

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年3月4日(04.03.2021)



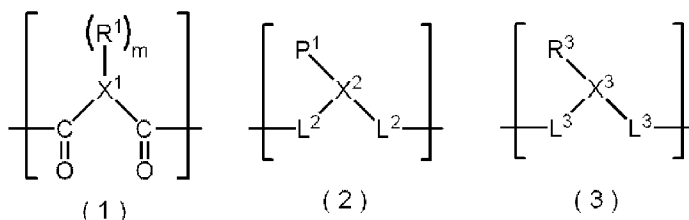
(10) 国際公開番号

WO 2021/039410 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/14 (2006.01) *H01L 27/146* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/030730
- (22) 国際出願日: 2020年8月12日(12.08.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2019-154275 2019年8月27日(27.08.2019) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 水野 明夫(MIZUNO, Akio); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 金子 祐士 (KANEKO, Yushi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, COLOR FILTER, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物、カラーフィルタ、固体撮像素子及び画像表示装置



(57) Abstract: Provided are: a curable composition including a pigment, a curable compound, and a resin A having a structural unit indicated by formula (1), a structural unit indicated by formula (2), and a structural unit having a molecular weight of no more than 1,000 and indicated by formula (3); a cured product of the curable composition; a color filter comprising the cured product; and a solid-state imaging element and an image display device that comprise the color filter. In the formula, X¹ indicates an (m+2)-valent organic group, X² and X³ indicate a trivalent organic group, m indicates an integer of 1 - 4, L² each independently indicate O or NR, L³ each independently indicate a carbonyl group, O, or NR, R indicates a hydrogen atom, an alkyl group, or an aryl group, P¹ indicates a group having a polymer chain, R¹ each independently indicate a substituent, and R³ indicates a group having a polymerizable group.

(57) 要約: 顔料、硬化性化合物、及び、式(1)で表される構成単位と式(2)で表される構成単位と分子量1,000以下でありかつ式(3)で表される構成単位とを有する樹脂Aを含む硬化性組成物、並びに、上記硬化性組成物の硬化物、上記硬化物を備えるカラーフィルタ、並びに、上記カラーフィルタを備える固体撮像素子及び画像表示装置。式中、X¹は、(m+2)価の有機基を表し、X²及びX³は、三価の有機基を表し、mは、1~4の整数を表し、L²はそれぞれ独立に、O又はNRを表し、L³はそれぞれ独立に、カルボニル基、O又はNRを表し、Rは、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、P¹は、ポリマー鎖を有する基を表し、R¹はそれぞれ独立に、置換基を表し、R³は、重合性基を有する基を表す。

WO 2021/039410 A1

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、硬化物、カラーフィルタ、固体撮像素子及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本開示は、硬化性組成物、硬化物、カラーフィルタ、固体撮像素子及び画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話等の普及から、電荷結合素子（CCD）イメージセンサなどの固体撮像素子の需要が大きく伸びている。ディスプレイや光学素子のキーデバイスとしてカラーフィルタが使用されている。カラーフィルタは、通常、赤、緑、及び青の3原色の画素（着色パターン）を備えており、透過光を3原色へ分解する役割を果たしている。カラーフィルタは、顔料などの着色剤を含む組成物を用いて形成されている。

従来の顔料組成物に用いられる分散剤としては、例えば、特許文献1に記載されたものが知られている。

また、従来のカラーフィルタ用組成物としては、例えば、特許文献2又は3に記載の硬化し組成物が知られている。

[0003] 特許文献1：特開2008-246469号公報
特許文献2：特開2019-78878号公報
特許文献3：特開2013-254127号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示に係る実施形態が解決しようとする課題は、分散安定性、及び、得られる硬化物の耐湿性に優れる硬化性組成物を提供することである。

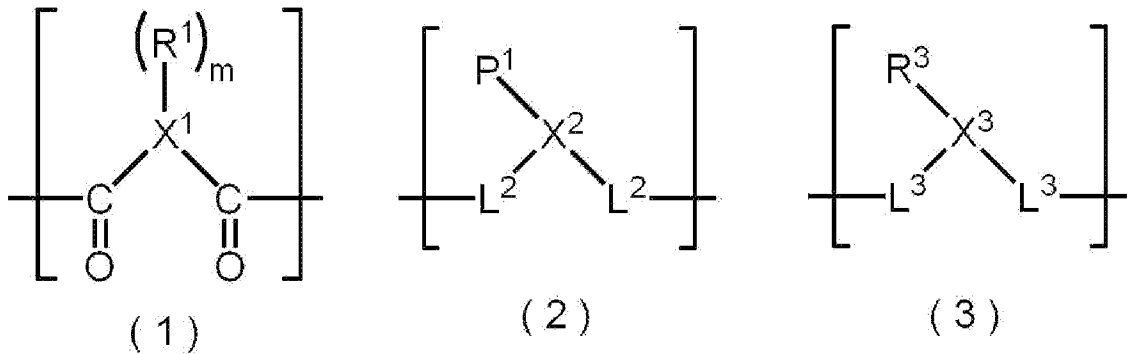
また、本開示に係る実施形態が解決しようとする他の課題は、上記硬化性組成物の硬化物、上記硬化物を備えるカラーフィルタ、又は、上記カラーフィルタを備える固体撮像素子若しくは画像表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するための手段には、以下の態様が含まれる。

<1> 顔料、硬化性化合物、及び、式(1)で表される構成単位と式(2)で表される構成単位と分子量1,000以下でありかつ式(3)で表される構成単位とを有する樹脂Aを含む硬化性組成物。

[0006] [化1]



[0007] 式(1)～式(3)中、 X^1 は、 $(m+2)$ 価の有機基を表し、 X^2 及び X^3 は、三価の有機基を表し、 m は、1～4の整数を表し、 L^2 はそれぞれ独立に、O又はNRを表し、 L^3 はそれぞれ独立に、カルボニル基、O又はNRを表し、Rは、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 P^1 は、ポリマー鎖を有する基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に、置換基を表し、 R^3 は、重合性基を有する基を表す。

[0008] <2> R^1 がそれぞれ独立に、酸基又は酸基の塩である<1>に記載の硬化性組成物。

<3> R^1 がそれぞれ独立に、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩である<1>又は<2>に記載の硬化性組成物。

<4> X^1 が、芳香環を有する $(m+2)$ 価の有機基である<1>～<3>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<5> m が、2である<1>～<4>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<6> L^2 が、O又はNHである<1>～<5>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<7> X²が、チオエーテル結合を有する三価の脂肪族炭化水素基である<1>~<6>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<8> P¹が、ポリアクリル樹脂鎖、ポリエステル鎖、又は、ポリエーテル鎖を有する基である<1>~<7>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<9> L³が、O又はNRであり、かつ、X³が三価の脂肪族炭化水素基である<1>~<8>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<10> L³が、カルボニル基であり、かつ、X³が芳香環を有する三価の有機基である<1>~<8>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<11> R³が、エチレン性不飽和基を有する基である<1>~<10>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<12> 重合開始剤を更に含む<1>~<11>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<13> 上記重合開始剤が、オキシム化合物を含む<12>に記載の硬化性組成物。

<14> 顔料誘導体を更に含む<1>~<13>のいずれか1つに記載の硬化性組成物。

<15> <1>~<14>のいずれか1つに記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

<16> <15>に記載の硬化物を備えるカラーフィルタ。

<17> <16>に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

<18> <16>に記載のカラーフィルタを有する画像表示装置。

発明の効果

[0009] 本開示に係る実施形態によれば、分散安定性、及び、得られる硬化物の耐湿性に優れる硬化性組成物が提供される。

また本開示に係る他の実施形態によれば、上記硬化性組成物の硬化物、上記硬化物を備えるカラーフィルタ、又は、上記カラーフィルタを備える固体撮像素子若しくは画像表示装置が提供される。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本開示の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本開示の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本開示はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本開示において、数値範囲を示す「～」とはその前後に記載される数値を下限值及び上限値として含む意味で使用される。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

更に、本開示において組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する該当する複数の物質の合計量を意味する。

また、本開示における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本開示において、特別な記載がない限り、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「Pr」はプロピル基を、「Bu」はブチル基を、「Ph」はフェニル基を、それぞれ表す。

本開示において、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念で用いられる語であり、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタクリロイルの両方を包含する概念として用いられる語である。

また、本開示において、「工程」の用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば本用語に含まれる。

本開示において「全固形分」とは、組成物の全組成から溶剤を除いた成分の総質量をいう。また、「固形分」とは、上述のように、溶剤を除いた成分であり、例えば、25℃において固体であっても、液体であってもよい。

本開示において、「主鎖」とは、樹脂を構成する高分子化合物の分子中で相対的に最も長い結合鎖を表し、上記結合鎖に環構造を有する場合は環構造全体を主鎖とし、「側鎖」とは、主鎖から枝分かれしている原子団を表す。

また、本開示において、「質量%」と「重量%」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

更に、本開示において、2以上の好ましい態様の組み合わせは、より好ましい態様である。

また、本開示における重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) は、特に断りのない限り、TSKg e l GMH x L、TSKg e l G4000H x L、TSKg e l G2000H x L (何れも東ソー (株) 製の商品名) のカラムを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 分析装置により、溶媒 THF (テトラヒドロフラン)、示差屈折計により検出し、標準物質としてポリスチレンを用いて換算した分子量である。

本開示において、顔料とは、溶剤に対して溶解しにくい着色剤を意味する。例えば、顔料は、23℃の水100g及び23℃のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100gに対する溶解度がいずれも0.1g以下であることが好ましく、0.01g以下であることがより好ましい。

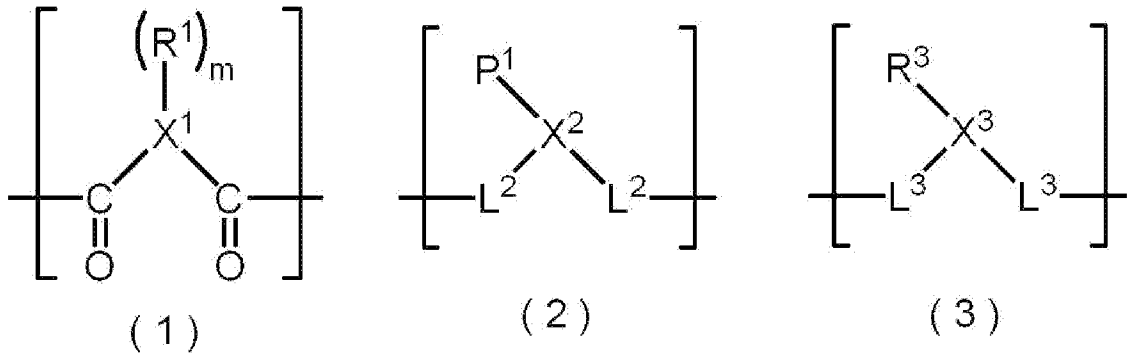
以下、本開示を詳細に説明する。

[0011] (硬化性組成物)

本開示に係る硬化性組成物は、顔料、硬化性化合物、及び、式(1)で表される構成単位と式(2)で表される構成単位と分子量1,000以下でありかつ式(3)で表される構成単位とを有する樹脂Aを含む。

[0012]

[化2]



[0013] 式(1)～式(3)中、 X^1 は、 $(m+2)$ 価の有機基を表し、 X^2 及び X^3 は、三価の有機基を表し、 m は、1～4の整数を表し、 L^2 はそれぞれ独立に、O又はNRを表し、 L^3 はそれぞれ独立に、カルボニル基、O又はNRを表し、 R は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 P^1 は、ポリマー鎖を有する基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に、置換基を表し、 R^3 は、重合性基を有する基を表す。

[0014] 本開示に係る硬化性組成物は、固体撮像素子用の硬化性組成物として好ましく用いることができる。

また、本開示に係る硬化性組成物は、カラーフィルタ用の硬化性組成物として好ましく用いることができる。具体的には、カラーフィルタの画素形成用の硬化性組成物として好ましく用いることができ、固体撮像素子に用いられるカラーフィルタの画素形成用の硬化性組成物としてより好ましく用いることができる。

[0015] 近年、イメージセンサの高画素化に伴いパターンの微細化及び薄膜化が進んでいる。これに伴い、従来の顔料を含む硬化性組成物では、分散安定性、及び、得られる硬化物の耐湿性が十分でない場合があることを本発明者らは見出した。

そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、上記態様とすることにより、分散安定性、及び、得られる硬化物の耐湿性に優れることを見出した。

上記式(1)で表される構成単位と上記式(2)で表される構成単位と分子量1,000以下でありかつ上記式(3)で表される構成単位とを有する

樹脂Aを含むことにより、分散性を損なうことなく、耐湿性に優れると推定している。

また、樹脂Aが、重合性基を有する構成単位（上記式（3）で表される構成単位）を樹脂の主鎖内部に有し、かつ、上記式（3）で表される構成単位の分子量が1,000以下であることにより、主鎖や重合性基等にある加水分解しやすい基が比較的樹脂内部に位置し、得られる硬化物の耐湿性に優れると推定している。

[0016] また、本開示に係る硬化性組成物は、上記式（1）で表される構成単位と上記式（2）で表される構成単位と分子量1,000以下でありかつ上記式（3）で表される構成単位とを有する樹脂Aを含むことにより、樹脂Aが有する各極性構造により、現像性に優れ、また、得られる硬化物の密着性にも優れると推定している。

[0017] 以下、本開示に係る硬化性組成物に含まれる各成分の詳細、及び、物性値等について説明する。

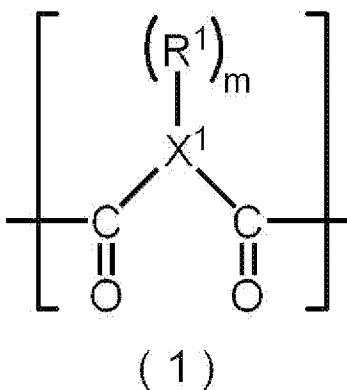
[0018] <樹脂A>

本開示に係る硬化性組成物は、上記式（1）で表される構成単位と上記式（2）で表される構成単位と分子量1,000以下でありかつ上記式（3）で表される構成単位とを有する樹脂Aを含む。

[0019] 一式（1）で表される構成単位—

樹脂Aは、下記式（1）で表される構成単位を有する。

[0020] [化3]



[0021] 式（1）中、X¹は、(m+2)価の有機基を表し、mは、1～4の整数を

表し、 R^1 はそれぞれ独立に、置換基を表す。

[0022] 式(1)における R^1 はそれぞれ独立に、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、酸基又は酸基の塩であることが好ましい。

上記酸基としては、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、カルボキシ基、スルホ基、又は、ホスホン酸基が好ましく、カルボキシ基、又は、スルホ基がより好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。

上記酸基の塩における塩を形成する対カチオンとしては、特に制限はないが、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、又は、第一級～第四級アンモニウムイオンが好ましく、アルカリ金属イオン、又は、第四級アンモニウムイオンがより好ましく、アルカリ金属イオンが特に好ましい。また、対カチオンは、化合物全体として電氣的に中性であれば、一価のカチオンであっても、二価以上のカチオンであってもよいが、一価のカチオンであることが好ましい。

中でも、 R^1 としては、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩であることが特に好ましい。

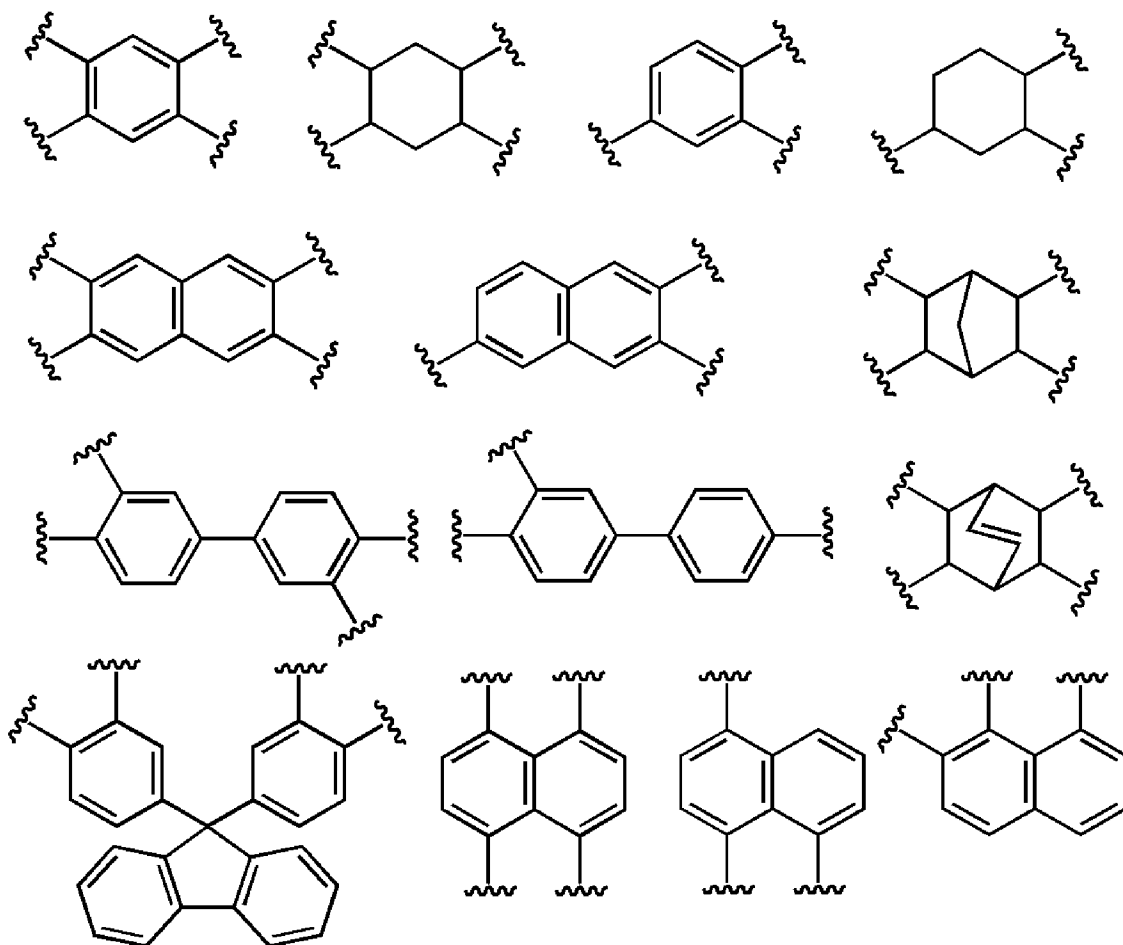
式(1)における m は、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、1～3の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、2であることが特に好ましい。

[0023] 式(1)における X^1 としては、得られる硬化物の耐湿性の観点から、脂肪族環又は芳香環を有する $(m+2)$ 価の有機基であることが好ましく、芳香環を有する $(m+2)$ 価の有機基であることがより好ましく、シクロヘキサン環構造又はベンゼン環構造を有する $(m+2)$ 価の炭化水素基であることが更に好ましく、ベンゼン環構造を有する $(m+2)$ 価の炭化水素基であることが特に好ましい。

脂肪族環構造又は芳香環構造を有する $(m+2)$ 価の炭化水素基としては

、例えば、下記に示す基が好ましく挙げられる。なお、波線部分は、式（1）におけるカルボニル基、又は、 R^1 との結合位置を表す。

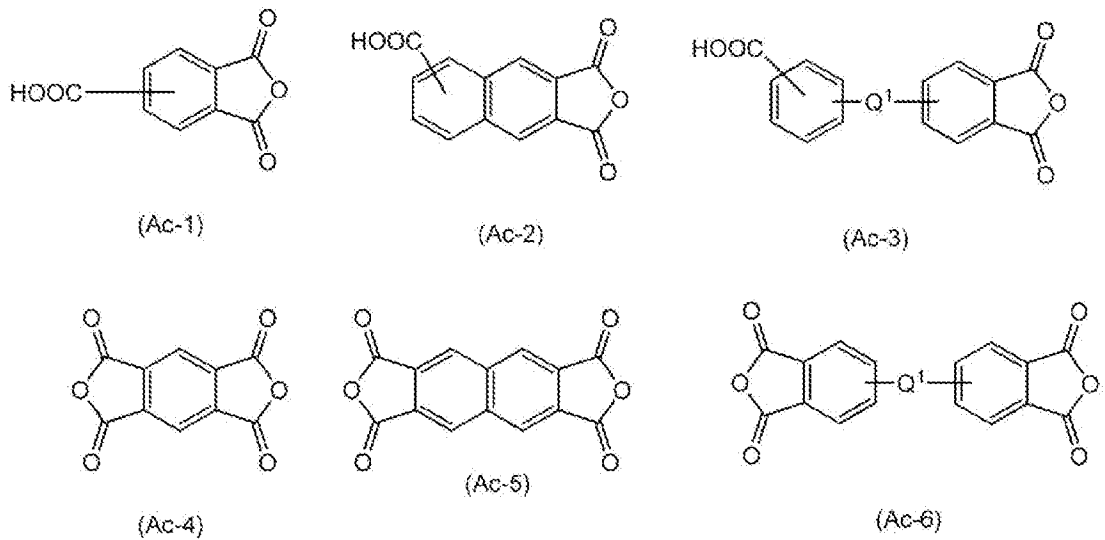
[0024] [化4]



[0025] また、式（1）で表される構成単位としては、芳香族トリカルボン酸無水物から形成される構成単位、芳香族テトラカルボン酸無水物から形成される構成単位などが好ましく挙げられる。芳香族トリカルボン酸無水物及び芳香族テトラカルボン酸無水物としては、下記構造の化合物が挙げられる。

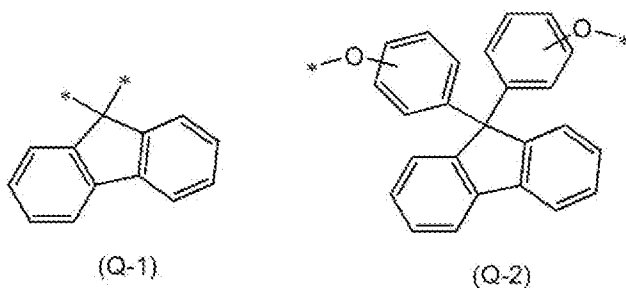
[0026]

[化5]



[0027] 上記式中、Q¹は、単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COOCH_2CH_2OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、下記式(Q-1)で表される基又は下記式(Q-2)で表される基を表す。

[0028] [化6]



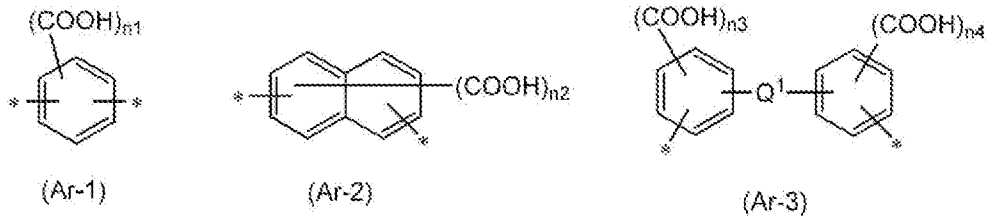
[0029] 芳香族トリカルボン酸無水物の具体例としては、ベンゼントリカルボン酸無水物(1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物[1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸無水物]等)、ナフタレントリカルボン酸無水物(1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸無水物、1, 4, 5-ナフタレントリカルボン酸無水物、2, 3, 6-ナフタレントリカルボン酸無水物、1, 2, 8-ナフタレントリカルボン酸無水物等)、3, 4, 4'-ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、3, 4, 4'-ビフェニルエーテルトリカルボン酸無水物、3, 4, 4'-ビフェニルトリカルボン酸無

水物、2, 3, 2'-ビフェニルトリカルボン酸無水物、3, 4, 4'-ビフェニルメタントリカルボン酸無水物、又は3, 4, 4'-ビフェニルスルホントリカルボン酸無水物が挙げられる。

芳香族テトラカルボン酸無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、プロピレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、ブチレングリコールジ無水トリメリット酸エステル、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二無水物、9, 9-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、又は3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-メチル-1-ナフタレンコハク酸二無水物等が挙げられる。

[0030] また、式(1)で表される構成単位から2つのカルボニル基を除いた基の具体例としては、式(Ar-1)で表される基、式(Ar-2)で表される基、式(Ar-3)で表される基などが挙げられる。

[0031] [化7]



[0032] 式(Ar-1)中、 $n1$ は、1~4の整数を表し、1又は2であることが好ましく、2であることがより好ましい。

式(Ar-2)中、 $n2$ は、1~8の整数を表し、1~4の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、2であることが更に好ましい。

式(Ar-3)中、 $n3$ 及び $n4$ はそれぞれ独立に、0~4の整数を表し、0~2の整数であることが好ましく、1又は2であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。ただし、 $n3$ 及び $n4$ の少なくとも一方は1以上の整数である。

式(Ar-3)中、 Q^1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、上記式(Q-1)で表される基又は上記式(Q-2)で表される基を表す。

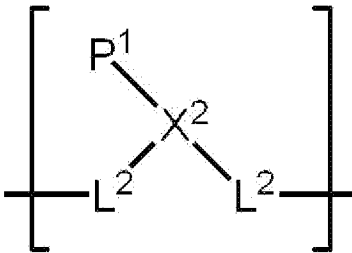
[0033] 樹脂Aは、上記式(1)で表される構成単位を1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

上記式(1)で表される構成単位の含有量は、樹脂Aの全質量に対し、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、0.1質量%~50質量%であることが好ましく、1質量%~30質量%であることがより好ましく、2質量%~20質量%であることが更に好ましく、6質量%~15質量%であることが特に好ましい。

[0034] 一式(2)で表される構成単位—

樹脂Aは、下記式（2）で表される構成単位を有する。

[0035] [化8]



(2)

[0036] 式（2）中、 X^2 は、三価の有機基を表し、 L^2 はそれぞれ独立に、O又はNRを表し、Rは、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 P^1 は、ポリマー鎖を有する基を表す。

[0037] 式（2）における L^2 はそれぞれ独立に、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、O又はNHであることが好ましく、Oであることがより好ましい。

また、式（2）における2つの L^2 は、同じ基であることが好ましい。

式（2）における X^2 は、脂肪族基であっても、芳香族基であっても、これらを組み合わせた基であってもよいが、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、脂肪族基であることが好ましい。

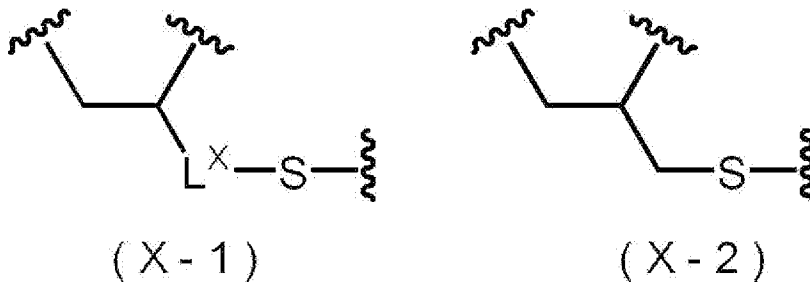
また、式（2）における X^2 は、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、硫黄原子を有する三価の基であることが好ましく、チオエーテル結合を有する三価の基であることがより好ましく、チオエーテル結合を有する三価の脂肪族基であることが特に好ましい。

更に、式（2）における X^2 の炭素数は、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、1～30であることが好ましく、2～15であることがより好ましく、3～8であることが更に好ましく、3～6であることが特に好ましく、3であることが最も好ましい。

中でも、式（2）における X^2 は、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、下記式（X-1）で表される基であることが好ましく、下記式（X

− 2) で表される基であることがより好ましい。

[0038] [化9]



[0039] 式 (X-1) 及び式 (X-2) 中、 L^X は、炭素数 1~8 のアルキレン基を表し、波線部分は、 L^2 又は P^1 との結合位置を表す。

また、式 (X-1) 及び式 (X-2) において、式 (2) における P^1 と硫黄原子とが結合していることが好ましい。

[0040] 式 (2) の P^1 としては、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、アクリル樹脂鎖、ポリエステル鎖、ポリエーテル鎖、又は、これらを 2 種以上組み合わせたポリマー鎖を有する基であることが好ましく、アクリル樹脂鎖、ポリエステル鎖、又は、ポリエーテル鎖を有する基であることがより好ましく、アクリル樹脂鎖を有する基であることが特に好ましい。

また、上記アクリル樹脂鎖としては、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、2 種以上のアルキル (メタ) アクリレート化合物を共重合したアクリル樹脂鎖であることが好ましく、 n -ブチル (メタ) アクリレートと他のアルキル (メタ) アクリレート化合物とを共重合したアクリル樹脂鎖であることがより好ましく、 n -ブチル (メタ) アクリレートとメチル (メタ) アクリレート又はエチル (メタ) アクリレートとを共重合したアクリル樹脂鎖であることが特に好ましい。

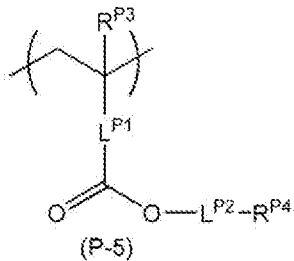
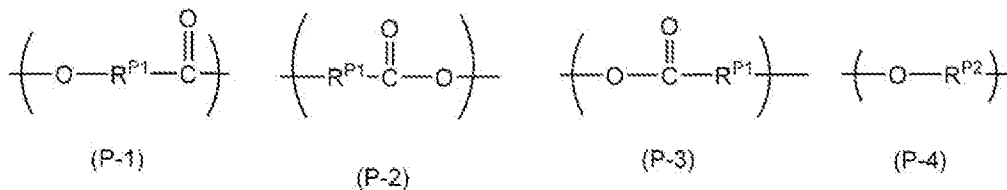
式 (2) の P^1 におけるポリマー鎖の重量平均分子量は、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、500~20,000 が好ましい。下限は 600 以上がより好ましく、1,000 以上が更に好ましい。上限は 10,000 以下がより好ましく、5,000 以下が

更に好ましく、3,000以下が特に好ましい。

また、式(2)のP¹におけるポリマー鎖と式(2)におけるX²とは、連結基を介して結合していても、直接結合していてもよいが、直接結合していることが好ましい。また、上記連結基の原子数は、1~30であることが好ましく、2~20であることがより好ましい。

[0041] 式(2)のP¹におけるポリマー鎖は、下記式(P-1)~式(P-5)のいずれかで表される構成単位を有するポリマー鎖であることが好ましく、下記式(P-5)で表される構成単位を有するポリマー鎖であることがより好ましい。

[0042] [化10]



[0043] 上記式において、R^{P1}及びR^{P2}は、それぞれアルキレン基を表す。R^{P1}及びR^{P2}で表されるアルキレン基としては、炭素数1~20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が好ましく、炭素数2~16の直鎖状又は分岐状のアルキレン基がより好ましく、炭素数3~12の直鎖状又は分岐状のアルキレン基が更に好ましい。

上記式において、R^{P3}は、水素原子又はメチル基を表す。

上記式において、L^{P1}は、単結合又はアリーレン基を表し、L^{P2}は、単結合又は2価の連結基を表す。L^{P1}は、単結合であることが好ましい。L^{P2}が表す2価の連結基としては、アルキレン基（好ましくは炭素数1~12のア

ルキレン基)、アリーレン基(好ましくは炭素数6~20のアリーレン基)、 $-NH-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-S-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、及び、これらの2以上を組み合わせることでなる基が挙げられる。

R^{P4} は、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、エチレン性不飽和基等が挙げられる。

[0044] また、式(2)の P^1 におけるポリマー鎖は、酸基を有する構成単位を有することも好ましい。酸基としては、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられる。この態様によれば、組成物中における顔料の分散性をより向上できる。更には、現像性をより向上させることもできる。酸基を有する構成単位の含有量は、ポリマー鎖の全質量に対し、1質量%~30質量%であることが好ましく、2質量%~20質量%であることがより好ましく、3質量%~10質量%であることが更に好ましい。

[0045] 樹脂Aは、上記式(2)で表される構成単位を1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

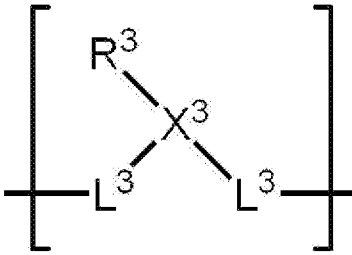
上記式(2)で表される構成単位の含有量は、樹脂Aの全質量に対し、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、50質量%~98質量%であることが好ましく、60質量%~95質量%であることがより好ましく、70質量%~90質量%であることが特に好ましい。

[0046] 一式(3)で表される構成単位—

樹脂Aは、分子量1,000以下でありかつ下記式(3)で表される構成単位を有する。

[0047]

[化11]



(3)

[0048] 式(3)中、 X^3 は、三価の有機基を表し、 L^3 はそれぞれ独立に、カルボニル基、O又はNRを表し、Rは、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^3 は、重合性基を有する基を表す。

[0049] 式(3)において、得られる硬化物の耐湿性の観点から、 L^3 が、O又はNRであり、かつ、 X^3 が三価の脂肪族基であることが好ましく、 L^3 が、O又はNHであり、かつ、 X^3 がチオエーテル結合を有する三価の脂肪族基であることがより好ましく、 L^3 が、Oであることが特に好ましい。

式(3)において、 L^3 がO又はNRである場合、 X^3 の好ましい態様は、式(2)における X^2 の好ましい態様と同様である。

また、式(3)における L^3 は、製造適性の観点からは、O又はNRであることが好ましく、O又はNHであることがより好ましく、Oであることが特に好ましい。

更に、樹脂Aは、得られる硬化物の耐湿性の観点から、 L^3 がO又はNRである式(3)で表される構成単位、及び、 L^3 がカルボニル基である式(3)で表される構成単位の両方を有していることが好ましい。

[0050] また、式(3)において、現像性、及び、分散安定性の観点から、 L^3 が、カルボニル基であり、かつ、 X^3 が芳香環を有する三価の有機基であることが好ましい。

式(3)において、 L^3 がカルボニル基である場合、 X^3 の好ましい態様は、式(1)におけるmが1であり、かつ X^1 が芳香環構造を有する(m+2)価の炭化水素基である場合の X^1 の好ましい態様と同様である。

[0051] 式(3)における R^3 は、得られる硬化物の耐湿性の観点から、エチレン性不飽和基を有する基であることが好ましい。

また、上記エチレン性不飽和基としては、(メタ)アクリロキシ基、スチリル基(ビニルアリアル基)、(メタ)アクリルアミド基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルエステル基等が挙げられる。中でも、得られる硬化物の耐湿性の観点から、(メタ)アクリロキシ基、スチリル基、(メタ)アクリルアミド基、又は、アリル基であることが好ましく、(メタ)アクリロキシ基、スチリル基、又は、(メタ)アクリルアミド基であることがより好ましく、(メタ)アクリロキシ基、又は、スチリル基であることが特に好ましい。

式(3)における R^3 が有する重合性基の数は、特に制限はないが、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、1~10であることが好ましく、1~6であることがより好ましく、1又は2であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

[0052] 式(3)の R^3 において、上記重合性基は、式(3)における X^3 に直接結合していても、連結基を介して結合していてもよい。

上記連結基の炭素数は、特に制限はないが、現像性、分散安定性、及び、得られる硬化物の耐湿性の観点から、1~40であることが好ましく、1~20であることがより好ましく、2~9であることが更に好ましく、3~5であることが特に好ましい。

また、上記連結基は、脂肪族基であることが好ましく、二価の脂肪族炭化水素基、又は、1以上の二価の脂肪族炭化水素基と、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、及び、ウレア結合よりなる群から選ばれた1以上の構造とを結合した基であることが好ましい。

更に、上記連結基は、ヒドロキシ基、アミノ基等の置換基を有していてもよい。中でも、現像性、分散安定性、及び、得られる硬化物の耐湿性の観点から、置換基としては、ヒドロキシ基が好ましく挙げられる。

更に、樹脂Aの主鎖と上記重合性基との間を結ぶ最小の原子数は、特に制

限はないが、現像性、及び、分散安定性の観点から、1～40であることが好ましく、1～15であることがより好ましく、1～9であることが更に好ましく、1～5であることが特に好ましい。

[0053] 上記式(3)で表される構成単位の分子量は、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、100～1,000であることが好ましく、100～700であることがより好ましく、100～500であることが特に好ましい。

[0054] 樹脂Aは、上記式(3)で表される構成単位を1種単独で有していても、2種以上を有していてもよい。

上記式(3)で表される構成単位の含有量は、樹脂Aの全質量に対し、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、0.1質量%～50質量%であることが好ましく、0.5質量%～20質量%であることがより好ましく、1質量%～15質量%であることが更に好ましく、2質量%～10質量%であることが特に好ましい。

[0055] 樹脂Aは、上記式(1)～式(3)で表される構成単位以外のその他の構成単位を有していてもよい。

その他の構成単位としては、特に制限はなく、例えば、多価カルボン酸化合物、多価アルコール化合物、多価アミン化合物、ヒドロキシカルボン酸化合物、多価イソシアネート化合物等により形成された構成単位が挙げられる。

樹脂Aは、上記その他の構成単位を1種単独で有していても、2種以上を有していても、有していなくともよい。

上記式(1)～式(3)で表される構成単位の総含有量は、樹脂Aの全質量に対し、現像性、分散安定性、並びに、得られる硬化物の耐湿性及び密着性の観点から、50質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることが更に好ましく、95質量%～100質量%であることが特に好ましい。

[0056] 樹脂Aの末端構造は、特に制限はなく、樹脂Aの製造時の反応終了条件(

クエンチ条件) や単離条件に応じ、公知の末端構造となる。例えば、水素原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、カルボキシ基、アミノ基等が挙げられる。

[0057] 樹脂Aの具体例としては、例えば、以下に示すものが挙げられるが、これらに限定されないことは、言うまでもない。

[0058] [化12]

	式(1)	式(2)	式(3)	各構成単位の 質量割合			C=C価 (mmol/g)	酸価 (mgKOH/g)	分子量 Mw
				式(1)	式(2)	式(3)			
分散剤A1	1-A	2-A	3-A	5	87	8	0.22	37	8,000
分散剤A2	1-A	2-A	3-A	5	87	8	0.22	37	12,000
分散剤A3	1-A	2-A	3-A	5	87	8	0.22	37	18,000
分散剤A4	1-A	2-A	3-A	2	79	18	0.51	40	8,000
分散剤A5	1-A	2-A	3-A	12	81	7	0.21	72	8,000
分散剤A6	1-A	2-A	3-A	10	72	18	0.48	81	8,000
分散剤A7	1-A	2-A	3-B	9.4	86.5	4.1	0.20	37	8,200
分散剤A8	1-A	2-A	3-C	9.5	87.4	3.1	0.24	34	8,000
分散剤A9	1-A	2-A	3-D	9.5	87.4	3.1	0.28	32	8,000
分散剤A10	1-A	2-A	3-E	9.5	87.4	3.1	0.14	39	8,200
分散剤A11	1-A	2-A	3-F	9.5	87.4	3.1	0.21	42	8,400
分散剤A12	1-A	2-A	3-G	9.5	87.9	2.6	0.22	35	8,000
分散剤A13	1-A	2-A	3-H	9.7	89.5	0.8	0.21	37	8,000
分散剤A14	1-B	2-A	3-A	5	87	8	0.22	35	8,000
分散剤A15	1-C	2-A	3-A	4.6	87.4	8	0.21	37	9,000
分散剤A16	1-D	2-A	3-A	7	85.8	7.2	0.21	36	7,500
分散剤A17	1-A	2-B	3-A	6.3	84.5	9.2	0.22	37	8,000
分散剤A18	1-A	2-C	3-A	4.9	87.1	8	0.22	35	8,000
分散剤A19	1-A	2-D	3-A	4.7	87.4	7.9	0.22	35	8,000
分散剤A20	1-A	2-E	3-A	4.7	87.4	7.9	0.22	35	8,000

[0059]

[化13]

	式(1)	式(2)	式(3)	各構成単位の 質量割合			C=C価 (mmol/g)	酸価 (mgKOH/g)	分子量 Mw
				式(1)	式(2)	式(3)			
分散剤B1	1-A	2-A	3-I	9.5	87.4	3.1	0.19	49	8,000
分散剤B2	1-A	2-A	3-I	9.5	87.4	3.1	0.19	49	12,000
分散剤B3	1-A	2-A	3-I	9.5	87.4	3.1	0.19	49	18,000
分散剤B4	1-A	2-A	3-I	9.5	82.3	8.2	0.51	49	8,000
分散剤B5	1-A	2-A	3-I	9.0	78.3	12.7	0.80	46	8,000
分散剤B6	1-A	2-A	3-I	14.3	82.5	3.2	0.20	73	8,000
分散剤B7	1-A	2-A	3-I	16.4	80.4	3.2	0.20	85	8,000
分散剤B8	1-A	2-A	3-I	15.5	65.8	18.7	1.20	80	7,500
分散剤B9	1-A	2-A	3-J	9.3	86.1	4.6	0.20	48	8,500
分散剤B10	1-A	2-A	3-K	9.3	86.1	4.6	0.20	47	8,500
分散剤B11	1-A	2-A	3-L	9.3	85.7	5.0	0.20	46	8,500
分散剤B12	1-A	2-A	3-M	9.2	84.3	6.5	0.20	46	8,700
分散剤B13	1-A	2-A	3-N	9.5	87.4	3.1	0.21	47	8,700
分散剤B14	1-A	2-A	3-O	9.4	87	3.6	0.20	47	8,800
分散剤B15	1-A	2-A	3-P	9.4	86.5	4.1	0.20	47	8,000
分散剤B16	1-A	2-A	3-Q	9.5	87.4	3.1	0.19	47	8,000
分散剤B17	1-B	2-A	3-I	9.5	87.4	3.1	0.19	47	8,000
分散剤B18	1-C	2-A	3-I	11.1	85.8	3.1	0.19	49	9,000
分散剤B19	1-D	2-A	3-I	12.5	84.5	3	0.19	48	7,500
分散剤B20	1-A	2-B	3-I	9.7	87.1	3.2	0.20	50	8,000
分散剤B21	1-A	2-C	3-I	9.5	87.4	3.1	0.19	47	8,000
分散剤B22	1-A	2-D	3-I	9.5	87.4	3.1	0.19	47	8,000
分散剤B23	1-A	2-E	3-R	9.3	85.7	5	0.21	46	8,000

[0060] [化14]

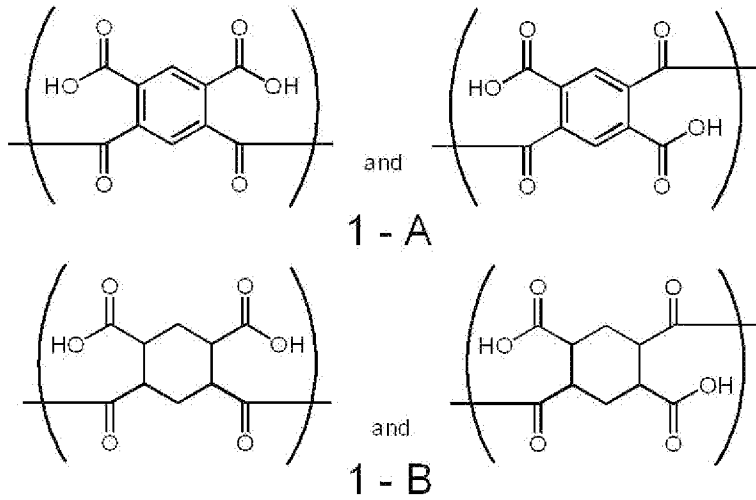
	式(1)	式(2)	式(3)	各構成単位の 質量割合			C=C価 (mmol/g)	酸価 (mgKOH/g)	分子量 Mw
				式(1)	式(2)	式(3)			
分散剤C1	1-A	2-A	3-I 3-A	6.2	85.6	3.1 5.1	0.33	40	8,000
分散剤C2	1-A	2-A 2-F	3-I	12.8	27.5 55.1	4.6	0.49	32	8,500
分散剤C3	1-A	2-A 2-G	3-I	14.8	51.3 29.5	4.4	0.40	38	8,500

[0061] なお、上記分散剤A 1～A 20、B 1～B 23及びC 1～C 3において、

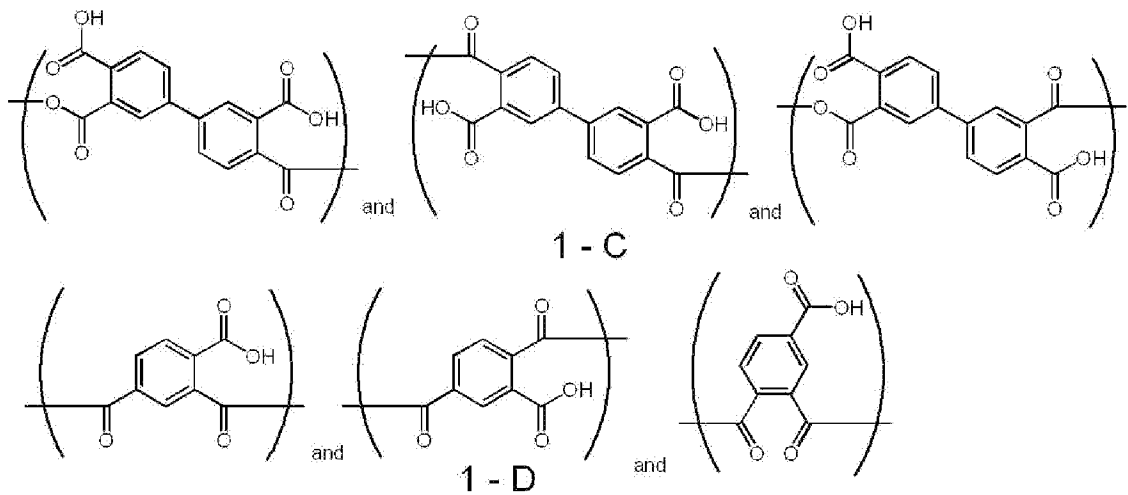
樹脂中の式（3）で表される構成単位の質量割合は、すべての重合性基が構成単元に1つ導入されたと仮定して算出した。

以下に上述した各構成単位を示す。

[0062] [化15]

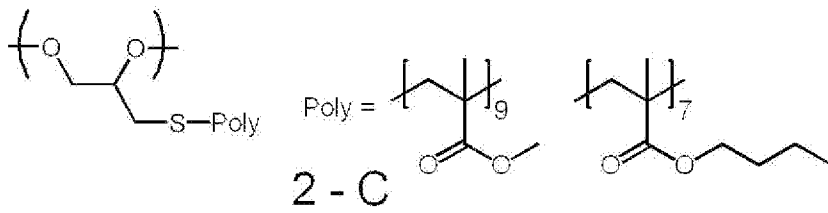
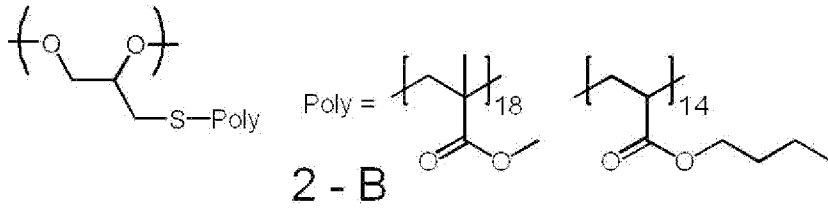
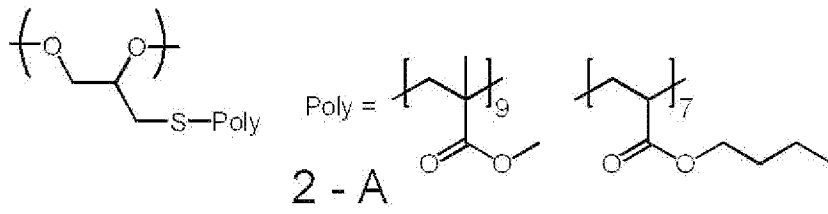


[0063] [化16]

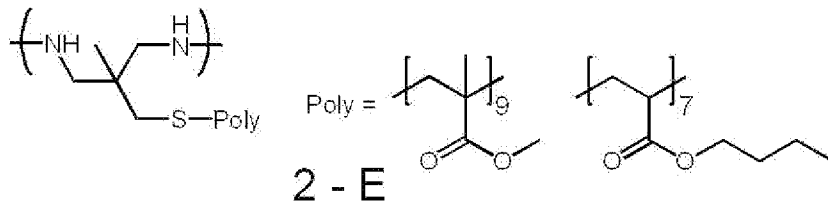
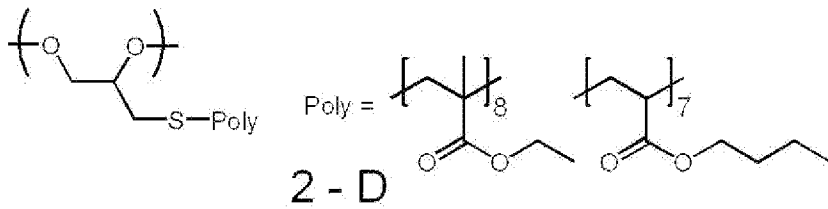


[0064]

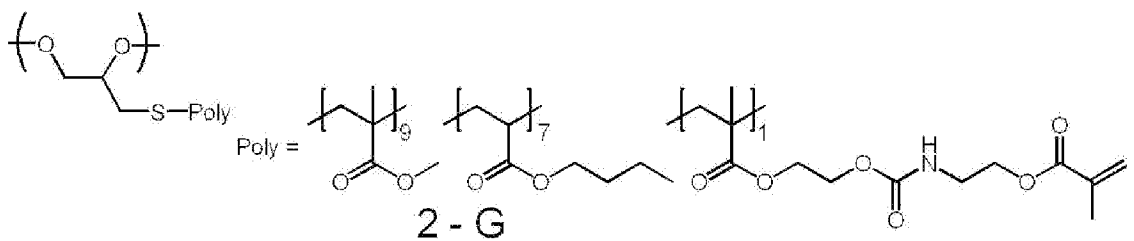
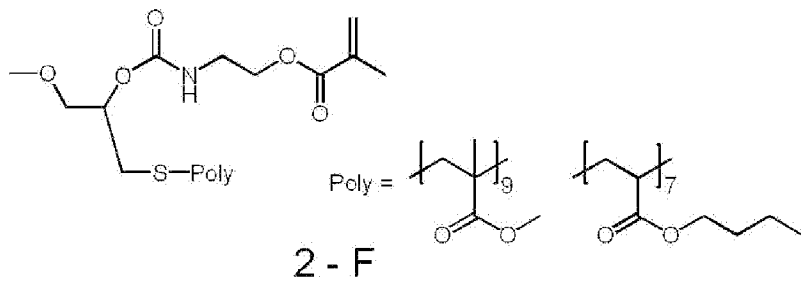
[化17]



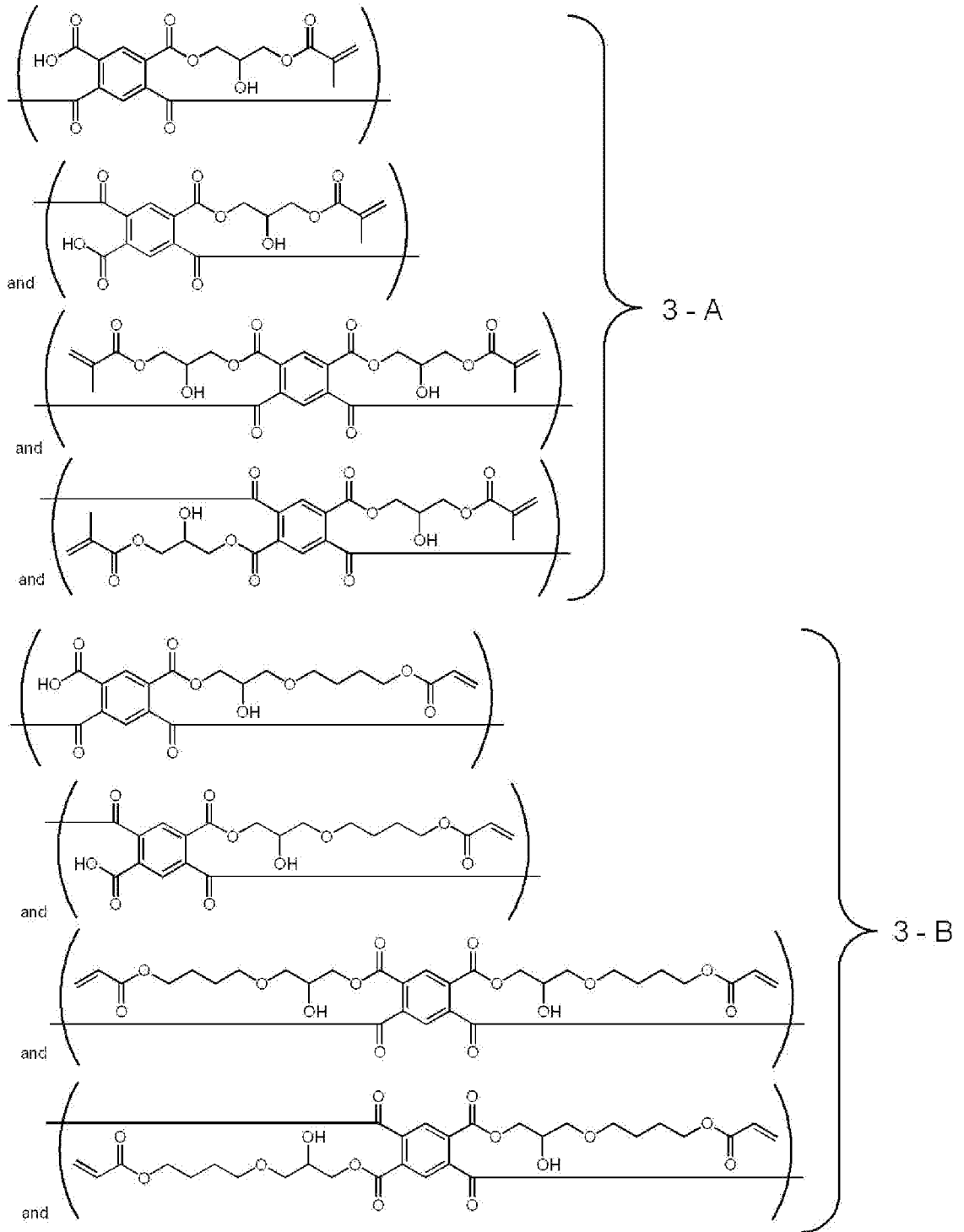
[0065] [化18]



[0066] [化19]

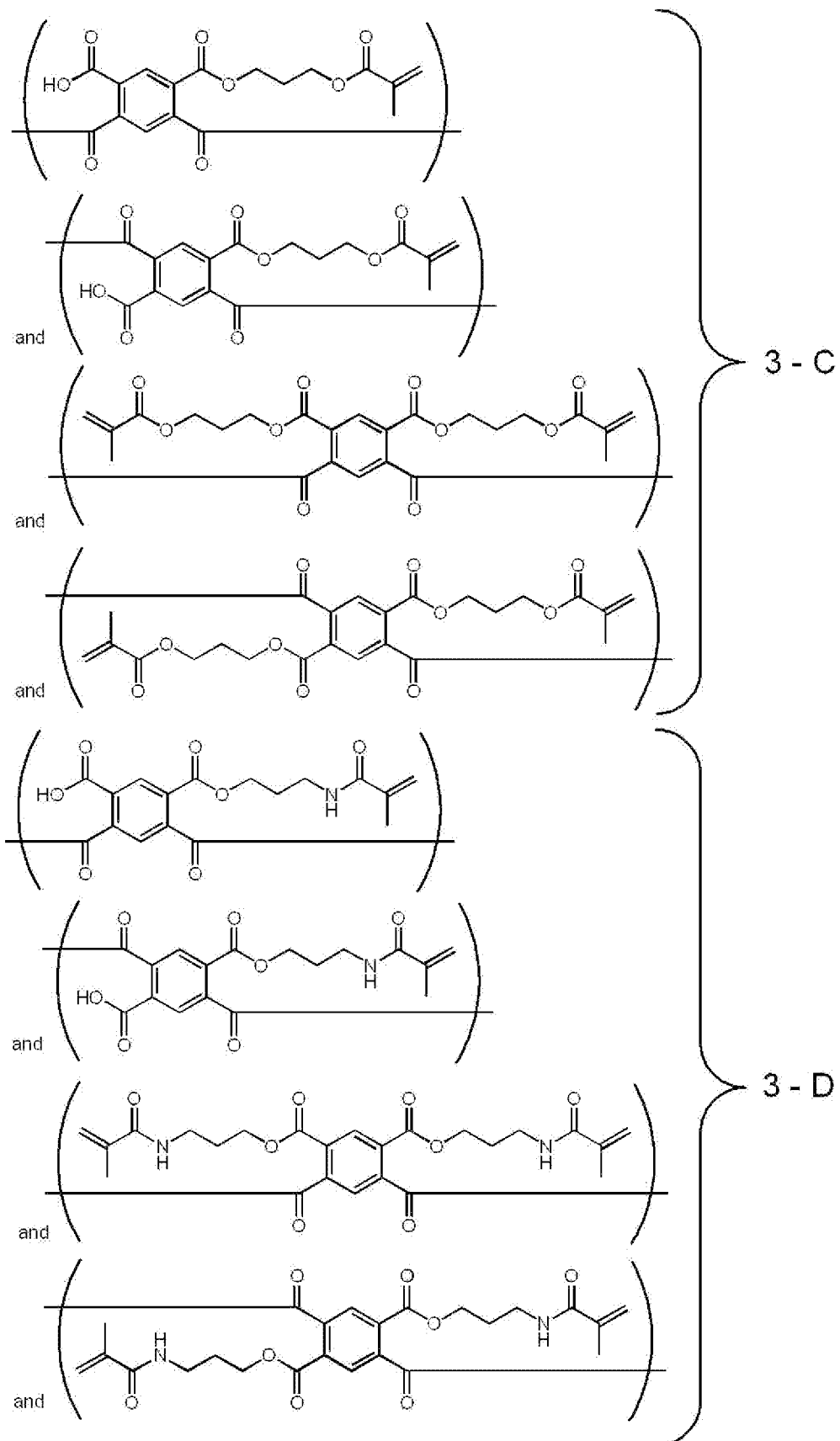


[0067] [化20]

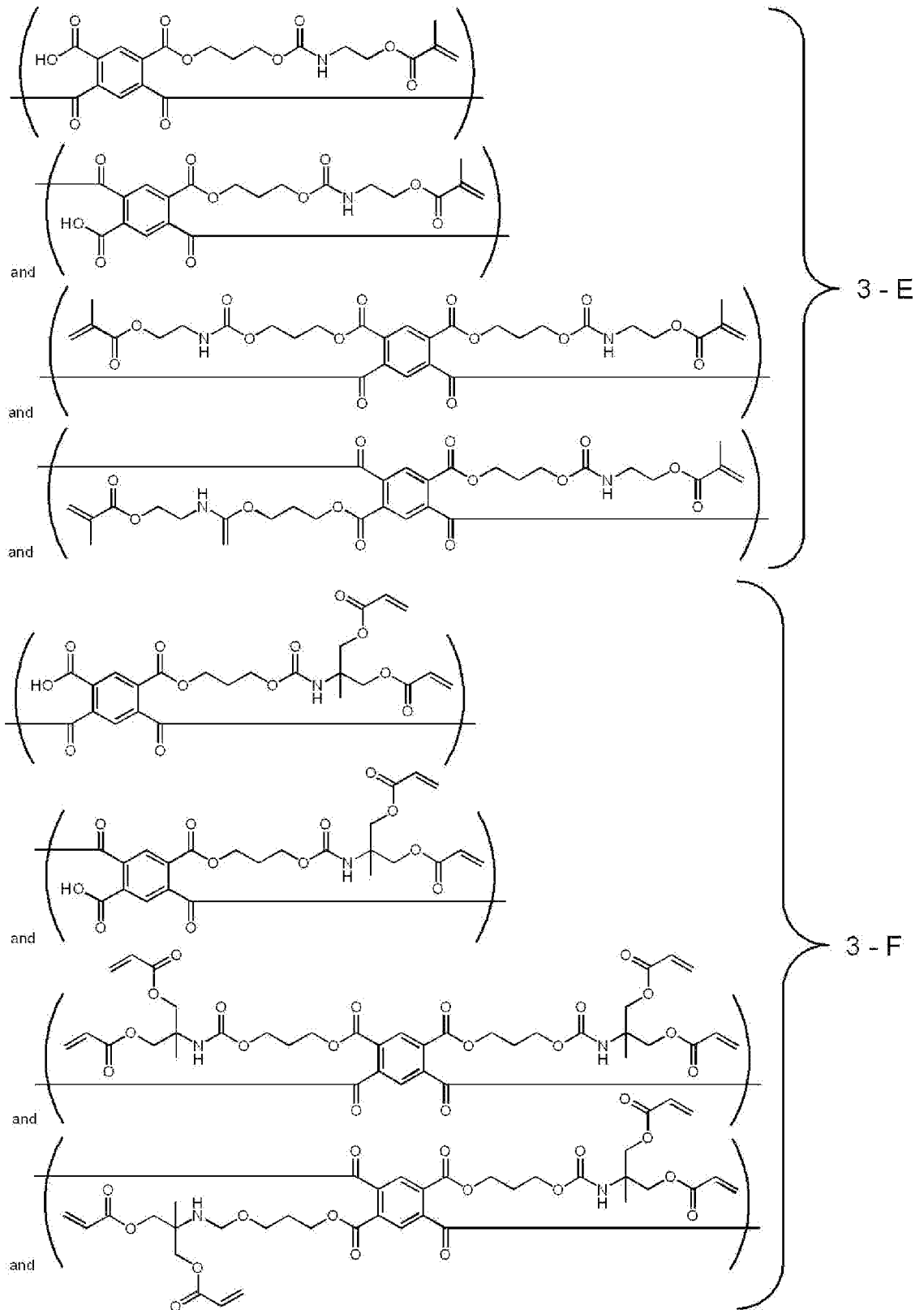


[0068]

[化21]

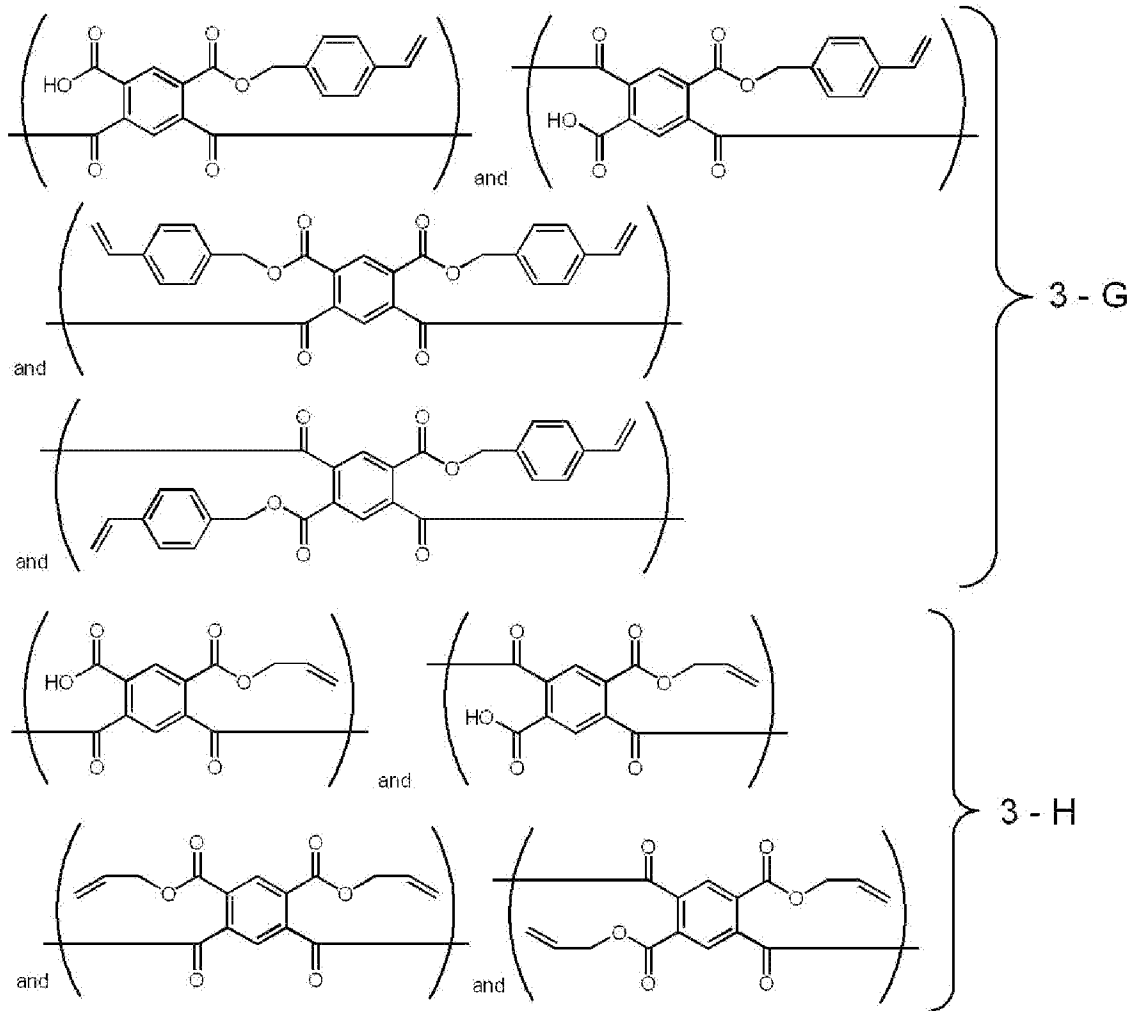


[0069] [化22]

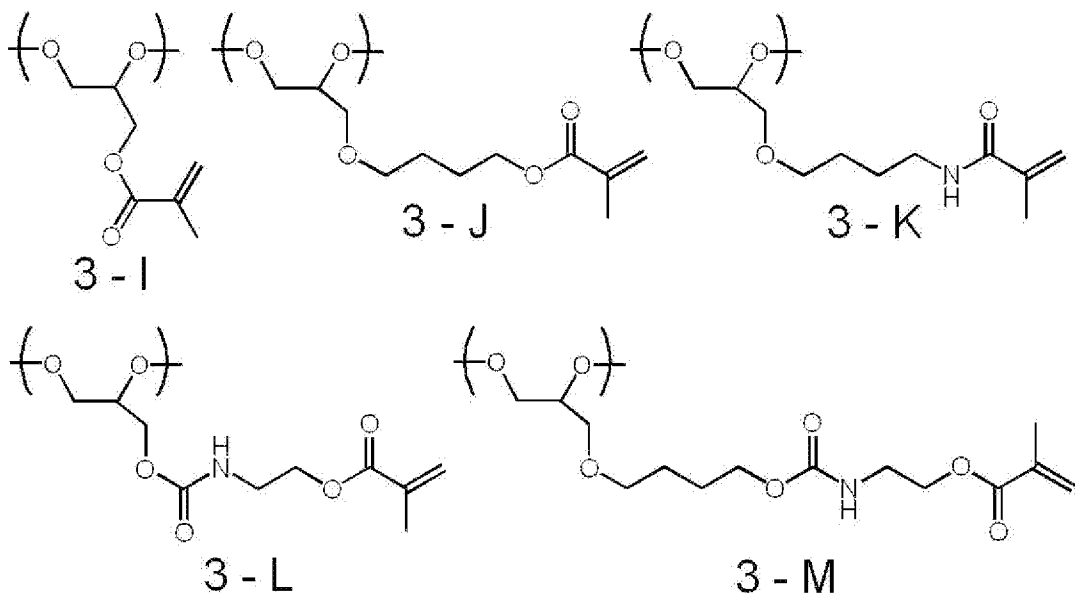


[0070]

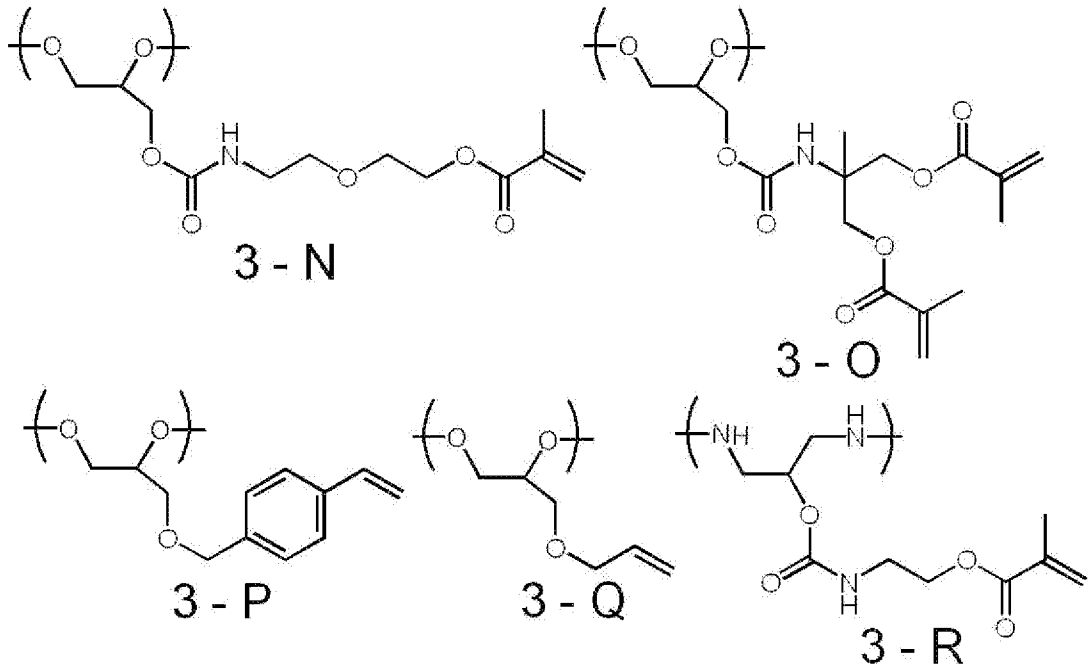
[化23]



[0071] [化24]



[0072] [化25]



[0073] なお、上記構成単位 3-A～3-H については、上述したように、芳香環上の 2 つのカルボキシ基のうち 1 つに重合性基を有する基が導入された構成単位だけでなく、芳香環上の 2 つのカルボキシ基の両方にそれぞれ重合性基を有する基が導入された構成単位を更に有していてもよい。

また、上記分散剤 A 1～A 20、B 1～B 23 及び C 1～C 3 において、上記構成単位 3-A～3-H は、上記に示す各構成単位が混合したものであると推定される。

[0074] 樹脂 A の重量平均分子量 (Mw) は、現像性、分散安定性、及び、得られる硬化物の密着性の観点から、3,000 以上であることが好ましく、3,000～30,000 であることがより好ましく、3,000～15,000 であることが更に好ましく、5,000～10,000 であることが特に好ましい。

[0075] 樹脂 A のエチレン性不飽和結合価 (「C=C 価」ともいう。) は、現像性、硬化性、及び、得られる硬化物の密着性の観点から、0.01 mmol/g～2.0 mmol/g であることが好ましく、0.1 mmol/g～1.

5 mmol/gであることがより好ましく、0.1 mmol/g~1.0 mmol/gであることが更に好ましく、0.15 mmol/g~0.6 mmol/gであることが特に好ましい。

樹脂Aのエチレン性不飽和結合価は、樹脂Aの固形分1gあたりのエチレン性不飽和結合のモル量を表したものであり、以下の方法により測定するものとする。

[0076] <<試料の調製方法>>

安息香酸プロピル（富士フィルム和光純薬（株）製164-04893）0.2gを秤量し、重ジメチルスルホキシド（重DMSO）（富士フィルム和光純薬（株）製534-74585）50gと混合して、内部標準入り重DMSOを調整する。次に、樹脂A0.03g（固形分換算）を秤量し、内部標準入り重DMSO1.7gと混合して、測定試料を作製する。

[0077] <<核磁気共鳴分光法（NMR）の測定方法>>

測定試料をNMR用サンプルチューブに移し、NMRを測定する（¹H-NMR、400MHz、DMSO、メソッド積算回数16回）。

[0078] <<NMRスペクトル解析方法>>

7.90 ppm~8.04 ppmで内標ピーク（安息香酸プロピル）を取得し、バイアス（Bias）及びスロープ（Slope）を調整して、積分値を2に設定した。6.25 ppm~6.38 ppmでエチレン性不飽和基のピークを取得し、Bias、及び、Slopeを調整して、積分値を記録した。

[0079] <<算出方法>>

エチレン性不飽和結合価を以下に示す式により算出した。なお、本開示におけるエチレン性不飽和結合価は、それぞれ別に調整及び測定した3回分の平均値を採用した。

エチレン性不飽和結合価 [mmol/g] = (エチレン性不飽和基の積分値 × 内部標準入り重DMSOの秤量値 [g] × 内部標準濃度 [mmol/g]) / (樹脂Aの秤量値 [g])

[0080] 樹脂Aの酸価は、現像性の観点から、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 100\text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $30\text{ mg KOH/g} \sim 80\text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $30\text{ mg KOH/g} \sim 60\text{ mg KOH/g}$ であることが特に好ましい。

[0081] 樹脂Aの酸価は、固形分1gあたりの酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの質量を表したものである。樹脂Aの酸価は次のようにして測定する。すなわち、測定サンプルをテトラヒドロフラン/水=9/1（質量比）混合溶媒に溶解し、電位差滴定装置（商品名：AT-510、京都電子工業（株）製）を用いて、得られた溶液を、 25°C にて、 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定する。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点として、次式により酸価を算出する。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.5 \times f / w$$

A：酸価（ mg KOH/g ）

V_s ：滴定に要した 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の使用量（ mL ）

f： 0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液の力価

w：測定サンプル質量（g）（固形分換算）

[0082] 本開示に係る硬化性組成物は、樹脂Aを1種単独で含んでいても、2種以上を含んでいてもよい。

樹脂Aの含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、 $1\text{ 質量}\% \sim 50\text{ 質量}\%$ であることが好ましい。下限は $3\text{ 質量}\%$ 以上であることがより好ましく、 $5\text{ 質量}\%$ 以上であることが更に好ましく、 $10\text{ 質量}\%$ 以上であることが特に好ましい。上限は、 $45\text{ 質量}\%$ 以下であることがより好ましく、 $40\text{ 質量}\%$ 以下であることが特に好ましい。

[0083] <顔料>

本開示に係る硬化性組成物は、顔料を含む。

顔料としては、白色顔料、黒色顔料、有彩色顔料、近赤外線吸収顔料が挙げられる。なお、本開示において、白色顔料は純白色のみならず、白に近い

明るい灰色（例えば灰白色、薄灰色など）の顔料などを含む。また、顔料は、無機顔料、有機顔料のいずれでもよく、分散安定性をより向上させやすいという理由から有機顔料であることが好ましい。また、顔料は、波長400nm～2,000nmの範囲に極大吸収波長を有するものが好ましく、波長400nm～700nmの範囲に極大吸収波長を有するものがより好ましい。また、波長400nm～700nmの範囲に極大吸収波長を有する顔料（好ましくは有彩色顔料）を用いた場合においては、本開示に係る硬化性組成物は、カラーフィルタにおける着色層形成用の硬化性組成物として好ましく用いることができる。着色層としては、例えば、赤色着色層、緑色着色層、青色着色層、マゼンタ色着色層、シアン色着色層、イエロー色着色層などが挙げられる。

[0084] 顔料の平均一次粒子径は、1nm～200nmが好ましい。下限は5nm以上が好ましく、10nm以上がより好ましい。上限は、180nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましく、100nm以下が更に好ましい。顔料の平均一次粒子径が上記範囲であれば、硬化性組成物中における顔料の分散安定性が良好である。なお、本開示において、顔料の一次粒子径は、顔料の一次粒子を透過型電子顕微鏡により観察し、得られた写真から求めることができる。具体的には、顔料の一次粒子の投影面積を求め、それに対応する円相当径を顔料の一次粒子径として算出する。また、本開示における平均一次粒子径は、400個の顔料の一次粒子についての一次粒子径の算術平均値とする。また、顔料の一次粒子とは、凝集のない独立した粒子をいう。

[0085] ー有彩色顔料ー

有彩色顔料としては、特に限定されず、公知の有彩色顔料を用いることができる。有彩色顔料としては、波長400nm～700nmの範囲に極大吸収波長を有する顔料が挙げられる。例えば、黄色顔料、オレンジ色顔料、赤色顔料、緑色顔料、紫色顔料、青色顔料などが挙げられる。これらの具体例としては、例えば、以下が挙げられる。

[0086] カラーインデックス (C. I.) Pigment Yellow 1, 2

, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35 : 1, 36, 36 : 1, 37, 37 : 1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214, 215, 228 (国際公開第2013/098836号に記載された直結型キノフタロン二量体), 231, 232 (メチン系), 233 (キノリン系), 234 (アミノケトン系), 235 (アミノケトン系), 236 (アミノケトン系) 等 (以上、黄色顔料)、

C. l. Pigment Orange 2, 5, 13, 16, 17 : 1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73等 (以上、オレンジ色顔料)、

C. l. Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1, 57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 : 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279, 294 (キサントン系)

、Organo Ultramarine、Bluish Red)、295 (モノアゾ系)、296 (ジアゾ系)、297 (アミノケトン系)等(以上、赤色顔料)、

C. I. Pigment Green 7, 10, 36, 37, 58, 59, 62, 63等(以上、緑色顔料)、

C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42, 60 (トリアリールメタン系)、61 (キサントレン系)等(以上、紫色顔料)、

C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80, 87 (モノアゾ系)、88 (メチン系)等(以上、青色顔料)。

[0087] 緑色顔料としては、1分子中のハロゲン原子数が平均10~14個であり、臭素原子数が平均8~12個であり、塩素原子数が平均2~5個であるハロゲン化亜鉛フタロシアニン化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/118720号に記載の化合物、中国特許出願公開第106909027号明細書に記載の化合物、リン酸エステルを配位子として有するフタロシアニン化合物などを用いることもできる。

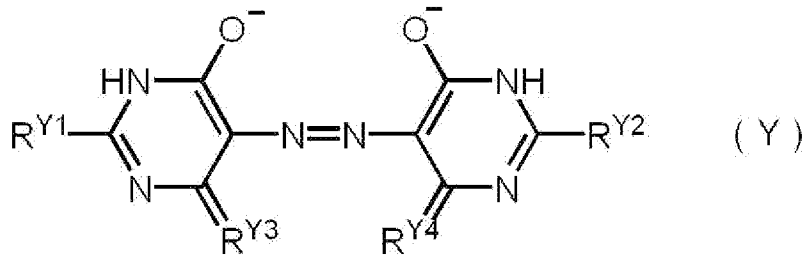
また、緑色顔料としては、特開2019-8014号公報、又は、特開2018-180023号公報に記載の緑色顔料を使用してもよい。

[0088] 青色顔料として、リン原子を有するアルミニウムフタロシアニン化合物を用いることもできる。具体例としては、特開2012-247591号公報の段落0022~0030、特開2011-157478号公報の段落0047に記載の化合物が挙げられる。

[0089] また、黄色顔料として、特開2017-201003号公報に記載されている顔料、特開2017-197719号公報に記載されている顔料を用いることができる。また、黄色顔料として、下記式(Y)で表されるアゾ化合物及びその互変異性構造のアゾ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種のアニオンと、2種以上の金属イオンと、メラミン化合物とを含む金属ア

ゾ顔料を用いることもできる。

[0090] [化26]



[0091] 式 (Y) 中、 R^{Y1} 及び R^{Y2} はそれぞれ独立に、 $-OH$ 又は $-NR^{Y5}R^{Y6}$ を表し、 R^{Y3} 及び R^{Y4} はそれぞれ独立に、 $=O$ 又は $=NR^{Y7}$ を表し、 $R^{Y5} \sim R^{Y7}$ はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表す。

$R^{Y5} \sim R^{Y7}$ が表すアルキル基の炭素数は、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～4が更に好ましい。上記アルキル基は、直鎖、分岐及び環状のいずれであってもよく、直鎖又は分岐が好ましく、直鎖がより好ましい。上記アルキル基は、置換基を有していてもよい。置換基は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基及びアミノ基が好ましく挙げられる。

[0092] 上記の金属アゾ顔料については、特開2017-171912号公報の段落0011～0062、0137～0276、特開2017-171913号公報の段落0010～0062、0138～0295、特開2017-171914号公報の段落0011～0062、0139～0190、特開2017-171915号公報の段落0010～0065、0142～0222の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0093] また、黄色顔料としては、下記式 (Q) で表されるキノフタロン二量体も好適に使用できる。更に、特許第6443711号公報に記載のキノフタロン二量体も好適に使用できる。

[0094]

014号公報に記載の黄色顔料、特許第6607427号に記載のキノフタロン化合物、韓国公開特許第10-2014-0034963号公報に記載の化合物、特開2017-095706号公報に記載の化合物、台湾特許出願公開第201920495号公報に記載の化合物、特許第6607427号公報に記載の化合物などを用いることもできる。

また、黄色顔料として、特開2018-62644号公報に記載の化合物を用いることもできる。なお、この化合物は、顔料誘導体として用いることもできる。

更に、特開2018-155881号公報に記載されているように、C. I. Pigment Yellow 129を、耐候性改良の目的で添加してもよい。

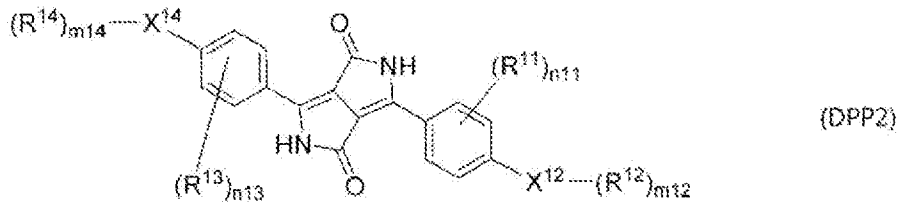
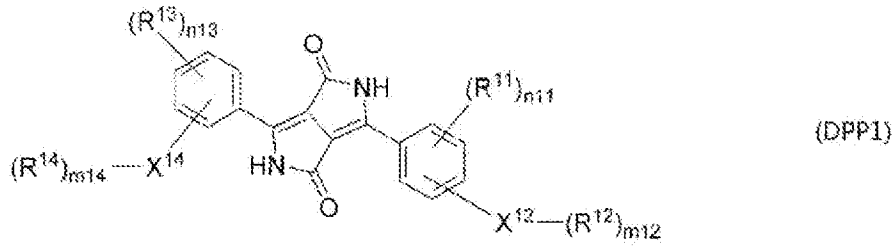
[0098] 赤色顔料として、特開2017-201384号公報に記載の構造中に少なくとも1つ臭素原子が置換したジケトピロロピロール系顔料、特許第6248838号公報の段落0016~0022に記載のジケトピロロピロール系顔料、国際公開第2012/102399号に記載のジケトピロロピロール化合物、国際公開第2012/117965号に記載のジケトピロロピロール化合物、特開2012-229344号公報に記載のナフトールアゾ化合物などを用いることもできる。

更に、赤色顔料として、特許第6516119号公報、又は、特許第6525101号公報に記載された赤色顔料も好適に用いることができる。

また、赤色顔料として、芳香族環に対して、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子が結合した基が導入された芳香族環基がジケトピロロピロール骨格に結合した構造を有する化合物を用いることもできる。このような化合物としては、式(DPP1)で表される化合物であることが好ましく、式(DPP2)で表される化合物であることがより好ましい。

[0099]

[化28]



[0100] 上記式中、 R^{11} 及び R^{13} はそれぞれ独立に、置換基を表し、 R^{12} 及び R^{14} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 n_{11} 及び n_{13} はそれぞれ独立に、0～4の整数を表し、 X^{12} 及び X^{14} はそれぞれ独立に、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子を表し、 X^{12} が酸素原子又は硫黄原子の場合は、 m_{12} は1を表し、 X^{12} が窒素原子の場合は、 m_{12} は2を表し、 X^{14} が酸素原子又は硫黄原子の場合は、 m_{14} は1を表し、 X^{14} が窒素原子の場合は、 m_{14} は2を表す。 R^{11} 及び R^{13} が表す置換基としては、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アミド基、シアノ基、ニトロ基、トリフルオロメチル基、スルホキシド基、スルホ基などが好ましい具体例として挙げられる。

[0101] 本開示において、有彩色顔料は、2種以上組み合わせて用いてもよい。また、有彩色顔料は、2種以上組み合わせて用いる場合、2種以上の有彩色顔料の組み合わせで黒色を形成していてもよい。そのような組み合わせとしては、例えば以下の(1)～(7)の態様が挙げられる。硬化性組成物中に有彩色顔料を2種以上含み、かつ、2種以上の有彩色顔料の組み合わせで黒色を呈している場合においては、本開示に係る硬化性組成物は、赤外線透過フ

フィルタとして好ましく用いることができ、近赤外線透過フィルタとしてより好ましく用いることができる。

- (1) 赤色顔料と青色顔料とを含有する態様。
- (2) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料とを含有する態様。
- (3) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と紫色顔料とを含有する態様。
- (4) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と紫色顔料と緑色顔料とを含有する態様。
- (5) 赤色顔料と青色顔料と黄色顔料と緑色顔料とを含有する態様。
- (6) 赤色顔料と青色顔料と緑色顔料とを含有する態様。
- (7) 黄色顔料と紫色顔料とを含有する態様。

[0102] また、シアン色の硬化性組成物とする場合、顔料としては、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 及び C. I. ピグメントブルー 15 : 4 よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種のフタロシアニン顔料を含むことが好ましい。以下、C. I. ピグメントブルー 15 : 3 と C. I. ピグメントブルー 15 : 4 とを合わせて特定フタロシアニン顔料ともいう。

[0103] 特定フタロシアニン顔料の平均二次粒子径は、可視光の透過性を高めて、シアン色に適した分光特性を有する硬化膜が得られやすいという理由から、50 nm ~ 100 nm であることが好ましい。下限は、耐光性の観点から 55 nm 以上であることが好ましく、60 nm 以上であることがより好ましい。上限は、分光特性の観点から 95 nm 以下であることが好ましく、90 nm 以下であることがより好ましい。

[0104] なお、本明細書において、顔料の平均二次粒子径は、透過型電子顕微鏡 (TEM) を使用して、電子顕微鏡写真から顔料の二次粒子の大きさを直接計測して測定した。具体的には、個々の顔料の二次粒子の短軸径と長軸径を計測し、平均をその顔料の粒径とする。次に、100 個の顔料のそれぞれについて、それぞれの顔料の体積を、求めた粒径の立方体と近似して求め、体積平均粒径を平均二次粒子径とする。

[0105] シアン色の硬化性組成物とする場合、顔料は、顔料の全質量に対し、特定

フタロシアニン顔料を50質量%以上含有することが好ましく、55質量%以上含有することがより好ましく、60質量%以上含有することが更に好ましく、65質量%以上含有することが特に好ましい。上限は100質量%であってもよく、95質量%以下であってもよく、90質量%以下であってもよい。

[0106] 本開示に係る硬化性組成物に用いられる顔料が、C. 1. ピグメントブルー15:3とC. 1. ピグメントブルー15:4とを含む場合は、C. 1. ピグメントブルー15:3とC. 1. ピグメントブルー15:4との質量比は、C. 1. ピグメントブルー15:3の100質量部に対して、C. 1. ピグメントブルー15:4が10質量部~1,000質量部であることが好ましく、25質量部~400質量部であることがより好ましく、50質量部~200質量部であることが更に好ましい。

[0107] ー白色顔料ー

白色顔料としては、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、中空樹脂粒子、硫化亜鉛などが挙げられる。白色顔料は、チタン原子を有する粒子が好ましく、酸化チタンがより好ましい。また、白色顔料は、波長589nmの光に対する屈折率が2.10以上の粒子であることが好ましい。前述の屈折率は、2.10~3.00であることが好ましく、2.50~2.75であることがより好ましい。

[0108] また、白色顔料は「酸化チタン 物性と応用技術 清野学著 13~45ページ 1991年6月25日発行、技報堂出版発行」に記載の酸化チタンを用いることもできる。

[0109] 白色顔料は、単一の無機物からなるものだけでなく、他の素材と複合させた粒子を用いてもよい。例えば、内部に空孔や他の素材を有する粒子、コア粒子に無機粒子を多数付着させた粒子、ポリマー粒子からなるコア粒子と無機ナノ粒子からなるシェル層とからなるコア及びシェル複合粒子を用いるこ

とが好ましい。上記ポリマー粒子からなるコア粒子と無機ナノ微粒子からなるシェル層とからなるコア及びシェル複合粒子としては、例えば、特開2015-047520号公報の段落0012~0042の記載を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0110] 白色顔料は、中空無機粒子を用いることもできる。中空無機粒子とは、内部に空洞を有する構造の無機粒子であり、外殻に包囲された空洞を有する無機粒子のことを言う。中空無機粒子としては、特開2011-075786号公報、国際公開第2013/061621号、特開2015-164881号公報などに記載された中空無機粒子が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0111] - 黒色顔料 -

黒色顔料としては特に限定されず、公知のものを用いることができる。例えば、カーボンブラック、チタンブラック、グラファイト等が挙げられ、カーボンブラック、チタンブラックが好ましく、チタンブラックがより好ましい。チタンブラックとは、チタン原子を含有する黒色粒子であり、低次酸化チタンや酸窒化チタンが好ましい。チタンブラックは、分散性向上、凝集性抑制などの目的で必要に応じ、表面を修飾することが可能である。例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、又は、酸化ジルコニウムでチタンブラックの表面を被覆することが可能である。また、特開2007-302836号公報に表されるような撥水性物質での処理も可能である。黒色顔料として、カラーインデックス (C. I.) Pigment Black 1, 7等が挙げられる。チタンブラックは、個々の粒子の一次粒子径及び平均一次粒子径のいずれもが小さいことが好ましい。具体的には、平均一次粒子径が10~45nmであることが好ましい。チタンブラックは、分散物として用いることもできる。例えば、チタンブラック粒子とシリカ粒子とを含み、分散物中のSi原子とTi原子との含有比が0.20~0.50の範囲に調整した分散物などが挙げられる。上記分散物については、特開2012-169556号公報の段落002

0~0105の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。チタンブラックの市販品の例としては、チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R-N、13M-T（商品名：三菱マテリアル（株）製）、ティラック（T i l a c k）D（商品名：赤穂化成（株）製）などが挙げられる。

[0112] ー近赤外線吸収顔料ー

近赤外線吸収顔料は、有機顔料であることが好ましい。また、近赤外線吸収顔料は、波長700nmを超え1,400nm以下の範囲に極大吸収波長を有することが好ましい。また、近赤外線吸収顔料の極大吸収波長は、1,200nm以下であることが好ましく、1,000nm以下であることがより好ましく、950nm以下であることが更に好ましい。また、近赤外線吸収顔料は、波長550nmにおける吸光度 A_{550} と極大吸収波長における吸光度 A_{max} との比である A_{550}/A_{max} が0.1以下であることが好ましく、0.05以下であることがより好ましく、0.03以下であることが更に好ましく、0.02以下であることが特に好ましい。下限は、特に限定はないが、例えば、0.0001以上とすることができ、0.0005以上とすることもできる。上述の吸光度の比が上記範囲であれば、可視透明性及び近赤外線遮蔽性に優れた近赤外線吸収顔料とすることができる。なお、本開示において、近赤外線吸収顔料の極大吸収波長及び各波長における吸光度の値は、近赤外線吸収顔料を含む硬化性組成物を用いて形成した膜の吸収スペクトルから求めた値である。

[0113] 近赤外線吸収顔料としては、特に限定はないが、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、シアニン化合物、クロコニウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフトロシアニン化合物、ピリリウム化合物、アズレニウム化合物、インジゴ化合物及びピロメテン化合物が挙げられ、ピロロピロール化合物、スクアリリウム化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物及びナフトロシアニン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ピロロピロール化合物又

はスクアリリウム化合物であることが更に好ましく、ピロロピロール化合物であることが特に好ましい。

[0114] また、本開示に用いられる顔料としては、特定のCuK α 線によるX線回折パターンを有する顔料が好ましく挙げられる。具体的には、例えば、特許第6561862号公報に記載のフタロシアニン顔料、特許第6413872号公報に記載のジケトピロロピロール顔料、特許第6281345号公報に記載のアゾ顔料（C. I. Pigment Red 269）などが挙げられる。

[0115] 硬化性組成物の全固形分中における顔料の含有量は5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが更に好ましく、30質量%以上であることがより更に好ましく、40質量%以上であることが特に好ましい。上限は80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。

[0116] <染料>

本開示に係る硬化性組成物は、染料を含んでもよい。染料としては特に制限はなく、公知の染料が使用できる。染料は、有彩色染料であってもよく、近赤外線吸収染料であってもよい。有彩色染料としては、ピラゾールアゾ化合物、アニリノアゾ化合物、トリアリールメタン化合物、アントラキノン化合物、アントラピリドン化合物、ベンジリデン化合物、オキソノール化合物、ピラゾロトリアゾールアゾ化合物、ピリドンアゾ化合物、シアニン化合物、フェノチアジン化合物、ピロロピラゾールアゾメチン化合物、キサントン化合物、フタロシアニン化合物、ベンゾピラン化合物、インジゴ化合物、ピロメテン化合物が挙げられる。また、特開2012-158649号公報に記載のチアゾール化合物、特開2011-184493号公報に記載のアゾ化合物、特開2011-145540号公報に記載のアゾ化合物を用いることもできる。また、黄色染料として、特開2013-054339号公報の段落0011~0034に記載のキノフタロン化合物、特開2014-

026228号公報の段落0013～0058に記載のキノフタロン化合物などを用いることもできる。近赤外線吸収染料としては、ピロロピロール化合物、リレン化合物、オキソノール化合物、スクアリリウム化合物、シアニン化合物、クロコニウム化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、ピリリウム化合物、アズレニウム化合物、インジゴ化合物及びピロメテン化合物が挙げられる。また、特開2017-197437号公報に記載のスクアリリウム化合物、国際公開第2017/213047号の段落0090～0107に記載のスクアリリウム化合物、特開2018-054760号公報の段落0019～0075に記載のピロール環含有化合物、特開2018-040955号公報の段落0078～0082に記載のピロール環含有化合物、特開2018-002773号公報の段落0043～0069に記載のピロール環含有化合物、特開2018-041047号公報の段落0024～0086に記載のアミド α 位に芳香環を有するスクアリリウム化合物、特開2017-179131号公報に記載のアミド連結型スクアリリウム化合物、特開2017-141215号公報に記載のピロールビス型スクアリリウム骨格又はクロコニウム骨格を有する化合物、特開2017-082029号公報に記載されたジヒドロカルバゾールビス型のスクアリリウム化合物、特開2017-068120号公報の段落0027～0114に記載の非対称型の化合物、特開2017-067963号公報に記載されたピロール環含有化合物（カルバゾール型）、特許第6251530号公報に記載されたフタロシアニン化合物などを用いることもできる。

また、染料として、特開2019-073695号公報に記載のメチン染料、特開2019-073696号公報に記載のメチン染料、特開2019-073697号公報に記載のメチン染料、特開2019-073698号公報に記載のメチン染料を用いることもできる。

[0117] 硬化性組成物の全固形分中における染料の含有量は1質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが特に好ましい。上限としては特に制限はないが、70質量%以下

であることが好ましく、65質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることが更に好ましい。

また、染料の含有量は、顔料の100質量部に対して5～50質量部であることが好ましい。上限は、45質量部以下であることが好ましく、40質量部以下であることがより好ましい。下限は、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることが更に好ましい。

また、本開示に係る硬化性組成物は染料を実質的に含有しないこともできる。本開示に係る硬化性組成物が染料を実質的に含まない場合、本開示に係る硬化性組成物の全固形分中における染料の含有量が0.1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましく、含有しないことが特に好ましい。

[0118] 本開示に係る硬化性組成物は、色素多量体を用いることもできる。色素多量体は、溶剤に溶解して用いられる染料であることが好ましい。また、色素多量体は、粒子を形成していてもよい。色素多量体が粒子である場合は通常溶剤に分散した状態で用いられる。粒子状態の色素多量体は、例えば乳化重合によって得ることができ、特開2015-214682号公報に記載されている化合物及び製造方法が具体例として挙げられる。色素多量体は、一分子中に色素構造を2以上有するものであり、色素構造を3以上有することが好ましい。上限は、特に限定はないが、100以下とすることもできる。一分子中に有する複数の色素構造は、同一の色素構造であってもよく、異なる色素構造であってもよい。色素多量体の重量平均分子量(Mw)は、2,000～50,000が好ましい。下限は、3,000以上がより好ましく、6,000以上が更に好ましい。上限は、30,000以下がより好ましく、20,000以下が更に好ましい。色素多量体は、特開2011-213925号公報、特開2013-041097号公報、特開2015-028144号公報、特開2015-030742号公報、国際公開第2016/031442号等に記載されている化合物を用いることもできる。

[0119] <硬化性化合物>

本開示に係る硬化性組成物は、硬化性化合物を含み、膜強度、及び、パターン形成性の観点から、硬化性化合物を含み、かつ後述する重合開始剤を更に含むことが好ましく、硬化性化合物を含み、かつ後述する光重合開始剤を更に含むことがより好ましい。

硬化性化合物が硬化する際の反応機構については特に限定されない。ラジカル重合反応、カチオン重合反応、縮重合反応、求核付加反応、置換反応による架橋反応等が挙げられる。硬化性化合物は、ラジカル重合反応により硬化する化合物であることが好ましい。

重合性基としては、エチレン性不飽和基、エポキシ基などが挙げられる。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、ビニロキシ基、アリル基、メタリル基、(メタ)アクリロイル基、スチレン基、シンナモイル基及びマレイミド基が挙げられ、(メタ)アクリロイル基、スチレン基、又は、マレイミド基が好ましく、(メタ)アクリロイル基がより好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。

また、硬化性化合物としては、エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましい。

[0120] 硬化性化合物は、モノマーであってもよく、ポリマーなどの樹脂であってもよい。モノマータイプの硬化性化合物と、樹脂タイプの硬化性化合物とを併用することもできる。

[0121] 硬化性化合物の分子量は、3,000未満であることが好ましい。上限は、2,000以下がより好ましく、1,500以下が更に好ましい。下限は、100以上が好ましく、150以上がより好ましく、250以上が更に好ましい。硬化性化合物は、エチレン性不飽和基を3個以上有する化合物であることが好ましく、エチレン性不飽和基を3個~15個有する化合物であることがより好ましく、エチレン性不飽和基を3個~6個有する化合物であることが更に好ましい。また、硬化性化合物は、3官能~15官能の(メタ)アクリレート化合物であることが好ましく、3官能~6官能の(メタ)アクリレート化合物であることがより好ましい。重合性モノマーの具体例として

は、特開2009-288705号公報の段落0095~0108、特開2013-029760号公報の段落0227、特開2008-292970号公報の段落0254~0257、特開2013-253224号公報の段落0034~0038、特開2012-208494号公報の段落0477、特開2017-048367号公報、特許第6057891号公報、特許第6031807号公報に記載されている化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0122] 硬化性化合物は、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-330；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-320；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-310；日本化薬（株）製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD DPHA；日本化薬（株）製、NKエステルA-DPH-12E；新中村化学工業（株）製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール及び／又はプロピレングリコール残基を介して結合している構造の化合物（例えば、サートマー社から市販されている、SR454、SR499）が好ましい。

[0123] 硬化性化合物は、酸基を有する化合物を用いることもできる。酸基を有する硬化性化合物を用いることで、現像時に未露光部の硬化性組成物層が除去されやすく、現像残渣の発生を抑制できる。酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基等が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。酸基を有する硬化性化合物としては、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。酸基を有する重合性モノマーの市販品としては、アロニックスM-510、M-520、アロニックスTO-2349（東亜合成（株）製）等が挙げられる。酸基を有する重合性モノマーの酸価としては、0.1mg KOH/g~40mg KOH/gであることが好ましく、5mg KOH/g

～30 mg KOH/g であることがより好ましい。硬化性化合物の酸価が 0.1 mg KOH/g 以上であれば、現像液に対する溶解性が良好であり、40 mg KOH/g 以下であれば、製造や取扱い上、有利である。

[0124] 硬化性化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物も好ましい態様である。カプロラクトン構造を有する硬化性化合物は、例えば、日本化薬（株）から KAYARAD DPCA シリーズとして市販されており、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120 等が挙げられる。

[0125] 硬化性化合物は、アルキレンオキシ基を有する化合物を用いることもできる。アルキレンオキシ基を有する硬化性化合物は、エチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基を有する化合物であることが好ましく、エチレンオキシ基を有する化合物であることがより好ましく、エチレンオキシ基を4個～20個有する3官能～6官能（メタ）アクリレート化合物であることが更に好ましい。アルキレンオキシ基を有する硬化性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ基を4個有する4官能（メタ）アクリレートである SR-494、イソブチレンオキシ基を3個有する3官能（メタ）アクリレートである KAYARAD TPA-330 などが挙げられる。

[0126] 硬化性化合物としては、トルエンなどの環境規制物質を実質的に含まない化合物を用いることも好ましい。このような化合物の市販品としては、KAYARAD DPHALT、KAYARAD DPEA-12LT（日本化薬（株）製）などが挙げられる。

[0127] 硬化性化合物としては、特公昭48-041708号公報、特開昭51-037193号公報、特公平02-032293号公報、特公平02-016765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭58-049860号公報、特公昭56-017654号公報、特公昭62-039417号公報、特公昭62-039418号公報に記載されたエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物も好適である。また、特開昭

63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平01-105238号公報に記載された分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する化合物を用いることも好ましい。また、硬化性化合物としては、UA-7200（新中村化学工業（株）製）、DPHA-40H（日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600、LINC-202UA（共栄社化学（株）製）などの市販品を用いることもできる。

[0128] 硬化性化合物として用いられるエポキシ基を有する化合物（以下、エポキシ化合物ともいう。）としては、1分子内にエポキシ基を2個以上有する化合物が好ましく用いられる。エポキシ化合物のエポキシ基の上限は、100個以下であることが好ましく、10個以下であることがより好ましく、5個以下であることが更に好ましい。

[0129] エポキシ化合物のエポキシ当量（＝エポキシ基を有する化合物の分子量／エポキシ基の数）は、500g／eq以下であることが好ましく、100g／eq～400g／eqであることがより好ましく、100g／eq～300g／eqであることが更に好ましい。

[0130] エポキシ化合物は、低分子化合物（例えば、分子量1,000未満）でもよいし、高分子化合物（*macromolecule*）（例えば、分子量1,000以上、ポリマーの場合は、重量平均分子量が1,000以上）であってもよい。エポキシ化合物の分子量（ポリマーの場合は、重量平均分子量）は、200～100,000が好ましく、500～50,000がより好ましい。分子量（ポリマーの場合は、重量平均分子量）の上限は、3,000以下が好ましく、2,000以下がより好ましく、1,500以下が更に好ましい。

[0131] 硬化性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

硬化性化合物の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、0.1質量％～40質量％であることが好ましい。下限は1質量％以上であることが好ましく、2質量％以上であることがより好ましい。上限は、30質量％以下で

あることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが更に好ましい。

また、硬化性化合物としてエポキシ化合物を用いる場合、エポキシ化合物の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、0.1質量%~40質量%が好ましい。下限は、例えば1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が更に好ましい。上限は、例えば、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下が更に好ましい。エポキシ化合物は、1種単独であってもよいし、2種以上を併用してもよい。また、エチレン性不飽和化合物と、エポキシ基を有する化合物とを併用する場合、両者の割合（質量比）は、エチレン性不飽和化合物の質量：エポキシ基を有する化合物の質量=100：1~100：400が好ましく、100：1~100：100がより好ましく、100：1~100：50が更に好ましい。

[0132] <重合開始剤>

本開示に係る硬化性組成物は、重合開始剤を更に含むことが好ましく、光重合開始剤を更に含むことがより好ましい。特に、硬化性化合物としてエチレン性不飽和化合物を用いた場合には、本開示に係る硬化性組成物は、光重合開始剤を更に含むことが特に好ましい。重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤及び熱重合開始剤の中から適宜選択することができる。光重合開始剤としては、例えば、紫外線領域から可視領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。また、光重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0133] 光重合開始剤としては、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有する化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物など）、アシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルピイミダゾール、オキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物などが挙げられる。光重合開始剤は、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物

、アシルホスフィン化合物、ホスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリールイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物及び3-アリール置換クマリン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことが好ましく、オキシム化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、及び、アシルホスフィン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含むことがより好ましく、オキシム化合物を含むことが更に好ましい。光重合開始剤については、特開2014-130173号公報の段落0065~0111に記載された光重合開始剤、特許第6301489号公報に記載された光重合開始剤、MATERIAL STAGE 37~60p, vol. 19, No. 3, 2019に記載されたパーオキサイド系光重合開始剤、国際公開第2018/221177号に記載の光重合開始剤、国際公開第2018/110179号に記載の光重合開始剤、特開2019-043864号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-044030号公報に記載の光重合開始剤、特開2019-167313号公報に記載の有機過酸化物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0134] α -ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（以上、BASF社製）などが挙げられる。 α -アミノケトン化合物の市販品としては、IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379、及び、IRGACURE-379EG（以上、BASF社製）などが挙げられる。アシルホスフィン化合物の市販品としては、IRGACURE-819、DAROCUR-TPO（以上、BASF社製）などが挙げられる。

[0135] オキシム化合物としては、特開2001-233842号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特開2006-

342166号公報に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 1653-1660) に記載の化合物、J. C. S. Perkin II (1979年、pp. 156-162) に記載の化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年、pp. 202-232) に記載の化合物、特開2000-066385号公報に記載の化合物、特開2000-080068号公報に記載の化合物、特表2004-534797号公報に記載の化合物、特開2006-342166号公報に記載の化合物、特開2017-019766号公報に記載の化合物、特許第6065596号公報に記載の化合物、国際公開第2015/152153号に記載の化合物、国際公開第2017/051680号に記載の化合物、特開2017-198865号公報に記載の化合物、国際公開第2017/164127号の段落0025~0038に記載の化合物、国際公開第2013/167515号に記載の化合物などが挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。市販品としては、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02、IRGACURE OXE03、IRGACURE OXE04 (以上、BASF社製)、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司製)、アデカオプトマーN-1919 ((株) ADEKA製、特開2012-014052号公報に記載の光重合開始剤2) が挙げられる。また、オキシム化合物としては、着色性が無い化合物や、透明性が高く変色し難い化合物を用いることも好ましい。市販品としては、アデカアークルズNCI-730、NCI-831、NCI-930 (以上、(株)

) ADEKA製)などが挙げられる。

[0136] また、光重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2014-137466号公報に記載の化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0137] また、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報に記載の化合物、特表2014-500852号公報に記載の化合物24、36~40、特開2013-164471号公報に記載の化合物(C-3)などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

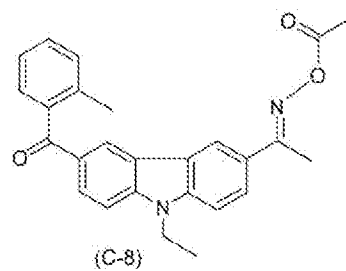
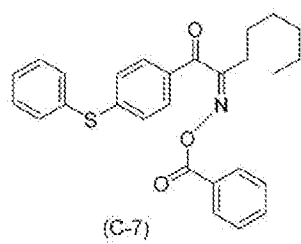
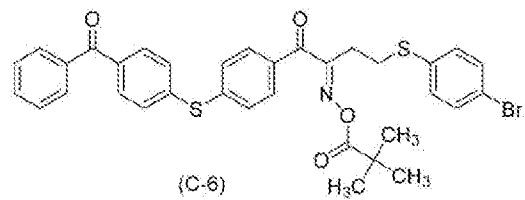
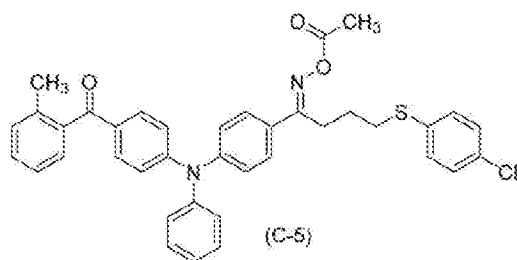
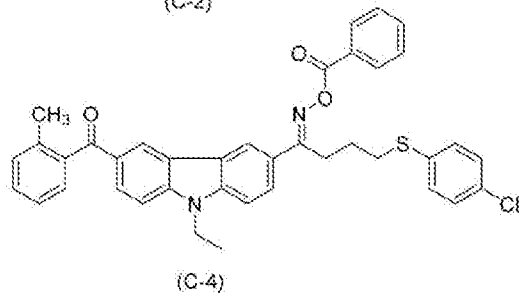
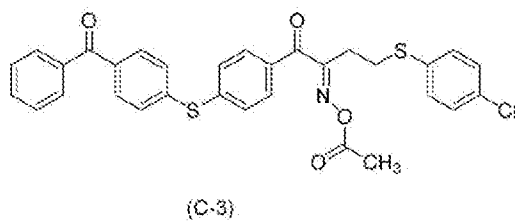
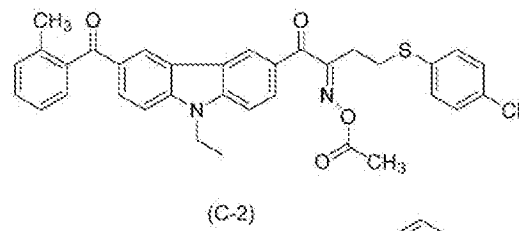
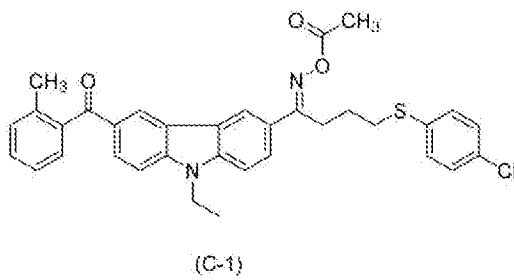
[0138] 更に、光重合開始剤として、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2013-114249号公報の段落0031~0047、特開2014-137466号公報の段落0008~0012、0070~0079に記載されている化合物、特許4223071号公報の段落0007~0025に記載されている化合物、アデカアークルズNCI-831((株)ADEKA製)が挙げられる。

[0139] 光重合開始剤として、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第2015/036910号に記載のOE-01~OE-75が挙げられる。

[0140] 好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

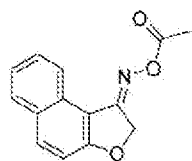
[0141]

[化29]

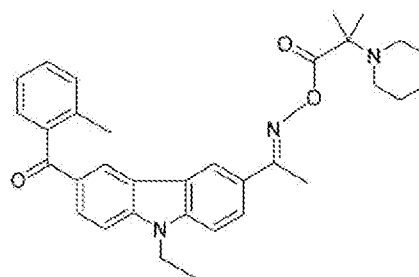


[0142]

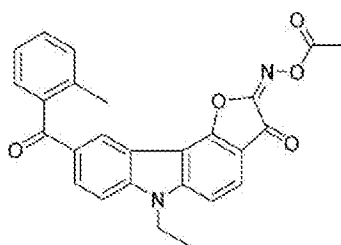
[化30]



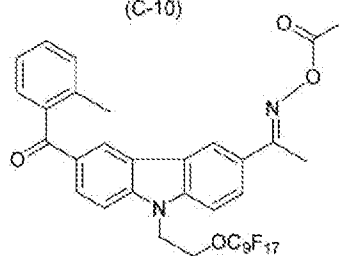
(C-9)



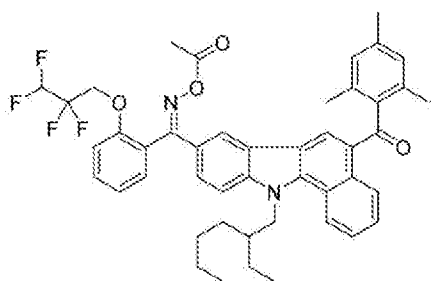
(C-10)



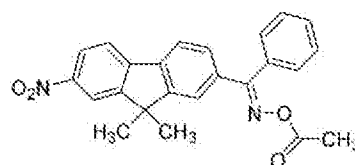
(C-11)



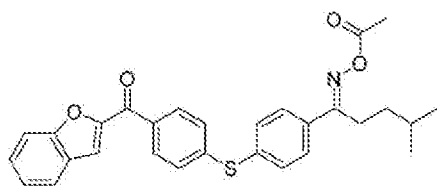
(C-12)



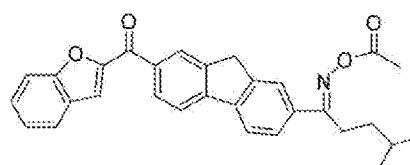
(C-13)



(C-14)



(C-15)



(C-16)

[0143] オキシム化合物は、波長350nm～500nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、波長360nm～480nmの範囲に極大吸収波長を有する化合物がより好ましい。また、オキシム化合物の波長365nm又は波長405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、高いことが好ましく、1,000～300,000であることがより好ましく、2,000～300,000であることが更に好ましく、5,000～200,0

00であることが特に好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、分光光度計（Varian社製 Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0144] また、熱重合開始剤、又は、光及び熱の両方で重合可能な重合開始剤として、MATERIAL STAGE 37~60p, vol. 19, No. 3, 2019、国際公開第2018/221177号、国際公開第2018/110179号、又は、特開2019-43864号公報に記載のパーオキサイド化合物が挙げられる。

[0145] 光重合開始剤として、2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の1分子から2つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度を得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤などへの溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、硬化性組成物の経時安定性を向上させることができる。2官能あるいは3官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、特表2010-527339号公報、特表2011-524436号公報、国際公開第2015/004565号、特表2016-532675号公報の段落0407~0412、国際公開第2017/033680号の段落0039~0055に記載されているオキシム化合物の2量体、特表2013-522445号公報に記載されている化合物（E）及び化合物（G）、国際公開第2016/034963号に記載されているCmpd 1~7、特表2017-523465号公報の段落0007に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開2017-167399号公報の段落0020~0033に記載されている光開始剤、特開2017-151342号公報の段落0017~0026に記載されている光重合開始剤（A）、特許第6469669号公報に記載されているオキシムエステル光開始剤などが挙げられる。

[0146] 本開示に係る硬化性組成物の全固形分中の重合開始剤の含有量は、0.1

質量%～30質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。上限は、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。本開示に係る硬化性組成物において、重合開始剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0147] <顔料誘導体>

本開示に係る硬化性組成物は、分散安定性の観点から、顔料誘導体を更に含むことが好ましい。

顔料誘導体としては、顔料の一部を、酸基、塩基性基又はフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が挙げられる。

顔料誘導体としては、特開昭56-118462号公報、特開昭63-264674号公報、特開平01-217077号公報、特開平03-009961号公報、特開平03-026767号公報、特開平03-153780号公報、特開平03-045662号公報、特開平04-285669号公報、特開平06-145546号公報、特開平06-212088号公報、特開平06-240158号公報、特開平10-030063号公報、特開平10-195326号公報、国際公開第2011/024896号の段落0086～0098、国際公開第2012/102399号の段落0063～0094、国際公開第2017/038252号の段落0082、特開2015-151530号公報の段落0171、特開2019-133154号公報等に記載の化合物を用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0148] また、顔料誘導体としては、発色団として、キノリン系骨格、ベンゾイミダゾロン系骨格、ジケトピロロピロール系骨格、アゾ系骨格、フタロシアニン系骨格、アンスラキノロン系骨格、キナクリドン系骨格、ジオキサジン系骨格、ペリノン系骨格、ペリレン系骨格、チオインジゴ系骨格、イソインドリン系骨格、イソインドリノン系骨格、キノフタロン系骨格、スレン系骨格、金属錯体系骨格等が色素骨格を有することが好ましい。中でも、キノリン系

骨格、ベンゾイミダゾロン系骨格、ジケトピロロピロール系骨格、アゾ系骨格、キノフタロン系骨格、イソインドリン系骨格又はフタロシアニン系骨格が好ましく、アゾ系骨格又はベンゾイミダゾロン系骨格がより好ましい。顔料誘導体が有する酸基としては、スルホ基、カルボキシ基が好ましく、スルホ基がより好ましい。顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましく、三級アミノ基がより好ましい。

顔料誘導体としては、塩基性基を有する顔料誘導体（「塩基性顔料誘導体」ともいう。）を含むことが好ましい。また、本開示に係る硬化性化合物は、現像性、及び、分散安定性の観点から、酸基を有するバインダーポリマー（分散剤）と、塩基性基を有する顔料誘導体とを含むことがより好ましい。

[0149] 顔料誘導体の含有量は、顔料100質量部に対し、1質量部～50質量部が好ましい。下限値は、3質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましい。上限値は、40質量部以下が好ましく、30質量部以下がより好ましい。顔料誘導体の含有量が上記範囲であれば、顔料の分散性を高めて、顔料の凝集を効率よく抑制できる。顔料誘導体は1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0150] <バインダーポリマー>

本開示に係る硬化性組成物は、バインダーポリマーを含むことが好ましい。

バインダーポリマーの重量平均分子量（Mw）は、2,000～2,000,000が好ましい。上限は、1,000,000以下が好ましく、500,000以下がより好ましい。下限は、3,000以上が好ましく、5,000以上がより好ましい。

[0151] バインダーポリマーとしては、（メタ）アクリル樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミ

ド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂などが挙げられる。これらの樹脂から1種を単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0152] バインダーポリマーは、酸基を有していてもよい。酸基としては、例えば、カルボキシ基、リン酸基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基などが挙げられ、カルボキシ基が好ましい。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。酸基を有する樹脂はアルカリ可溶性樹脂として用いることもできる。

[0153] 酸基を有する樹脂としては、側鎖にカルボキシ基を有するポリマーが好ましい。具体例としては、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体、ノボラック樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂、側鎖にカルボキシ基を有する酸性セルロース誘導体、ヒドロキシ基を有するポリマーに酸無水物を付加させた樹脂が挙げられる。特に、(メタ)アクリル酸と、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、アリール(メタ)アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。アルキル(メタ)アクリレート及びアリール(メタ)アクリレートとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリル(メタ)アクリレート、ナフチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等が挙げられる。

また他のモノマーは、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマー、例えば、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を用いることもできる。なお、これらの(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0154] 酸基を有する樹脂は、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート共重合体、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/他のモノマーからなる多元共重合体が好ましく用いることができる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを共重合したもの、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート/ポリメチルメタクリレートマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/メチルメタクリレート/メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ポリスチレンマクロモノマー/ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体なども好ましく用いることができる。

[0155] 酸基を有する樹脂としては、特開2018-173660号公報の段落0153~0167の記載のポリマーも好ましく挙げられる。

[0156] 酸基を有する樹脂については、特開2012-208494号公報の段落0558~0571(対応する米国特許出願公開第2012/023509号明細書の段落0685~0700)の記載、特開2012-198408号公報の段落0076~0099の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。また、酸基を有する樹脂は市販品を用いることもできる。

[0157] 酸基を有する樹脂の酸価は、30mg KOH/g~200mg KOH/g

が好ましい。下限は、50 mg KOH/g 以上が好ましく、70 mg KOH/g 以上がより好ましい。上限は、150 mg KOH/g 以下が好ましく、120 mg KOH/g 以下がより好ましい。

[0158] 本開示に係る硬化性組成物は、バインダーポリマーを1種単独で含有していても、2種以上を含有していてもよい。

また、バインダーポリマーの含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し、1質量%~50質量%であることが好ましい。下限は3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上であることがより好ましく、10質量%以上であることが更に好ましい。上限は、45質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましい。

[0159] <シランカップリング剤>

本開示に係る硬化性組成物は、シランカップリング剤を含有することができる。この態様によれば、得られる硬化膜の支持体との密着性を向上させることができる。シランカップリング剤は、加水分解性基とそれ以外の官能基とを有するシラン化合物を意味する。また、加水分解性基とは、ケイ素原子に直結し、加水分解反応及び縮合反応の少なくともいずれかによってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基などが挙げられ、アルコキシ基が好ましい。すなわち、シランカップリング剤は、アルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。また、加水分解性基以外の官能基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基、メルカプト基、エポキシ基、オキセタンル基、アミノ基、ウレイド基、スルフィド基、イソシアネート基、フェニル基などが挙げられ、アミノ基、(メタ)アクリロイル基及びエポキシ基が好ましい。シランカップリング剤の具体例としては、特開2009-288703号公報の段落0018~0036に記載の化合物、特開2009-242604号公報の段落0056~0066に記載の化合物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0160] 硬化性組成物の全固形分中におけるシランカップリング剤の含有量は、0

、 1 質量%～5 質量%が好ましい。上限は、 3 質量%以下が好ましく、 2 質量%以下がより好ましい。下限は、 0. 5 質量%以上が好ましく、 1 質量%以上がより好ましい。シランカップリング剤は、 1 種のみでもよく、 2 種以上でもよい。2 種以上の場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0161] <溶剤>

本開示に係る硬化性組成物は、溶剤を含有することができる。

溶剤としては、有機溶剤が挙げられる。溶剤は、各成分の溶解性や硬化性組成物の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はない。有機溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などが挙げられる。これらの詳細については、国際公開第 2 0 1 5 / 1 6 6 7 7 9 号の段落 0 2 2 3 を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤を好ましく用いることもできる。有機溶剤の具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジクロロメタン、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、酢酸シクロヘキシル、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミドなどが挙げられる。ただし、溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある（例えば、有機溶剤全量に対して、50 質量 ppm (parts per million) 以下とすることもでき、10 質量 ppm 以下とすることもでき、1 質量 ppm 以下とすることもできる。）。

[0162] 本開示に係る硬化性組成物においては、金属含有量の少ない溶剤を用いる

ことが好ましく、溶剤の金属含有量は、例えば10質量ppb (parts per billion) 以下であることが好ましい。必要に応じて質量ppt (parts per trillion) レベルの溶剤を用いてもよく、そのような高純度溶剤は、例えば、東洋合成工業(株)が提供している(化学工業日報、2015年11月13日)。

[0163] 溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留(分子蒸留や薄膜蒸留等)やフィルタを用いたろ過を挙げることができる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、10 μ m以下が好ましく、5 μ m以下がより好ましく、3 μ m以下が更に好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。

[0164] 溶剤は、異性体(原子数が同じであるが構造が異なる化合物)が含まれていてもよい。また、異性体は、1種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0165] 有機溶剤中の過酸化物の含有率は、0.8mmol/L以下であることが好ましく、過酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。

[0166] 硬化性組成物における溶剤の含有量は、10質量%~95質量%であることが好ましく、20質量%~90質量%であることがより好ましく、30質量%~90質量%であることが更に好ましい。

[0167] また、本開示に係る硬化性組成物は、環境規制の観点から環境規制物質を実質的に含有しないことが好ましい。なお、本開示において、環境規制物質を実質的に含有しないとは、着色組成物中における環境規制物質の含有量が50質量ppm以下であることを意味し、30質量ppm以下であることが好ましく、10質量ppm以下であることが更に好ましく、1質量ppm以下であることが特に好ましい。

[0168] <重合禁止剤>

本開示に係る硬化性組成物は、重合禁止剤を更に含むことが好ましい。

重合禁止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2,6,6-テトラメチルピペリジ

ン-1-オキシル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン塩(アンモニウム塩、第一セリウム塩等)が挙げられる。中でも、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、及び、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシルよりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。硬化性組成物の全固形分中における重合禁止剤の含有量は、0.0001質量%~5質量%が好ましい。

[0169] <界面活性剤>

本開示に係る硬化性組成物は、界面活性剤を含有することができる。

界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用することができる。界面活性剤については、国際公開第2015/166779号の段落0238~0245、及び、特開2018-173660号公報段落0253~0260を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0170] 界面活性剤は、フッ素系界面活性剤であることが好ましい。硬化性組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで液特性(特に、流動性)がより向上し、省液性をより改善することができる。また、厚みムラの小さい膜を形成することもできる。

[0171] フッ素系界面活性剤中のフッ素原子含有率は、3質量%~40質量%が好ましく、5質量%~30質量%がより好ましく、7質量%~25質量%が特に好ましい。フッ素原子含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、硬化性組成物中における溶解性も良好である。

[0172] 硬化性組成物の全固形分中における界面活性剤の含有量は、0.001質

量%～5.0質量%が好ましく、0.005質量%～3.0質量%がより好ましい。界面活性剤は、1種のみでもよく、2種以上でもよい。2種以上の場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0173] <紫外線吸収剤>

本開示に係る硬化性組成物は、紫外線吸収剤を含むことが好ましい。

紫外線吸収剤は、共役ジエン化合物、アミノジエン化合物、サリシレート化合物、ベンゾフェノン化合物、ベンゾトリアゾール化合物、アクリロニトリル化合物、ヒドロキシフェニルトリアジン化合物、インドール化合物、トリアジン化合物などを用いることができる。これらの詳細については、特開2012-208374号公報の段落0052～0072、特開2013-068814号公報の段落0317～0334、特開2016-162946号公報の段落0061～0080の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、UV-503（大東化学（株）製）などが挙げられる。また、ベンゾトリアゾール化合物としては、ミヨシ油脂（株）製のMYUAシリーズ（化学工業日報、2016年2月1日）が挙げられる。また、紫外線吸収剤として特許第6268967号公報の段落0049～0059に記載の化合物も使用できる。

[0174] 硬化性組成物の全固形分中における紫外線吸収剤の含有量は、0.01質量%～10質量%が好ましく、0.01質量%～5質量%がより好ましい。紫外線吸収剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0175] <酸化防止剤>

本開示に係る硬化性組成物は、酸化防止剤を含有することができる。

酸化防止剤としては、フェノール化合物、亜リン酸エステル化合物、チオエーテル化合物などが挙げられる。フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。フェノール性ヒドロキシ基に隣接する部位（オルト位）に置換基

を有する化合物が好ましい。前述の置換基としては炭素数1～22の置換又は無置換のアルキル基が好ましい。また、酸化防止剤は、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する化合物も好ましい。また、酸化防止剤は、リン系酸化防止剤も好適に使用することができる。リン系酸化防止剤としてはトリス〔2-〔〔2, 4, 8, 10-テトラキス(1, 1-ジメチルエチル)ジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-6-イル〕オキシ〕エチル〕アミン、トリス〔2-〔(4, 6, 9, 11-テトラ-tert-ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1, 3, 2〕ジオキサホスフェピン-2-イル)オキシ〕エチル〕アミン、亜リン酸エチルビス(2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェニル)などが挙げられる。酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブ AO-20、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-50F、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-60G、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-330(以上、(株)ADEKA製)などが挙げられる。また、酸化防止剤は、特許第6268967号公報の段落0023～0048に記載された化合物、韓国公開特許第10-2019-0059371号公報に記載の化合物等を使用することもできる。

[0176] 硬化性組成物の全固形分中における酸化防止剤の含有量は、0.01質量%～20質量%であることが好ましく、0.3質量%～15質量%であることがより好ましい。酸化防止剤は1種のみを用いてもよく、2種以上を用いてもよい。2種以上を用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0177] <その他の成分>

本開示に係る硬化性組成物は、必要に応じて、増感剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、可塑剤及びその他の助剤類(例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など)を含有してもよい。これらの成分を適宜含有させること

により、膜物性などの性質を調整することができる。これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落0183以降（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の段落0237）の記載、特開2008-250074号公報の段落0101～0104、0107～0109等の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

また、本開示に係る硬化性組成物は、必要に応じて、潜在酸化防止剤を含有してもよい。潜在酸化防止剤としては、酸化防止剤として機能する部位が保護基で保護された化合物であって、100℃～250℃で加熱するか、又は酸/塩基触媒存在下で80～200℃で加熱することにより保護基が脱離して酸化防止剤として機能する化合物が挙げられる。潜在酸化防止剤としては、国際公開第2014/021023号、国際公開第2017/030005号、特開2017-008219号公報に記載された化合物が挙げられる。市販品としては、アデカアークルズGPA-5001（（株）ADEKA製）等が挙げられる。

[0178] また、本開示に係る硬化性組成物は、得られる膜の屈折率を調整するために金属酸化物を含有させてもよい。金属酸化物としては、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 等が挙げられる。金属酸化物の一次粒子径は1nm～100nmが好ましく、3nm～70nmがより好ましく、5nm～50nmが最も好ましい。金属酸化物はコアシェル構造を有していてもよく、この際、コア部が中空状であってもよい。

[0179] また、本開示に係る硬化性組成物は、耐光性改良剤を含んでもよい。

[0180] 本開示に係る硬化性組成物の粘度（25℃）は、例えば、塗布により膜を形成する場合、1mPa・s～100mPa・sであることが好ましい。下限は、2mPa・s以上がより好ましく、3mPa・s以上が更に好ましい。上限は、50mPa・s以下がより好ましく、30mPa・s以下が更に好ましく、15mPa・s以下が特に好ましい。

[0181] 本開示に係る硬化性組成物は、顔料などと結合又は配位していない遊離の金属の含有量が100ppm以下であることが好ましく、50ppm以下で

あることがより好ましく、10ppm以下であることが更に好ましく、実質的に含有しないことが特に好ましい。この態様によれば、顔料分散性の安定化（凝集抑止）、分散性良化に伴う分光特性の向上、硬化性成分の安定化や、金属原子及び金属イオンの溶出に伴う導電性変動の抑止、表示特性の向上などの効果が期待できる。

[0182] 本開示に係る硬化性組成物は、テレフタル酸エステルを実質的に含まないことも好ましい。ここで、「実質的に含まない」とは、テレフタル酸エステルの含有量が、硬化性組成物の全質量に対し、1,000質量ppb以下であることを意味し、100質量ppb以下であることがより好ましく、ゼロであることが特に好ましい。

[0183] 本開示における硬化性組成物の含水率は、3質量%以下であることが好ましく、0.01質量～1.5質量%であることがより好ましく、0.1質量%～1.0質量%であることが特に好ましい。含水率は、カールフィッシャー法にて測定することができる。

[0184] <収容容器>

本開示に係る硬化性組成物の収容容器としては、特に限定はなく、公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器として、原材料や硬化性組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成する多層ボトルや6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられる。

また、本開示に係る硬化性組成物や、イメージセンサを製造するために用いられる組成物は、容器内壁からの金属溶出を防ぎ、組成物の保存安定性を高め、成分変質を抑制する目的で、収容容器の内壁をガラス製やステンレス製などにすることも好ましい。

[0185] <硬化性組成物の製造方法>

本開示に係る硬化性組成物は、上述の成分を混合して製造できる。硬化性組成物の製造に際しては、全成分を同時に溶剤に溶解及び／又は分散して硬

化性組成物を製造してもよいし、必要に応じて、各成分を適宜2つ以上の溶液又は分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して硬化性組成物を製造してもよい。

[0186] また、硬化性組成物の製造に際して、顔料を分散させるプロセスを含むことが好ましい。顔料を分散させるプロセスにおいて、顔料の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断、キャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、ペイントシェーカー、マイクロフルイダイザー、高速インペラー、サンドグラインダー、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散などが挙げられる。またサンドミル（ビーズミル）における顔料の粉碎においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉碎効率を高めた条件で処理することが好ましい。また、粉碎処理後にろ過、遠心分離などで粗粒子を除去することが好ましい。

[0187] 硬化性組成物の製造にあたり、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、硬化性組成物をフィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン（例えばナイロン-6、ナイロン-6,6）等のポリアミド樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量のポリオレフィン樹脂を含む）等の素材を用いたフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）及びナイロンが好ましい。

[0188] フィルタの孔径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $7.0\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ ～ $3.0\ \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.05\ \mu\text{m}$ ～ $0.5\ \mu\text{m}$ が更に好ましい。フィルタの孔径が上記範囲であれば、微細な異物をより確実に除去できる。フィルタの孔径値については、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。フィルタは、日本ポール（株）（DFA4201NIEYなど）、アドバンテック東洋（株）、日本インテグリス（株）（旧日本マイクロリス

(株)) 及び (株) キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタを用いることができる。

[0189] また、フィルタとしてファイバ状のろ材を用いることも好ましい。ファイバ状のろ材としては、例えばポリプロピレンファイバ、ナイロンファイバ、グラスファイバ等が挙げられる。市販品としては、ロキテクノ社製のSBPタイプシリーズ (SBP008など)、TPRタイプシリーズ (TPR002、TPR005など)、SHPXタイプシリーズ (SHPX003など) が挙げられる。

[0190] フィルタを使用する際、異なるフィルタ (例えば、第1のフィルタと第2のフィルタなど) を組み合わせてもよい。その際、各フィルタでのろ過は、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。また、上述した範囲内で異なる孔径のフィルタを組み合わせてもよい。また、第1のフィルタでのろ過は、分散液のみに対して行い、他の成分を混合した後で、第2のフィルタでろ過を行ってもよい。

[0191] (硬化物)

本開示に係る硬化物は、本開示に係る硬化性組成物を硬化してなる硬化物である。

本開示に係る硬化物は、カラーフィルタなどに好適に用いることができる。具体的には、カラーフィルタの着色層 (画素) として好ましく用いることができる。

本開示に係る硬化物は、膜状の硬化物 (硬化膜) であることが好ましく、その膜厚は、目的に応じて適宜調整できる。例えば、膜厚は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。膜厚の下限は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.3\ \mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

[0192] (カラーフィルタ)

次に、本開示に係るカラーフィルタについて説明する。

本開示に係るカラーフィルタは、本開示に係る硬化物を有し、カラーフィ

ルタの画素として、本開示に係る硬化物を有することが好ましい。本開示に係るカラーフィルタは、CCD（電荷結合素子）やCMOS（相補型金属酸化膜半導体）などの固体撮像素子や画像表示装置などに用いることができる。

上記カラーフィルタの画素としては、特に制限はないが、赤色画素、緑色画素、青色画素、シアン色画素、イエロー色画素、マゼンタ色画素等が挙げられる。

[0193] 本開示に係るカラーフィルタにおいて本開示に係る硬化物からなる膜の膜厚は、目的に応じて適宜調整できる。膜厚は、 $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。膜厚の下限は、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.2\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.3\mu\text{m}$ 以上が更に好ましい。

[0194] 本開示に係るカラーフィルタは、画素の幅が $0.5\mu\text{m}\sim 20.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。下限は、 $1.0\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2.0\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。上限は、 $15.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10.0\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、画素のヤング率が $0.5\text{GPa}\sim 20\text{GPa}$ であることが好ましく、 $2.5\text{GPa}\sim 15\text{GPa}$ がより好ましい。

[0195] 本開示に係るカラーフィルタに含まれる各画素は高い平坦性を有することが好ましい。具体的には、画素の表面粗さ R_a は、 100nm 以下であることが好ましく、 40nm 以下であることがより好ましく、 15nm 以下であることが更に好ましい。下限は規定されないが、例えば 0.1nm 以上であることが好ましい。画素の表面粗さは、例えばVeeco社製のAFM（原子間力顕微鏡）Dimension 3100を用いて測定することができる。また、画素上の水の接触角は適宜好ましい値に設定することができるが、典型的には、 $50\sim 110^\circ$ の範囲である。接触角は、例えば接触角計CV-DT・A型（協和界面科学（株）製）を用いて測定できる。また、画素の体積抵抗値は高いことが好ましい。具体的には、画素の体積抵抗値は 10^9

$\Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることが好ましく、 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であることがより好ましい。上限は規定されないが、例えば $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。画素の体積抵抗値は、例えば超高抵抗計5410（アドバンテスト社製）を用いて測定することができる。

また、本開示に係る硬化性組成物を硬化してなる画素は、国際公開第2019/102887号に記載された画素構成にも好適に使用することができる。

[0196] また、本開示に係るカラーフィルタは、本開示に係る硬化物の表面に保護層を設けてもよい。保護層を設けることで、酸素遮断化、低反射化、親疎水化、特定波長の光（紫外線、近赤外線等）の遮蔽等の種々の機能を付与することができる。保護層の厚さとしては、 $0.01 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ が更に好ましい。保護層の形成方法としては、有機溶剤に溶解した樹脂組成物を塗布して形成する方法、化学気相蒸着法、成型した樹脂を接着材で貼りつける方法等が挙げられる。保護層を構成する成分としては、（メタ）アクリル樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、ポリオール樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、アラミド樹脂、ポリアミド樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、変性シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、セルロース樹脂、Si、C、W、 Al_2O_3 、Mo、 SiO_2 、 Si_2N_4 などが挙げられ、これらの成分を二種以上含有しても良い例えば、酸素遮断化を目的とした保護層の場合、保護層はポリオール樹脂、 SiO_2 、 Si_2N_4 を含むことが好ましい。また、低反射化を目的とした保護層の場合、保護層は（メタ）アクリル樹脂、フッ素樹脂を含むことが好ましい。

[0197] 樹脂組成物を塗布して保護層を形成する場合、樹脂組成物の塗布方法とし

ては、スピンコート法、キャスト法、スクリーン印刷法、インクジェット法等の公知の方法を用いることができる。樹脂組成物に含まれる有機溶剤は、公知の有機溶剤（例えば、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、シクロペンタノン、乳酸エチル等）を用いることができる。保護層を化学気相蒸着法にて形成する場合、化学気相蒸着法としては、公知の化学気相蒸着法（熱化学気相蒸着法、プラズマ化学気相蒸着法、光化学気相蒸着法）を用いることができる

[0198] 保護層は、必要に応じて、有機又は無機粒子、特定波長（例えば、紫外線、近赤外線等）の吸収剤、屈折率調整剤、酸化防止剤、密着剤、界面活性剤等の添加剤を含有してもよい。有機又は無機粒子の例としては、例えば、高分子粒子（例えば、シリコン樹脂粒子、ポリスチレン粒子、メラミン樹脂粒子）、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化アルミニウム、窒化チタン、酸窒化チタン、フッ化マグネシウム、中空シリカ、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。特定波長の吸収剤は公知の吸収剤を用いることができる。紫外線吸収剤及び近赤外線吸収剤としては、上述した素材が挙げられる。これらの添加剤の含有量は適宜調整できるが、保護層の全重量に対して、0.1質量%～70質量%が好ましく、1質量%～60質量%がより好ましい。

[0199] また、保護層としては、特開2017-151176号公報の段落0073～0092に記載の保護層を用いることもできる。

[0200] カラーフィルタは、下地層を有していてもよい。下地層は、例えば、上述した本開示に係る硬化性組成物から着色剤を除いた組成物などを用いて形成することもでき、また、下地層を形成する組成物は、上述したバインダーポリマー、界面活性剤、及び、硬化性化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。

更に、カラーフィルタ、好ましくは赤色、緑色及び青色（RGB）の画素を有するカラーフィルタにおける下地層の表面接触角は、ジヨードメタンで測定した際に20度～70度であることが好ましく、また、水で測定した際

に30度～80度であることが好ましい。上記接触角範囲であると、カラーフィルタ形成時の塗れ性が適度であり、また、下地層を形成する組成物の塗布性にも優れる。上記接触角範囲にするためには、界面活性剤の添加などの方法が挙げられる。

[0201] <カラーフィルタの製造方法>

次に、本開示に係るカラーフィルタの製造方法について説明する。

本開示に係るカラーフィルタは、本開示に係る硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する工程と、フォトリソグラフィ法又はドライエッチング法により硬化性組成物層に対してパターンを形成する工程と、を経て好適に製造できる。

[0202] –フォトリソグラフィ法–

まず、フォトリソグラフィ法によりパターンを形成してカラーフィルタを製造する場合について説明する。

フォトリソグラフィ法によるパターン形成は、本開示に係る硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する工程と、硬化性組成物層をパターン状に露光する工程と、硬化性組成物層の未露光部を現像除去してパターン（画素）を形成する工程と、を含むことが好ましい。必要に応じて、硬化性組成物層をベークする工程（プリベーク工程）、及び、現像されたパターン（画素）をベークする工程（ポストベーク工程）を設けてもよい。

[0203] 硬化性組成物層を形成する工程では、本開示に係る硬化性組成物を用いて、支持体上に着色組成物層を形成する。支持体としては、特に限定は無く、用途に応じて適宜選択できる。例えば、ガラス基板、シリコン基板などが挙げられ、シリコン基板であることが好ましい。また、シリコン基板には、電荷結合素子（CCD）、相補型金属酸化膜半導体（CMOS）、透明導電膜などが形成されていてもよい。また、シリコン基板には、各画素を隔離するブラックマトリクスが形成されている場合もある。また、シリコン基板には、上部の層との密着性改良、物質の拡散防止或いは基板表面の平坦化のために下塗り層が設けられていてもよい。

[0204] 硬化性組成物の塗布方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、滴下法（ドロップキャスト）；スリットコート法；スプレー法；ロールコート法；回転塗布法（スピコーティング）；流延塗布法；スリットアンドスピン法；プリウエット法（例えば、特開2009-145395号公報に記載されている方法）；インクジェット（例えばオンデマンド方式、ピエゾ方式、サーマル方式）、ノズルジェット等の吐出系印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷、反転オフセット印刷、メタルマスク印刷法などの各種印刷法；金型等を用いた転写法；ナノインプリント法などが挙げられる。インクジェットでの適用方法としては、特に限定されず、例えば「広がる・使えるインクジェットー特許に見る無限の可能性ー、2005年2月発行、住ベテクノリサーチ」に示された方法（特に115ページ～133ページ）や、特開2003-262716号公報、特開2003-185831号公報、特開2003-261827号公報、特開2012-126830号公報、特開2006-169325号公報などに記載の方法が挙げられる。また、硬化性組成物の塗布方法については、国際公開第2017/030174号、国際公開第2017/018419号の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0205] 支持体上に形成した硬化性組成物層は、乾燥（プリベーク）してもよい。低温プロセスにより膜を製造する場合は、プリベークを行わなくてもよい。プリベークを行う場合、プリベーク温度は、150℃以下が好ましく、120℃以下がより好ましく、110℃以下が更に好ましい。下限は、例えば、50℃以上とすることができ、80℃以上とすることもできる。プリベーク時間は、10秒～300秒が好ましく、40秒～250秒がより好ましく、80秒～220秒が更に好ましい。プリベークは、ホットプレート、オーブン等で行うことができる。

[0206] <<露光工程>>

次に、硬化性組成物層をパターン状に露光する（露光工程）。例えば、硬化性組成物層に対し、ステッパー露光機やスキャナ露光機などを用いて、所

定のマスクパターンを有するマスクを介して露光することで、パターン状に露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。

- [0207] 露光に際して用いることができる放射線（光）としては、g線、i線等が挙げられる。また、波長300nm以下の光（好ましくは波長180nm～300nmの光）を用いることもできる。波長300nm以下の光としては、KrF線（波長248nm）、ArF線（波長193nm）などが挙げられ、KrF線（波長248nm）が好ましい。また、300nm以上の長波な光源も利用できる。
- [0208] 照射量（露光量）は、 $0.03\text{ J/cm}^2 \sim 2.5\text{ J/cm}^2$ が好ましく、 $0.05\text{ J/cm}^2 \sim 1.0\text{ J/cm}^2$ がより好ましい。露光時における酸素濃度については適宜選択することができ、大気下で行う他に、例えば酸素濃度が19体積%以下の低酸素雰囲気下（例えば、15体積%、5体積%、又は、実質的に無酸素）で露光してもよく、酸素濃度が21体積%を超える高酸素雰囲気下（例えば、22体積%、30体積%、又は、50体積%）で露光してもよい。また、露光照度は適宜設定することが可能であり、好ましくは $1,000\text{ W/m}^2 \sim 100,000\text{ W/m}^2$ （例えば、 $5,000\text{ W/m}^2$ 、 $15,000\text{ W/m}^2$ 、又は、 $35,000\text{ W/m}^2$ ）の範囲から選択することができる。酸素濃度と露光照度は適宜条件を組み合わせるとよく、例えば、酸素濃度10体積%で照度 $10,000\text{ W/m}^2$ 、酸素濃度35体積%で照度 $20,000\text{ W/m}^2$ などとするすることができる。
- [0209] 次に、硬化性組成物層の未露光部を現像除去してパターン（画素）を形成する。硬化性組成物層の未露光部の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、露光工程における未露光部の硬化性組成物層が現像液に溶出し、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、下地の素子や回路などにダメージを起さない有機アルカリ現像液が望ましい。現像液の温度は、例えば、 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましい。現像時間は、20秒～180秒が好ましい。また、残渣除去性を向上するため、現像液を60秒ごとに振り切り、更に新たに現像液を供給する工程を数回繰り返してもよい。

[0210] 現像液は、アルカリ剤を純水で希釈したアルカリ性水溶液（アルカリ現像液）であることが好ましい。アルカリ剤としては、例えば、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、ジエタノールアミン、ヒドロキシアミン、エチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジメチルビス（2-ヒドロキシエチル）アンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの無機アルカリ性化合物が挙げられる。アルカリ剤は、分子量が大きい化合物の方が環境面及び安全面で好ましい。アルカリ性水溶液のアルカリ剤の濃度は、0. 001~10質量%が好ましく、0. 01~1質量%がより好ましい。また、現像液は、更に界面活性剤を含有していてもよい。界面活性剤としては、上述した界面活性剤が挙げられ、ノニオン系界面活性剤が好ましい。

[0211] 現像後、乾燥を施した後に追加露光処理や加熱処理（ポストベーク）を行うことが好ましい。追加露光処理やポストベークは、硬化を完全なものとするための現像後の硬化処理である。ポストベークにおける加熱温度は、例えば100℃~240℃が好ましく、200℃~240℃がより好ましい。ポストベークは、現像後の膜を、上記条件になるようにホットプレートやコンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）、高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式あるいはバッチ式で行うことができる。追加露光処理を行う場合、露光に用いられる光は、波長400nm以下の光であることが好ましい。また、追加露光処理は、韓国公開特許第20170122130号公報に記載の方法で行ってもよい。

[0212] ードライエッチング法ー

次に、ドライエッチング法によりパターンを形成してカラーフィルタを製造する場合について説明する。ドライエッチング法でのパターン形成は、本開示に係る硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成し、この硬化性組成物層の全体を硬化させて硬化物層を形成する工程と、この硬化物層上にフォトリソ層を形成する工程と、フォトリソ層をパターン状に露光したのち、現像してレジストパターンを形成する工程と、このレジストパターンをマスクとして硬化物層に対してエッチングガスを用いてドライエッチングする工程と、を含むことが好ましい。フォトリソ層の形成においては、更にプリベーク処理を施すことが好ましい。特に、フォトリソ層の形成プロセスとしては、露光後の加熱処理、現像後の加熱処理（ポストベーク処理）を実施する形態が望ましい。ドライエッチング法でのパターン形成については、特開2013-064993号公報の段落0010～0067の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0213] <固体撮像素子>

本開示に係る固体撮像素子は、本開示に係る硬化物を備え、本開示に係るカラーフィルタを有することが好ましい。

本開示に係る固体撮像素子の好ましい一態様としては、赤色画素、緑色画素、及び、青色画素よりなる群から選ばれた少なくとも1つの画素が本開示に係る硬化物である態様が挙げられる（RGB画素）。

また、本開示に係る固体撮像素子の好ましい他の一態様としては、シアン色画素、イエロー色画素、及び、マゼンタ色画素よりなる群から選ばれた少なくとも1つの画素が本開示に係る硬化物である態様が挙げられる（CMY画素）。

本開示に係る固体撮像素子の構成としては、本開示に係る硬化物を備え、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はないが、例えば、以下のような構成が挙げられる。

[0214] 基板上に、固体撮像素子（CCD（電荷結合素子）イメージセンサ、CMOS（相補型金属酸化膜半導体）イメージセンサ等）の受光エリアを構成す

る複数のフォトダイオード及びポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオード及び転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口した遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面及びフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、カラーフィルタを有する構成である。更に、デバイス保護膜上であってカラーフィルタの下（基板に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等。以下同じ）を有する構成や、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成等であってもよい。また、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各着色画素が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各着色画素に対して低屈折率であることが好ましい。このような構造を有する撮像装置の例としては、特開2012-227478号公報、特開2014-179577号公報、国際公開第2018/043654号に記載の装置が挙げられる。本開示に係る固体撮像素子を備えた撮像装置は、デジタルカメラや、撮像機能を有する電子機器（携帯電話等）の他、車載カメラや監視カメラ用としても用いることができる。

また、本開示に係る固体撮像素子は、特開2019-211559号公報に記載されているように、固体撮像素子の構造内に紫外線吸収層（UVカットフィルタ）を設けることにより、カラーフィルタの耐光性を改良してもよい。

[0215]（画像表示装置）

本開示に係る画像表示装置は、本開示に係る硬化物を備え、本開示に係るカラーフィルタを有することが好ましい。画像表示装置としては、液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス表示装置などが挙げられる。画像表示装置の定義や各画像表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木昭夫著、（株）工業調査会、1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田龍男編集、（株）工業調査会、1994年発行）」に記載

されている。液晶表示装置としては、特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置が挙げられる。

実施例

[0216] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれらに限定されるものではない。

本実施例において、「%」、「部」とは、特に断りのない限り、それぞれ「質量%」、「質量部」を意味する。なお、高分子化合物において、特別に規定したもの以外は、分子量は重量平均分子量（Mw）であり、構成単位の比率はモル百分率である。

また、エチレン性不飽和結合価（C=C価）は、上述した方法により測定した。

[0217] <重量平均分子量（Mw）の測定>

樹脂の重量平均分子量（Mw）は、以下の条件に従って、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定した。

カラムの種類：TSK gel Super HZM-H（東ソー（株）製）と、TSK gel Super HZ4000（東ソー（株）製）と、TSK gel Super HZ2000（東ソー（株）製）とを連結したカラム

展開溶媒：テトラヒドロフラン

カラム温度：40℃

流量（サンプル注入量）：1.0 μL（サンプル濃度0.1質量%）

装置名：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

検出器：RI（屈折率）検出器

検量線ベース樹脂：ポリスチレン樹脂

[0218] <酸価の測定方法>

樹脂の酸価は、固形分1gあたりの酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの質量を表したものである。樹脂の酸価は次のようにして測定した

。すなわち、測定サンプルをテトラヒドロフラン／水＝9／1（質量比）混合溶媒に溶解し、電位差滴定装置（商品名：AT-510、京都電子工業（株）製）を用いて、得られた溶液を、25℃にて、0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定した。滴定pH曲線の変曲点を滴定終点として、次式により酸価を算出した。

$$A = 56.11 \times V_s \times 0.5 \times f / w$$

A：酸価（mg KOH/g）

V_s：滴定に要した0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の使用量（mL）

f：0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液の力価

w：測定サンプル質量（g）（固形分換算）

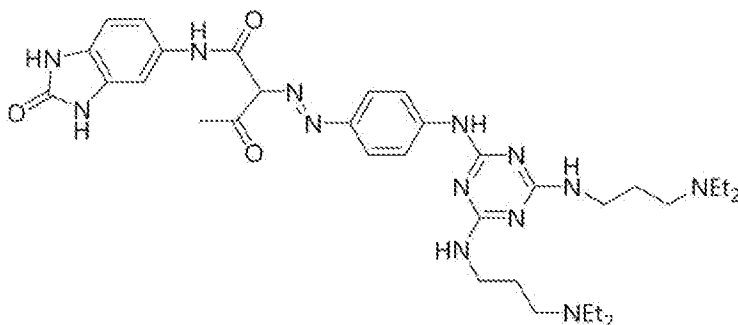
[0219] <分散液の製造>

（分散液G1の製造）

G顔料としてC. I. Pigment Green 36の8.75質量部と、Y顔料としてC. I. Pigment Yellow 185の3.85質量部と、顔料誘導体として誘導体1の1.40質量部と、樹脂として分散剤A1の18.7質量部（固形分5.61質量部相当）と、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの67.3質量部とを混合したのち、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して分散液G1を製造した。

[0220] 誘導体1：下記構造の化合物（下記構造式中、Etはエチル基を表す）

[0221] [化31]



[0222] (分散液G 2～G 4 8、及び、G 8 1～G 8 3、並びに、比較分散液G 1～G 4 の製造)

樹脂の種類及び配合量、並びに溶剤の種類をそれぞれ下記表 1 又は表 2 に記載の通り変更した以外は、分散液G 1 と同様にして各分散液を製造した。

[0223] (分散液G 4 9～G 6 2 の製造)

下記表 3 に記載の種類のG 顔料を下記表 3 に記載の質量部と、下記表 3 に記載の種類のY 顔料を下記表 3 に記載の質量部と、下記表 3 に記載の顔料誘導体を下記表 3 に記載の質量部と、上述した分散剤B 4 の1 8. 7 質量部 (固形分5. 6 1 質量部相当) と、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの6 7. 3 質量部とを混合したのち、直径0. 3 mm のジルコニアビーズ2 3 0 質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5 時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して分散液を製造した。

[0224] (分散液R 1～R 1 2 及びY 1、並びに、及び比較分散液R 1～R 4 の製造)

下記表 4 に記載の種類の顔料を下記表 4 に記載の質量部と、下記表 4 に記載の顔料誘導体を下記表 4 に記載の質量部と、下記表 4 に記載の分散剤を下記表 4 に記載の質量部と、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの6 0 質量部とを混合したのち、直径0. 3 mm のジルコニアビーズ2 3 0 質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5 時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して分散液を製造した。

[0225] (分散液B 1～B 6 及び比較分散液B 1～B 4 の製造)

下記表 5 に記載の種類の顔料を下記表 5 に記載の質量部と、誘導体 4 を下記表 5 に記載の質量部と、下記表 5 に記載の分散剤を下記表 5 に記載の質量部と、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート6 0 質量部とを混合したのち、直径0. 3 mm のジルコニアビーズ2 3 0 質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5 時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離して分散液を製造した。

[0226]

[表1]

分散液	樹脂					溶媒
	種類	含有量 (質量部)	C=C価 (mmol/g)	酸価 (mgKOH/g)	分子量 Mw	
分散液G1	分散剤A1	18.7	0.22	36.5	8,000	PGMEA
分散液G2	分散剤A1	18.7	0.22	36.5	8,000	PGME
分散液G3	分散剤A1	18.7	0.22	36.5	8,000	シクロヘキサノン
分散液G4	分散剤A2	18.7	0.22	36.5	12,000	PGMEA
分散液G5	分散剤A3	18.7	0.22	36.5	18,000	PGMEA
分散液G6	分散剤A4	18.7	0.51	39.9	8,000	PGMEA
分散液G7	分散剤A5	18.7	0.21	71.8	8,000	PGMEA
分散液G8	分散剤A6	18.7	0.48	81.0	8,000	PGMEA
分散液G9	分散剤A7	18.7	0.20	36.8	8,200	PGMEA
分散液G10	分散剤A8	18.7	0.24	33.8	8,000	PGMEA
分散液G11	分散剤A9	18.7	0.28	32.0	8,000	PGMEA
分散液G12	分散剤A10	18.7	0.14	39.3	8,200	PGMEA
分散液G13	分散剤A11	18.7	0.21	41.6	8,400	PGMEA
分散液G14	分散剤A12	18.7	0.22	35.3	8,000	PGMEA
分散液G15	分散剤A13	18.7	0.21	37.0	8,000	PGMEA
分散液G16	分散剤A14	18.7	0.22	35.2	8,000	PGMEA
分散液G17	分散剤A15	18.7	0.21	36.8	9,000	PGMEA
分散液G18	分散剤A16	18.7	0.21	35.7	7500	PGMEA
分散液G19	分散剤A17	18.7	0.22	37.5	8000	PGMEA
分散液G20	分散剤A18	18.7	0.22	35.2	8000	PGMEA
分散液G21	分散剤A19	18.7	0.22	35.2	8000	PGMEA
分散液G22	分散剤A20	18.7	0.22	35.2	8000	PGMEA

[0227]

[表2]

分散液	樹脂					溶媒
	種類	含有量 (質量部)	C=C価 (mmol/g)	酸価 (mgKOH/g)	分子量 Mw	
分散液G23	分散剤B1	18.7	0.19	48.7	8,000	PGMEA
分散液G24	分散剤B2	18.7	0.19	48.7	12,000	PGMEA
分散液G25	分散剤B3	18.7	0.19	48.7	18,000	PGMEA
分散液G26	分散剤B4	18.7	0.51	48.7	8,000	PGMEA
分散液G27	分散剤B5	18.7	0.80	46.0	8,000	PGMEA
分散液G28	分散剤B6	18.7	0.20	73.4	8,000	PGMEA
分散液G29	分散剤B7	18.7	0.20	85.0	8,000	PGMEA
分散液G30	分散剤B8	18.7	1.20	80.0	7,500	PGMEA
分散液G31	分散剤B9	18.7	0.20	48.0	8,500	PGMEA
分散液G32	分散剤B10	18.7	0.20	46.7	8,500	PGMEA
分散液G33	分散剤B11	18.7	0.20	46.5	8,500	PGMEA
分散液G34	分散剤B12	18.7	0.20	45.8	8,700	PGMEA
分散液G35	分散剤B13	18.7	0.21	47.4	8,700	PGMEA
分散液G36	分散剤B14	18.7	0.20	47.2	8,800	PGMEA
分散液G37	分散剤B15	18.7	0.20	46.9	8,000	PGMEA
分散液G38	分散剤B16	18.7	0.19	47.4	8,000	PGMEA
分散液G39	分散剤B17	18.7	0.19	47.4	8,000	PGMEA
分散液G40	分散剤B18	18.7	0.19	48.8	9,000	PGMEA
分散液G41	分散剤B19	18.7	0.19	47.5	7,500	PGMEA
分散液G42	分散剤B20	18.7	0.20	50.0	8,000	PGMEA
分散液G43	分散剤B21	18.7	0.19	47.4	8,000	PGMEA
分散液G44	分散剤B22	18.7	0.19	47.4	8,000	PGMEA
分散液G45	分散剤B23	18.7	0.21	46.5	8,000	PGMEA
分散液G46	分散剤C1	18.7	0.33	40.0	8,000	PGMEA
分散液G47	分散剤C2	18.7	0.49	32.0	8,500	PGMEA
分散液G48	分散剤C3	18.7	0.40	38.0	8,500	PGMEA
比較分散液G1	比較分散剤1	18.7	0	41.0	8,000	PGMEA
比較分散液G2	比較分散剤2	18.7	0.30	66.0	10,000	PGMEA
比較分散液G3	比較分散剤3	18.7	1.00	26.0	12,000	PGMEA
比較分散液G4	比較分散剤4	18.7	0.20	118.0	7,000	PGMEA
分散液G81	分散剤B1	16.3	0.19	48.7	8,000	PGMEA
分散液G82	分散剤B1	14.0	0.19	48.7	8,000	PGMEA
分散液G83	分散剤B1	23.3	0.19	48.7	8,000	PGMEA

[0228]

[表3]

	G顔料						Y顔料			顔料誘導体			樹脂
	PG 36	PG 58	PG 7	PG 59	PG 62	PG 63	PY 139	PY 150	PY 185	誘導 体1	誘導 体4	誘導 体5	
分散液G49	8.75	—	—	—	—	—	3.85	—	—	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G50	8.75	—	—	—	—	—	—	3.85	—	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G51	8.75	—	—	—	—	—	—	—	3.85	—	1.4	—	分散剤B4
分散液G52	8.75	—	—	—	—	—	—	—	3.85	—	—	1.4	分散剤B4
分散液G53	—	8.75	—	—	—	—	3.85	—	—	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G54	—	8.75	—	—	—	—	—	3.85	—	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G55	—	8.75	—	—	—	—	—	—	3.85	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G56	—	—	8.75	—	—	—	—	—	3.85	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G57	—	—	—	8.75	—	—	—	—	3.85	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G58	—	—	—	—	8.75	—	—	—	3.85	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G59	—	—	—	—	—	8.75	—	—	3.85	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G60	4.65	4.15	—	—	—	—	—	—	3.85	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G61	8.75	—	—	—	—	—	—	1.3	2.55	1.4	—	—	分散剤B4
分散液G62	4.65	4.15	—	—	—	—	0.65	0.65	2.55	1.4	—	—	分散剤B4

[0229]

[表4]

	顔料							顔料誘導体			樹脂		溶媒
	PR 254	PR 264	PR 272	PR 122	PY 139	PY 150	PO 71	誘導 体1	誘導 体2	誘導 体3	種類	添加量 (質量部)	PGMEA
分散液 R1	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 A1	25	60
分散液 R2	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 A4	25	60
分散液 R3	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 A14	25	60
分散液 R4	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 B1	25	60
分散液 R5	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 B4	25	60
分散液 R6	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 B17	25	60
分散液 R7	9	—	—	—	3	—	1.5	1.5	—	—	分散剤 B4	25	60
分散液 R8	—	—	10	—	3.5	—	—	—	1.5	—	分散剤 B4	25	60
分散液 R9	—	—	—	13.5	—	—	—	—	—	1.5	分散剤 B4	25	60
分散液 R10	14	—	—	—	—	—	—	—	1	—	分散剤 B4	25	60
分散液 R11	—	9	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 B4	25	60
分散液 R12	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	分散剤 B4	25	60
分散液 Y1	—	—	—	—	—	13.5	—	1.5	—	—	分散剤 B4	25	60
比較分散 液R1	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	比較分 散剤1	25	60
比較分散 液R2	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	比較分 散剤2	25	60
比較分散 液R3	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	比較分 散剤3	25	60
比較分散 液R4	9	—	—	—	4.5	—	—	1.5	—	—	比較分 散剤4	25	60

[0230]

[表5]

	顔料		顔料 誘導体 4	樹脂		溶媒 PGMEA
	PB15:6	PV23		種類	添加量 (質量部)	
分散液B1	9	4.5	1.5	分散剤A1	25	60
分散液B2	9	4.5	1.5	分散剤A4	25	60
分散液B3	9	4.5	1.5	分散剤A14	25	60
分散液B4	9	4.5	1.5	分散剤B1	25	60
分散液B5	9	4.5	1.5	分散剤B4	25	60
分散液B6	9	4.5	1.5	分散剤B17	25	60
比較分散液B1	9	4.5	1.5	比較分散剤1	25	60
比較分散液B2	9	4.5	1.5	比較分散剤2	25	60
比較分散液B3	9	4.5	1.5	比較分散剤3	25	60
比較分散液B4	9	4.5	1.5	比較分散剤4	25	60

[0231] 上記表1～表5に記載の略語で示した原料は以下の通りである。

[0232] <樹脂>

分散剤A1～A20、B1～B23、C1～C3：上述した分散剤A1～A20、B1～B23、C1～C3のPGMEA30質量%溶液

比較分散剤1～4：下記に示す方法により合成した分散剤

[0233] <比較分散剤1の製造方法>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、メチルメタクリレート75質量部、n-ブチルアクリレート75質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)68.1質量部を仕込み、窒素ガスで反応容器内を置換した。反応容器内を70℃に加熱して、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール9質量部を添加し、更にAIBN(アゾビスイソブチロニトリル)0.18質量部を加え、12時間反応させた。固形分測定により95%が反応したことを確認した。続いて、ピロメリット酸無水物14.6質量部、PGMEA105.5質量部、反応触媒として1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)0.3質量部を追加し、120℃で7時間反応させた。酸価測定により

、98%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認し、反応を終了した。PGMEAを加えて固形分濃度を30%に調整し、酸価41mg KOH/g、重量平均分子量8,800の比較分散剤1を得た

[0234] <比較分散剤2の製造方法>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、n-ブチルアクリレート372部、メタクリル酸メチル372部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMAc)1,236部を仕込み、窒素ガスで置換した。反応容器内を80℃に加熱して、1-チオグリセロール80部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.75部を添加し、12時間反応した(第一工程)。固形分測定により95%が反応したことを確認した。次に、ピロメリット酸無水物130部、PGMAc195部、触媒として1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン1.0部(1,000ppm)を投入し、120℃で7時間反応させた(第二工程)。酸価の測定で98%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した。最後に、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(MOI)46部、PGMAc69部を仕込み、赤外分光分析(IR)にてイソシアネート基に基づく $2,270\text{ cm}^{-1}$ のピークの消失を確認するまで反応を行った(第三工程)。ピーク消失の確認後、反応溶液を冷却して、PGMAcで固形分調整することにより固形分30%の比較分散剤2の溶液を得た。

[0235] <比較分散剤3の製造方法>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール8部、ピロメリット酸無水物12部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMAc)80部、触媒としてモノブチルスズオキシド0.2部を仕込み、窒素ガスで置換した後、120℃で5時間反応させた。酸価の測定で95%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した。

次に、メチルメタクリレート(MMA)30部、t-ブチルアクリレート(tBA)10部、エチルアクリレート(EA)10部、メタクリル酸(M

AA) 5部、ベンジルメタクリレート (BzMA) 10部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 35部、を仕込み、反応容器内を80℃に加熱して、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1部を添加し、12時間反応した。

固形分測定により95%が反応したことを確認した。

次にフラスコ内を空気置換し、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (MOI) 38.0部、ヒドロキノン0.1部を仕込み、70℃で4時間反応を行った (第三工程)。IRにてイソシアネート基に基づく2, 270 cm⁻¹のピークの消失を確認後、反応溶液を冷却して、PGMAcで固形分調整することにより固形分30%の比較分散剤3の溶液を得た。

得られた比較分散剤3の酸価は40 mg KOH/g、重量平均分子量は12,000であった。

[0236] <比較分散剤4の製造方法>

ガス導入管、温度計、コンデンサー、攪拌機を備えた反応容器に、1-チオグリセロール87部、1, 6-ヘキサジオール24部、3, 3', 4, 4'-ビフェニルトリカルボン酸無水物235部、PGMAc650部、触媒としてモノブチルスズオキシド0.2部を仕込み、窒素ガスで置換した後、120℃で5時間反応させた (第一工程)。酸価の測定で95%以上の酸無水物がハーフエステル化していることを確認した。

次に、第一工程で得られた化合物を固形分換算で523部、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート100部、エチルアクリレート50部、メチルメタクリレート300部、n-ブチルメタクリレート300部、ベンジルメタクリレート200部、メタクリル酸50部、PGMAc663部を仕込み、反応容器内を80℃に加熱して、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 1.2部を添加し、12時間反応した (第二工程)。固形分測定により95%が反応したことを確認した。

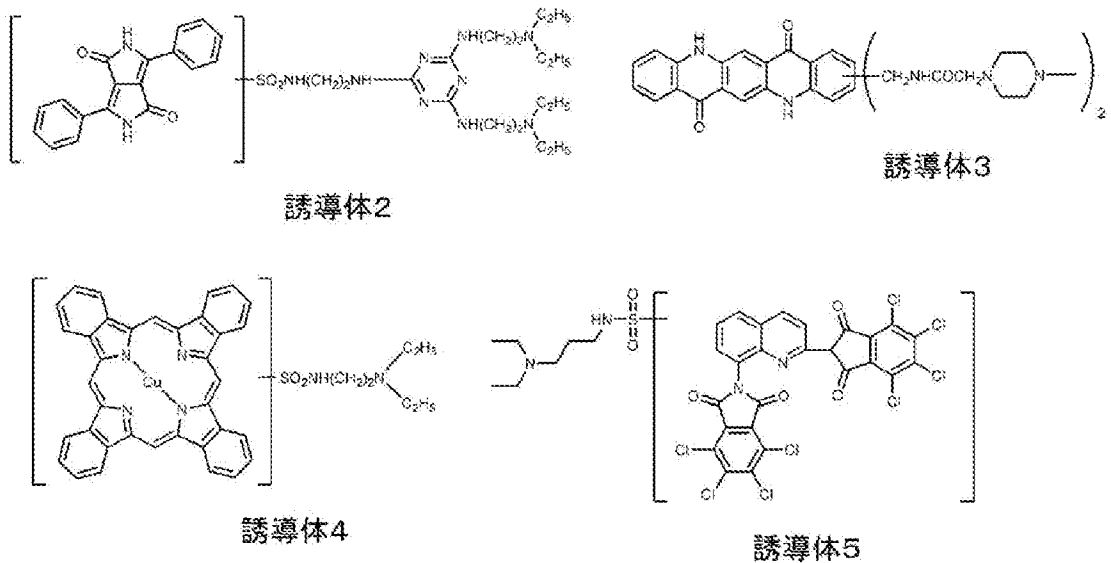
最後に、第二工程で得られた化合物の50%PGMAc溶液を500部、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート (AOI) 31.0部、ヒド

ロキノン0.1部を仕込み、IRにてイソシアネート基に基づく2270 cm⁻¹のピークの消失を確認するまで反応を行った（第三工程）。ピーク消失の確認後、反応溶液を冷却して、PGMAcで固形分調整することにより固形分30%の比較分散剤4溶液を得た。得られた比較分散剤4の酸価は118 mg KOH/g、C=C価は1,274 mmol/g、重量平均分子量は7,000であった。

[0237] <顔料誘導体>

誘導体2～5：下記化合物

[0238] [化32]



[0239] <G顔料>

- PG36 : C. I. Pigment Green 36
- PG58 : C. I. Pigment Green 58
- PG7 : C. I. Pigment Green 7
- PG59 : C. I. Pigment Green 59
- PG62 : C. I. Pigment Green 62
- PG63 : C. I. Pigment Green 63

[0240] <Y顔料>

- PY139 : C. I. Pigment Yellow 139

PY150 : C. I. Pigment Yellow 150

PY185 : C. I. Pigment Yellow 185

[0241] <その他の顔料>

PR254 : C. I. Pigment Red 254

PR264 : C. I. Pigment Red 264

PR272 : C. I. Pigment Red 272

PO71 : C. I. Pigment Orange 71

PB15 : 6 : C. I. Pigment Blue 15 : 6

PV23 : C. I. Pigment Violet 23

[0242] <溶剤>

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0243] (実施例G1～G62及びG81～G83、並びに、比較例G1～G4)

<硬化性組成物の製造>

以下の原料を混合して硬化性組成物を調製した。

下記表7～表10に記載の分散液 : 39.4質量部

樹脂C1 : 0.58質量部

重合性化合物E1 : 0.54質量部

光重合開始剤F3 : 0.33質量部

界面活性剤H1 : 4.17質量部

p-メトキシフェノール : 0.0006質量部

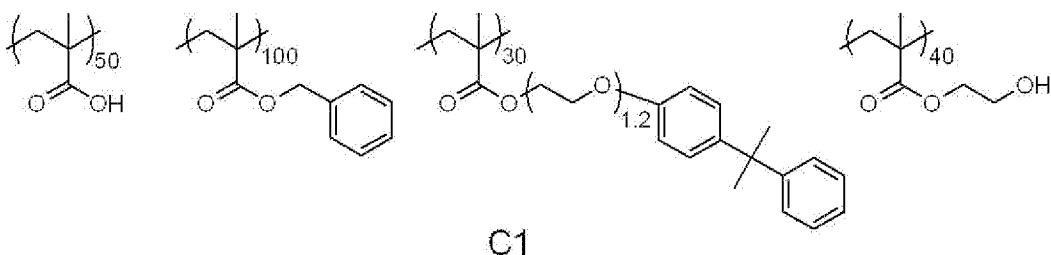
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) : 7.66質量部

[0244] 上記の略語で示す素材の詳細は下記の通りである。

[0245] 樹脂C1 : 下記に示す樹脂、Mw10,000、主鎖に付記した数値はモル比であり、エチレンオキシ単位における括弧の右下の数値は、平均繰り返し数を表す。

[0246]

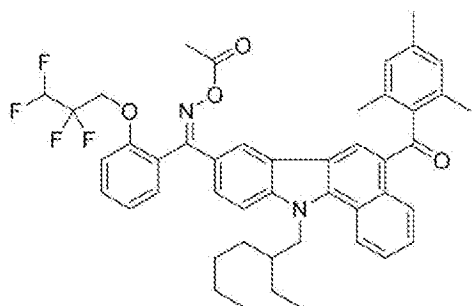
[化33]



[0247] 重合性化合物E 1 : KAYARAD DPHA (日本化薬 (株) 製)

光重合開始剤F 3 : 下記構造の化合物。

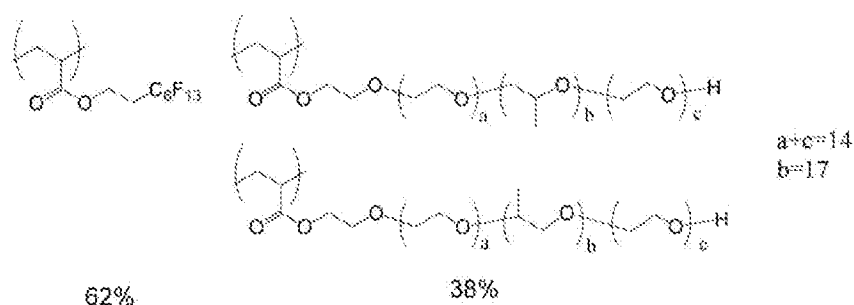
[0248] [化34]



[0249] 界面活性剤H 1 : 下記混合物 ($M_w = 14,000$) の1質量% PGME

A溶液。下記の式中、繰り返し単位の割合を示す%はモル%である。

[0250] [化35]



[0251] (実施例G 63~G 80)

<硬化性組成物の製造>

分散液、樹脂、硬化性化合物、光重合開始剤、及び、溶剤の種類及び使用量を表6の記載のように変更した以外は、実施例G 23と同様にして、硬化性組成物をそれぞれ調製した。

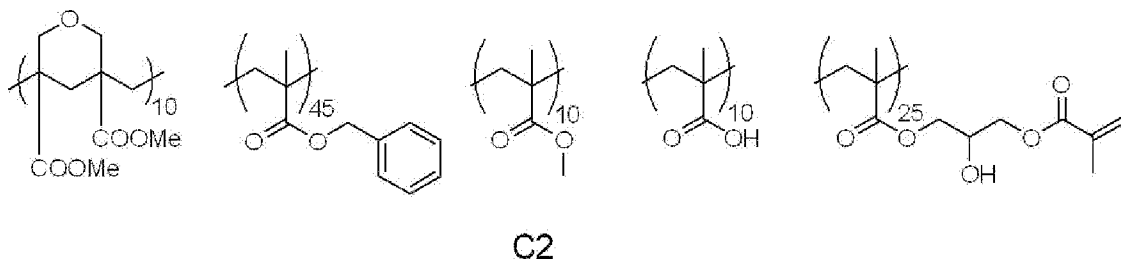
[0252] [表6]

硬化性組成物	分散液		樹脂		硬化性化合物		光重合開始剤		溶剤	
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部
組成物G63	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.54	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G64	分散液G23	39.4	C2	0.58	E1	0.54	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G65	分散液G23	39.4	C1 C2	0.29 0.29	E1	0.54	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G66	分散液G23	39.4	C1	0.58	E2	0.54	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G67	分散液G23	39.4	C1	0.58	E3	0.54	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G68	分散液G23	39.4	C1	0.58	E4	0.54	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G69	分散液G23	39.4	C1	0.58	E5	0.54	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G70	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1 E2	0.27 0.27	F3	0.33	PGMEA	7.66
組成物G71	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.54	F1	0.33	PGMEA	7.66
組成物G72	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.54	F2	0.33	PGMEA	7.66
組成物G73	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.54	F4	0.33	PGMEA	7.66
組成物G74	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.54	F5	0.33	PGMEA	7.66
組成物G75	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.54	F3 F4	0.22 0.11	PGMEA	7.66
組成物G76	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.54	F3 F4	0.22 0.11	PGMEA シクロヘキサノン	3.83 3.83
組成物G77	分散液G23	39.4	C1	0.29	E1	0.83	F4	0.33	PGMEA	7.66
組成物G78	分散液G23	39.4	C1	0.87	E1	0.25	F4	0.33	PGMEA	7.66
組成物G79	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.37	F4	0.50	PGMEA	7.66
組成物G80	分散液G23	39.4	C1	0.58	E1	0.65	F4	0.22	PGMEA	7.66

[0253] 上述した以外の表6に記載の化合物の詳細を、以下に示す。

樹脂C2：下記に示す樹脂、Mw 11,000、主鎖に付記した数値はモル比であり、エチレンオキシ単位における括弧の右下の数値は、平均繰り返し数を表す。

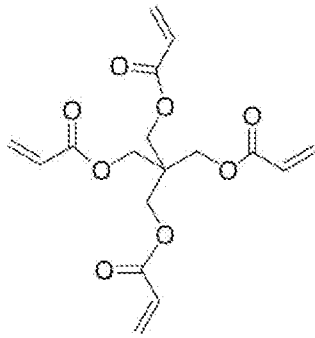
[0254] [化36]



[0255] E2：下記構造の化合物

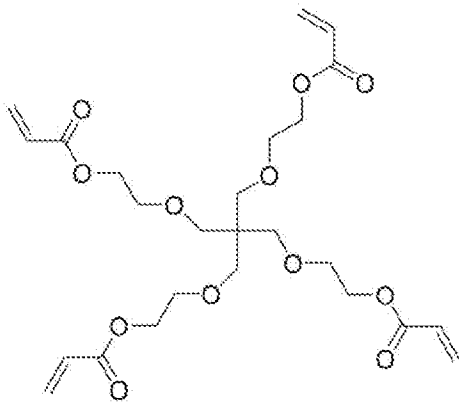
[0256]

[化37]



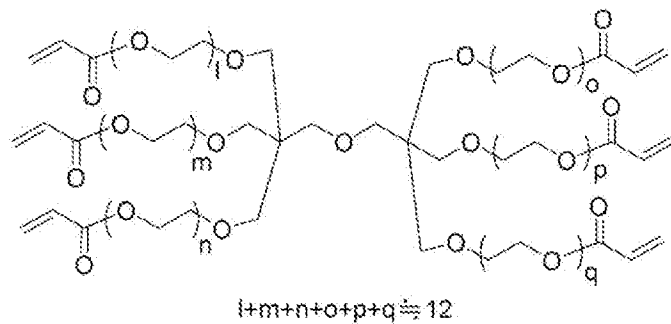
[0257] E 3 : 下記構造の化合物

[0258] [化38]



[0259] E 4 : 下記構造の化合物

[0260] [化39]



[0261] E 5 : アロニックス TO-2349 (東亜合成 (株) 製)

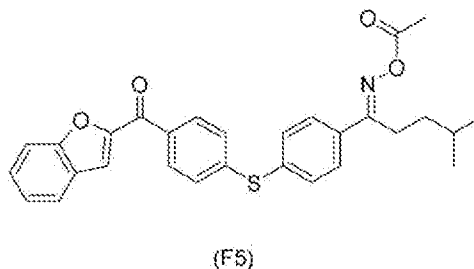
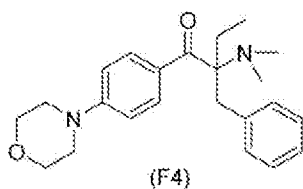
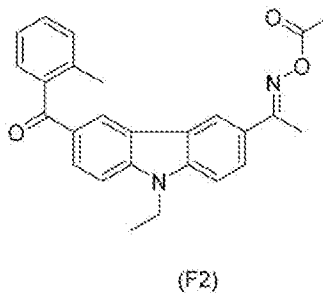
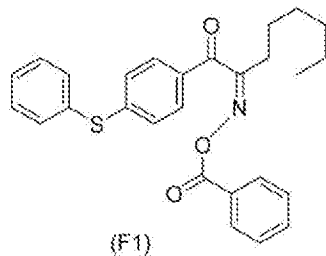
F 1 : IRGACURE-OXE01 (BASF 社製)、下記構造の化合物。

F 2 : I R G A C U R E - O X E 0 2 (B A S F 社 製) 、 下 記 構 造 の 化 合 物。

F 4 : I R G A C U R E 3 6 9 (B A S F 社 製) 、 下 記 構 造 の 化 合 物。

F 5 : 下 記 構 造 の 化 合 物。

[0262] [化40]



[0263] (実施例 R 1 ~ R 1 2、及び、比較例 R 1 ~ R 4)

<硬化性組成物の製造>

以下の原料を混合して硬化性組成物を調製した。

下記表 1 1 に記載の分散液 : 6 0 . 0 質量部

樹脂 C 1 : 1 0 . 0 質量部

重合性化合物 E 1 : 3 . 1 0 質量部

光重合開始剤 F 3 : 0 . 8 0 質量部

界面活性剤 H 1 : 5 . 0 0 質量部

p-メトキシフェノール : 0 . 0 0 1 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) : 2
1 . 1 質量部

[0264] (実施例 B 1 ~ B 6、及び、比較例 B 1 ~ B 4)

<硬化性組成物の製造>

以下の原料を混合して硬化性組成物を調製した。

下記表 1 2 に記載の分散液：65.0 質量部

樹脂 C 1：7.00 質量部

重合性化合物 E 1：2.60 質量部

光重合開始剤 F 3：0.70 質量部

界面活性剤 H 1：5.00 質量部

p-メトキシフェノール：0.001 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA)：1

9.7 質量部

[0265] 得られた硬化性組成物を用い、以下の評価を行った。評価結果を表 7～表 12 に示す。

[0266] <分散安定性>

上記で得られた硬化性組成物の初期粘度 (V0) を、東機産業 (株) 製「RE-85L」にて測定した。次いで、この硬化性組成物を 45℃、3 日間の条件にて静置した後、静置後の粘度 (V1) を測定した。下記式から静置後の硬化性組成物の粘度上昇率 (%) を算出し、下記評価基準に従って分散安定性を評価した。粘度上昇率 (%) の数値が小さいほど、分散安定性が良好であるといえる。硬化性組成物の粘度は 25℃ に温度調整を施した状態で測定した。

粘度上昇率 (%) = [(静置後の粘度 (V1) - 初期粘度 (V0)) / 初期粘度 (V0)] × 100

A：0 ≤ 粘度上昇率 ≤ 3%

B：3% < 粘度上昇率 ≤ 5%

C：5% < 粘度上昇率 ≤ 10%

D：10% < 粘度上昇率 ≤ 15%

E：15% < 粘度上昇率

[0267] <耐湿性>

シリコンウエハ上に各硬化性組成物をプリベーク後の膜厚が $0.7\mu\text{m}$ になるようにスピナーを用いて塗布し、 100°C のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行った。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して 365nm の波長の光を $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射して露光した。次いで、 220°C のホットプレートを用いて300秒間加熱処理（ポストベーク）を行って膜を形成した。得られた膜について、耐湿性試験機（HAST装置PC-304R8、（株）平山製作所製）を用いて温度 130°C ／湿度85%RHの条件で250時間耐湿性試験を行った後、耐湿性試験後の膜厚を測定した。

〔耐湿性試験後の膜厚〕／〔耐湿性試験前の膜厚〕=Xとしたとき、以下の基準で耐湿性を評価した。

AA : $X \geq 0.99$

A : $0.95 \leq X < 0.99$

B : $0.9 \leq X < 0.95$

C : $0.8 \leq X < 0.9$

D : $0.7 \leq X < 0.8$

E : $X < 0.7$

[0268] <密着性>

シリコンウエハ上にCT-4000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を膜厚が $0.1\mu\text{m}$ となるようにスピナー法で塗布し、ホットプレートを用いて 220°C で1時間加熱して下地層を形成した。この下地層付きのシリコンウエハ上に各硬化性組成物をスピナー法で塗布し、その後、ホットプレートを用いて 100°C で2分間加熱して、膜厚 $0.5\mu\text{m}$ の組成物層を得た。この組成物層に対して、i線ステッパーFPA-3000i5+（キヤノン（株）製）を使用し、一辺 $1.1\mu\text{m}$ の正方形セルがそれぞれ基板上の $4\text{mm} \times 3\text{mm}$ の領域に配列されたマスクパターンを介して、 365nm の波長の光を $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射して

露光した。露光後の組成物層に対し、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシドの0.3質量%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにて水を用いてリンスを行い、更に純水にて水洗いを行った。その後、水滴を高圧のエアで飛ばし、シリコンウエハを自然乾燥させたのち、ホットプレートを用いて220℃で300秒間ポストベークを行い、パターンを形成した。得られたパターンについて、光学顕微鏡を用いて観察し、全パターン中密着しているパターンをカウントして密着性を評価した。

A：すべてのパターンが密着している。

B：密着しているパターンが、全パターンの95%以上100%未満である。

C：密着しているパターンが、全パターンの90%以上95%未満である。

D：密着しているパターンが、全パターンの85%以上90%未満である。

E：密着しているパターンが、全パターンの85%未満である。

[0269] <現像性>

シリコンウエハ上にCT-4000（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を膜厚が0.1μmとなるようにスピンコート法で塗布し、ホットプレートを用いて220℃で1時間加熱して下地層を形成した。この下地層付きのシリコンウエハ上に各硬化性組成物をスピンコート法で塗布し、その後、ホットプレートを用いて100℃で2分間加熱して、膜厚1μmの組成物層を得た。この組成物層に対して、i線ステッパーFPA-3000i5+（キャノン（株）製）を使用し、一辺1.1μmの正方ピクセルがそれぞれ基板上の4mm×3mmの領域に配列されたマスクパターンを介して、365nmの波長の光を200mJ/cm²の露光量で照射して露光した。露光後の組成物層に対し、テトラメチルアンモニウムヒドロオキシドの0.3質量%水溶液を用い、23℃で60秒間パドル現像を行った。

その後、スピンシャワーにて水を用いてリンスを行い、更に純水にて水洗いを行った。その後、水滴を高圧のエアで飛ばし、シリコンウエハを自然乾燥させたのち、ホットプレートを用いて200℃で300秒間ポストベークを行い、パターンを形成した。パターン間の残差の有無を観察して現像性を評価した。

パターンの形成領域外（未露光部）を走査型電子顕微鏡（SEM）（倍率10,000倍）で観察し、未露光部5 μ m \times 5 μ mの面積（1エリア）あたりの直径0.1 μ m以上の残渣を数え、下記評価基準に従って残渣を評価した。

- A：1エリアあたりの残渣が全くない。
- B：1エリアあたりの残渣の数が10個未満。
- C：1エリアあたりの残渣の数が10個以上20個未満。
- D：1エリアあたりの残渣の数が20個以上30個未満。
- E：1エリアあたりの残渣の数が30個以上100個未満。
- F：現像が全くできなかった。

[0270]

[表7]

	分散液	分散 安定性	耐湿性	密着性	現像性
実施例G1	分散液G1	A	A	B	A
実施例G2	分散液G2	A	A	B	A
実施例G3	分散液G3	A	A	B	A
実施例G4	分散液G4	A	A	B	B
実施例G5	分散液G5	B	A	A	B
実施例G6	分散液G6	A	A	A	A
実施例G7	分散液G7	B	A	B	A
実施例G8	分散液G8	B	A	B	A
実施例G9	分散液G9	A	B	B	A
実施例G10	分散液G10	A	A	B	A
実施例G11	分散液G11	A	B	B	A
実施例G12	分散液G12	A	B	B	A
実施例G13	分散液G13	A	B	B	A
実施例G14	分散液G14	A	A	B	A
実施例G15	分散液G15	A	B	B	A
実施例G16	分散液G16	A	A	B	A
実施例G17	分散液G17	B	A	B	A
実施例G18	分散液G18	B	A	B	A
実施例G19	分散液G19	A	A	B	A
実施例G20	分散液G20	A	A	B	A
実施例G21	分散液G21	A	A	B	A
実施例G22	分散液G22	B	AA	B	B

[0271]

[表8]

	分散液	分散 安定性	耐湿性	密着性	現像性
実施例G23	分散液G23	A	AA	B	A
実施例G24	分散液G24	A	AA	B	A
実施例G25	分散液G25	B	AA	A	B
実施例G26	分散液G26	A	AA	A	A
実施例G27	分散液G27	B	AA	A	B
実施例G28	分散液G28	B	AA	B	A
実施例G29	分散液G29	B	A	B	A
実施例G30	分散液G30	B	AA	B	A
実施例G31	分散液G31	A	A	B	A
実施例G32	分散液G32	A	A	B	A
実施例G33	分散液G33	A	A	B	A
実施例G34	分散液G34	A	B	B	A
実施例G35	分散液G35	A	A	B	A
実施例G36	分散液G36	A	A	B	A
実施例G37	分散液G37	A	AA	B	A
実施例G38	分散液G38	A	A	B	A
実施例G39	分散液G39	A	AA	B	A
実施例G40	分散液G40	B	AA	B	A
実施例G41	分散液G41	B	AA	B	A
実施例G42	分散液G42	A	AA	B	A
実施例G43	分散液G43	A	AA	B	A
実施例G44	分散液G44	A	AA	B	A
実施例G45	分散液G45	B	AA	B	B
実施例G46	分散液G46	A	A	A	A
実施例G47	分散液G47	A	A	B	A
実施例G48	分散液G48	B	A	B	A
比較例G1	比較分散液G1	A	E	C	B
比較例G2	比較分散液G2	B	D	B	B
比較例G3	比較分散液G3	E	B	B	C
比較例G4	比較分散液G4	D	C	D	A

[0272] [表9]

	分散液	分散 安定性	耐湿性	密着性	現像性
実施例G49	分散液G49	A	AA	A	A
実施例G50	分散液G50	A	AA	A	A
実施例G51	分散液G51	A	AA	A	A
実施例G52	分散液G52	A	AA	A	A
実施例G53	分散液G53	A	AA	A	A
実施例G54	分散液G54	A	AA	A	A
実施例G55	分散液G55	A	AA	A	A
実施例G56	分散液G56	A	AA	A	A
実施例G57	分散液G57	A	AA	A	A
実施例G58	分散液G58	A	AA	A	A
実施例G59	分散液G59	A	AA	A	A
実施例G60	分散液G60	A	AA	A	A
実施例G61	分散液G61	A	AA	A	A
実施例G62	分散液G62	A	AA	A	A

[0273]

[表10]

	硬化性 組成物	分散 安定性	耐湿性	密着性	現像性
実施例G63	組成物G63	A	AA	B	A
実施例G64	組成物G64	A	AA	B	A
実施例G65	組成物G65	A	AA	B	A
実施例G66	組成物G66	A	AA	B	A
実施例G67	組成物G67	A	AA	B	A
実施例G68	組成物G68	A	AA	B	A
実施例G69	組成物G69	A	AA	B	A
実施例G70	組成物G70	A	AA	B	A
実施例G71	組成物G71	A	AA	B	A
実施例G72	組成物G72	A	AA	B	A
実施例G73	組成物G73	A	AA	B	A
実施例G74	組成物G74	A	AA	B	A
実施例G75	組成物G75	A	AA	B	A
実施例G76	組成物G76	A	AA	B	A
実施例G77	組成物G77	A	AA	B	A
実施例G78	組成物G78	A	AA	B	A
実施例G79	組成物G79	A	AA	B	A
実施例G80	組成物G80	A	AA	B	A
実施例G81	分散液G81	A	AA	B	A
実施例G82	分散液G82	A	AA	B	A
実施例G83	分散液G83	A	AA	B	A

[0274]

[表11]

	分散液	分散 安定性	耐湿性	密着性	現像性
実施例R1	分散液R1	A	A	B	A
実施例R2	分散液R2	A	A	A	A
実施例R3	分散液R3	A	A	B	A
実施例R4	分散液R4	A	AA	B	A
実施例R5	分散液R5	A	AA	A	A
実施例R6	分散液R6	A	AA	B	A
実施例R7	分散液R7	A	AA	A	A
実施例R8	分散液R8	A	AA	A	A
実施例R9	分散液R9	A	AA	A	A
実施例R10	分散液R10	A	AA	A	A
実施例R11	分散液R11	A	AA	A	A
実施例R12	分散液R12	A	AA	A	A
比較例R1	比較分散液R1	A	E	C	B
比較例R2	比較分散液R2	B	D	B	B
比較例R3	比較分散液R3	E	B	B	C
比較例R4	比較分散液R4	D	C	D	A

[0275]

[表12]

	分散液	分散安定性	耐湿性	密着性	現像性
実施例B1	分散液B1	A	A	B	A
実施例B2	分散液B2	A	A	A	A
実施例B3	分散液B3	A	A	B	A
実施例B4	分散液B4	A	AA	B	A
実施例B5	分散液B5	A	AA	A	A
実施例B6	分散液B6	A	AA	B	A
比較例B1	比較分散液B1	A	E	C	B
比較例B2	比較分散液B2	B	D	B	B
比較例B3	比較分散液B3	E	B	B	C
比較例B4	比較分散液B4	D	C	D	A

[0276] 上記表7～表12に示すように、実施例の硬化性組成物は、比較例の硬化性組成物に比べ、分散安定性、及び、得られる硬化物の耐湿性に優れるものであった。

また、上記表7～表12に示すように、実施例の硬化性組成物は、現像性、及び、得られる硬化物の密着性にも優れるものであった。

[0277] (実施例Y1)

実施例G23において、分散液G23に変えて分散液Y1を使用しても同様の効果が得られる。

[0278] (実施例G101～G183、R101～R112及びB101～B106)

実施例G101～G183、R101～R112及びB101～B106において、それぞれ実施例G1～G83、R1～R12及びB1～B6の硬化性組成物を使用した。

上記硬化性組成物と色が重複しないように、後述するRed組成物、Green組成物、及び、Blue組成物のうちの重複する色の組成物を、上記硬化性組成物と入れ替えてそれぞれ使用した。例えば、実施例G1～G83

の硬化性組成物の色は、Greenであり、実施例R1～実施例R12の硬化性組成物の色は、Red、実施例B1～実施例B6の硬化性組成物の色は、Blueである。

[0279] シリコンウエハ上に、Red組成物を製膜後の膜厚が $1.0\mu\text{m}$ になるようにスピコート法で塗布した。次いで、ホットプレートを用いて、 100°C で2分間加熱した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（キャノン（株）製）を用い、 $1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で $2\mu\text{m}$ 四方のドットパターンのマスクを介して露光した。次いで、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.3質量%水溶液を用い、 23°C で60秒間パドル現像を行った。その後、スピンシャワーにてリンスを行い、更に純水にて水洗した。次いで、ホットプレートを用いて、 200°C で5分間加熱することで、赤外線カットフィルタのパターン上に、Red組成物をパターンニングした。同様にGreen組成物、Blue組成物を順次パターンニングし、赤、緑及び青の着色パターン（Bayerパターン）を形成した。

なお、Bayerパターンとは、米国特許第3,971,065号明細書に開示されているような、一個の赤色（Red）素子と、二個の緑色（Green）素子と、一個の青色（Blue）素子とを有する色フィルタ素子の 2×2 アレイを繰り返したパターンである。

これを公知の方法に従い、固体撮像素子に組み込んだ。

得られた固体撮像素子について、低照度の環境下（ 0.001 ルクス（Lux））で赤外発光ダイオード（赤外LED）により赤外線を照射し、画像の取り込みを行い、画像性能を評価した。

実施例G1～G83、R1～R12又はB1～B6で得られたいずれの硬化性組成物を使用した場合でも、好適な画像認識能と耐湿性とを有する固体撮像素子が得られた。

[0280] 実施例G101～G183、R101～R112及びB101～B106で使用した上記実施例G1～G83、R1～R12及びB1～B6の硬化性組成物以外のRed組成物、Green組成物、及び、Blue組成物は、

以下の通りである。

[0281] - R e d 組成物 -

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45 μmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、R e d 組成物を調製した。

R e d 顔料分散液：51.7質量部

樹脂4（40質量%PGMEA溶液）：0.6質量部

重合性化合物4：0.6質量部

光重合開始剤1：0.3質量部

界面活性剤1：4.2質量部

PGMEA：42.6質量部

[0282] - G r e e n 組成物 -

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45 μmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、G r e e n 組成物を調製した。

G r e e n 顔料分散液：73.7質量部

樹脂4（40質量%PGMEA溶液）：0.3質量部

重合性化合物1：1.2質量部

光重合開始剤1：0.6質量部

界面活性剤1：4.2質量部

紫外線吸収剤（UV-503、大東化学（株）製）：0.5質量部

PGMEA：19.5質量部

[0283] - B l u e 組成物 -

下記成分を混合し、攪拌した後、孔径0.45 μmのナイロン製フィルタ（日本ポール（株）製）でろ過して、B l u e 組成物を調製した。

B l u e 顔料分散液：44.9質量部

樹脂4（40質量%PGMEA溶液）：2.1質量部

重合性化合物1：1.5質量部

重合性化合物4：0.7質量部

光重合開始剤1：0.8質量部

界面活性剤 1 : 4. 2 質量部

PGMEA : 45. 8 質量部

[0284] Red組成物、Green組成物、及び、Blue組成物に使用した原料は、以下の通りである。

[0285] ・Red顔料分散液

C. I. Pigment Red 254を9. 6質量部、C. I. Pigment Yellow 139を4. 3質量部、分散剤 (Disperbyk-161、BYKChemie社製) を6. 8質量部、PGMEAを79. 3質量部とからなる混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ0. 3mm径) により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後更に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10 (日本ビーイーイー (株) 製) を用いて、 $2,000\text{ kg/cm}^3$ の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、Red顔料分散液を得た。

[0286] ・Green顔料分散液

C. I. Pigment Green 36を6. 4質量部、C. I. Pigment Yellow 150を5. 3質量部、分散剤 (Disperbyk-161、BYKChemie社製) を5. 2質量部、PGMEAを83. 1質量部からなる混合液を、ビーズミル (ジルコニアビーズ0. 3mm径) により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後更に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10 (日本ビーイーイー (株) 製) を用いて、 $2,000\text{ kg/cm}^3$ の圧力下で流量 500 g/min として分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、Green顔料分散液を得た。

[0287] ・Blue顔料分散液

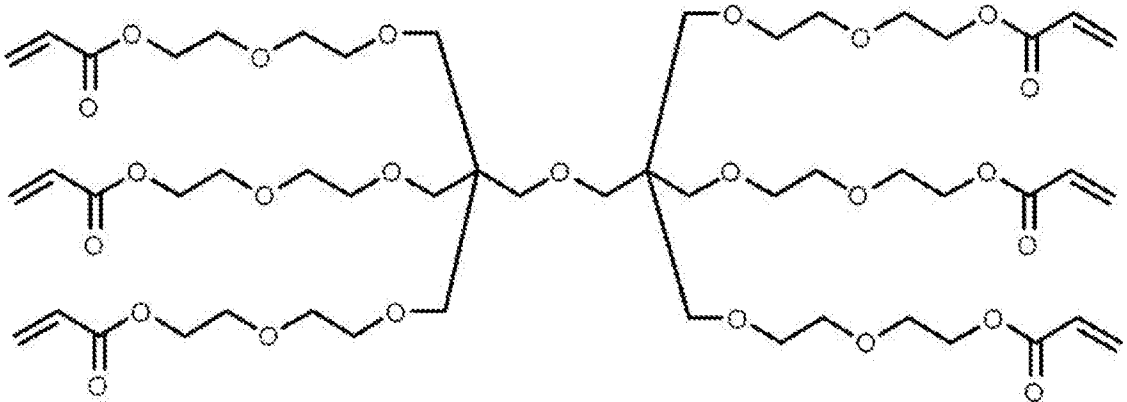
C. I. Pigment Blue 15:6を9. 7質量部、C. I. Pigment Violet 23を2. 4質量部、分散剤 (Disperbyk-161、BYKChemie社製) を5. 5部、PGMEAを8

2. 4部からなる混合液を、ビーズミル（ジルコニアビーズ0.3mm径）により3時間混合及び分散して、顔料分散液を調製した。その後更に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10（日本ビーイーイー（株）製）を用いて、2,000kg/cm³の圧力下で流量500g/minとして分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返して、Blue顔料分散液を得た。

[0288] ・重合性化合物1：KAYARAD DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混合物、日本化薬（株）製）

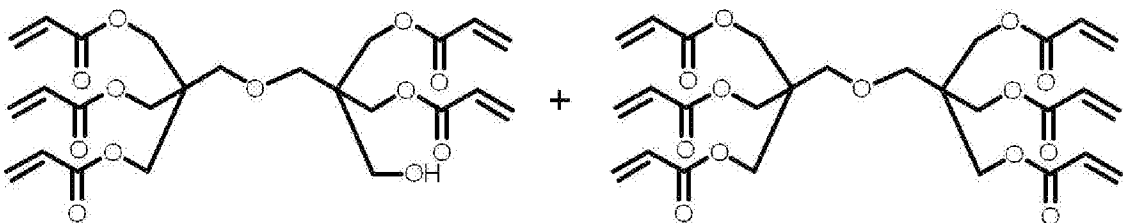
・重合性化合物4：下記構造

[0289] [化41]



[0290] ・重合性化合物5：下記構造（左側化合物と右側化合物とのモル比が7：3の混合物）

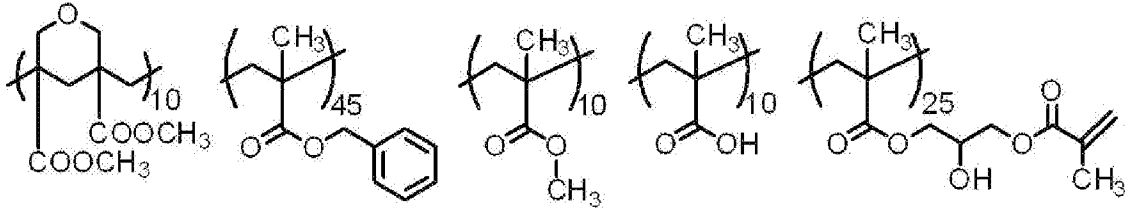
[0291] [化42]



[0292] ・樹脂4：下記構造（酸価：70mg KOH/g、Mw=11,000、各構成単位における比はモル比である。）

[0293]

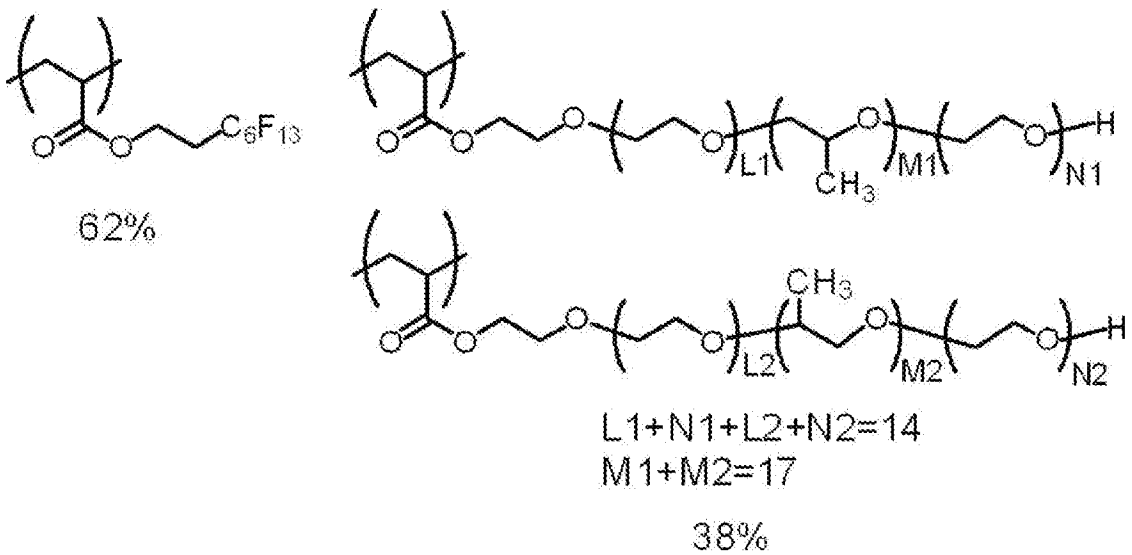
[化43]



[0294] ・光重合開始剤1：IRGACURE-0XE01（1-[4-(フェニルチオ)]-1,2-オクタンジオン-2-(O-ベンゾイルオキシム)、BASF社製）

・界面活性剤1：下記混合物（ $M_w = 14,000$ ）の1質量%PGMEA溶液。下記の式中、構成単位の割合を示す%（62%及び38%）の単位は、質量%である。

[0295] [化44]



[0296]（実施例201）

<硬化性組成物の製造>

以下の原料を混合して硬化性組成物を調製した。

C. I. Pigment Blue 15:3を2.1質量部と、分散剤B1を3.5質量部と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを混合し、直径0.3mmのジルコニアビーズ230質量部を加えて、ペイントシェーカーを用いて5時間分散処理を行い、ビーズをろ過で分離し

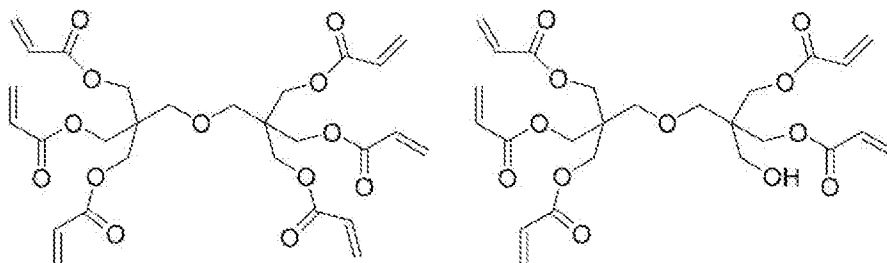
て、固形分20重量%の顔料分散液を製造した。

次に、得られた顔料分散液と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを上記添加量と合わせ総添加量が90.0質量部となる量と、分散剤B1を1.1質量部と、重合性化合物M2（下記化合物）を2.7質量部と、光重合開始剤I2（下記化合物）を0.5質量部と、紫外線吸収剤U1（下記化合物）を0.10質量部と、界面活性剤1（上記化合物）を0.01質量部とを混合して硬化性組成物（シアン色）を調製した。

[0297] 得られた硬化性組成物を用い、上記と同様の評価を行ったところ、実施例G23と同様の評価結果が得られた。

[0298] M2：下記構造の化合物の混合物（左側の化合物：右側の化合物＝7：3（質量比））

[0299] [化45]

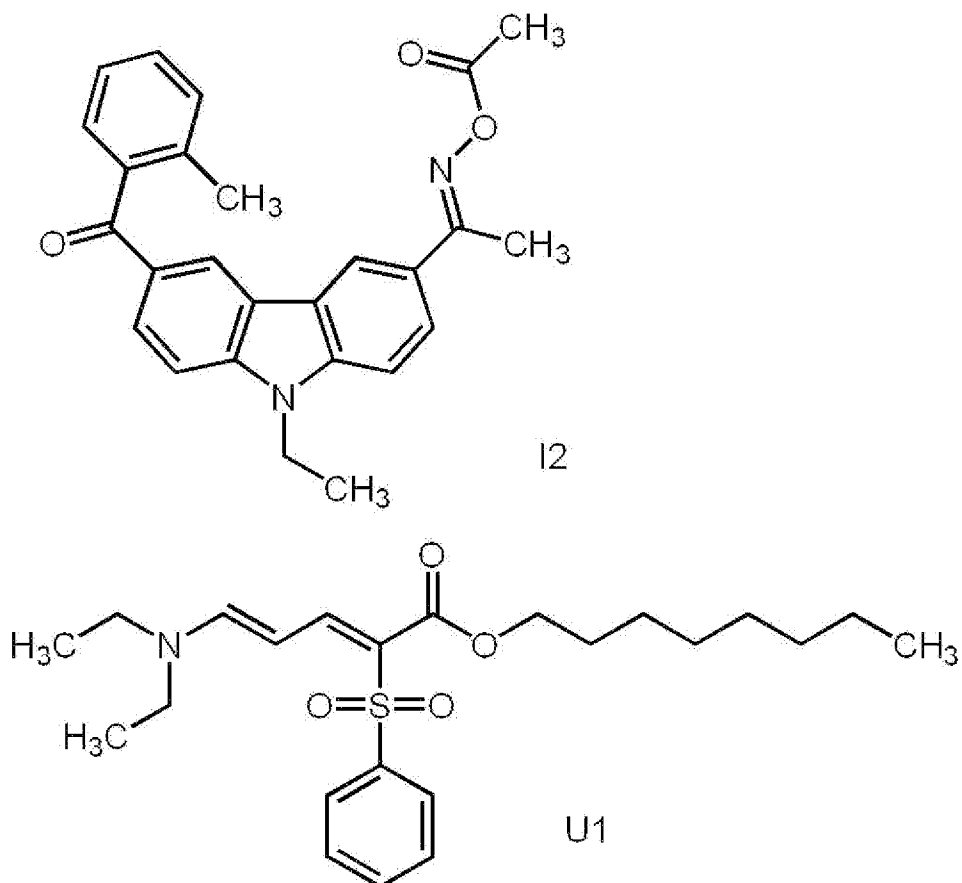


[0300] I2：下記構造の化合物（オキシム化合物）

U1：下記構造の化合物（共役ジエン化合物）

[0301]

[化46]



[0302] [分散液の製造]

<分散液G301>

G顔料を顔料1に変更した以外は、分散液G23と同様にして分散液を製造した

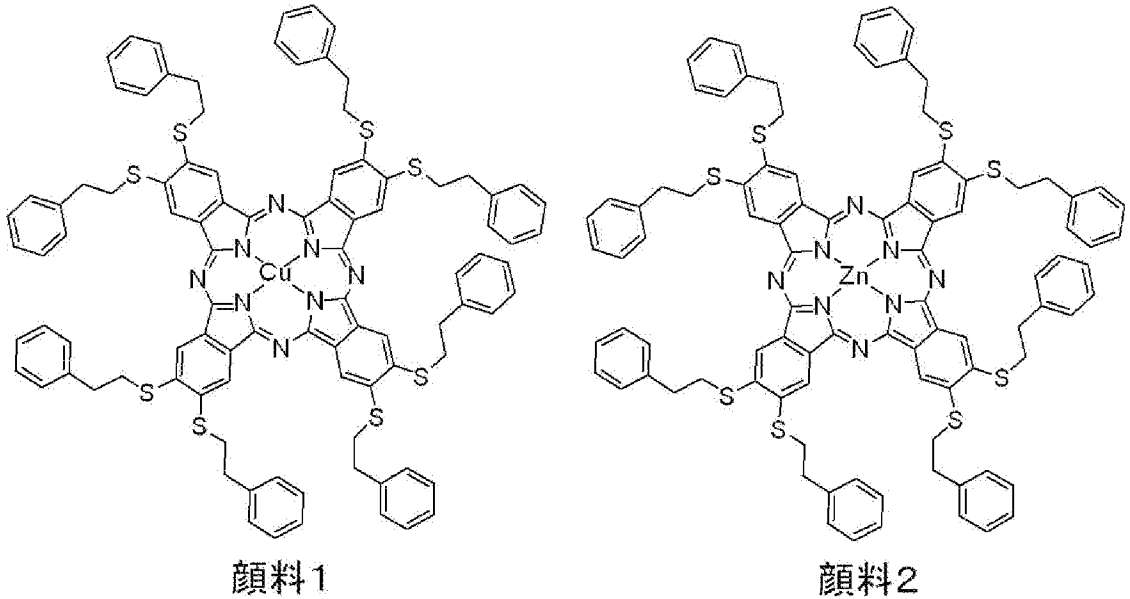
[0303] <分散液G302>

G顔料を顔料2に変更した以外は、分散液G23と同様にして分散液を製造した

[0304] 顔料1及び顔料2の構造は、以下の通りである。

[0305]

[化47]



[0306] (実施例G301)

実施例G1の分散液G1を分散液G301に変更したこと以外は同様に、硬化性組成物を製造し、得られた硬化性組成物を用い、上記と同様の評価を行ったところ、実施例G23と同様の評価結果が得られた。

[0307] (実施例G302)

実施例G1の分散液G1を分散液G302に変更したこと以外は同様に、硬化性組成物を製造し、得られた硬化性組成物を用い、上記と同様の評価を行ったところ、実施例G23と同様の評価結果が得られた。

[0308] 2019年8月27日に出願された日本国特許出願第2019-154275号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、及び、技術規格は、個々の文献、特許出願、及び、技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1]

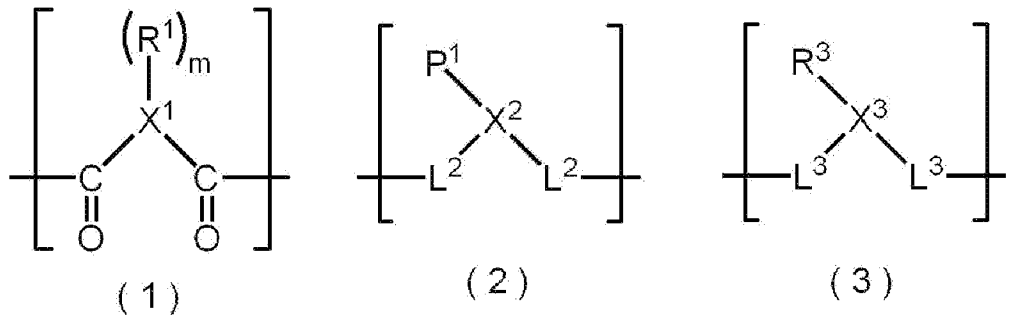
顔料、

硬化性化合物、及び、

式(1)で表される構成単位と式(2)で表される構成単位と分子量1,000以下でありかつ式(3)で表される構成単位とを有する樹脂Aを含む

硬化性組成物。

[化1]



式(1)～式(3)中、 X^1 は、 $(m+2)$ 価の有機基を表し、 X^2 及び X^3 は、三価の有機基を表し、 m は、1～4の整数を表し、 L^2 はそれぞれ独立に、O又はNRを表し、 L^3 はそれぞれ独立に、カルボニル基、O又はNRを表し、 R は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 P^1 は、ポリマー鎖を有する基を表し、 R^1 はそれぞれ独立に、置換基を表し、 R^3 は、重合性基を有する基を表す。

[請求項2]

R^1 がそれぞれ独立に、酸基又は酸基の塩である請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3]

R^1 がそれぞれ独立に、カルボキシ基又はカルボキシ基の塩である請求項1又は請求項2に記載の硬化性組成物。

[請求項4]

X^1 が、芳香環を有する $(m+2)$ 価の有機基である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項5]

m が、2である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項6]

L^2 が、O又はNHである請求項1～請求項5のいずれか1項に記

載の硬化性組成物。

[請求項7] X^2 が、チオエーテル結合を有する三価の脂肪族基である請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項8] P^1 が、アクリル樹脂鎖、ポリエステル鎖、又は、ポリエーテル鎖を有する基である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] L^3 が、O又はNRであり、かつ、 X^3 が三価の脂肪族基である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項10] L^3 が、カルボニル基であり、かつ、 X^3 が芳香環を有する三価の有機基である請求項1～請求項8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] R^3 が、エチレン性不飽和基を有する基である請求項1～請求項10のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 重合開始剤を更に含む請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項13] 前記重合開始剤が、オキシム化合物を含む請求項12に記載の硬化性組成物。

[請求項14] 顔料誘導体を更に含む請求項1～請求項13のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

[請求項15] 請求項1～請求項14のいずれか1項に記載の硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項16] 請求項15に記載の硬化物を備えるカラーフィルタ。

[請求項17] 請求項16に記載のカラーフィルタを有する固体撮像素子。

[請求項18] 請求項16に記載のカラーフィルタを有する画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2020/030730
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 C08F 290/14 (2006.01)i; G02B 5/20 (2006.01)i; H01L 27/146 (2006.01)i; G02F 1/1335 (2006.01)i
 FI: C08F290/14; G02B5/20 101; H01L27/146 D; G02F1/1335 505
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08F290/14; G02B5/20; H01L27/146; G02F1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 CPlus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-152224 A (TOYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 08 July 2010 (2010-07-08) claims 1-10, paragraphs [0001], [0076]-[0077], [0140], [0202]-[0245] examples 3-4, 7-8, 11-12	1-18
A	WO 2016/035695 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 10 March 2016 (2016-03-10) paragraphs [0134]-[0135]	1-18
A	JP 2011-099919 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 19 May 2011 (2011-05-19) claims 1-6, paragraphs [0222]-[0223]	1-18
A	JP 2013-254127 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 19 December 2013 (2013-12-19) claims 1-10, paragraphs [0001], [0194]-[0236] Resin-type dispersant solutions C1-C9	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 21 October 2020 (21.10.2020)	Date of mailing of the international search report 02 November 2020 (02.11.2020)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/030730

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-152224 A WO 2016/035695 A1	08 Jul. 2010 10 Mar. 2016	(Family: none) US 2017/0174869 A1 paragraphs [0531]- [0535] KR 10-2017-0036748 A CN 106661340 A	
JP 2011-099919 A JP 2013-254127 A	19 May 2011 19 Dec. 2013	(Family: none) (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/14(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i FI: C08F290/14; G02B5/20 101; H01L27/146 D; G02F1/1335 505		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08F290/14; G02B5/20; H01L27/146; G02F1/1335 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2020年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2020年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-152224 A（東洋インキ製造株式会社）08.07.2010（2010-07-08） 請求項1-10, [0001], [0076]-[0077], [0140], [0202]-[0245]実施例3-4, 7-8, 11-12	1-18
A	WO 2016/035695 A1（富士フイルム株式会社）10.03.2016（2016-03-10） [0134]-[0135]	1-18
A	JP 2011-099919 A（三菱化学株式会社）19.05.2011（2011-05-19） 請求項1-6, [0222]-[0223]	1-18
A	JP 2013-254127 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）19.12.2013（2013-12-19） 請求項1-10, [0001], [0194]-[0236]樹脂型分散剤溶液C1-C9	1-18
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	21.10.2020	国際調査報告の発送日 02.11.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中村 英司 4J 4772 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/030730

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-152224 A	08.07.2010	(ファミリーなし)	
WO 2016/035695 A1	10.03.2016	US 2017/0174869 A1 [0531]-[0535] KR 10-2017-0036748 A CN 106661340 A	
JP 2011-099919 A	19.05.2011	(ファミリーなし)	
JP 2013-254127 A	19.12.2013	(ファミリーなし)	