10	-	-	10.2	3.0	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	8.5	-	-	-	-	-	-	66.9	9.1
分散液 G11	-	-	10.2	3.0	-	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	7.6	-	-	-	-	-	76.9	-
分散液 G12	-	10.2	-	-	-	3.0	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	8.1	-	-	-	76.4	-
分散液 G13	-	10.2	-	-	-	3.0	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.6	-	-	76.9	-
分散液 G14	-	-	10.2	-	-	3.0	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.2	76.9	0.4	

[0722]

[表17]

[0723]

	色材						颜料衍生物		树脂(分散剂)											溶剂		
	PB 7	PG 36	PG 58	PY 129	PY 185	PY 215	衍 生 物 1	衍 生 物 2	B-80	B-81	B-82	B-83	B-84	B-85	B-90	B-91	B-92	B-93	cB-1	C-1	C-2	
分散液 G15	12.3	-	-	-	-	-	-	2.5	2.5	-	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	80.4	-	
分散液 G16	-	11.9	-	-	2.5	-	-	2.3	-	2.8	-	-	-	-	1.1	-	-	-	-	79.4	-	
分散液 G17	10.1	-	2.0	-	2.5	-	-	2.6	-	-	5.3	-	-	-	-	-	-	-	-	77.5	-	
分散液 G18	-	-	10.2	2.0	-	1.0	-	2.3	7.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76.9	-	
分散液 G19	-	-	10.2	2.0	-	1.0	-	2.3	-	7.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	76.9	-	
分散液 G20	-	-	10.2	2.0	-	1.0	-	2.3	-	-	7.6	-	-	-	-	-	-	-	-	76.9	-	
分散液 G21	-	-	10.2	2.0	-	1.0	-	2.3	-	-	-	7.7	-	-	-	-	-	-	-	66.9	9.9	
分散液 G22	-	-	10.2	2.0	1.0	-	-	2.3	-	-	-	-	7.6	-	-	-	-	-	-	76.9	-	
分散液 G23	-	-	10.2	2.0	1.0	-	-	2.3	3.8	-	-	-	-	7.6	-	-	-	-	-	73.1	-	
分散液 G24	-	-	10.2	2.0	1.0	-	-	2.3	-	-	-	-	-	7.9	-	-	-	-	-	76.6	-	
分散液 G25	-	-	10.2	-	-	3.0	-	2.3	3.8	-	-	-	-	-	7.6	-	-	-	-	63.1	10.0	
分散液 G26	-	-	10.2	-	-	3.0	-	2.3	3.8	-	-	-	-	-	-	7.6	-	-	-	63.1	10.0	
分散液 G27	-	-	10.2	-	2.0	1.0	-	2.3	3.8	-	-	-	-	-	-	-	-	7.8	-	72.9	-	
分散液 CG1	-	-	10.2	-	2.0	1.0	-	2.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.6	76.9	-	

[0724] [表18]

[0725]

	色材								颜料衍生物		树脂(分散剂)								溶剂			
	PR 264	PR 179	PB 15:6	PB 16	PY 215	PV 23	IRG APH ORE	PBK 32	衍 生 物 1	衍 生 物 2	B-47	B-49	B-51	B-53	B-55	B-57	B-59	B-61	B-63	C-1	C-2	C-3
分散液 Bk1	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	-	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-	62.4	-	17.7
分散液 Bk2	-	9.9	-	1.3	-	-	-	-	-	1.5	-	4.5	-	-	-	-	-	-	-	62.6	20.2	-
分散液 Bk3	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-	-	62.4	17.7	-
分散液 Bk4	-	-	12.4	-	-	-	-	-	1.2	-	2.0	-	-	3.2	-	-	-	-	-	62.2	9.7	9.3
分散液 Bk5	-	-	-	6.3	-	-	6.3	-	-	2.1	2.0	-	-	-	3.2	-	-	-	-	62.2	17.9	-
分散液 Bk6	-	-	3.1	-	-	-	3.1	3.1	-	2.1	2.0	-	-	-	-	3.2	-	-	-	64.8	18.6	-
分散液 Bk7	-	-	4.2	-	-	4.2	-	-	1.0	1.0	2.0	-	-	-	-	-	2.5	-	-	64.0	21.1	-
分散液 Bk8	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	2.3	-	2.0	-	-	-	-	-	-	2.2	-	62.4	18.9	-
分散液 Bk9	-	9.9	-	1.3	-	-	-	-	-	1.5	2.0	-	-	-	-	-	-	-	2.2	62.6	20.5	-
分散液 Bk10	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	-	-	6.5	-	-	-	-	-	-	-	62.4	-	17.7
分散液 Bk11	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-	-	62.4	-	17.7
分散液 Bk12	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	0.3	-	-	-	6.5	-	-	-	-	-	60.8	-	19.0
分散液 Bk13	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	0.3	-	-	-	-	6.5	-	-	-	-	60.8	-	19.0
分散液 Bk14	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	0.3	-	-	-	-	-	6.5	-	-	-	61.6	-	18.2
分散液 Bk15	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	6.5	-	-	62.4	-	17.7
分散液 Bk16	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	0.3	-	-	-	-	-	-	-	6.5	-	60.5	-	19.3
分散液 Bk17	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.5	62.4	-	17.7

[0726]

[表19]

	色材								颜料衍生物		树脂(分散剂)					溶剂		
	PR 264	PR 179	PB 15:6	PB 16	PY 215	PV 23	IRGAP HORE	PBK32	衍 生 物 1	衍 生 物 2	B-65	B-66	B-68	B-94	cB-1	C-1	C-2	C-3
分散液 Bk18	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	-	6.5	-	-	-	-	62.4	-	17.7
分散液 Bk19	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	0.2	-	6.5	-	-	-	60.8	-	19.1
分散液 Bk20	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	0.2	-	-	6.5	-	-	60.8	-	19.1
分散液 Bk21	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	1.2	0.2	-	-	-	6.5	-	60.8	-	19.1
分散液 CBk1	6.8	-	-	4.4	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.5	64.1	-	17.2
分散液 CBk2	-	9.9	-	1.3	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	6.5	62.6	-	18.2
分散液 CBk3	-	-	-	6.3	-	-	6.3	-	-	2.1	-	-	-	-	6.5	62.2	-	16.6

[0727]

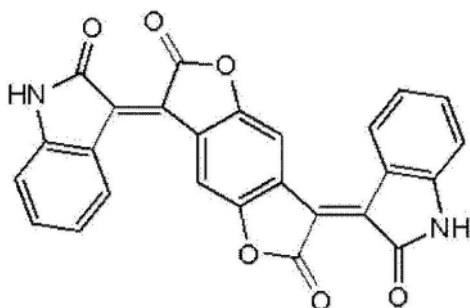
[0728] 上述表中记载的数值的单位为质量份。上述表中所示的原料中,以缩写表示的原料的详细内容如下。

[0729] (色材)

[0730] PR264:C.I. 颜料红264 (红色颜料、二酮吡咯并吡咯颜料)

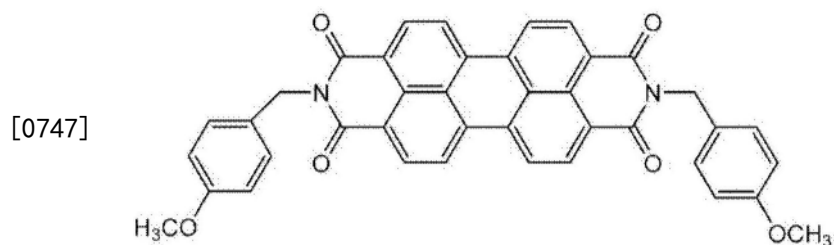
- [0731] PR254:C.I. 颜料红254 (红色颜料、二酮吡咯并吡咯颜料)  
 [0732] PR179:C.I. 颜料红179  
 [0733] PB15:6:C.I. 颜料蓝15:6 (蓝色颜料、酞菁颜料)  
 [0734] PB16:C.I. 颜料蓝16 (蓝色颜料、酞菁颜料)  
 [0735] PG7:C.I. 颜料绿7  
 [0736] PG36:C.I. 颜料绿36  
 [0737] PG58:C.I. 颜料绿58  
 [0738] PY129:C.I. 颜料黄129  
 [0739] PY185:C.I. 颜料黄185  
 [0740] PY215:C.I. 颜料黄215  
 [0741] PV23:C.I. 颜料紫23  
 [0742] IRGAPHORE: Irgaphor Black S 0100CF (BASF公司制, 下述结构的化合物, 内酰胺颜料)

[0743] [化学式45]



[0745] PBk32:C.I. 颜料黑32 (下述结构的化合物、花颜料)

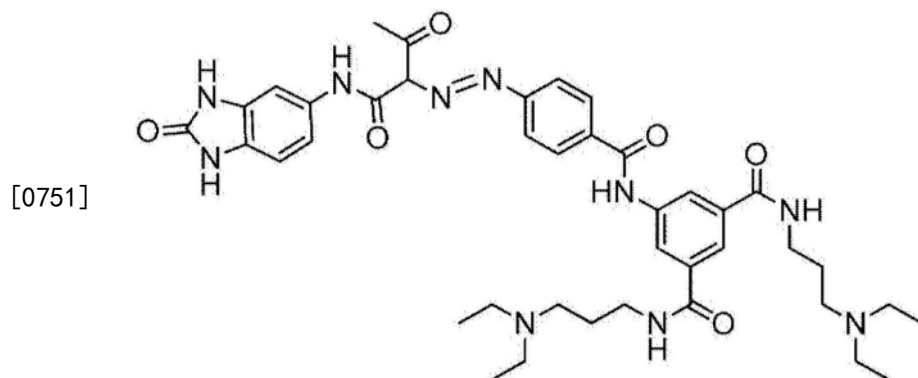
[0746] [化学式46]



[0748] (颜料衍生物)

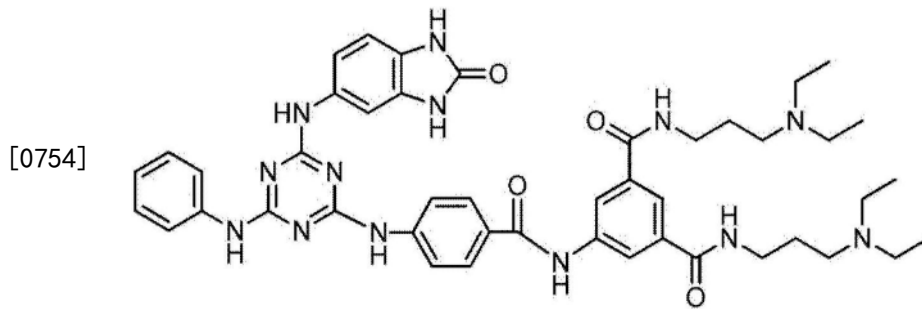
[0749] 衍生物1: 下述结构的化合物

[0750] [化学式47]



[0752] 衍生物2:下述结构的化合物

[0753] [化学式48]



[0755] (树脂)

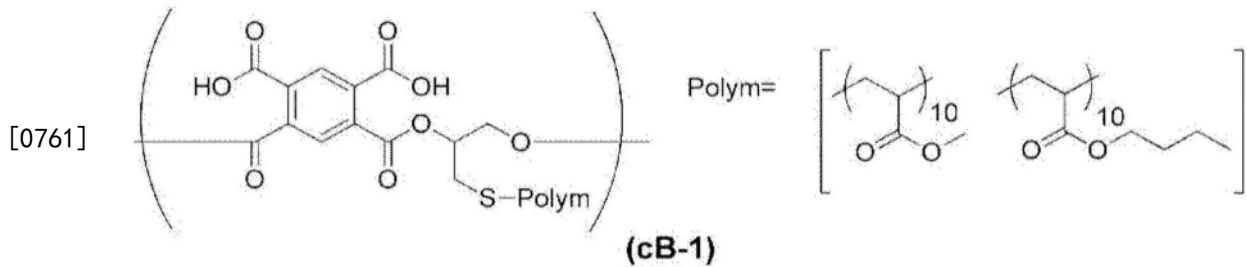
[0756] (特定树脂)

[0757] B-1、B-2、B-3、B-4、B-5、B-6、B-7、B-8、B-9、B-10、B-11、B-12、B-13、B-14、B-15、B-16、B-17、B-18、B-19、B-20、B-21、B-22、B-23、B-24、B-25、B-26、B-27、B-28、B-29、B-30、B-31、B-32、B-33、B-46、B-47、B-48、B-49、B-50、B-51、B-52、B-53、B-54、B-55、B-56、B-57、B-58、B-59、B-60、B-61、B-62、B-63、B-65、B-66、B-67、B-68、B-69、B-71、B-73、B-75、B-77、B-79、B-80、B-81、B-82、B-83、B-84、B-85、B-90、B-91、B-92、B-93、B-94;上述树脂

[0758] (比较树脂)

[0759] cB-1:下述结构的树脂(重均分子量为10885,酸值为74mgKOH/g。“Polym”的记载表示由“Polym”表示的结构的重复单元以所附数值的数键合的结构的聚合物链与硫原子(S)键合的情况。)

[0760] [化学式49]



[0762] (溶剂)

[0763] C-1:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0764] C-2:丙二醇单甲醚

[0765] C-3:环己酮

[0766] <树脂组合物的制造>

[0767] 混合下述表中记载的原料而制备了实施例及比较例的树脂组合物。

[0768] [表20]

[0769]

	分散液		树脂		聚合性单体		光聚合引发剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例 1	分散液 R1	54.6	Ba-1	12.0	D-1	5	E-1	5.0	C-1	23.4
实施例 2	分散液 R2	56.4	Ba-1	4.0	D-1	4	E-1	3.0	C-1	32.6
实施例 3	分散液 R3	54.6	Ba-1	2.0	D-1	3	E-2	1.0	C-3	39.4
实施例 4	分散液 R4	58.6	Ba-1	8.0	D-1	3	E-2	3.0	C-3	27.4
实施例 5	分散液 R5	55.0	Ba-1	8.0	D-1	3	E-3	3.0	C-3	31.0
实施例 6	分散液 R6	55.9	Ba-1	10.0	D-1	5	E-1	3.0	C-3	26.1
实施例 7	分散液 R7	57.2	Ba-1	10.0	D-1	5	E-2	3.0	C-3	24.8
实施例 8	分散液 R8	63.7	Ba-1	10.0	D-1	4	E-3	3.0	C-1	19.3
实施例 9	分散液 R9	56.9	Ba-1	12.0	D-1	4	E-3	3.0	C-3	24.1
实施例 10	分散液 R10	55.0	Ba-1	5.0	D-1	4	E-2	3.0	C-1	33.0
实施例 11	分散液 R11	55.0	Ba-1	5.0	D-1	3	E-2	3.0	C-1 C-2	17 17
实施例 12	分散液 R12	55.0	Ba-1	5.0	D-1	3	E-3	3.0	C-1 C-3	17 17
实施例 13	分散液 R13	55.0	Ba-2	5.0	D-2	2	E-3	3.0	C-1	35.0
实施例 14	分散液 R14	52.5	Ba-2	8.0	D-2	5	E-1	2.0	C-3	32.5
实施例 15	分散液 R15	52.0	Ba-2	8.0	D-2	5	E-1	3.0	C-3	32.0
实施例 16	分散液 R16	57.9	Ba-2	8.0	D-2	5	E-1	3.0	C-3	26.2
实施例 17	分散液 R17	52.3	Ba-2	8.0	D-2	5	E-2	3.0	C-3	31.7
实施例 18	分散液 R18	56.7	Ba-2	8.0	D-2	2	E-2	2.0	C-3	31.3
实施例 19	分散液 R19	55.1	Ba-2	8.0	D-2	5	E-2	3.0	C-1	28.9
实施例 20	分散液 R20	58.0	Ba-2	10.0	D-2	5	E-3	3.0	C-1	24.0
实施例 21	分散液 R21	53.8	Ba-2	10.0	D-2	2	E-3	3.0	C-1	31.2
实施例 22	分散液 R22	54.1	Ba-2	10.0	D-2	5	E-3	3.0	C-1	27.9
实施例 23	分散液 R23	59.2	Ba-2	10.0	D-2	5	E-1	3.0	C-3	22.9
实施例 24	分散液 R24	56.4	Ba-2	8.0	D-2	5	E-2	2.0	C-3	28.6
实施例 25	分散液 R25	56.8	Ba-3	8.0	D-3	2	E-3	3.0	C-3	30.2
实施例 26	分散液 B1	55.0	Ba-2	5.0	D-2	2	E-3	3.0	C-1	35.0
实施例 27	分散液 B2	52.5	Ba-2	8.0	D-2	5	E-1	2.0	C-3	32.5
实施例 28	分散液 B3	52.0	Ba-2	8.0	D-2	5	E-1	3.0	C-3	32.0
实施例 29	分散液 B4	57.9	Ba-2	8.0	D-2	5	E-1	3.0	C-3	26.2
实施例 30	分散液 B5	52.3	Ba-2	8.0	D-2	5	E-2	3.0	C-3	31.7
实施例 31	分散液 B6	56.7	Ba-2	8.0	D-2	2	E-2	2.0	C-3	31.3
实施例 32	分散液 B7	55.1	Ba-2	8.0	D-2	5	E-2	3.0	C-1	28.9
实施例 33	分散液 B8	58.0	Ba-2	10.0	D-2	5	E-3	3.0	C-1	24.0
实施例 34	分散液 B9	53.8	Ba-2	10.0	D-2	2	E-3	3.0	C-1	31.2
实施例 35	分散液 B10	54.1	Ba-2	10.0	D-2	5	E-3	3.0	C-1	27.9
实施例 36	分散液 B11	59.2	Ba-2	10.0	D-2	5	E-1	3.0	C-3	22.9
实施例 37	分散液 B12	56.4	Ba-2	8.0	D-2	5	E-2	2.0	C-3	28.6
实施例 38	分散液 B13	56.8	Ba-3	8.0	D-3	2	E-3	3.0	C-3	30.2
实施例 39	分散液 B14	63.7	Ba-3	9.0	D-3	5	E-1	3.0	C-3	19.3
实施例 40	分散液 B15	70.2	Ba-3	10.0	D-3	5	E-2	3.0	C-3	11.8

[0770]

[表21]

[0771]

	分散液		树脂		聚合性单体		光聚合引发剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例 41	分散液 B16	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	2.0	C-1	33.0
实施例 42	分散液 B17	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 43	分散液 B18	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 44	分散液 B19	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 45	分散液 B20	55.0	Ba-3	5.0	D-4	2	E-3	2.0	C-1	36.0
实施例 46	分散液 B21	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 47	分散液 B22	53.8	Ba-3	8.0	D-4	2	E-3	1.0	C-1	35.2
实施例 48	分散液 B23	56.6	Ba-3	8.0	D-4	5	E-1	3.0	C-1	27.5
实施例 49	分散液 B24	59.8	Ba-3	8.0	D-4	5	E-2	3.0	C-1	24.2
实施例 50	分散液 B25	60.3	Ba-3	8.0	D-4	2	E-3	1.0	C-3	28.7
实施例 51	分散液 G1	56.8	Ba-3	8.0	D-3	2	E-3	3.0	C-3	30.2
实施例 52	分散液 G2	63.7	Ba-3	9.0	D-3	5	E-1	3.0	C-3	19.3
实施例 53	分散液 G3	70.2	Ba-3	10.0	D-3	5	E-2	3.0	C-3	11.8
实施例 54	分散液 G4	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	2.0	C-1	33.0
实施例 55	分散液 G5	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 56	分散液 G6	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 57	分散液 G7	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 58	分散液 G8	55.0	Ba-3	5.0	D-4	2	E-3	2.0	C-1	36.0
实施例 59	分散液 G9	55.0	Ba-3	5.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 60	分散液 G10	53.8	Ba-3	8.0	D-4	2	E-3	1.0	C-1	35.2
实施例 61	分散液 G11	56.6	Ba-3	8.0	D-4	5	E-1	3.0	C-1	27.5
实施例 62	分散液 G12	59.8	Ba-3	8.0	D-4	5	E-2	3.0	C-1	24.2
实施例 63	分散液 G13	60.3	Ba-3	8.0	D-4	2	E-3	1.0	C-3	28.7
实施例 64	分散液 G14	57.1	Ba-3	8.0	D-1	5	E-1	2.0	C-3	27.9
实施例 65	分散液 G15	56.3	Ba-3	12.0	D-1	10	E-2	5.0	C-3	16.7
实施例 66	分散液 G16	55.9	Ba-3	8.0	D-1	5	E-3	5.0	C-3	26.1
实施例 67	分散液 G17	54.1	Ba-3	8.0	D-1	2	E-1	3.0	C-3	32.9
实施例 68	分散液 G18	55.9	Ba-3	8.0	D-1	2	E-2	3.0	C-3	31.1
实施例 69	分散液 G19	60.6	Ba-3	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-3	23.4
实施例 70	分散液 G20	55.0	Ba-3	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-3	29.0
实施例 71	分散液 G21	55.0	Ba-2	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-3	29.0
实施例 72	分散液 G22	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-2	3.0	C-1	35.0
实施例 73	分散液 G23	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-2	3.0	C-1	35.0
实施例 74	分散液 G24	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-3	3.0	C-1	35.0
实施例 75	分散液 G25	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-3	3.0	C-1	35.0
实施例 76	分散液 G26	55.0	Ba-3	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-3	29.0
实施例 77	分散液 G27	55.0	Ba-2	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-3	29.0
实施例 78	分散液 Bk1	55.0	Ba-3	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-3	29.0
实施例 79	分散液 Bk2	55.0	Ba-2	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-3	29.0
实施例 80	分散液 Bk3	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-2	3.0	C-1	35.0

[0772]

[表22]

	分散液		树脂		聚合性单体		光聚合引发剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例 81	分散液 Bk4	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-2	3.0	C-1	35.0
实施例 82	分散液 Bk5	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-3	3.0	C-1	35.0
实施例 83	分散液 Bk6	55.0	Ba-2	5.0	D-1	2	E-3	3.0	C-1	35.0
实施例 84	分散液 Bk7	55.0	Ba-2	10.0	D-1	11.5	E-2	5.0	C-1	18.5
实施例 85	分散液 Bk8	55.0	Ba-2	5.0	D-1	5	E-2	3.0	C-1	32.0
实施例 86	分散液 Bk9	55.0	Ba-2	5.0	D-1	5	E-2	3.0	C-1	32.0
实施例 87	分散液 Bk10	55.0	Ba-3	5.0	D-1	5	E-3	3.0	C-1	32.0
实施例 88	分散液 Bk11	55.0	Ba-3	5.0	D-1	2	E-2	3.0	C-1	35.0
实施例 89	分散液 Bk12	55.0	Ba-3	5.0	D-1	2	E-2	3.0	C-1	35.0
实施例 90	分散液 Bk13	55.0	Ba-3	5.0	D-1	2	E-2	3.0	C-1	35.0
实施例 91	分散液 Bk14	55.0	Ba-3	5.0	D-1	3	E-3	3.0	C-1	34.0
实施例 92	分散液 Bk15	55.0	Ba-3	5.0	D-1	3	E-1 E-3	1.5 1.5	C-3	34.0
实施例 93	分散液 Bk16	55.0	Ba-3	8.0	D-4	5	E-2 E-3	1.5 1.5	C-1	29
实施例 94	分散液 Bk17	55.0	Ba-3	8.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	29
实施例 95	分散液 Bk18	55.0	Ba-3	8.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	29
实施例 96	分散液 Bk19	55.0	Ba-3	8.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	29
实施例 97	分散液 Bk20	55.0	Ba-3	8.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	29
实施例 98	分散液 R1 分散液 B1	27.6 27.6	Ba-3	8.0	D-1	5	E-3	3.0	C-1	28.8
实施例 99	分散液 R1 分散液 B6	27.6 27.6	Ba-3	8.0	D-1 D-4	2.5 2.5	E-3	3.0	C-1	33.8
实施例 100	分散液 R8 分散液 B6	27.6 27.6	Ba-3	8.0	D-1 D-4	2.5 2.5	E-3	3.0	C-1	33.8
实施例 101	分散液 R20 分散液 B20	27.6 27.6	Ba-3	8.0	D-1 D-4	2.5 2.5	E-3	3.0	C-1	33.8
实施例 102	分散液 R1 分散液 G1 分散液 B1	18.3 18.3 18.3	Ba-3	8.0	D-1 D-4	2.5 2.5	E-3	3.0	C-1	34.1
实施例 103	分散液 Bk21	55.0	Ba-3	8.0	D-4	5	E-3	3.0	C-1	29
比较例 1	分散液 CR1	54.6	Bb-1	12.0	D-1	5.0	E-1	5.0	C-1	23.4
比较例 2	分散液 CB1	55.0	Bb-1	5.0	D-2	2.0	E-3	3.0	C-1	35.0
比较例 3	分散液 CG1	56.8	Bb-1	8.0	D-3	2.0	E-3	3.0	C-3	30.2
比较例 4	分散液 Cbk1	55.8	Bb-1	8.0	D-1	5.0	E-3	3.0	C-3	28.2
比较例 5	分散液 Cbk2	55.8	Bb-1	8.0	D-1	5.0	E-3	3.0	C-3	28.2
比较例 6	分散液 Cbk3	55.8	Bb-1	8.0	D-1	5.0	E-3	3.0	C-3	28.2

[0773]

[0774] 上述表中记载的原料中,以缩写表示的原料的详细内容如下。

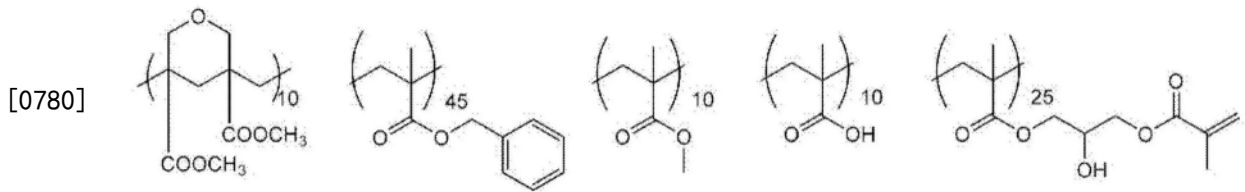
[0775] (分散液)

[0776] 分散液R1 ~ R25、B1 ~ B25、G1 ~ G27、Bk1 ~ Bk21、CR1、CB1、CG1、CBk1 ~ 3:上述分散液

[0777] (树脂)

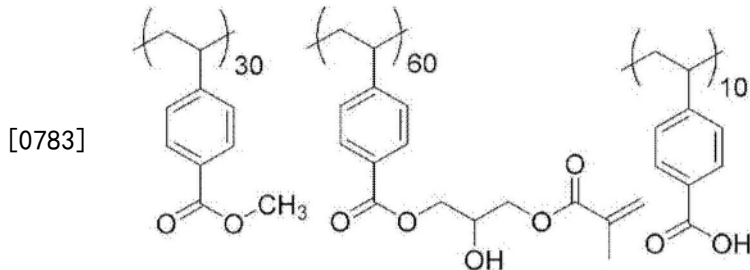
[0778] Ba-1:下述结构的树脂(主链中标注的数值为摩尔比。重均分子量为11000)

[0779] [化学式50]



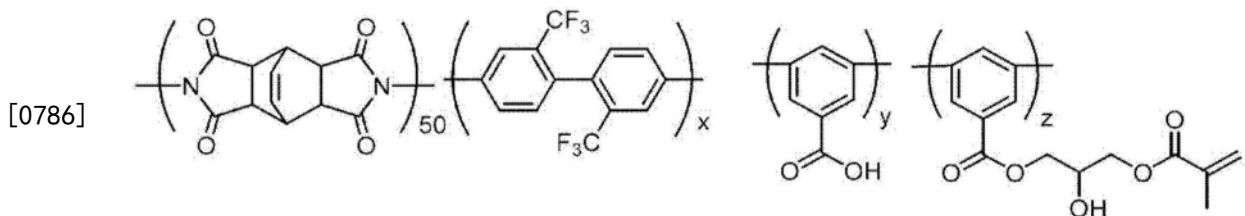
[0781] Ba-2: 下述结构的树脂(主链中标注的数值为摩尔比。重均分子量为15000)

[0782] [化学式51]



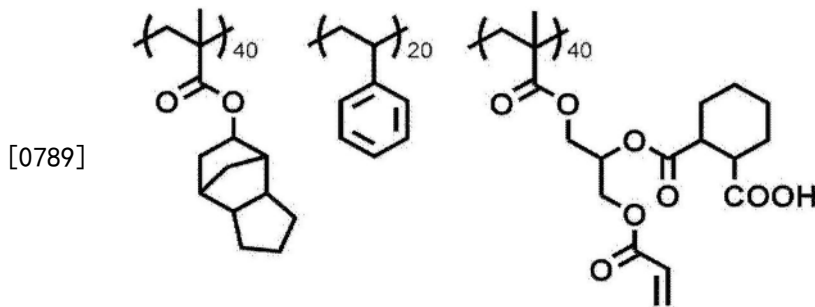
[0784] Ba-3: 下述结构的树脂(主链中标注的数值为摩尔比。x、y及z的合计值为50。Mw=15000)

[0785] [化学式52]



[0787] Bb-1: 下述结构的树脂(主链中标注的数值为摩尔比。重均分子量为13000)

[0788] [化学式53]



[0790] (聚合性单体)

[0791] D-1: 丙烯酸酯化合物(KAYARAD DPHA, Nippon Kayaku Co., Ltd. 制, 二季戊四醇六丙烯酸酯与二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物)

[0792] D-2: 环氧化合物(TETRAD-X, MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC. 制, N,N,N',N'-四环氧丙基-间二甲苯二胺)

[0793] D-3: 氧环丁烷化合物(OXT-221, TOAGOSEI CO., LTD. 制, 3-乙基-3-[(3-乙基氧环丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧环丁烷)

[0794] D-4: 氧环丁烷化合物(OX-SQ TX-100, TOAGOSEI CO., LTD. 制)

[0795] (光聚合引发剂)

[0796] E-1: Omnirad 379EG (IGM Resins B.V. 公司制, 2-二甲基胺基-2-(4-甲基-苄基)-

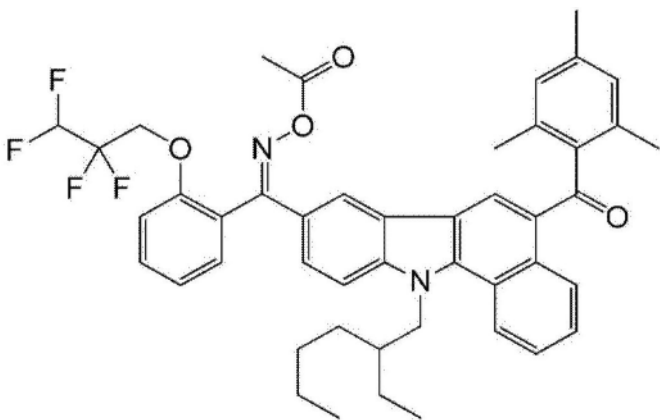
1-(4-吗啉-4-基-苯基)-丁-1-酮)

[0797] E-2: Irgacure OXE01 (BASF公司制, 脞化合物)

[0798] E-3: 下述结构的化合物

[0799] [化学式54]

[0800]



[0801] (溶剂)

[0802] C-1: 丙二醇单甲醚乙酸酯

[0803] C-2: 丙二醇单甲醚

[0804] C-3: 环己酮

[0805] <评价>

[0806] [分散性的评价]

[0807] (保存稳定性)

[0808] 各实施例及比较例中, 利用Toki Sangyo Co., Ltd制“RE-85L”分别测定了树脂组合物的粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )。上述测定后, 将树脂组合物在 $45^\circ\text{C}$ 、遮光、3天的条件下静置, 再次测定了粘度 ( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ )。根据上述静置前后的粘度差 ( $\Delta \text{Vis}$ ), 按照下述评价基准, 评价了保存稳定性。可以说粘度差 ( $\Delta \text{Vis}$ ) 的数值越小, 树脂组合物的保存稳定性越良好且颜料的分散性越良好。上述粘度测定均在将温湿度控制在 $22 \pm 5^\circ\text{C}$ 、 $60 \pm 20\%$ 的实验室中, 将树脂组合物的温度调整为 $25^\circ\text{C}$ 的状态下进行了测定。

[0809] -评价基准-

[0810] A:  $\Delta \text{Vis}$ 为 $0.5 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0811] B:  $\Delta \text{Vis}$ 大于 $0.5 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 且 $1.0 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0812] C:  $\Delta \text{Vis}$ 大于 $1.0 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 且 $2.0 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0813] D:  $\Delta \text{Vis}$ 大于 $2.0 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 且 $2.5 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下。

[0814] E:  $\Delta \text{Vis}$ 大于 $2.5 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0815] (粒径)

[0816] 使用遵照JIS8826:2005的动态光散射式粒径分布测定装置 (HORIBA, Ltd. 制, LB-500), 将以上获得的树脂组合物分装在 $20 \text{ml}$ 样品瓶中, 并用丙二醇单甲醚乙酸酯进行稀释调节, 以使固体成分浓度成为 $0.2$ 质量%。在温度 $25^\circ\text{C}$ 下, 使用 $2 \text{ml}$ 的测定用石英槽, 进行 $50$ 次上述稀释液的数据读取, 由此求出了所获得的个数基准的算术平均的颜料的粒径 (数量平均粒径)。可以说颜料的数量平均粒径的值越小, 颜料的分散性越良好。

[0817] -评价基准-

- [0818] A: 颜料的数量平均粒径为 $0.05\mu\text{m}$ 以下。
- [0819] B: 颜料的数量平均粒径大于 $0.05\mu\text{m}$ 且 $0.10\mu\text{m}$ 以下。
- [0820] C: 颜料的数量平均粒径大于 $0.10\mu\text{m}$ 且 $0.20\mu\text{m}$ 以下。
- [0821] D: 颜料的数量平均粒径大于 $0.20\mu\text{m}$ 且 $0.50\mu\text{m}$ 以下。
- [0822] E: 颜料的数量平均粒径大于 $0.50\mu\text{m}$ 。

[0823] (膜收缩率的评价)

[0824] 在各实施例及比较例中,通过旋涂法将树脂组合物分别涂布于玻璃基板上,使用加热板在 $100^{\circ}\text{C}$ 下干燥120秒(预烘烤)之后,使用烘箱在 $200^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟(后烘烤),由此制造了厚度 $0.60\mu\text{m}$ 的膜。关于膜厚,削除膜的一部分而露出玻璃基板表面,并用触针式高低差计(DektakXT, Bruker Corporation制)测定了玻璃基板表面与涂布膜的高低差(涂布膜的膜厚)。接着,将所获得的膜在氮气环境下以 $300^{\circ}\text{C}$ 加热处理了5小时。同样地测定加热处理后的膜的膜厚,根据下述式求出膜收缩率,按照下述评价基准,评价了膜收缩率。下述 $T_0$ 及 $T_1$ 均在将温湿度控制在 $22\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、 $60\pm 20\%$ 的实验室中,将基板温度调整为 $25^{\circ}\text{C}$ 的状态下进行了测定。可以说膜收缩率越小,膜收缩越得到抑制,为优选的结果。

[0825] 膜收缩率(%) =  $(1 - (T_1/T_0)) \times 100$

[0826]  $T_0$ : 刚制造后的膜的膜厚(= $0.60\mu\text{m}$ )

[0827]  $T_1$ : 在氮气环境下以 $300^{\circ}\text{C}$ 加热处理了5小时后的膜厚

[0828] -评价基准-

- [0829] A: 膜收缩率为1%以下。
- [0830] B: 膜收缩率大于1%且5%以下。
- [0831] C: 膜收缩率大于5%且10%以下。
- [0832] D: 膜收缩率大于10%且30%以下。
- [0833] E: 膜收缩率大于30%。

[0834] (裂纹的评价)

[0835] 在各实施例及比较例中,通过旋涂法将树脂组合物分别涂布于玻璃基板上,使用加热板在 $100^{\circ}\text{C}$ 下干燥120秒(预烘烤)之后,使用烘箱在 $200^{\circ}\text{C}$ 下加热30分钟(后烘烤),由此制造了厚度 $0.60\mu\text{m}$ 的膜。接着,通过溅射法,在所获得的膜的表面上积层200nm的 $\text{SiO}_2$ 而形成了无机膜。将该无机膜形成于表面的膜在氮气环境下以 $300^{\circ}\text{C}$ 加热处理了5小时。用光学显微镜观察加热处理后的无机膜的表面,计数每 $1\text{cm}^2$ 的裂纹的个数,按照下述评价基准,评价了有无裂纹。

[0836] -评价基准-

- [0837] A: 每 $1\text{cm}^2$ 的裂纹的个数为0个。
- [0838] B: 每 $1\text{cm}^2$ 的裂纹的个数为1~10个。
- [0839] C: 每 $1\text{cm}^2$ 的裂纹的个数为11~50个。
- [0840] D: 每 $1\text{cm}^2$ 的裂纹的个数为51个~100个。
- [0841] E: 每 $1\text{cm}^2$ 的裂纹的个数为101个以上。

[0842] [表23]

[0843]

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

[0844]

[表24]

[0845]

	分散性		膜收缩率	裂纹
	保存稳定性	粒径		
实施例 41	A	B	A	A
实施例 42	A	A	A	B
实施例 43	A	B	A	A
实施例 44	A	A	A	A
实施例 45	A	A	A	A
实施例 46	A	A	A	A
实施例 47	A	A	A	A
实施例 48	A	A	A	A
实施例 49	A	A	A	A
实施例 50	A	A	A	B
实施例 51	A	A	A	A
实施例 52	A	A	B	A
实施例 53	A	A	B	A
实施例 54	A	A	B	A
实施例 55	A	A	B	A
实施例 56	A	A	B	A
实施例 57	A	A	A	B
实施例 58	A	A	A	B
实施例 59	A	A	A	A
实施例 60	A	A	A	A
实施例 61	A	A	B	A
实施例 62	A	A	B	A
实施例 63	A	A	B	B
实施例 64	A	A	B	A
实施例 65	A	A	B	A
实施例 66	A	A	B	A
实施例 67	A	A	B	B
实施例 68	A	A	B	A
实施例 69	A	A	B	A
实施例 70	A	A	B	A
实施例 71	A	A	B	B
实施例 72	A	A	B	B
实施例 73	A	A	A	A
实施例 74	A	A	A	B
实施例 75	A	A	A	B
实施例 76	A	A	A	A
实施例 77	A	A	A	A
实施例 78	A	A	A	B
实施例 79	A	A	A	B
实施例 80	A	A	A	A

[0846]

[表25]

[0847]

	粒径		膜收缩率	裂纹
	保存稳定性	粒径		
实施例 81	A	A	A	A
实施例 82	A	A	A	A
实施例 83	A	A	A	A
实施例 84	A	A	A	A
实施例 85	A	A	A	A
实施例 86	A	A	A	B
实施例 87	A	A	A	A
实施例 88	A	A	A	A
实施例 89	A	A	A	A
实施例 90	A	A	A	A
实施例 91	A	A	A	A
实施例 92	A	A	A	A
实施例 93	A	A	A	A
实施例 94	A	A	A	B
实施例 95	A	A	A	B
实施例 96	A	A	A	B
实施例 97	A	A	A	A
实施例 98	B	B	B	B
实施例 99	B	B	B	A
实施例 100	B	B	B	B
实施例 101	A	A	A	A
实施例 102	B	B	B	A
实施例 103	A	A	B	A
比较例 1	C	D	E	D
比较例 2	C	D	D	E
比较例 3	C	D	E	D
比较例 4	C	D	D	E
比较例 5	C	D	E	D
比较例 6	C	D	E	D

[0848] 使用了实施例的树脂组合物时,与使用了比较例的树脂组合物的情况相比,保存稳定性及粒径的评价均优异,颜料的分散性优异。并且,使用了实施例的树脂组合物时,与使用了比较例的树脂组合物的情况相比,膜收缩率均小,抑制了裂纹的产生。因此,可以说与比较例的树脂组合物相比,能够实现扩大制造膜之后的工序中的工艺窗口。

[0849] (实施例1000:通过光刻法形成图案)

[0850] 在硅晶片上旋转涂布实施例1的树脂组合物,使用加热板在100℃下干燥120秒(预烘烤)之后,使用烘箱在200℃下加热30分钟(后烘烤),由此制造了厚度0.60μm的树脂组合层。接着,隔着1个边为1.1μm的正方形形状的非遮罩部排列在4mm×3mm区域的遮罩图案,使用i射线步进机曝光装置FPA-3000i5+(Canon Inc.制),以500mJ/cm<sup>2</sup>的曝光量,对该树脂组合层照射波长365nm的光,由此进行了曝光。接着,将形成有曝光后的树脂组合物的硅晶片载置于旋转/喷淋显影机(DW-30型,CHEMITRONICS CO.,Ltd.制)的水平转台上,使用显影液(CD-2000,FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.制),在23℃下进行了60秒的水坑式显影。接着,以50rpm转速旋转硅晶片,并且从其旋转中心上方,由喷出喷嘴喷淋状供给纯水而进行冲洗处理,之后进行喷雾干燥,由此形成了图案(像素)。

[0851] 将所制作的附像素硅晶片分割成2个,将其中1个在氮气环境下以300℃加热处理

了5小时(以下,将1个作为300℃加热处理前基板,另一个作为300℃加热处理后基板)。利用扫描式电子显微镜(SEM)评价形成于300℃加热处理前基板及300℃加热处理后基板的像素的剖面的结果,形成于300℃加热处理后基板的像素的高度(厚度)为形成于300℃加热处理前基板的像素的高度(厚度)的97%。