



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I862484 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：108105347

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 02 月 18 日

(51)Int. Cl.：

C08F290/06 (2006.01)**G03F7/032 (2006.01)****G02B5/20 (2006.01)****G02B1/04 (2006.01)****H01L27/146 (2006.01)****G02F1/13 (2006.01)**

(30)優先權：2018/02/21

日本

2018-029219

(71)申請人：日商富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：伊藤純一 ITO, JUNICHI (JP)；深見祐太郎 FUKAMI, YUTARO (JP)；金子祐士 KANEKO, YUSHI (JP)；尾田和也 OTA, KAZUYA (JP)；小泉宙夢 KOIZUMI, HIROMU (JP)；小川倫弘 OGAWA, MICHIIHIRO (JP)；出井宏明 IDEI, HIROAKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

JP 2011-33951A

JP 2011-33952A

審查人員：黃凱煜

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 105 頁

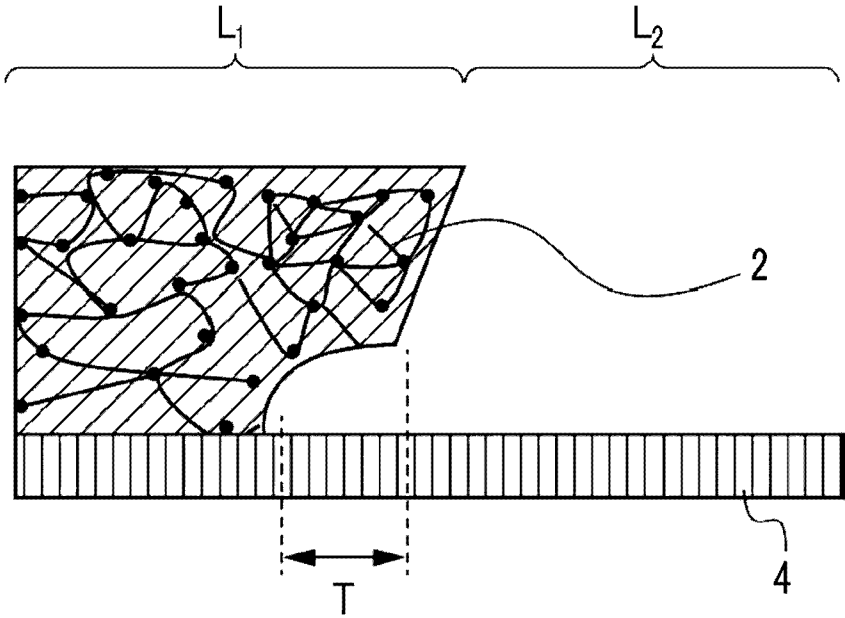
(54)名稱

硬化性組成物、硬化物、濾色器、濾色器的製造方法、固體攝像元件及圖像顯示裝置

(57)摘要

本發明提供一種顏料、具有由式 1 表示之結構單元之樹脂及包含光聚合起始劑之硬化性組成物、硬化上述硬化性組成物而成之硬化物、具備上述硬化物之濾色器、上述濾色器的製造方法或具備上述濾色器之固體攝像元件或者圖像顯示裝置。 $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， X^1 表示 -COO-、-CONR- 或伸芳基， R^4 表示二價的連接基團， L^1 表示由式 2 或式 3 表示之基團， R^5 表示 $(n+1)$ 價的連接基團， X^2 表示氧原子或 -NR^A-， R^A 表示氫原子、烷基或芳基， n 表示 1 以上的整數。

指定代表圖：



符號簡單說明：

2 . . . 硬化物的圖案
邊緣部

4 . . . 晶圓

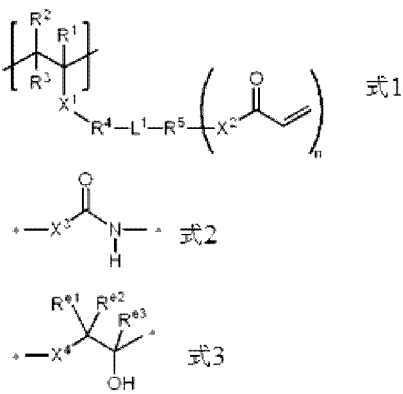
T . . . 硬化物的圖案
邊緣部中的底部的缺
口的長度

L₁ . . . 曝光區域

L₂ . . . 未曝光區域

【圖1】

特徵化學式：





公告本

I862484

【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性組成物、硬化物、濾色器、濾色器的製造方法、固體攝像元件及圖像顯示裝置

【英文發明名稱】CURABLE COMPOSITION, CURED MATERIAL, COLOR FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF, SOLID-STATE IMAGE SENSOR, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

【中文】本發明提供一種顏料、具有由式1表示之結構單元之樹脂及包含光聚合起始劑之硬化性組成物、硬化上述硬化性組成物而成之硬化物、具備上述硬化物之濾色器、上述濾色器的製造方法或具備上述濾色器之固體攝像元件或者圖像顯示裝置。 $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， X^1 表示-COO-、-CONR-或伸芳基， R^4 表示二價的连接基團， L^1 表示由式2或式3表示之基團， R^5 表示 $(n+1)$ 價的连接基團， X^2 表示氧原子或-NR^A-，R^A表示氫原子、烷基或芳基，n表示1以上的整數。

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

2：硬化物的圖案邊緣部

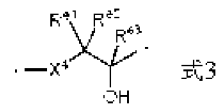
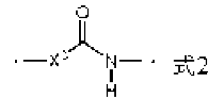
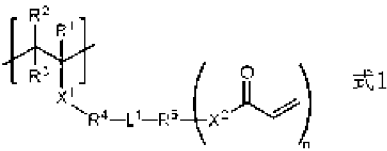
4：晶圓

T：硬化物的圖案邊緣部中的底部的缺口的長度

L₁：曝光區域

L₂：未曝光區域

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】硬化性組成物、硬化物、濾色器、濾色器的製造方法、固體攝像元件及圖像顯示裝置

【英文發明名稱】CURABLE COMPOSITION, CURED MATERIAL, COLOR FILTER AND METHOD FOR MANUFACTURING THEREOF, SOLID-STATE IMAGE SENSOR, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

【技術領域】

【0001】 本揭示關於一種硬化性組成物、硬化物、濾色器、濾色器的製造方法、固體攝像元件及圖像顯示裝置。

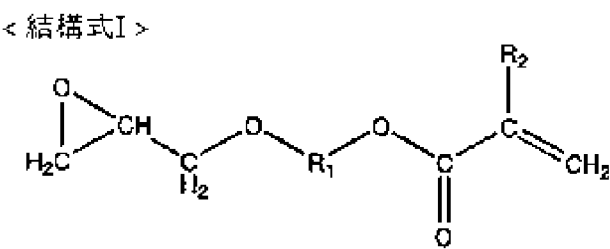
【先前技術】

【0002】 關於濾色器等構件，使分散有有機顏料或無機顏料之顏料分散組成物中含有多官能單體及光聚合起始劑、鹼可溶性樹脂及其他成分而製成著色感光性組成物，並使用該著色感光性組成物藉由微影法等而製造。

【0003】 作為用於形成習知之濾色器之組成物，可舉出專利文獻 1～專利文獻 4 中記載者。

【0004】 專利文獻 1 中記載有一種感光性組成物，其含有（A）光聚合起始劑和（B）具有對具有羧酸之樹脂的羧酸部分加成具有乙烯性不飽和基及環氧基之化合物的環氧部分而成之結構之黏合劑樹脂而成，感光性組成物的特徵為，上述具有乙烯性不飽和基及環氧基之化合物由下述結構式 I 表示。

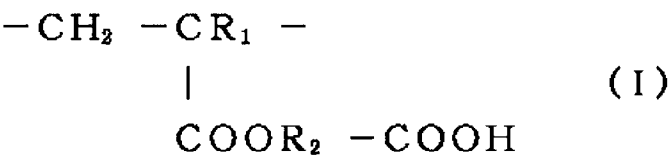
【0005】 [化 1]



(在結構式 I 中， R_1 表示 2 價的连接基團， R_2 表示氫或甲基。)

【0006】 在專利文獻 2 中記載有一種光聚合性組成物，其含有具有羧基和/或羟基之黏合劑樹脂、光聚合性單體及光聚合起始劑而成，該光聚合性組成物的特徵為，黏合劑樹脂為包含由下述式 (I)

【0007】 [化 2]

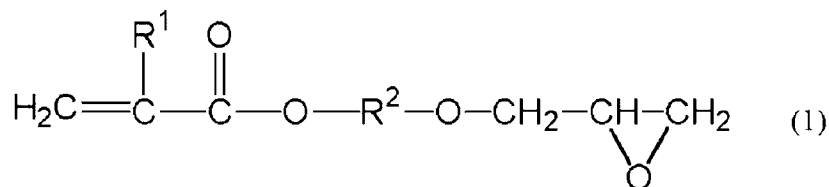


【0008】 (R_1 表示氫或碳數 1~6 的烷基， R_2 表示 2 價的连接基團。) 表示之重複單元之共聚物，且 (1) 該黏合劑樹脂所具有的羧基的一部分形成 $-\text{COO}-\text{Y}_1-\text{R}_6$ (其中， Y_1 表示 2 價的连接基團， R_6 表示具有乙烯性不飽和基之基團。) 結構，或 (2) 該黏合劑樹脂所具有的羟基的至少一部分形成 $-\text{O}-\text{Y}_2-\text{R}_{13}$ (其中， Y_2 表示 2 價的连接基團， R_{13} 表示具有乙烯性不飽和基之基團。) 結構。

【0009】 在專利文獻 3 中記載有一種著色感光性樹脂組成物，其含有：黏合劑樹脂 (A)、光聚合性單體 (B)、光聚合起始劑 (C)、著色材料 (D) 及溶劑 (E)，該著色感光性樹脂組成物的特徵為，黏合劑樹脂 (A) 為使式 (1) 的化合物與包含從不飽和羧酸導入之結構單元之聚合物反應而獲得之含不飽和基黏合劑樹脂，且光

聚合起始劑 (C) 包含選自包括三吡化合物、苯乙酮化合物及二咪唑化合物的組群中之至少一種化合物而成。

【0010】 [化 3]



(式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 1~6 的脂肪族烴殘基。)

【0011】 在專利文獻 4 中記載有一種感光性組成物，其含有如下感光性樹脂：使含環氧基乙烯性不飽和單體 (c) 中的環氧基 0.2~0.9 莫耳與將包含不具有羧基的分子量為 70~120 的乙烯性不飽和單體 (a) 10~90 重量%、含羧基乙烯性不飽和單體 (b) 10~70 重量%之乙烯性不飽和單體 (M) 自由基聚合而成之共聚物 (I) 中的羧基 1 莫耳進行反應而成。

【0012】 [專利文獻 1]日本特開 2003-233179 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2000-227655 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2004-138950 號公報

[專利文獻 4]日本特開 2014-081639 號公報

【發明內容】

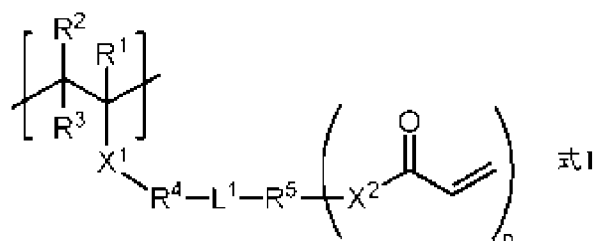
【0013】 本發明的實施形態所要解決之課題為提供一種深部硬化性優異之硬化性組成物。

又，本發明的另一實施形態所要解決之課題為提供一種硬化上述硬化性組成物而成之硬化物、具備上述硬化物之濾色器、上述濾色器的製造方法或具備上述濾色器之固體攝像元件、或者圖像顯示裝置。

【0014】 在用於解決上述課題之方案中包含以下態樣。

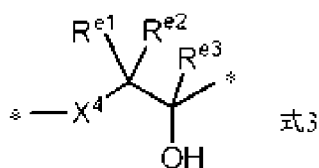
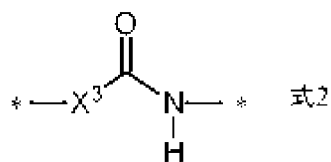
< 1 > 一種硬化性組成物，其具有顏料、具有由下述式 1 表示之結構單元之樹脂及包含光聚合起始劑。

【0015】 [化 4]



【0016】 在式 1 中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， X^1 表示 $-COO-$ 、 $-CONR-$ 或伸芳基， R 表示氫原子、烷基或芳基， R^4 表示二價的連接基團， L^1 表示由下述式 2 或式 3 表示之基團， R^5 表示 $(n+1)$ 價的連接基團， X^2 表示氧原子或 $-NR^A-$ ， R^A 表示氫原子、烷基或芳基， n 表示 1 以上的整數。

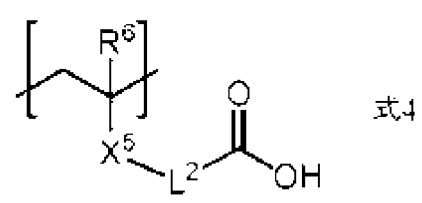
【0017】 [化 5]



【0018】 在式 2 及式 3 中， X^3 表示氧原子或-NH-， X^4 表示氧原子或-COO-， $R^{e1} \sim R^{e3}$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $R^{e1} \sim R^{e3}$ 中的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，*表示與其他結構的鍵結位置。

【0019】 <2> 如<1>所述之硬化性組成物，其中上述樹脂還具有由下述式 4 表示之結構單元。

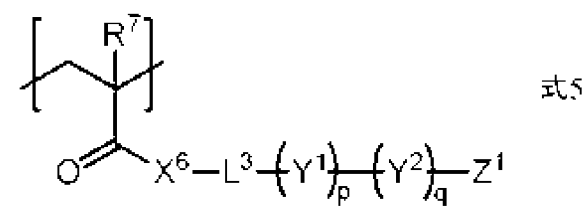
【0020】 [化 6]



【0021】 在式 4 中， R^6 表示氫原子或烷基， X^5 表示-COO-、-CONR^B-或伸芳基， R^B 表示氫原子、烷基或芳基， L^2 表示將選自包括碳數 1~10 的脂肪族烴基、碳數 6~20 的芳香族烴基或碳數 1~10 的脂肪族烴基及碳數 6~20 的芳香族烴基的群組中之 2 個以上的基團與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的基團鍵結之基團， p 表示 1 以上的整數，進而， X^5 為伸芳基時， L^2 可以為單鍵。

【0022】 <3> 如<1>或<2>所述之硬化性組成物，其中上述樹脂還具有由下述式 5 表示之結構單元。

【0023】 [化 7]



【0024】 在式 5 中， R^7 表示氫原子或烷基， X^6 表示氧原子或-NR^C-， R^C 表示氫原子、烷基或芳基， L^3 表示二價的連接基團， Y^1 及 Y^2 分

別獨立地表示伸烷氧基或伸烷基羰氧基， Z^1 表示碳數 1~20 的脂肪族烴基或碳數 6~20 的芳香族烴基， p 及 q 分別獨立地表示 0 以上的整數， $p+q$ 的值為 1 以上。

【0025】 <4> 如 <1> ~ <3> 中任一項所述之硬化性組成物，其中上述樹脂的乙烯性不飽和鍵價為 0.1 mmol/g ~ 2.0 mmol/g。

<5> 如 <1> ~ <4> 中任一項所述之硬化性組成物，其還包含聚合抑制劑。

<6> 如 <5> 所述之硬化性組成物，其中上述聚合抑制劑包含具有 N-氧自由基結構之化合物。

<7> 如 <1> ~ <6> 中任一項所述之硬化性組成物，其中上述 L^1 為由上述式 2 表示之基團。

<8> 如 <7> 所述之硬化性組成物，其中上述 X^3 為氧原子。

<9> 如 <7> 或 <8> 所述之硬化性組成物，其中上述 R^4 為選自包括伸乙基、正丙烯基、異丙烯基、正丁烯基及異丁烯基的群組中之基團，且上述 R^5 為伸乙基。

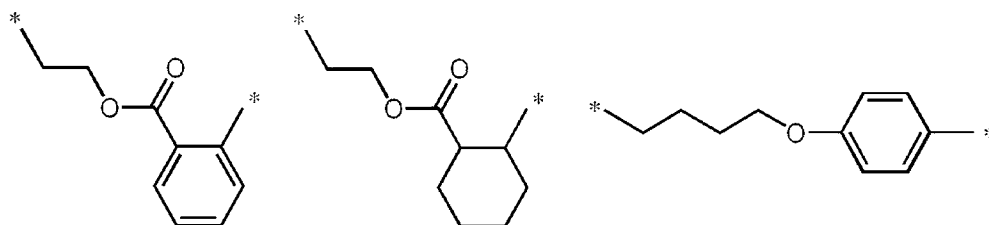
<10> 如 <1> ~ <6> 中任一項所述之硬化性組成物，其中上述 L^1 為由上述式 3 表示之基團。

<11> 如 <10> 所述之硬化性組成物，其中上述 X^4 為 $-\text{COO}-$ 。

<12> 如 <10> 或 <11> 所述之硬化性組成物，其中上述 R^4 為選自包括烴基、2 個以上的烴基與醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團或由下述結構表示之任意基團的群組中之基

團，且上述 R^5 為伸烷基或 2 個以上的伸烷基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團。

【0026】 [化 8]



【0027】 此外，*表示與其他結構的鍵結位置。

【0028】 < 13 > 如 < 1 > ~ < 12 > 中任一項所述之硬化性組成物，其中上述光聚合起始劑為具有肟結構之化合物。

< 14 > 如 < 1 > ~ < 13 > 中任一項所述之硬化性組成物，其為濾色器的著色層形成用硬化性組成物。

< 15 > 一種硬化物，其硬化 < 1 > ~ < 14 > 中任一項所述之硬化性組成物而成。

< 16 > 一種濾色器，其具備 < 15 > 所述之硬化物。

< 17 > 一種濾色器的製造方法，其包含：

將 < 1 > ~ < 14 > 中任一項所述之硬化性組成物施用到支撐體上來形成組成物膜之製程；

將所形成之組成物膜曝光成圖案狀之製程；及

對曝光後的組成物膜進行顯影來形成著色圖案之製程。

< 18 > 一種濾色器的製造方法，其包含：

將 < 1 > ~ < 14 > 中任一項所述之硬化性組成物施用到支撐體上並進行硬化來形成硬化物之製程；

在上述硬化物上形成光阻層之製程；

藉由將上述光阻層曝光成圖案狀並進行顯影來形成抗蝕劑圖案之製程；及

經由上述抗蝕劑圖案蝕刻上述硬化物之製程。

< 19 > 一種固體攝像元件，其具有 < 16 > 所述之濾色器。

< 20 > 一種圖像顯示裝置，其具有 < 16 > 所述之濾色器。

[發明效果]

【0029】 依本發明的實施形態，能夠提供一種深部硬化性優異之硬化性組成物。

又，依本發明的另一實施形態，能夠提供一種硬化上述硬化性組成物而成之硬化物、具備上述硬化物之濾色器、上述濾色器的製造方法或具備上述濾色器之固體攝像元件或者圖像顯示裝置。

【圖式簡單說明】

【0030】

圖 1 為表示實施例圖案上的硬化物中的底切寬度的測定位置之示意圖。

【實施方式】

【0031】 以下，對本揭示的內容進行詳細說明。有時依據本揭示的代表性實施態樣對以下記載之構成要件進行說明，但本揭示並不限定於該等實施態樣。

此外，在本揭示中，表示數值範圍之“～”以將在其前後記載之數值作為下限值及上限值而包含之含義使用。

在本說明書中，在以階段性記載的數值範圍中，用 1 個數值範圍記載之上限值或下限值可以替換為其他階段性記載的數值範圍的上限值或下限值。又，在本說明書中記載之數值範圍中，其數值範圍的上限值或下限值可以替換為實施例所示之值。

又，本揭示中的基團（原子團）的標記中，未標註經取代及未經取代之標記包含不具有取代基之基團及具有取代基之基團。例如，所謂“烷基”不僅包含不具有取代基之烷基（未經取代之烷基），而且還包含具有取代基之烷基（經取代之烷基）。

在本揭示中，只要無特別記載，則“Me”表示甲基，“Et”表示乙基，“Pr”表示丙基，“Bu”表示丁基，“Ph”表示苯基。

在本說明書中，“（甲基）丙烯酸”為用作包含丙烯酸及甲基丙烯酸這兩者之概念之術語，“（甲基）丙烯醯基”為用作包含丙烯醯基及甲基丙烯醯基這兩者之概念之術語。

又，在本揭示中，“製程”這一用語不僅包含獨立的製程，即使在無法與其他製程明確區分時只要實現該製程所需目的，則亦包含在本用語中。

又，在本揭示中，“質量%”與“重量%”的含義相同，“質量份”與“重量份”的含義相同。

而且，在本揭示中，2 個以上的較佳態樣的組合為更佳態樣。

又，關於本揭示中的重量平均分子量（ M_w ）及數平均分子量（ M_n ），只要無特別說明，則為如下獲得之分子量：藉由使用了 TSKgel GMHxL、TSKgel G4000HxL、TSKgel G2000HxL（均為

TOSOH CORPORATION 製的商品名稱) 的管柱之凝膠滲透層析 (GPC) 分析裝置, 利用溶劑 THF (四氫呋喃)、差示折射儀進行檢測, 並將聚苯乙烯用作標準物質來進行換算。

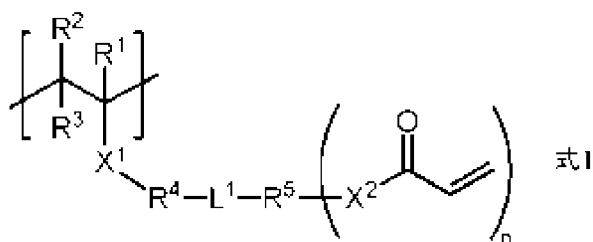
以下, 對本揭示進行詳細說明。

【0032】 (硬化性組成物)

本揭示之硬化性組成物(以下, 亦稱為“組成物”。)包含顏料、具有由下述式 1 表示之結構單元之樹脂及光聚合起始劑。

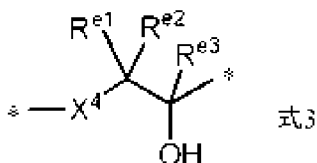
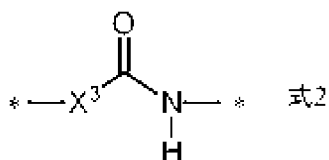
又, 本揭示之硬化性組成物能夠較佳地用作濾色器的著色層形成用硬化性組成物。

【0033】 [化 9]



【0034】 在式 1 中, $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基, X^1 表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}-$ 或伸芳基, R 表示氫原子、烷基或芳基, R^4 表示二價的連接基團, L^1 表示由下述式 2 或式 3 表示之基團, R^5 表示 $(n+1)$ 價的連接基團, X^2 表示氧原子或 $-\text{NR}^A-$, R^A 表示氫原子、烷基或芳基, n 表示 1 以上的整數。

【0035】 [化 10]



【0036】 在式 2 及式 3 中， X^3 表示氧原子或 $-\text{NH}-$ ， X^4 表示氧原子或 $-\text{COO}-$ ， $\text{R}^{\text{e}1} \sim \text{R}^{\text{e}3}$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， $\text{R}^{\text{e}1} \sim \text{R}^{\text{e}3}$ 中的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，*表示與其他結構的鍵結位置。

【0037】 藉由使用本揭示之硬化性組成物，可獲得深部硬化性優異之硬化物。

可獲得上述效果之理由雖不明確，但推測如下。

藉由在具有由上述式 1 表示之結構單元之樹脂的側鏈具有極性基亦即由式 2 或式 3 表示之基團，在組成物中，上述丙烯酸基移動的範圍變大，反應性優異，並且具有由式 2 或式 3 表示之基團，藉此抑制樹脂彼此的凝聚，分散性優異，且上述丙烯酸基變得更容易反應，因此可獲得深度硬化性優異之硬化性組成物。

又，藉由具有由式 1 表示之結構單元，能夠經由式 2 或式 3 表示之基團將高反應性的丙烯酸基導入到與主鏈分開的位置，聚合物分子之間或與組成物中的其他交聯成分進行反應而不是聚合物分子內的丙烯酸基彼此進行反應的概率變高，在顏料濃度高的組成物中亦能夠高效地進行交聯反應，並能夠改善深部硬化性及圖案形狀。

又，由式 1 表示之結構單元在側鏈具有為比較長的側鏈結構且由式 2 或式 3 表示之極性基，因此提高對顏料的吸附性且顯現抑制顏料粒子彼此的凝聚之立體排斥性。其結果，能夠提高分散性。

進而，藉由具有由上述式 4 表示之結構單元，能夠將成為吸附性基團的羧酸導入到與主鏈分開的位置，並能夠提高顏料吸附性且提高分散穩定性。

又，藉由導入由式 1 表示之結構單元，基板密合性及圖案形狀均能夠藉由優異之深度硬化性進行改善，進而，藉由具有由上述式 4 表示之結構單元，還能夠提高分散穩定性。

【0038】 <具有由式 1 表示之結構單元之樹脂>

本揭示之硬化性組成物包含具有由上述式 1 表示之結構單元之樹脂。

從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或甲基為較佳，氫原子為特佳。

又，從深部硬化性的觀點考慮， R^1 為氫原子或甲基，且 R^2 及 R^3 為氫原子為更佳。進而， L^1 為由式 2 表示之基團時， R^1 為甲基為進一步較佳， L^1 由式 3 表示之基團時， R^1 為氫原子為進一步較佳。

從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 X^1 為 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}-$ 為較佳， $-\text{COO}-$ 為更佳。

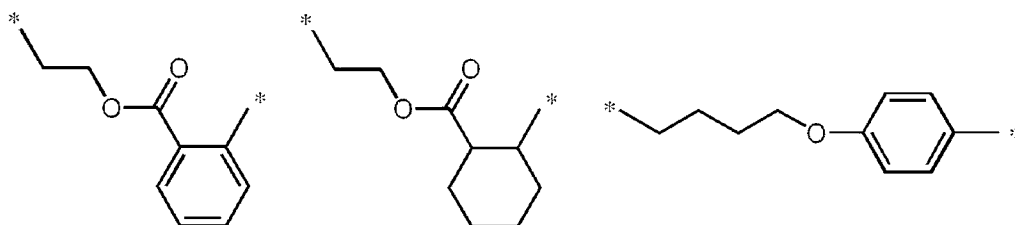
R 為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 R^4 為烴基或 2 個以上的烴基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團為較佳，烴基或 2 個以上的烴基與 1 個以上的酯鍵鍵結之基團為較佳，

又，從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 R^4 為總原子數 2～60 的基團為較佳，總原子數 2～50 的基團為較佳，總原子數 2～40 的基團為特佳。

進而，從深部硬化性的觀點考慮， R^4 為選自包括烴基、伸烷基氧伸烷基羧基及由下述結構表示之任意基團的群組中之基團，且上述 R^5 為伸烷基或 2 個以上的伸烷基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團為特佳。

【0039】 [化 11]



【0040】 此外，*表示與其他結構的鍵結位置。

【0041】 從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 n 為 1～6 的整數為較佳，1～3 的整數為更佳，1 為特佳。

從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 R^5 為二價的連接基團為較佳，伸烷基或 2 個以上的伸烷基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團為較佳，伸烷基氧伸烷基為進一步更佳，亞甲基氧基-正丁烯基為特佳。

又，從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 R^5 為總原子數 2～40 的基團為較佳，總原子數 2～30 的基團為更佳，總原子數 2～20 的基團為特佳。

從深部硬化性的觀點考慮，式 1 中的 X^2 為氧原子為較佳。

R^A 為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

【0042】關於式 1 中的 L^1 ，從分散性的觀點考慮為由上述式 2 表示之基團為較佳，從圖案形狀及顯影殘渣抑制的觀點考慮為由上述式 3 表示之基團為較佳。

從深部硬化性及分散性的觀點考慮，式 2 中的 X^3 為氧原子為較佳。

又， L^1 為由式 2 表示之基團時，從深部硬化性及分散性的觀點考慮， R^4 為選自包括仲乙基、正丙烯基、異丙烯基、正丁烯基及異丁烯基的群組中之基團，且 R^5 為仲乙基為特佳。

從深部硬化性、圖案形狀及顯影殘渣抑制的觀點考慮，式 3 中的 X^4 為 $-\text{COO}-$ 為較佳。

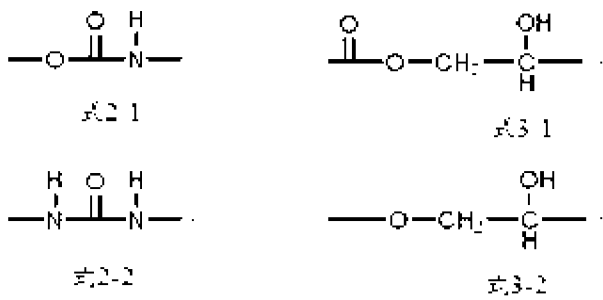
從深部硬化性、圖案形狀及顯影殘渣抑制的觀點考慮，式 3 中的 $R^{e1} \sim R^{e3}$ 為氫原子為較佳。

又， L^1 為由式 3 表示之基團時，從深部硬化性、圖案形狀及顯影殘渣抑制的觀點考慮， R^4 為烴基、2 個以上的烴基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團或由下述結構表示之任意基團，且 R^5 為伸烷基或 2 個以上的伸烷基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團為特佳。

【0043】 作為由式 2 表示之基團，可較佳地舉出由下述式 2-1 或式 2-2 表示之基團。

又，作為由式 3 表示之基團，可較佳地舉出由下述式 3-1 或式 3-2 表示之基團。

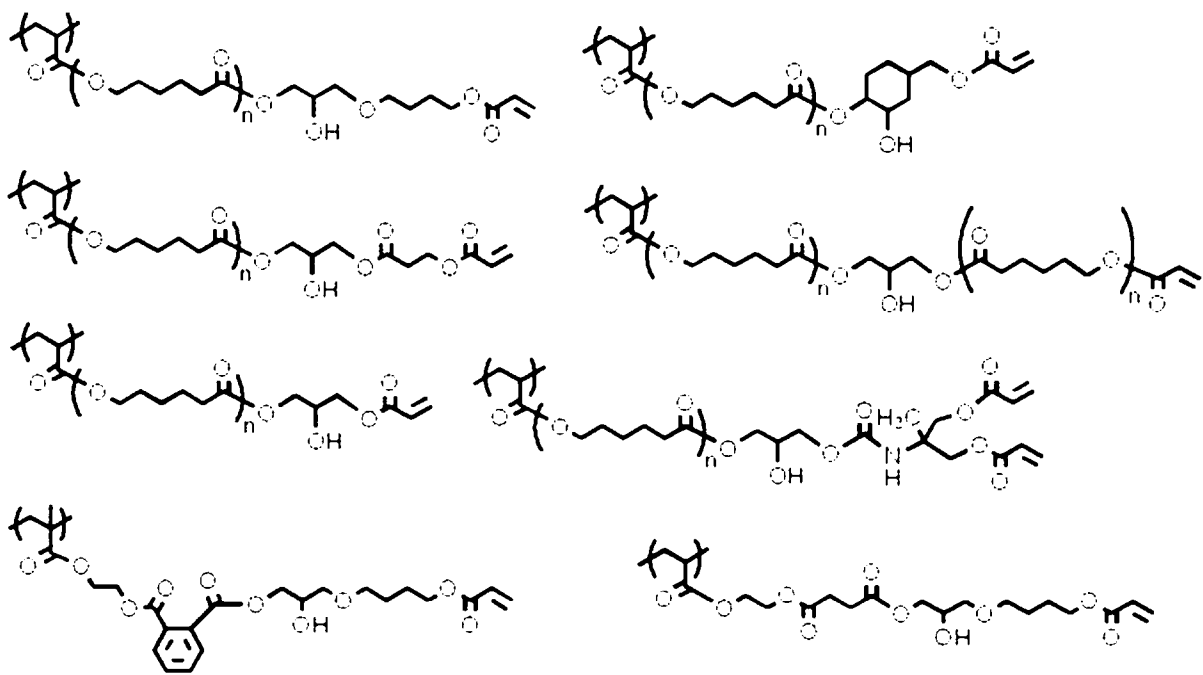
【0044】 [化 12]

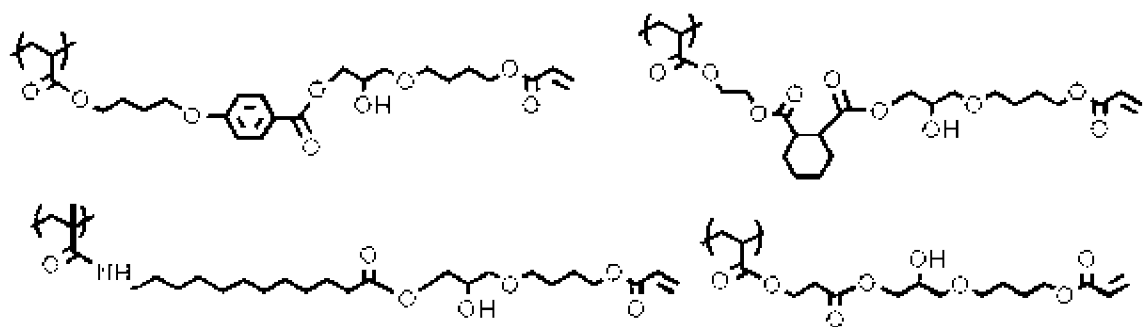


【0045】 此外，*表示與其他結構的鍵結位置。

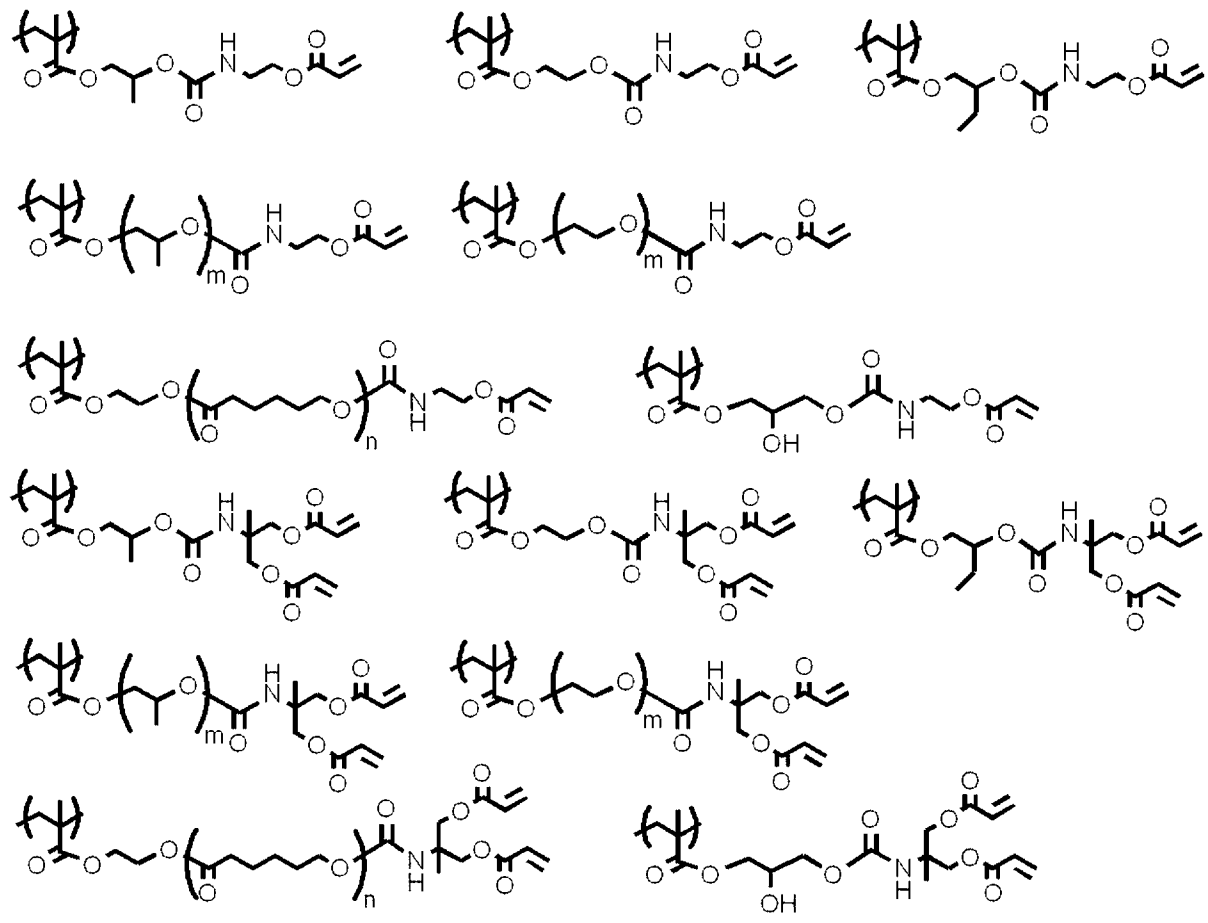
【0046】 作為由式 1 表示之結構單元，可較佳地舉出以下所示之結構，但並不限定於該等。

【0047】 [化 13]





【0048】 [化 14]



【0049】 此外，m 表示 2 以上的整數，n 表示 1 以上的整數。

【0050】 上述樹脂可以單獨具有 1 種由式 1 表示之結構單元，亦可以具有 2 種以上。

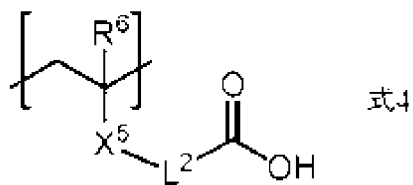
從顯影性、圖案形狀、分散穩定性及深部硬化性的觀點考慮，由式 1 表示之結構單元的含量相對於樹脂的總質量為 1 質量%～

80 質量%為較佳，1 質量%～70 質量%為更佳，1 質量%～60 質量%為特佳。

【0051】 -由式 4 表示之結構單元-

從分散穩定性及顯影性的觀點考慮，上述樹脂還具有由下述式 4 表示之結構單元為較佳。

【0052】 [化 15]



【0053】 在式 4 中， R^6 表示氫原子或烷基， X^5 表示 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONR}^B-$ 或伸芳基， R^B 表示氫原子、烷基或芳基， L^2 表示將選自包括碳數 1～10 的脂肪族烴基、碳數 6～20 的芳香族烴基或碳數 1～10 的脂肪族烴基及碳數 6～20 的芳香族烴基的群組中之 2 個以上的基團與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的基團鍵結之基團，進而， X^5 為伸芳基時， L^2 可以為單鍵。

【0054】 式 4 中的 R^6 為氫原子為較佳。

從分散穩定性的觀點考慮，式 4 中的 X^5 為 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONR}^B$ 為較佳， $-\text{COO}-$ 為更佳。

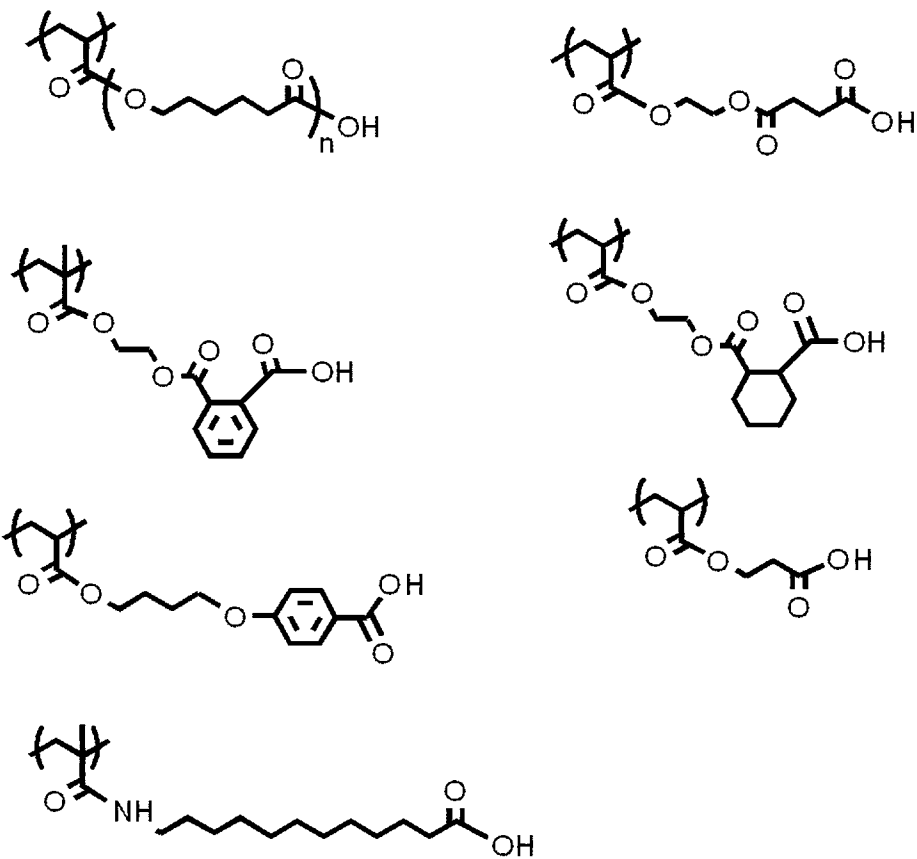
R^B 為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

從分散穩定性的觀點考慮，式 4 中的 L^2 為碳數 1～10 的脂肪族烴基或 2 個以上的碳數 1～10 的脂肪族烴基與 1 個以上的酯鍵

鍵結之基團為較佳，碳數 1～10 的脂肪族烴基為進一步較佳，碳數 1～10 的伸烷基為特佳。

【0055】 作為由式 4 表示之結構單元，可較佳地舉出以下所示之結構，但並不限定於該等。

【0056】 [化 16]



【0057】 此外，n 表示 1 以上的整數。

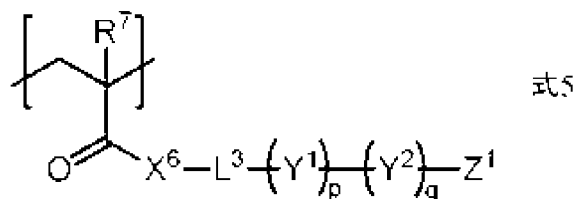
【0058】 上述樹脂可以單獨具有 1 種由式 4 表示之結構單元，亦可以具有 2 種以上。

從顯影性、圖案形狀及分散穩定性的觀點考慮，由式 4 表示之結構單元的含量相對於樹脂的總質量為 20 質量%～80 質量%為較佳，20 質量%～70 質量%為更佳，20 質量%～60 質量%為特佳。

【0059】 -由式 5 表示之結構單元-

關於上述樹脂，從分散穩定性的觀點考慮，還具有由下述式 5 表示之結構單元為較佳，從分散穩定性及顯影性的觀點考慮，還具有由上述式 4 表示之結構單元及由下述式 5 表示之結構單元為更佳。

【0060】 [化 17]



【0061】 在式 5 中， R^7 表示氫原子或烷基， X^6 表示氧原子或 $-\text{NR}^{\text{C}}-$ ， R^{C} 表示氫原子、烷基或芳基， L^3 表示二價的連接基團， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示伸烷氧基或伸烷基羰氧基， Z^1 表示碳數 1~20 的脂肪族烴基或碳數 6~20 的芳香族烴基， p 及 q 分別獨立地表示 0 以上的整數， $p+q$ 的值為 1 以上。

【0062】 式 5 中的 R^7 為氫原子或甲基為較佳，甲基為更佳。

從分散穩定性的觀點考慮，式 5 中的 X^6 為氧原子為較佳。

R^{C} 為氫原子或烷基為較佳，氫原子為更佳。

從分散穩定性的觀點考慮，式 5 中的 L^3 為總原子數 2~30 的基團為較佳，總原子數 3~20 的基團為更佳，總原子數 4~10 的基團為特佳。

又，從分散穩定性的觀點考慮，式 5 中的 L^3 為具有胺基甲酸酯鍵或脲鍵之基團為較佳，具有胺基甲酸酯鍵之基團為更佳，伸烷基與胺基甲酸乙酯鍵鍵結之基團為特佳。

【0063】 從分散穩定性的觀點考慮，式 5 中的 Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示伸烷基羰氧基為較佳， Y^1 及 Y^2 為分別不同的伸烷基羰氧基為更佳。

從分散穩定性的觀點考慮，上述伸烷基羰氧基的碳數為 2～30 為較佳，3～10 為更佳，5～8 為特佳。

從分散穩定性的觀點考慮， p 為 1 以上的整數，且 q 為 0 以上的整數為較佳， p 為 1 以上的整數，且 q 為 1 以上的整數為更佳， p 為 3 以上的整數，且 q 為 3 以上的整數為特佳。

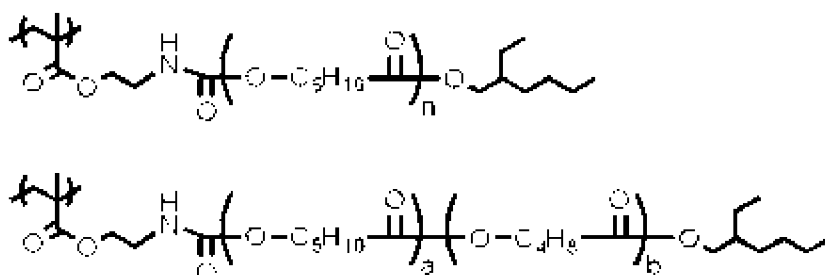
又， p 及 q 分別獨立地表示 50 以下為較佳，30 以下為更佳，20 以下為特佳。

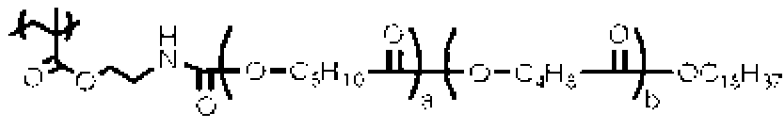
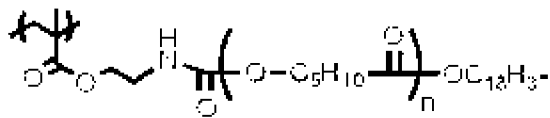
從分散穩定性的觀點考慮，式 5 中的 Z^1 為碳數 1～20 的脂肪族烴基為較佳，碳數 4～20 的烷基為更佳，碳數 6～20 的烷基為特佳。

又，從分散穩定性的觀點考慮， Z^1 中的上述烷基為分支烷基為較佳。

【0064】 作為由式 5 表示之結構單元，可較佳地舉出以下所示之結構，但並不限定於該等。

【0065】 [化 18]





【0066】此外， n 表示 1 以上的整數， a 及 b 分別獨立地表示 1 以上的整數。

【0067】上述樹脂可以單獨具有 1 種由式 5 表示之結構單元，亦可以具有 2 種以上。

從顯影性及分散穩定性的觀點考慮，由式 5 表示之結構單元的含量相對於樹脂的總質量為 5 質量%～80 質量%為較佳，5 質量%～70 質量%為更佳，5 質量%～60 質量%為特佳。

【0068】-其他結構單元-

上述樹脂可以具有除上述由式 1、式 4 或式 5 表示之結構單元以外的其他結構單元。

作為其他結構單元，並無特別限制，能夠具有公知的結構單元。

【0069】上述樹脂的重量平均分子量 (M_w) 為 1,000 以上為較佳，1,000～200,000 為更佳，1,000～100,000 為特佳。

【0070】從深部硬化性、圖案形狀及基材密合性的觀點考慮，上述樹脂的乙烯性不飽和鍵價為 0.01 mmol/g～2.5 mmol/g 為較佳，0.05 mmol/g～2.3 mmol/g 為更佳，0.1 mmol/g～2.2 mmol/g 為進一步較佳，0.1 mmol/g～2.0 mmol/g 為特佳。

樹脂的乙烯性不飽和鍵價表示樹脂的固體成分每 1 g 的乙烯性不飽和基的莫耳量，藉由鹼處理從樹脂取出乙烯性不飽和基部位（例如，在上述樹脂的由式 1 表示之結構單元中具有丙烯醯氧基時為丙烯酸）的低分子成分（a），其含量藉由高速液相色譜法（HPLC）測定，並依據該測定值用下述式算出乙烯性不飽和鍵價。具體而言，將測定樣品 0.1 g 溶解於四氫呋喃/甲醇混合液（50 mL/15 mL），添加 4 mol/L 氫氧化鈉水溶液 10 mL，並在 40℃ 使其反應 2 小時。利用 4 mol/L 甲磺酸水溶液 10.2 mL 中和反應液，之後，將添加了離子交換水 5 mL 和甲醇 2 mL 之混合液移液到 100 mL 容量瓶並用甲醇定容，藉此製備 HPLC 測定樣品，用以下條件進行了測定。此外，低分子成分（a）的含量從另外製作的低分子成分（a）的校準曲線算出，乙烯性不飽和鍵價用下述式算出。

-乙烯性不飽和鍵價計算式-

乙烯性不飽和鍵價[mmol/g] = (低分子成分(a) 含量[ppm]/低分子成分(a) 的分子量[g/mol]) / (調液聚合物的稱量值[g] × (聚合物液的固體成分濃度[%]/100) × 10)

-HPLC 測定條件-

測定機器：Agilent-1200 (Agilent Technologies Japan, Ltd. 製)

管柱：Phenomenex Inc. 製 Synergi 4u Polar-RP 80A，250 mm × 4.60 mm (內徑) + 保護管柱

管柱溫度：40℃

分析時間：15 分鐘

流速：1.0 mL/min（最大送液壓力：182 bar）

注入量：5 μ l

檢測波長：210 nm

溶析液：四氫呋喃（不含穩定劑，HPLC 用）/緩衝劑溶液(含有磷酸 0.2 vol%及三乙胺 0.2 vol%之離子交換水溶液)=55/45(vol%)

【0071】 作為上述樹脂的具體例，可較佳地舉出在後述實施例中製作者。

【0072】 硬化性組成物中可以僅包含 1 種上述樹脂，亦可以包含 2 種以上。

從深部硬化性及分散穩定性的觀點考慮，上述樹脂的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 10 質量%～45 質量%為較佳，12 質量%～40 質量%為較佳，14 質量%～35 質量%為特佳。此外，在本說明書中，總固體成分表示從組成物的總成分去除溶劑之成分的合計量。

又，從深部硬化性及分散穩定性的觀點考慮，上述樹脂的含量相對於顏料的含量 100 質量份，20 質量份～60 質量份為較佳，22 質量份～55 質量份為更佳，24 質量份～50 質量份為特佳。

【0073】 具有式 1 表示之結構單元之樹脂的合成方法，並無特別限制，能夠以公知的方法以及應用公知的方法合成。

例如，可舉出藉由公知的方法合成上述樹脂的前驅物之後，藉由高分子反應導入具有由上述式 1 表示之結構單元中的丙烯酸基之基團之方法。作為上述高分子反應，可舉出上述樹脂的前驅物所

具有的羧基與具有環氧基及丙烯酸基之化合物的反應、以及上述樹脂的前驅物所具有的羥基與具有異氰酸基及丙烯酸基之化合物的反應等。

【0074】 又，上述樹脂由負責顯影性之結構重複單元、負責分散性之結構重複單元、負責硬化性之結構重複單元等不同的結構重複單元組成，為了有效顯現不同功能，均勻化上述樹脂的組成為較佳。

作為均勻化上述樹脂的組成的方法，例如可舉出以配合不同單體種類的聚合速度之方式向反應體系內滴加單體的方法。通常，藉由提高聚合速度慢的單體種類在反應體系內的初始濃度，並滴加聚合速度快的單體種類，在反應體系內產生濃度差，藉此能夠平衡反應速度。

【0075】 <顏料>

本揭示之硬化性組成物包含顏料。

作為顏料，可舉出無機顏料、有機顏料。

作為無機顏料，可舉出碳黑及鈦黑等黑色顏料；鐵、鈷、鋁、鎳、鉛、銅、鈦、鎂、鉻、鋅、銻等金屬的氧化物、金屬錯鹽等。作為有機顏料或無機顏料，能夠舉出以下。

【0076】 比色指數（C.I.）顏料黃 1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、

108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、
125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、
152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、
170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、
185、187、188、193、194、199、213、214（以上為黃色顏料）；

C.I.顏料橙 2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、
48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73（以上為橙色
顏料）；

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

C.I.顏料綠 7、10、36、37、58、59（以上為綠色顏料）；

C.I.顏料紫 1、19、23、27、32、37、42、58、59（以上為紫
色顏料）；

C.I.顏料藍 1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、
60、64、66、79、80（以上為藍色顏料）。

【0077】 又，作為綠色顏料，還能夠使用分子中的鹵素原子數為平均 10 個～14 個、溴原子數為平均 8 個～12 個、氯原子數為平均 2 個～5 個之鹵化鋅酞菁顏料。作為具體例，可舉出國際公開第 2015/118720 號中記載之化合物。

【0078】 又，作為藍色顏料，還能夠使用具有磷原子之鋁酞菁化合物。作為具體例，可舉出日本特開 2012-247591 號公報的段落 0022～0030、日本特開 2011-157478 號公報的段落 0047 中記載之化合物等。

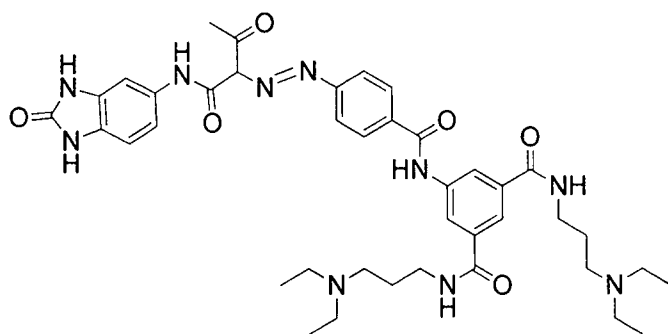
【0079】 -顏料衍生物-

本揭示之硬化性組成物還可以含有顏料衍生物。

作為顏料衍生物，可舉出用具有酸性基團、鹼性基團或酞醯亞胺甲基取代有機顏料的一部分而得之結構之化合物。作為用於構成顏料衍生物之有機顏料，可舉出二酮吡咯并吡咯系顏料、偶氮系顏料、酞菁系顏料、蒽醌系顏料、喹吖酮系顏料、二噁吩系顏料、紫環酮系顏料、茈系顏料、硫靛藍系顏料、異吲哚啉系顏料、異吲哚啉酮系顏料、喹啉黃系顏料、士林系顏料、金屬錯合物系顏料等。

又，作為具有顏料衍生物之酸性基團，磺酸基、羧酸基及其四級銨鹽為較佳，羧酸基及磺酸基為進一步較佳，磺酸基為特佳。作為具有顏料衍生物之鹼性基團，胺基為較佳，三級胺基為特佳。作為顏料衍生物的具體例，例如可舉出下述化合物。又，能夠參閱日本特開 2011-252065 號公報的 0162～0183 段的記載，該內容被編入本說明書中。

【0080】 [化 19]

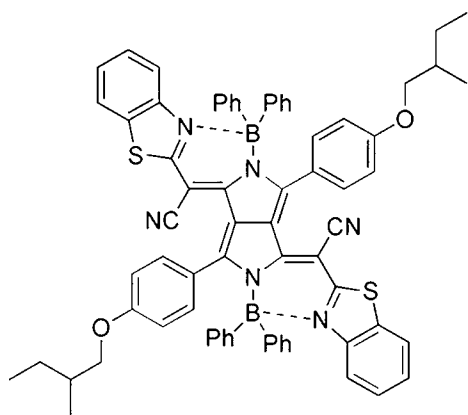


【0081】 又，作為顏料，能夠較佳地使用紅外線吸收顏料。

作為紅外線吸收顏料，並無特別限定，可使用公知的紅外線吸收顏料，例如二亞胺鎘化合物、方酸菁化合物、花藍化合物、酞菁化合物、蔡酞菁化合物、夸特銳烯化合物、胺鎘化合物、亞胺鎘化合物、偶氮化合物、蔥醌化合物、卟啉化合物、吡咯并吡咯化合物、氧雜菁化合物、克酮鎘化合物、六元卟啉化合物、金屬二硫醇化合物、銅化合物、鎢化合物及金屬硼化合物為較佳，二亞胺鎘化合物、方酸菁化合物、花藍化合物、酞菁化合物、蔡酞菁化合物、夸特銳烯化合物、吡咯并吡咯化合物、金屬二硫醇化合物、銅化合物及鎢化合物為更佳，方酸菁化合物、花藍化合物、酞菁化合物及吡咯并吡咯化合物為進一步較佳，方酸菁化合物及吡咯并吡咯化合物為特佳。

又，作為紅外線吸收顏料，可舉出日本特開 2009-263614 號公報、日本特開 2011-068731 號公報、國際公開第 2015/166873 號等中記載之紅外線吸收劑等紅外線吸收顏料。具體而言，可舉出下述結構的化合物。

【0082】 [化 20]



【0083】 作為紅外線吸收顏料，例如，在 700 nm～2,000 nm 的波長範圍內具有吸收之化合物為較佳，在 700 nm～2,000 nm 的波長範圍內具有最大吸收波長之化合物為更佳。

作為顏料（較佳為紅外線吸收顏料）的體積平均粒徑，並無特別限制，0.01 μm ～0.1 μm 為較佳，0.01 μm ～0.05 μm 為更佳。

【0084】 可以單獨使用 1 種顏料，亦可以併用 2 種以上。

從著色性、顯影性及硬化性的觀點考慮，顏料的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 10 質量%～80 質量%為較佳，40 質量%～70 質量%為更佳，50 質量%～70 質量%為進一步較佳，60 質量%～70 質量%為特佳。

【0085】 <光聚合起始劑>

本揭示之硬化性組成物包含光聚合起始劑。

作為光聚合起始劑，只要具有引發聚合之能力，則並無特別限制，能夠從公知的光聚合起始劑中適當選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之化合物為較佳。又，可以為與經光激勵之敏化劑產生某種作用，並生成活性自由基之化合物。

作為光聚合起始劑，從硬化性及感度的觀點考慮，光自由基聚合起始劑為較佳，具有𠄎結構之化合物為更佳。

【0086】 作為光聚合起始劑，例如可舉出鹵化烴衍生物（例如，具有三𠄎骨架之化合物、具有𠄎二唑骨架之化合物等）、醯基磷化合物、六芳基雙咪唑、𠄎化合物、有機過氧化物、硫化化合物、酮化合物、芳香族鎘鹽、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物等。從曝光靈敏度的觀點考慮，光聚合起始劑為選自包括三鹵甲基三𠄎（trihalo methyl triazine）化合物、𠄎基二甲基縮酮化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物、醯基磷化合物、氧化磷化合物、茂金屬化合物、𠄎化合物、三芳基咪唑二聚物、鎘化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、環戊二烯-苯-鐵錯合物、鹵甲基𠄎二唑化合物及 3-芳基取代香豆素化合物的群組中之至少一種化合物為較佳，選自包括𠄎化合物、 α -羥基酮化合物、 α -胺基酮化合物及醯基磷化合物的群組中之至少一種化合物為更佳，𠄎化合物為進一步較佳。

關於光聚合起始劑，能夠參閱日本特開 2014-130173 號公報的 0065～0111 段、日本特開 2013-029760 號公報的 0274～0306 段的記載，該內容被編入本說明書中。

【0087】 作為 α -羥基酮化合物的市售品，可舉出 IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、IRGACURE-127（以上，BASF 公司製）等。作為 α -胺基酮化合物的市售品，可舉出 IRGACURE-907、IRGACURE-369、IRGACURE-379 及

IRGACURE-379EG (以上, BASF 公司製) 等。作為醯基膦化合物的市售品, 可舉出 IRGACURE-819、DAROCUR-TPO (以上, BASF 公司製) 等。

【0088】 作為膦化合物, 例如可舉出日本特開 2001-233842 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、J.C.S.Perkin II (1979 年, pp.1653-1660) 中記載之化合物、J.C.S.Perkin II (1979 年, pp.156-162) 中記載之化合物、光聚合物科學與技術雜誌 (Journal of Photopolymer Science and Technology) (1995 年, pp.202-232) 中記載之化合物、日本特開 2000-066385 號公報中記載之化合物、日本特開 2000-080068 號公報中記載之化合物、日本特表 2004-534797 號公報中記載之化合物、日本特開 2006-342166 號公報中記載之化合物、日本特開 2017-019766 號公報中記載之化合物、日本專利第 6065596 號公報中記載之化合物、國際公開第 2015/152153 號中記載之化合物、國際公開第 2017/051680 號中記載之化合物等。作為膦化合物的具體例, 例如可舉出 3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-(4-甲苯磺醯氧基)亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮等。作為膦化合物的市售品, 還可較佳地使用 IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、

IRGACURE-OXE04 (以上, BASF 公司製)。又, 可舉出 TRONLY TR-PBG-304、TRONLY TR-PBG-309、TRONLY TR-PBG-305 (CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD 製)、ADEKA ARKLS NCI-930、ADEKA OPTOMER N-1919 (日本特開 2012-014052 號公報的光聚合起始劑 2) (以上, ADEKA CORPORATION 製)。

【0089】 又, 作為上述以外的𠵼化合物, 可以使用在𠵼啞環的 N 位連接有𠵼之日本特表 2009-519904 號公報中記載之化合物、在二苯甲酮部位導入有雜 (hetero) 取代基之美國專利第 7626957 號公報中記載之化合物、在色素部位導入有硝基之日本特開 2010-015025 號公報及美國專利公開 2009-292039 號說明書中記載之化合物、國際公開第 2009/131189 號中記載之𠵼𠵼化合物、在同一分子內含有三𠵼骨架和𠵼骨架之美國專利第 7556910 號公報中記載之化合物、在 405 nm 處具有極大吸收波長且對 g 射線光源具有良好的靈敏度之日本特開 2009-221114 號公報中記載之化合物等。

【0090】 作為光聚合起始劑, 還能夠使用具有𠵼環之𠵼化合物。作為具有𠵼環之𠵼化合物的具體例, 可舉出日本特開 2014-137466 號公報中記載之化合物。該內容被編入本說明書中。

【0091】 作為光聚合起始劑, 還能夠使用具有苯并𠵼喃骨架之𠵼化合物。作為具體例, 可舉出國際公開第 2015/036910 號中記載之化合物 OE-01~OE-75。

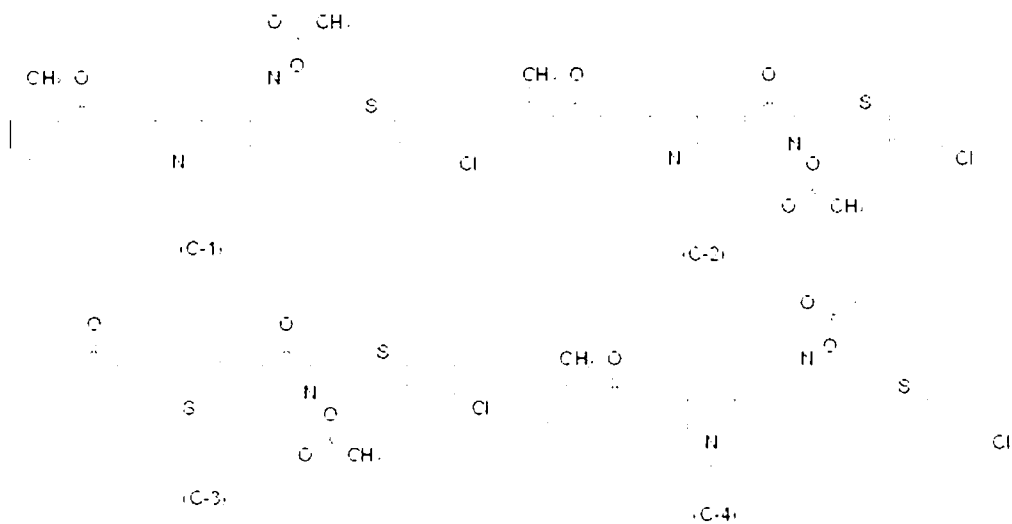
【0092】 作為光聚合起始劑，還能夠使用具有呋啞環的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物。作為此類肟化合物的具體例，可舉出國際公開第 2013/083505 號中記載之化合物。

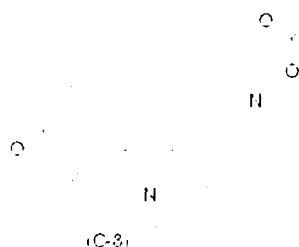
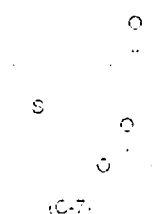
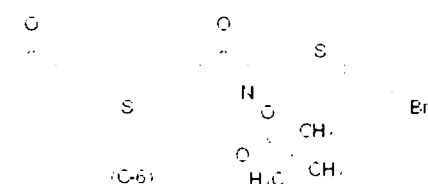
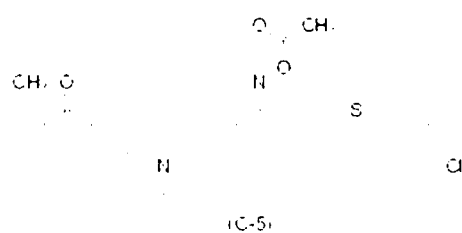
【0093】 作為光聚合起始劑，還能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為具有氟原子之肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2010-262028 號公報中記載之化合物、日本特表 2014-500852 號公報中記載之化合物 24、36～40、日本特開 2013-164471 號公報中記載之化合物（C-3）等。該內容被編入本說明書中。

【0094】 作為光聚合起始劑，還能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物設為二聚體亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可舉出日本特開 2013-114249 號公報的段落 0031~0047、日本特開 2014-137466 號公報的段落 0008~0012、0070~0079 段中記載之化合物、日本專利第 4223071 號段落 0007~0025 中記載之化合物、ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION 製)等。

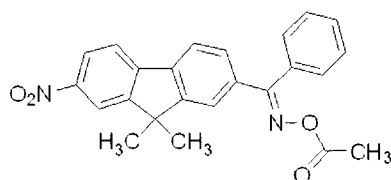
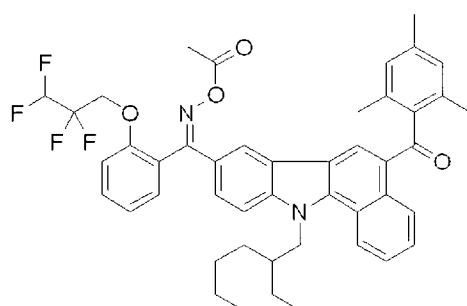
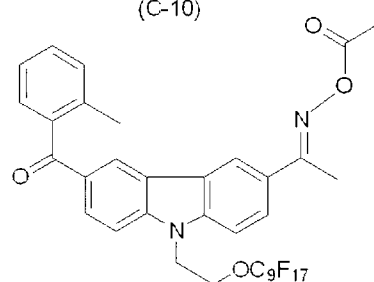
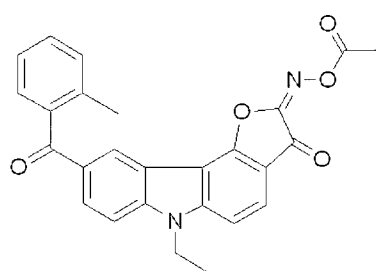
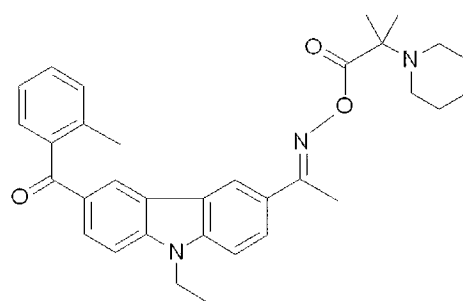
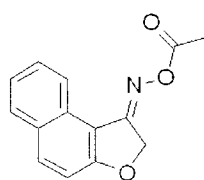
【0095】 以下示出肟化合物的較佳具體例，但並不限定於此。

【0096】 [化 21]





【0097】 [化 22]



【0098】 脞化合物為在 350 nm~500 nm 的波長區域具有最大吸收波長之化合物為較佳，在 360 nm~480 nm 的波長區域具有最大吸

收波長之化合物為更佳。又，脞化合物為波長 365 nm 及 405 nm 的吸光度高的化合物為較佳。

【0099】 從靈敏度的觀點考慮，脞化合物在波長 365 nm 或 405 nm 下之莫耳吸光係數為 1,000~300,000 為較佳，2,000~300,000 為更佳，5,000~200,000 為特佳。化合物的莫耳吸光係數能夠使用公知的方法來進行測定。例如，藉由紫外可見分光光度計（Varian 公司製 Cary-5 spectrophotometer），使用乙酸乙酯溶劑，以 0.01 g/L 的濃度進行測定為較佳。

【0100】 作為光聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光聚合起始劑。作為此類光聚合起始劑的具體例，可舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的段落 0412~0417、國際公開第 2017/033680 號的段落 0039~0055 中記載之脞化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開 2016/034963 號公報中記載之 Cmpd1~7 等。

【0101】 聚合起始劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

從感度及圖案形成性的觀點考慮，光聚合起始劑的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 0.1 質量%~50 質量%為較佳，0.5 質量%~30 質量%為較更佳，1 質量%~20 質量%為特佳。

【0102】 <聚合抑制劑>

從保存穩定性的觀點考慮，本揭示之硬化性組成物包含聚合抑制劑為較佳。

作為聚合抑制劑，可以舉出 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、氫醌、對甲氧基苯酚、二-三級丁基-對甲苯酚、鄰苯三酚、三級丁基鄰苯二酚、對苯醌、4,4'-硫代雙（3-甲基-6-三級丁基苯酚）、2,2'-亞甲基雙（4-甲基-6-三級丁基苯酚）、N-亞硝基苯基羥基胺鹽（銨鹽、銻鹽等）。

其中，從保存穩定性的觀點考慮，具有 N-氧自由基結構之化合物為較佳，2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基為特佳。

此外，聚合抑制劑有時作為抗氧化劑發揮功能。

從硬化性及圖案形狀的觀點考慮，聚合抑制劑的分子量為 200 以下為較佳，180 以下為更佳，160 以下為進一步較佳，120 以上且 160 以下為特佳。

又，從硬化性及圖案形狀的觀點考慮，聚合抑制劑為不具有芳香環之化合物為較佳。

【0103】 聚合起始劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

從保存穩定性的觀點考慮，聚合抑制劑的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 0.1 ppm~1,000 ppm 為較佳，1 ppm~500 ppm 為更佳，1 ppm~100 ppm 為特佳。

【0104】 <其他成分>

本揭示之硬化性組成物為藉由最終硬化而獲得硬化膜之組成物為較佳。

又，本揭示之硬化性組成物例如為能夠藉由圖案曝光形成硬化膜的圖案之組成物為較佳，只要最終可獲得硬化膜，則可以為負型組成物，亦可以為正型組成物。

在本揭示之硬化性組成物為負型組成物時，例如包含聚合起始劑、聚合性化合物及鹼可溶性樹脂之態樣為較佳。

又，在本揭示之硬化性組成物為正型組成物時，例如可舉出包含光酸產生劑、具有酸基被酸分解性基保護之基團之結構單元之聚合物及包含具有交聯性基之結構單元之聚合物之態樣。

以下，記載對在本揭示之硬化性組成物為負型組成物之態樣中包含的各成分物。

關於在本揭示之硬化性組成物為正型組成物之態樣中包含之各成分，可舉出國際公開第 2014/003111 號中記載之各成分，較佳態樣亦相同。

【0105】 -聚合性化合物-

本揭示之硬化性組成物包含聚合性化合物為較佳。

作為能夠在本揭示中使用之聚合性化合物，乙烯性不飽和化合物為較佳，具有末端乙烯性不飽和基之化合物為更佳。

作為此類化合物群組，能夠無特別限定地使用公知者。

該等具有例如單體、預聚物亦即二聚體、三聚體及寡聚物或該等的混合物以及該等的共聚物等化學形態。作為單體及其共聚物的例子，可舉出不飽和羧酸（例如，丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸、巴豆酸、異巴豆酸、順丁烯二酸等）、其酯類、醯胺類，可較佳地

使用不飽和羧酸與脂肪族多元醇化合物的酯、不飽和羧酸與脂肪族多元胺化合物的醯胺類。又，還可較佳地使用具有羥基、胺基、巰基等親核性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能異氰酸酯類或環氧類的加成反應物、及與單官能或多官能的羧酸的脫水縮合反應物等。又，具有異氰酸酯基、環氧基等親電子性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的加成反應物、以及具有鹵素基團、對甲苯磺醯氧基等脫離性取代基之不飽和羧酸酯或醯胺類與單官能或多官能的醇類、胺類、硫醇類的取代反應物亦較佳。又，作為另一例，還能夠使用取代為不飽和膦酸、苯乙烯、乙烯基醚等而得之化合物群組，來代替上述不飽和羧酸。

【0106】 作為脂肪族多元醇化合物與不飽和羧酸的酯的單體的具體例，作為丙烯酸酯，有乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、伸丁二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（丙烯醯氧基丙基）醚、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、雙季戊四醇二丙烯酸酯、雙季戊四醇六丙烯酸酯、山梨醇三丙烯酸酯、山梨醇四丙烯酸酯、山梨醇五丙烯酸酯、山梨醇六丙烯酸酯、三（丙烯醯氧基乙基）異氰脲酸酯、聚酯丙烯酸酯寡聚物、異氰脲酸 EO 改質三丙烯酸酯等。

【0107】 作為甲基丙烯酸酯，有仲丁二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、雙季戊四醇二甲基丙烯酸酯、雙季戊四醇六甲基丙烯酸酯、山梨醇三甲基丙烯酸酯、山梨醇四甲基丙烯酸酯、雙[對（3-甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基）苯基]二甲基甲烷、雙-[對（甲基丙烯醯氧基乙氧基）苯基]二甲基甲烷等。

【0108】 又，使用異氰酸酯與羥基的加成反應而製造的胺基甲酸酯系加成聚合性化合物亦較佳，作為此類具體例，例如可舉出將由下述通式(I)表示之含有羥基之乙烯基單體加成到日本特公昭 48-041708 號公報中記載之在 1 分子中具有 2 個以上的異氰酸酯基之聚異氰酸酯化合物而得之在 1 分子中含有 2 個以上的聚合性乙烯基之乙烯基胺酯化合物等。

【0109】 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}')\text{OH}$ (I)

(其中，R 及 R' 表示 H 或 CH_3 。)

【0110】 又，如日本特開昭 51-037193 號、日本特公平 2-032293 號、日本特公平 2-016765 號的各公報中記載之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯類或日本特公昭 58-049860 號、日本特公昭 56-017654 號、日本特公昭 62-039417 號、日本特公昭 62-039418 號的各公報中記載之具有環氧乙烷系骨架之胺基甲酸乙酯化合物類亦較佳。而且，藉

由使用日本特開昭 63-277653 號、日本特開昭 63-260909 號、日本特開平 1-105238 號的各公報中記載之在分子內具有胺基結構或硫醚結構之加成聚合性化合物類，能夠獲得感光速度非常優異之硬化性組成物。

【0111】 除此以外，作為聚合性化合物，例如可舉出日本特開 2007-277514 號公報的 0178～0190 段中記載之化合物。

【0112】 從著色性、顯影性及硬化性的觀點考慮，聚合性化合物的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 0 質量%～90 質量%為較佳，0 質量%～25 質量%為更佳，0 質量%～20 質量%為進一步較佳，0 質量%～15 質量%為進一步較佳。

【0113】 -鹼可溶性樹脂-

本揭示之硬化性組成物包含鹼可溶性樹脂為較佳。

作為鹼可溶性樹脂，能夠從作為高分子聚合物且在分子(較佳為將丙烯酸系共聚物、苯乙烯系共聚物作為主鏈之分子)中具有至少 1 個促進鹼可溶性之基團(例如羧基、磷酸基、磺酸基等)之鹼可溶性樹脂中適當選擇。其中，進一步較佳為可溶於有機溶劑並能夠藉由弱鹼水溶液進行顯影者。

【0114】 製造鹼可溶性樹脂時，例如能夠適用依據公知的自由基聚合法之方法。關於藉由自由基聚合法製造鹼可溶性樹脂時之溫度、壓力、自由基起始劑的種類及其量、溶劑的種類等聚合條件，能夠由本領域技術人員容易地設定，還能夠實驗性地規定條件。

作為上述高分子聚合物，在側鏈上具有羧酸之聚合物為較佳。

例如，可舉出如日本特開昭 59-044615 號、日本特公昭 54-034327 號、日本特公昭 58-012577 號、日本特公昭 54-025957 號、日本特開昭 59-053836 號、日本特開昭 59-071048 號的各公報中記載之甲基丙烯酸共聚物、丙烯酸共聚物、伊康酸共聚物、巴豆酸共聚物、順丁烯二酸共聚物、部分酯化順丁烯二酸共聚物等、以及在側鏈上具有羧酸之酸性纖維素衍生物、在將酸酐加成到具有羥基之聚合物中而得者等，還可舉出在側鏈上具有（甲基）丙烯酸鹵基之高分子聚合物來作為較佳者。

【0115】 作為鹼可溶性樹脂，具體而言，（甲基）丙烯酸與能夠與該（甲基）丙烯酸共聚之其他單體的共聚物為特佳。

作為能夠與上述（甲基）丙烯酸共聚之其他單體，可舉出（甲基）丙烯酸酯類、巴豆酸酯類、乙烯酯類、順丁烯二酸二酯類、反丁烯二酸二酯類、伊康酸二酯類、（甲基）丙烯酸鹵胺類、苯乙烯類、乙烯基醚類、乙烯基酮類、烯烴類、順丁烯二亞鹵胺類、（甲基）丙烯腈等。

【0116】 作為（甲基）丙烯酸酯類的例子，可舉出（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸正丙酯、（甲基）丙烯酸異丙酯、（甲基）丙烯酸正丁酯、（甲基）丙烯酸異丁酯、（甲基）丙烯酸三級丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸正己酯、（甲基）丙烯酸環己酯、（甲基）丙烯酸三級丁基環己酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸三級辛酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯、（甲基）丙烯酸十八烷

酯、(甲基)丙烯酸乙醯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸-3-羥丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羥丁酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-(2-甲氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸 3-苯氧基-2-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸-2-氯乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-3,4-環氧環己基甲酯、(甲基)丙烯酸乙烯酯、(甲基)丙烯酸-2-苯乙烯酯、(甲基)丙烯酸-1-丙烯酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、(甲基)丙烯酸-2-烯丙氧乙酯、(甲基)丙烯酸炔丙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸二乙二醇單甲醚、(甲基)丙烯酸二乙二醇單乙醚、(甲基)丙烯酸三乙二醇單甲醚、(甲基)丙烯酸三乙二醇單乙醚、(甲基)丙烯酸聚乙二醇單甲醚、(甲基)丙烯酸聚乙二醇單乙醚、(甲基)丙烯酸 β -苯氧基乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基聚乙二醇、(甲基)丙烯酸二環戊烯酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸三氟乙酯、(甲基)丙烯酸八氟戊酯、(甲基)丙烯酸全氟辛基乙酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸三溴苯酯、(甲基)丙烯酸三溴苯基氧基乙酯、(甲基)丙烯酸- γ -丁內酯等。

【0117】 作為能夠在本揭示中使用之鹼可溶性樹脂的重量平均分子量，較佳為 5,000 以上，更佳為 1 萬～30 萬的範圍，關於數平均分子量，較佳為 1,000 以上，更佳為 2,000～25 萬的範圍。多分散性(重量平均分子量/數平均分子量)在 1.1～10 的範圍為較佳，更佳為 1.2～5 的範圍。

該等鹼可溶性樹脂可以為無規聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物等任意者。

【0118】 除此以外，作為鹼可溶性樹脂，例如可舉出日本特開 2007-277514 號公報的 0162～0175 段中記載之化合物。

【0119】 此外，還能夠將選自包含本揭示之第一高分子化合物及第二高分子化合物之群組中之至少一者用作鹼可溶性樹脂。

【0120】 鹼可溶性樹脂的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 1 質量%～20 質量%為較佳，2 質量%～15 質量%為更佳，3 質量%～12 質量%為特佳。

【0121】 -溶劑-

本揭示之硬化性組成物可以包含溶劑。

作為溶劑，可舉出酯類，例如乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸異丁酯、甲酸戊酯、乙酸異戊酯、乙酸異丁酯、丙酸丁酯、丁酸異丙酯、丁酸乙酯、丁酸丁酯、烷基酯類、乳酸甲酯、乳酸乙酯、氧基乙酸甲酯、氧基乙酸乙酯、氧基乙酸丁酯、甲氧基乙酸甲酯、甲氧基乙酸乙酯、甲氧基乙酸丁酯、乙氧基乙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯以及 3-烷氧基丙酸甲酯及 3-烷氧基丙酸乙酯等 3-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯）以及 2-烷氧基丙酸甲酯、2-烷氧基丙酸乙酯及 2-烷氧基丙酸丙酯等 2-烷氧基丙酸烷基酯類（例如，2-甲氧基丙酸甲酯、2-甲氧基丙酸乙酯、2-甲氧基丙酸丙酯、2-乙氧基丙酸甲酯、2-乙氧基丙酸乙酯、2-氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-氧基

-2-甲基丙酸乙酯、2-甲氧基-2-甲基丙酸甲酯、2-乙氧基-2-甲基丙酸乙酯)以及丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸甲酯、2-氧代丁酸乙酯等；

醚類，例如可舉出二乙二醇二甲醚、四氫呋喃、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、甲基溶纖劑乙酸酯、乙基溶纖劑乙酸酯、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丙醚乙酸酯等；

酮類，例如可舉出甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等；

芳香族烴類，例如可舉出甲苯、二甲苯等。

【0122】 其中，3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纖劑乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯等為較佳。

【0123】 溶劑的含量為硬化性組成物的總固體成分成為 10 質量%～90 質量%的量為較佳。下限為 15 質量%以上為更佳，20 質量%以上為進一步較佳。上限為 80 質量%以下為更佳，70 質量%以下為進一步較佳。

溶劑可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上，在 2 種以上時，合計量成為上述範圍為較佳。

【0124】 -敏化劑-

以自由基起始劑的自由基產生效率的提高、感光波長的長波長化為目的，本揭示之硬化性組成物可以含有敏化劑。作為能夠在

本揭示中使用之敏化劑，用電子轉移機構或能量轉移機構使上述光聚合起始劑敏化者為較佳。

【0125】 作為能夠在本揭示中使用之敏化劑，可舉出屬於以下所例舉之化合物類，且在 300 nm~450 nm 的波長區域具有吸收波長者。

作為較佳的敏化劑的例子，能夠舉出屬於以下化合物類，且在 330 nm 至 450 nm 區域中具有吸收波長者。

例如，可舉出多核芳香族類（例如，菲、蒽、芘、茈、聯伸三苯、9,10-二烷氧基）、卟啉類（例如，螢光素、曙紅、紅藻辛、玫瑰紅 B、孟加拉玫紅）、硫雜蒽酮類（異丙基硫雜蒽酮、二乙基硫雜蒽酮、氯硫雜蒽酮）、花藍類（例如硫代羧花藍、氧代羧花藍）、部花藍類（例如，部花藍、羧部花藍）、酞菁類、噻吡類（例如，硫堇、亞甲藍、甲苯胺藍）、吡啶類（例如，吡啶橙、氯黃素、吡啶黃素）、蒽醌類（例如，蒽醌）、方酸菁類（例如，方酸菁）、吡啶橙、香豆素類（例如，7-二乙基氨基-4-甲基香豆素）、香豆素酮、啡噻吡類、啡吡類、苯乙烯苯類、偶氮化合物、二苯基甲烷、三苯基甲烷、二苯乙烯苯類、呋唑類、卟啉、螺環接化合物、噻吡酮、靛藍、苯乙烯、吡喃鎗化合物、吡咯甲川化合物、吡啶并三唑化合物、苯并噻唑化合物、巴比妥酸衍生物、硫巴比妥酸衍生物、苯乙酮、二苯甲酮、米其勒酮等芳香族酮化合物、N-芳基噻唑啉酮等雜環化合物等。還可舉出歐洲專利第 568,993 號說明書、美國專利第 4,508,811 號說明書、美國專利第 5,227,227 號說明書、日本

特開 2001-125255 號公報、日本特開平 11-271969 號公報等中記載之化合物等。

【0126】 敏化劑可以單獨使用 1 種，亦可以併用 2 種以上。

從對深部的光吸收效率和引發分解效率的觀點考慮，有關本揭示之硬化性組成物中的敏化劑的含量相對於硬化性組成物的總固體成分為 0.1 質量%～20 質量%為較佳，0.5 質量%～15 質量%為更佳。

【0127】 -共敏化劑-

本揭示之硬化性組成物可以含有共敏化劑。共敏化劑具有進一步提高敏化色素或起始劑對活性放射線的靈敏度或抑制由氧引起的聚合性化合物的聚合阻礙等作用。

【0128】 除此以外，作為共敏化劑，例如可舉出日本特開 2007-277514 號公報的段落 0233～0241 中記載之化合物。

【0129】 從提高聚合生長速度和依據鏈轉移的平衡之硬化速度之觀點考慮，該等共敏化劑的含量，相對於硬化性組成物的總固體成分的質量，0.1 質量%～30 質量%的範圍為較佳，1～25 質量%的範圍為更佳，0.5 質量%～20 質量%的範圍為進一步較佳。

【0130】 -其他著色劑-

本揭示之硬化性組成物還可以含有除上述粒子以外的其他著色劑。

作為其他著色劑，例如可舉出染料。

【0131】 作為染料，例如可舉出日本特開昭 64-090403 號公報、日本特開昭 64-091102 號公報、日本特開平 1-094301 號公報、日本特開平 6-011614 號公報、美國專利 4808501 號說明書、美國專利 505950 號說明書、美國專利 5667920 號說明書、日本特開平 5-333207 號公報、日本特開平 6-035183 號公報、日本特開平 6-051115 號公報、日本特開平 6-194828 號公報等中揭示之染料。若以化學結構區分，則可舉出吡唑偶氮化合物、吡咯甲川化合物、苯胺偶氮化合物、三芳基甲烷化合物、蔥醌化合物、苯亞甲基化合物、氧雜薈化合物、吡唑并三唑偶氮化合物、吡啶酮偶氮化合物、花藍化合物、啡噻吡化合物、吡咯并吡唑偶氮次甲基化合物等。

【0132】 又，亦可以使用色素多聚物來作為著色劑。色素多聚物為溶解於溶劑中而使用之染料為較佳，但亦可以形成粒子。在色素多聚物為粒子時，將色素多聚物分散於溶劑等中而使用。粒子狀態的色素多聚物例如能夠藉由乳化聚合而獲得。作為粒子狀態的色素多聚物，例如可舉出日本特開 2015-214682 號公報中記載之化合物。又，作為色素多聚物，還能夠使用日本特開 2011-213925 號公報、日本特開 2013-041097 號公報、日本特開 2015-028144 號公報、日本特開 2015-030742 號公報等中記載之化合物。

【0133】 本揭示之硬化性組成物能夠依據需要含有氟系有機化合物、其他填充劑、除具有由上述式 1 表示之結構單元之樹脂及鹼可溶性樹脂以外的高分子化合物、界面活性劑、密合促進劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、凝聚防止劑等各種添加物。

【0134】 作為其他成分，例如可舉出日本特開 2007-277514 號公報的 0238～0249 段中記載之化合物。

【0135】 <硬化性組成物的製備>

本揭示之硬化性組成物的製備方法，並無特別限定，可藉由公知的方法混合硬化性組成物中包含之各成分而獲得。

又，關於本揭示之硬化性組成物，為了提高粒子的分散性，可以混合粒子與第一高分子化合物及第二高分子化合物中的至少一者，並在製備粒子的分散液之後，進一步追加添加其他成分，並進行混合。

又，為了去除異物或減少缺陷等，可以用過濾器進行過濾。作為過濾器，只要是從以往一直用於過濾用途等之過濾器，則能夠並無特別限定地使用。

【0136】 （硬化物）

本揭示之硬化物為使本揭示之硬化性組成物硬化而成之硬化物。

上述硬化的方法並無特別限定，可舉出利用紫外光等活化光線的曝光之硬化、利用加熱之硬化等。

本揭示之硬化物例如為薄膜狀為較佳。

本揭示之硬化物可較佳地用作濾色器、紅外線吸收濾波器、設置於濾色器的像素之間的黑色矩陣、折射率調整膜等，尤其可較佳地用作濾色器。

【0137】 （濾色器及其製造方法）

本揭示之濾色器具備本揭示之硬化物。

本揭示之濾色器在支撐體上具備本揭示之硬化物為較佳。

在濾色器中，本揭示之硬化物可以為濾色器的像素，亦可以為設置於濾色器的像素之間的黑色矩陣，還可以為濾色器的像素和黑色矩陣均為本揭示之硬化物。

以下，關於本揭示之濾色器，通過其製造方法進行詳細敘述。

【0138】 （濾色器的製造方法的第一態樣）

本揭示之濾色器的製造方法的第一態樣包含：將本揭示之硬化性組成物施用到支撐體上來形成組成物膜之製程（組成物膜形成製程）；將所形成之組成物膜曝光在圖案上之製程（以下，適當地簡稱為“曝光製程”。）；及對曝光後的組成物膜進行顯影來形成著色圖案之製程（以下，適當地簡稱為“顯影製程”。）。

以下，對各製程進行說明。

【0139】 <組成物膜形成製程>

在組成物膜形成製程中，將本揭示之硬化性組成物施用到支撐體上來形成組成物膜。

【0140】 作為能夠在本製程中使用之支撐體，例如可舉出液晶顯示元件等中使用之鈉玻璃、Pyrex（註冊商標）玻璃、石英玻璃及對該等附著透明導電膜者、攝像元件等中使用之光電轉換元件基板、例如矽基板等、互補式金屬氧化膜半導體（CMOS）等。該等基板中，有時還形成有隔離各像素之黑色條紋。

又，可以依據需要，為了改善與上部層的密接、防止物質的擴散或基板表面的平坦化而在該等基板上設置底塗層（其他層）。

【0141】 作為將本揭示之硬化性組成物施用到支撐體上之方法，能夠適用狹縫塗佈、噴墨法、旋轉塗佈、流延塗佈、輥塗佈、網版印刷法等各種塗佈方法。

作為硬化性組成物的塗佈膜厚， $0.1\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ 為較佳， $0.2\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ 為更佳， $0.2\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 為進一步較佳。

【0142】 可以用加熱板、烘箱等，較佳為在 $50^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 的溫度下經 10 秒 $\sim$ 300 秒進行塗佈到支撐體上之組成物膜的乾燥（預烘烤）。

【0143】 <曝光製程>

曝光製程中，將在上述組成物膜形成製程中形成之組成物膜曝光成圖案狀。作為曝光成圖案狀之方法，例如可舉出隔著具有既定的遮罩圖案之遮罩進行曝光之方法。

本製程中，在本揭示之硬化性組成物為負型硬化性組成物時，能夠使經光照射之部分硬化。在為正型硬化性組成物時，經光照射之部分對顯影液之溶解性增加。

【0144】 作為能夠在曝光中使用之放射線，尤其可較佳地使用 g 射線、i 射線等紫外線。曝光量為 $5\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 為較佳， $10\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 為更佳， $10\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 為特佳。

在本揭示之濾色器用於液晶顯示元件時，在上述範圍中， $5 \sim 200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 為較佳， $10\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 150\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 為更佳， $10\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 為特佳。

又，在本揭示之濾色器用於固體攝像元件時，在上述範圍中， $30\text{ mJ/cm}^2 \sim 1,500\text{ mJ/cm}^2$ 為較佳， $50\text{ mJ/cm}^2 \sim 1,000\text{ mJ/cm}^2$ 為更佳， $80\text{ mJ/cm}^2 \sim 500\text{ mJ/cm}^2$ 為特佳。

【0145】 <顯影製程>

接著，藉由進行顯影處理，曝光製程中的未曝光部分溶出到顯影液中，作為著色圖案可獲得光硬化之部分。作為顯影液，只要能夠去除未硬化部中的硬化性組成物，則並無特別限制，能夠使用公知者。具體而言，能夠使用各種有機溶劑的組合或鹼性水溶液。

作為顯影溫度，較佳為 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ ，顯影時間較佳為 20 秒～90 秒。

【0146】 作為上述有機溶劑，可舉出能夠在製備本揭示之硬化性組成物時使用之已述的溶劑。

作為上述鹼性水溶液，例如可較佳地將如下獲得之鹼性水溶液用作顯影液：利用純水稀釋氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、碳酸氫鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、膽鹼、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環-[5.4.0]-7-十一碳烯等鹼性化合物，以使濃度成為 0.001 質量%～10 質量%，較佳為成為 0.01 質量%～1 質量%。

此外，在使用包含此類鹼性水溶液之顯影液時，還可較佳地舉出在顯影之後用純水進行清洗（沖洗）之態樣。

【0147】 可以在顯影製程之後，清洗去除剩餘的顯影液，並實施乾燥之後進行加熱處理（後烘烤）。

後烘烤為顯影後的加熱處理，較佳為進行 $100^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 的熱硬化處理。在基板為玻璃基板或矽基板時，在上述溫度範圍內， $200^{\circ}\text{C} \sim 240^{\circ}\text{C}$ 為更佳。

以成為上述條件之方式，使用加熱板或對流烘箱（熱風循環式乾燥機）、高頻加熱機等加熱機構，以連續式或間歇式對顯影後的塗佈膜進行後烘烤處理。

【0148】藉由僅與所需色相數對應地重複進行上述說明之組成物膜形成製程、曝光製程及顯影製程（進而，依據需要加熱處理），可製作包含所需色相之濾色器。

【0149】在將本揭示之硬化性組成物施用到基板上來形成膜時，作為膜的乾燥厚度， $0.3\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ 為較佳， $0.5\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \mu\text{m}$ 為更佳， $1.0\ \mu\text{m} \sim 2.5\ \mu\text{m}$ 為進一步較佳。

【0150】作為基板，例如可舉出液晶顯示元件等中使用之無鹼玻璃、鈉玻璃、Pyrex（註冊商標）玻璃、石英玻璃及在該等上附著有透明導電膜者、固體攝像元件等中使用之光電轉換元件基板、例如矽基板等以及塑膠基板。在該等基板上形成有隔離各像素之黑色條紋為較佳。

在塑膠基板其表面上具有氣體阻擋層和/或耐溶劑性層為較佳。

【0151】上述製造方法為濾色器的像素的製造方法，但依本揭示之硬化性組成物，例如還可製造設置於濾色器的像素之間的黑色矩陣。黑色矩陣例如能夠如下形成：使用在本揭示之硬化性組成物中添加作為著色劑之碳黑、鈦黑等黑色著色劑者，除此以外，以與

上述像素的製作方法同樣地，進行圖案曝光、鹼顯影，然後進一步進行後烘烤來促進膜的硬化。

【0152】 （濾色器的製造方法的第二態樣）

本揭示之濾色器的製造方法的第二態樣包含：將本揭示之硬化性組成物施用到支撐體上並進行硬化來形成硬化物之製程（硬化物形成製程）；在上述硬化物上形成光阻層之製程（光阻層形成製程）；藉由將上述光阻層曝光成圖案狀並進行顯影來形成抗蝕劑圖案之製程（抗蝕劑圖案形成製程）；及經由上述抗蝕劑圖案蝕刻上述硬化物之製程（蝕刻製程）。以下，對各製程進行說明。

【0153】 <硬化物形成製程>

在硬化物形成製程中，將本揭示之硬化性組成物施用到支撐體上並進行硬化來形成硬化物。

作為支撐體，可較佳地使用上述組成物膜形成製程中的支撐體。

又，作為硬化性組成物的施加方法，可較佳地使用上述組成物膜形成製程中的施用方法。

作為被施用的硬化性組成物的硬化方法，並無特別限定，藉由光或熱進行硬化為較佳。

在藉由光進行硬化時，作為光，可以依據組成物中包含之起始劑而適當選擇，例如可較佳地使用 g 射線、i 射線等紫外線。曝光量為 $5 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ 為較佳， $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ 為更佳， $10 \text{ mJ/cm}^2 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ 為最佳。

在藉由熱進行硬化時，加熱溫度為 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 為較佳， $160^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 為更佳。加熱時間依據加熱機構而不同，但在於加熱板上進行加熱時，3 分鐘 $\sim$ 30 分鐘左右為較佳，在於烘箱中進行加熱時，30 分鐘 $\sim$ 90 分鐘左右為較佳。

【0154】 <光阻層形成製程>

光阻層形成製程中，在上述硬化物上形成光阻層。

形成光阻層時，例如可使用公知的負型或正型感光性組成物，正型感光性組成物為較佳。

藉由將上述感光性組成物塗佈於上述硬化物上，並依據需要進行乾燥來獲得光阻層。

作為光阻層的形成方法，並無特別限定，可以藉由公知的方法來進行。

作為光阻層的厚度， $0.1\ \mu\text{m} \sim 3\ \mu\text{m}$ 為較佳， $0.2\ \mu\text{m} \sim 2.5\ \mu\text{m}$ 為更佳， $0.3\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ 為進一步較佳。

【0155】 <抗蝕劑圖案形成製程>

在抗蝕劑圖案形成製程中，藉由將上述光阻層曝光成圖案狀並進行顯影來形成抗蝕劑圖案。

關於上述曝光及顯影，並無特別限定，可以藉由公知的方法進行。

【0156】 <蝕刻製程>

在蝕刻製程中，經由上述抗蝕劑圖案蝕刻上述硬化物。

作為蝕刻方法，並無特別限定，可以藉由公知的方法進行，例如可舉出利用乾式蝕刻之方法。

【0157】 <剝離抗蝕劑圖案之製程>

本揭示之濾色器的製造方法的第 2 態樣中，可以在上述蝕刻製程之後，還包含剝離抗蝕劑圖案之製程。

作為抗蝕劑圖案的剝離方法，並無特別限定，可使用公知的方法。

【0158】 （固體攝像元件）

本揭示之固體攝像元件（例如，CCD（電荷耦合元件：Charge Coupled Device）、CMOS（互補型金屬氧化膜半導體：complementary metal oxide semiconductor）等影像感測器）具有本揭示之濾色器。

例如，藉由在受光元件上形成濾色器，可獲得本揭示之固體攝像元件。

具體而言，可舉出如下結構：在基板上具有構成固體攝像元件（CCD 影像感測器、CMOS 影像感測器等）的受光區域之複數個光二極體及包含多晶矽等之遷移電極，在上述光二極體及上述遷移電極上具有只有光二極體的受光部開口之包含鎢等之遮光膜，在遮光膜上具有以覆蓋遮光膜整個表面及光二極體受光部之方式形成之包含氮化矽等之器件保護膜，在上述器件保護膜上具有本揭示之固體攝像元件用濾色器。

還可以為在上述器件保護層上且在濾色器下（靠近支撐體側）具有聚光機構（例如，微透鏡等。以下相同）之結構、或在濾色器上具有聚光機構之結構等。

【0159】 （圖像顯示裝置）

本揭示之圖像顯示裝置（例如，液晶顯示裝置、有機 EL（電致發光）顯示裝置、電子紙等）具有本揭示之濾色器。

具體而言，例如，在濾色器的內表面側形成配向膜，並與電極基板對置，在間隙部填滿液晶並進行密封，藉此可獲得作為本揭示之圖像顯示裝置之液晶面板。

【0160】 關於圖像顯示裝置的定義或各圖像顯示裝置之詳細內容，例如記載於“電子顯示器器件（佐佐木昭夫著，Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd. 1990 年發行）”、“顯示器器件（伊吹順章著，Sangyo Tosho Publishing Co., Ltd.,平成元年發行）”等。又，關於液晶顯示裝置，例如記載於“下一代液晶顯示器技術（內田龍男編輯、（株）工業調查會 1994 年發行）”中。對本揭示能夠適用之液晶顯示裝置並沒有特別限制，例如能夠適用於上述“下一代液晶顯示器技術”中記載之各種方式的液晶顯示裝置。

[實施例]

【0161】 以下，藉由實施例對本發明進行詳細說明，但本發明並不限於該等。

在本實施例中，所謂“%”、“份”，只要無特別說明，則分別表示“質量%”、“質量份”。此外，高分子化合物中，除非特別規定，

否則分子量為重量平均分子量（ M_w ），結構重複單元的比率為莫耳百分比。

重量平均分子量（ M_w ）為藉由凝膠滲透層析（GPC）法並作為聚苯乙烯換算值測定之值。

【0162】 <合成例 A1：巨單體 B-1 的合成>

以下示出能夠形成由上述式 5 表示之結構單元之巨單體 B-1 的合成方法。

將 ϵ -己內酯（1,044.2 份，符合環狀化合物。）、 δ -戊內酯（184.3 份，符合環狀化合物。）及 2-乙基-1-己醇（71.6 份，符合開環聚合起始劑。）導入三口燒瓶來獲得了混合物。接著，一邊吹送氮氣一邊攪拌了上述混合物。

接著，向混合物添加單丁基氧化錫（0.61 份），將所獲得之混合物加熱至 90℃。6 小時後，利用 $^1\text{H-NMR}$ （核磁共振：nuclear magnetic resonance）確認到來自混合物中的 2-乙基-1-己醇的信號消失後，將混合物加熱至 110℃。聚合反應在氮氣下，以 110℃持續 12 小時後，利用 $^1\text{H-NMR}$ 確認來自 ϵ -己內酯及 δ -戊內酯的信號的消失，並利用 GPC 法（凝膠滲透層析法：Gel permeation chromatography，依據後述測定條件。）對所獲得之化合物進行了分子量測定。確認到化合物的分子量達到所需值之後，向含有上述化合物之混合物添加 2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚（0.35 份）後，進而向所獲得之混合物經 30 分鐘滴加了 2-甲基丙烯酸醯氧基乙基異氰酸酯（87.0 份）。滴加結束 6 小時後，利用 $^1\text{H-NMR}$ 確認來

自 2-甲基丙烯醯氧基乙基異氰酸酯 (MOI) 的信號消失後，將丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) (1,387.0 份) 添加至混合物，藉此獲得了濃度為 50 質量%的巨單體 B-1 溶液 (2,770 份)。巨單體 B-1 的結構藉由 $^1\text{H-NMR}$ 確認。所獲得之巨單體 B-1 的重量平均分子量為 3,000。

【0163】 <合成例 A2 及 A3：巨單體 B-2 及 B-3 的合成>

變更表 1 中記載的單體及使用量，除此以外，以與合成例 A1 相同的方法進行了合成。

【0164】 [表 1]

	巨單體	開環聚合起始劑	結構單元 L ¹		結構單元 L ²		重量平均 分子量	重複數 (p+q)
			環狀化合物	含量 (質量%)	環狀化合物	含量 (質量%)		
合成例 A1	B-1	2-乙基-1-己醇	ε-己內酯	100	δ-戊內酯	0	3,000	9
合成例 A2	B-2	硬脂醇	ε-己內酯	100	δ-戊內酯	0	3,400	9
合成例 A3	B-3	2-乙基-1-己醇	ε-己內酯	80	δ-戊內酯	20	6,000	20

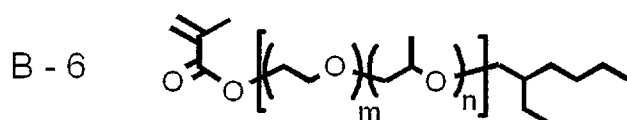
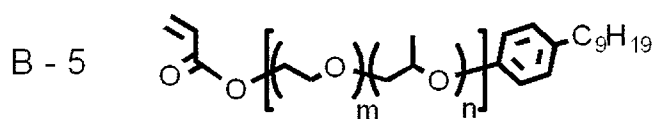
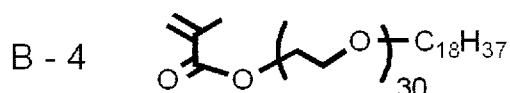
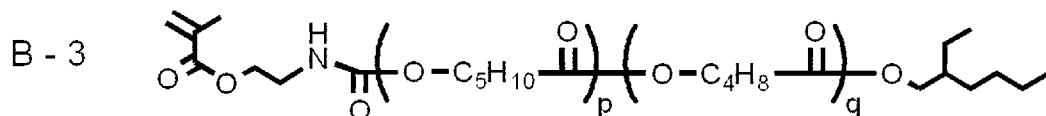
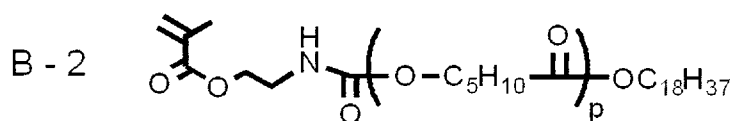
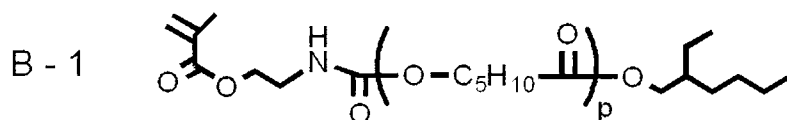
【0165】 以下示出 B-1～B-3 及後述記載之 B-4～B-6 的結構。

B-4：BLEMMER PSE1300（NOF CORPORATION 製，硬脂氧基聚乙二醇單甲基丙烯酸酯）

B-5：BLEMMER 75ANEP-600（NOF CORPORATION 製，壬基苯氧基（聚乙二醇-聚丙二醇）單丙烯酸酯）

B-6：BLEMMER 50POEP800B（NOF CORPORATION 製，辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇單甲基丙烯酸酯、 $m \approx 8$ 、 $n \approx 6$ ）

【0166】 [化 23]



【0167】 <樹脂 PA-1 的合成>

將濃度（固體成分含量）為 50 質量%的巨單體 B-1 溶液 52.2 份（PGMEA：26.1 份、巨單體 B-1：26.1 份）、 ω -羧基-聚己內酯

單丙烯酸酯：33.9 份、PGMEA：114 份）導入三口燒瓶來獲得了混合物。

一邊吹送氮氣一邊攪拌了上述混合物。接著，一邊使氮氣流入燒瓶內，一邊將混合物升溫至 75℃。接著，向混合物添加十二烷基硫醇（0.96 份）後添加 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸甲酯）0.24 份、以下，亦稱為“V-601”。），並開始聚合反應。

將混合物以 75℃加熱 2 小時後，進而向混合物追加了 V-601（0.24 份）。2 小時後，進而向混合物追加了 V-601（0.24 份）。

進而，2 小時反應後，將混合物升溫至 90℃，並攪拌了 3 小時。藉由上述操作，結束聚合反應。

反應結束後，在空氣中添加十二烷基二甲胺（1.8 份）和 2,2,6,6,-四甲基哌啶 1-氧基（TEMPO，0.38 份）後，滴加了 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚（C-1）（5.21 份）。

滴加結束後，反應在空氣中以 90℃持續 24 小時之後，藉由酸價測定確認了反應結束。藉由向所獲得之混合物追加 PGMEA（9.3 份），獲得了樹脂 PA-1 的 30 質量%溶液。

所獲得之樹脂 PA-1 的重量平均分子量為 16,200，酸價為 75 mgKOH/g。

【0168】 <樹脂 PB-2 的合成>

將濃度（固體成分含量）為 50 質量%的巨單體 B-1 溶液：59.9 份（PGMEA：29.95 份、巨單體 A-1：29.95 份）、 ω -羧基-聚己內

酯單丙烯酸酯：26.4 份、甲基丙烯酸 2-羥丙酯：3.7 份、PGMEA：110 份）導入三口燒瓶來獲得了混合物。

一邊吹送氮氣一邊攪拌了上述混合物。接著，一邊使氮氣流入燒瓶內，一邊將混合物升溫至 75℃。接著，向混合物添加十二烷基硫醇（1.34 份）後添加 2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸甲酯）0.5 份、以下，亦稱為“V-601”。），並開始聚合反應。

將混合物以 75℃加熱 2 小時後，進而向混合物追加了 V-601（0.5 份）。2 小時後，進而向混合物追加了 V-601（0.5 份）。

進而，2 小時反應後，將混合物升溫至 90℃，並攪拌了 3 小時。藉由上述操作，結束聚合反應。

反應結束後，在空氣中添加 NEOSTANN U-600（NITTOH CHEMICAL co.,ltd.製）（0.11 份）和 2,2,6,6,-四甲基哌啶 1-氧基（TEMPO、0.38 份）之後，滴加了 2-異氰酸乙基丙烯酸酯（C-9）（3.24 份）。

滴加結束後，在空氣中以 60℃持續了 24 小時反應。藉由向所獲得之混合物追加 PGMEA（5.8 g），獲得了樹脂 PB-2 的 30 質量 %溶液。

所獲得之樹脂 PB-2 的重量平均分子量為 17,800，酸價為 75 mgKOH/g。

【0169】在下述測定條件下，利用 GPC（凝膠滲透色譜法：Gel permeation chromatography）測定算出了各巨單體及樹脂的重量平均分子量（M_w）。

裝置：HLC-8220GPC（TOSOH CORPORATION 製）

檢測器：差示折射儀（RI 檢測器）

前置管柱：TSKGUARDCOLUMN MP（XL）6 mm×40 mm
（TOSOH CORPORATION 製）

樣品側管柱：直接連接以下 4 根（均為 TOSOH CORPORATION
製）

TSK-GEL Multipore-HXL-M 7.8 mm×300 mm

參考側管柱：與樣品側管柱相同

恆溫槽溫度：40℃

移動相：四氫呋喃

樣品側移動相流量：1.0 mL/分鐘

參考側移動相流量：0.3 mL/分鐘

試樣濃度：0.1 質量%

試樣注入量：100 μL

採集數據時間：試樣注入後 16 分鐘～46 分鐘

採樣間隔：300 msec

【0170】 又，藉由利用氫氧化鈉水溶液之中和滴定求出各樹脂的酸價。具體而言，如下求出：利用電位差測定法，藉由氫氧化鈉水溶液對藉由所獲得之樹脂溶解於溶劑之溶液進行滴定，並算出包含於樹脂的固體 1 g 中之酸的毫莫耳數，接著，將該值乘於 KOH 的分子量 56.1。

【0171】 又，在以 $^1\text{H-NMR}$ 測定確認 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚或 2-異氰酸乙基丙烯酸酯等的反應結束的基礎上，從所加入的固體分量中的 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚或 2-異氰酸乙基丙烯酸酯等的加入量比例算出了各樹脂的乙烯性不飽和鍵價。

【0172】 <樹脂 PA-2~23 及 25、PZ-1~4 以及 PB-1 及 3~18 的合成>

變更為表 2~表 5 中記載之單體、原料及該等的使用量，除此以外，以與上述樹脂 PA-1 或 PB-2 的合成相同的方法，分別進行了合成。

【0173】 <樹脂 PA-24 的合成>

將 ω -羥基-聚己內酯單丙烯酸酯：16.95 份、十二烷基硫醇：0.27 份、PGMEA：63.1 份導入三口燒瓶，一邊使氮氣流入燒瓶內，一邊將混合物升溫至 75°C 。又，另外製備在容器中混合有濃度（固體成分含量）為 50 質量%的巨單體 B-1 溶液 52.2 份（PGMEA：26.1 份、巨單體 B-1：26.1 份）、 ω -羥基-聚己內酯單丙烯酸酯：16.95 份、PGMEA：50.9 份、十二烷基硫醇：0.69 份、2,2'-偶氮雙（2-甲基丙酸甲酯）0.484 份（以下，亦稱為“V-601”。）之溶液，並將該溶液經 4 小時滴加到三口燒瓶。

將混合物以 75°C 加熱 2 小時之後，進而向混合物追加 V-601（0.24 份），升溫至 90°C ，並攪拌了 3 小時。藉由上述操作，結束聚合反應。

反應結束後，在空氣中添加十二烷基二甲胺（1.8 份）和 2,2,6,6,-四甲基哌啶 1-氧基（TEMPO，0.38 份）後，滴加了 4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚（5.21 份）。

滴加結束後，反應在空氣中以 90℃持續 24 小時之後，藉由酸價測定確認了反應結束。藉由向所獲得之混合物追加 PGMEA（9.3 份），獲得了樹脂 PA-24 的 30 質量%溶液。

所獲得之樹脂 PA-24 的重量平均分子量為 16,800，酸價為 75 mgKOH/g。

【0174】 [表 2]

樹脂	結構單元 A		結構單元 B		結構單元 C		結構單元 E		觸媒		聚合抑制劑		重量平均 分子量	酸價 (mgKOH/g)	乙烯性不飽 和鍵價 (mmol/g)
	酸基 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	化合物 (原料)	含量 (質量%)	化合物 (原料)	含量 (質量%)			
PA-1	A-1	52.17	B-1	39.82	C-1	8.01			F-1	0.24	Q-1	0.3	16200	75	0.40
PA-2	A-1	52.17	B-1	40.54	C-2	7.29			F-2	0.22	Q-2	0.3	16800	75	0.40
PA-3	A-1	52.17	B-1	42.71	C-3	5.13			F-2	0.15	Q-1	0.3	12700	75	0.40
PA-4	A-1	52.17	B-1	38.22	C-4	9.61			F-2	0.29	Q-1	0.3	18900	75	0.40
PA-5	A-1	52.17	B-1	39.82	C-5	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	21300	75	0.40
PA-6	A-1	46.16	B-1	49.01	C-6	4.83			F-3	0.14	Q-1	0.3	25800	75	0.40
PA-7	A-2	33.83	B-1	58.16	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.1	18800	60	0.40
PA-8	A-3	49.35	B-1	42.64	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.5	34100	80	0.40
PA-9	A-4	35.31	B-1	56.68	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	29600	115	0.40
PA-10	A-5	31.81	B-1	60.18	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	9700	98	0.40
PA-11	A-6	43.54	B-1	48.45	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.05	41800	70	0.40
PA-12	A-7	49.23	B-1	42.77	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	27500	75	0.40
PA-13	A-8	45.90	B-1	46.09	C-6	8.01			F-3	0.24	Q-1	0.3	20900	75	0.40
PA-14	A-1	52.17	B-2	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	17700	75	0.40
PA-15	A-1	52.17	B-3	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	18000	75	0.40
PA-16	A-1	52.17	B-4	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	16400	75	0.40
PA-17	A-1	52.17	B-5	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	15200	75	0.40
PA-18	A-1	52.17	B-6	39.82	C-1	8.01			F-2	0.24	Q-1	0.3	19600	75	0.40
PA-19	A-1	76.20			C-1	24.02			F-2	0.72	Q-1	1	14800	75	1.20
PA-20	A-2	70.19			C-2	20.02	E-6	9.79	F-2	0.60	Q-1	0.6	15300	75	1.00
PA-21	A-3	70.19			C-3	20.02	E-4	9.79	F-2	0.60	Q-1	0.6	16600	75	1.00
PA-22	A-1	43.16	B-1	54.84	C-1	2.00			F-2	0.06	Q-1	0.3	17200	75	0.10
PA-23	A-1	52.17	B-1	40.42	C-12	7.41			F-3	0.22	Q-2	0.3	14100	75	0.40
PA-24	A-1	52.17	B-1	39.82	C-1	8.01			F-1	0.24	Q-1	0.6	16800	75	0.40
PA-25	A-9	14.24			C-3	0.64	E-6	85.12	F-5	0.00	Q3	0.05	19000	90	0.05

【0175】 [表 3]

樹脂	結構單元 A		結構單元 C		結構單元 D		結構單元 E		觸媒		聚合抑制劑		重量平均分子 子量	酸價 (mgKOH/g)	乙烯性不飽 和鍵價 (mmol/g)
	酸基 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	化合物 (原料)	含量 (質量%)	化合物 (原料)	含量 (質量%)			
PZ-1	A-9	18.97	C-7	8.53			E-6	72.50	F-4	0.26	Q3	0.05	15300	90	0.60
PZ-2	A-9	16.78	C-8	13.24			E-6	69.98	無觸媒		Q3	0.05	18100	90	0.60
PZ-3	A-9	18.97	C-11	9.31	D-1	8.65	E-4	63.07	F-6	0.28	Q3	0.05	17200	90	0.60
PZ-4	A-9	16.78	C-8	13.24			E-4	69.98	無觸媒		Q3	0.05	17500	90	0.60

【0176】 [表 4]

樹脂	結構單元 A		結構單元 B		結構單元 C		結構單元 D		觸媒		聚合抑制劑		重量平均 分子量	酸價 (mgKOH/g)	乙烯性不飽 和鍵價 (mmol/g)
	酸基 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	化合物(原 料)	含量 (質量%)	化合物 (原料)	含量 (質量%)			
PB-1	A-1	40.15	B-1	49.00	C-9	5.65	D-1	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	17800	75	0.40
PB-2	A-1	40.15	B-1	48.39	C-9	5.69	D-2	5.77	F-6	0.17	Q-1	0.3	21100	75	0.40
PB-3	A-1	40.15	B-1	47.79	C-9	5.73	D-3	6.33	F-6	0.17	Q-2	0.3	19800	75	0.40
PB-4	A-1	40.15	B-1	47.11	C-9	5.77	D-4	6.97	F-6	0.17	Q-1	0.3	13800	75	0.40
PB-5	A-1	49.26	B-1	29.90	C-9	5.81	D-5	15.04	F-6	0.17	Q-1	0.3	35800	92	0.40
PB-6	A-1	48.18	B-1	31.65	C-9	5.85	D-6	14.32	F-6	0.18	Q-1	0.3	32100	90	0.40
PB-7	A-1	45.51	B-1	48.35	C-9	2.94	D-7	3.20	F-6	0.09	Q-1	0.3	28300	85	0.40
PB-8	A-1	40.15	B-1	52.46	C-10	4.78	D-2	2.60	F-6	0.14	Q-1	0.3	21500	75	0.40
PB-9	A-2	24.62	B-1	64.53	C-9	5.65	D-2	5.21	F-6	0.17	Q-2	0.3	16400	60	0.40
PB-10	A-3	39.51	B-1	49.64	C-9	5.65	D-2	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	7800	82	0.40
PB-11	A-4	29.03	B-1	60.12	C-9	5.65	D-1	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	12800	113	0.40
PB-12	A-5	25.09	B-1	64.06	C-9	5.65	D-1	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	10400	95	0.40
PB-13	A-6	32.97	B-1	56.18	C-9	5.65	D-3	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	13800	70	0.40
PB-14	A-7	37.89	B-1	51.26	C-9	5.65	D-3	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	27800	75	0.40
PB-15	A-8	35.33	B-1	53.82	C-9	5.65	D-3	5.21	F-6	0.17	Q-1	0.3	18300	75	0.40
PB-16	A-1	40.15			C-9	29.64	D-2	30.28	F-6	0.89	Q-1	1	8100	75	2.10
PB-17	A-1	40.15	B-1	57.13	C-9	1.41	D-1	1.30	F-6	0.04	Q-1	0.3	16400	75	0.10

【0177】 [表 5]

樹脂	結構單元 A		結構單元 C		結構單元 D		結構單元 E		觸媒		聚合抑制劑		重量平均 分子量	酸價 (mgKOH/g)	乙烯性不飽 和鍵價 (mmol/g)
	酸基 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	聚合性 單體	含量 (質量%)	化合物 (原料)	含量 (質量%)	化合物 (原料)	含量 (質量%)			
PB-18	A-9	14.24	C-9	0.71	D-1	0.72	E-4	84.34	F-6	0.02	Q3	0.05	18400	90	0.05

【0178】 以下示出除上述以外的在表 2～表 5 中記載之縮寫的詳細。

A-1：ARONIX M-5300（ ω -羧基-聚己內酯單丙烯酸酯、TOAGOSEI CO., Ltd.製）

A-2：LIGHT ESTER HO-MS（2-甲基丙烯醯氧基乙基琥珀酸，KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.製）

A-3：LIGHT ESTER HOA-HH（2-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲酸，KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.製）

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

A-5：乙烯基苯甲酸（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）

A-6：CB-1（2-甲基丙烯醯氧基乙基鄰苯二甲酸，Shin Nakamura Chemical Co., Ltd. 製）

A-7：12-甲基丙烯醯胺二十二烷酸

A-8：4-（4-（丙烯醯氧基）丁氧基）苯甲酸

A-9：甲基丙烯酸（MAA）

【0179】 C-1：4-羥基丁基丙烯酸酯縮水甘油醚（4HBAGE，Nihon Kasei CO., LTD 製）

C-2：3,4-環氧環己基甲基丙烯酸酯（Daicel Corporation.製）

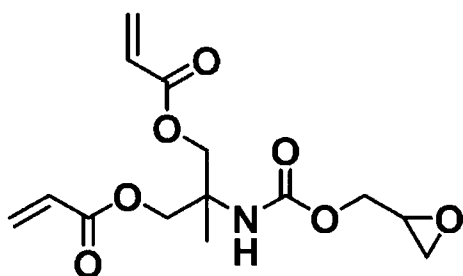
C-3：丙烯酸縮水甘油酯（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）

C-4：9-（環氧乙烷-2-基）壬基丙烯酸酯（合成品）

C-5：3-（環氧乙烷-2-基甲氧基）-3-氧代丙基丙烯酸酯（合成
品）

C-6：2-甲基-2-（（（環氧乙烷-2-基甲氧基）羰基）胺基）丙
烷-1,3-二-基丙烯酸酯（合成品，下述化合物）

【0180】 [化 24]



C - 6

【0181】 C-7：甲基丙烯酸縮水甘油酯（GMA，Tokyo Chemical
Industry Co., Ltd.製）

C-8：2-（（3-氯丙醯基）氧基）乙基甲基丙烯酸酯

C-9：Karenz AOI（乙基丙烯酸 2-異氰酸酯，Showa Denko K.K.
製）

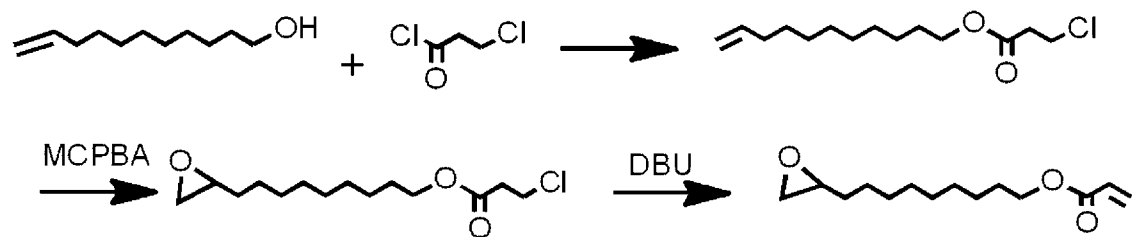
C-10：Karenz BEI（1,1-（雙丙烯醯氧基甲基）乙基異氰酸酯，
Showa Denko K.K.製）

C-11：Karenz MOI（甲基丙烯酸 2-異氰酸酯，Showa Denko
K.K.製）

C-12：N-甲基-N-羥乙基丙烯醯胺縮水甘油醚

【0182】 < C-4 的合成例 >

【0183】 [化 25]



【0184】一邊冰冷投入有 10-十一碳烯-1-醇（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）200 g、DMAc：二甲基乙醯胺 1,378 g 之燒瓶，一邊滴加 3-氯丙醯氯（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）153.65 g，並在冰冷下攪拌了 1.5 小時。利用 ¹H-NMR 確認原料醇的消失及目標物之後停止了攪拌。添加乙酸乙酯 2,000 mL，用 3.5 質量%鹽酸水溶液 2,000 mL 水洗 2 次，用 5 質量%碳酸氫鈉水溶液 2,000 mL 水洗 2 次，將有機層用硫酸鎂乾燥，並減壓蒸餾溶劑，藉此獲得了中間體 296 g。

將 200 g 間氯過氧苯甲酸：mCPBA 在水浴下，隔 1 小時分 5 次添加至投入有該中間體 192 g 和二氯甲烷 918 g 的燒瓶，並徹夜攪拌。

利用 ¹H-NMR 確認原料的末端雙鍵的峰值消失，對反應液添加 5 質量%碳酸氫鈉水溶液 1487 g，並攪拌了 2 小時。然後，添加乙酸乙酯 500 mL，進行提取，添加 5 質量%硫代硫酸鈉水溶液 500 mL 並攪拌 1 小時，撇去水層，減壓濃縮有機層，藉此獲得了中間體 211.5 g。

添加該中間體 210 g、二氯甲烷 822 g、對甲氧基苯酚 182.3 mg，在冰冷下，一邊保持 10℃ 以下一邊滴加 DBU 231 g 和二氯甲烷 441 g 的混合液。

利用 $^1\text{H-NMR}$ 確認生成物，一邊保持 10°C 以下一邊滴加乙酸 91.1 g、二氯甲烷 147 g 的混合液，並在室溫攪拌了 2 小時。

減壓濃縮二氯甲烷，添加己烷 1050 g，用水 420 g 進行水洗，且用 5 質量%碳酸氫鈉水溶液 420 g 進行水洗，藉此獲得了目標物 137.9 g。

【0185】 < C-5 的合成 >

將 β -羧基乙基丙烯酸酯 23.3 g、對甲氧基苯酚 87 mg、氯仿 117 g、縮水甘油 16.8 g、N,N-二甲胺基吡啶 1.98 g 加入燒瓶，在冰冷下分割添加 1-（3-二甲基胺基丙基）-3-乙基碳二醯亞胺鹽酸鹽 37.26 g，並攪拌了 1 小時。然後，利用 0.1 mol/L 鹽酸水 150 mL 進行水洗，還用水 150 mL 進行水洗，並減壓濃縮有機層，藉此獲得了目標物 20 g。

【0186】 < C-6 的合成 >

將縮水甘油（Sigma-Aldrich Co. LLC 製）5.0 g、乙酸丁酯 53 g、對甲氧基苯酚 0.04 g、Karenz BEI（Showa Denko K.K.製）14.5 g、NEOSTANN U600（NITTOH CHEMICAL co.,ltd.製）0.04 g 加入 200 mL 三口燒瓶，並緩慢升溫至 60°C 。在 60°C 持續 4 小時聚合反應之後，利用 $^1\text{H-NMR}$ 確認來自 Karenz BEI 的信號的消失，添加水 50 g 並攪拌。藉由進行分液，撇去水層來獲得之有機層再次用水 50 g 清洗。向清洗後的有機層添加硫酸鎂 3 g，過濾後添加 2,6-二-三級丁基-4-甲基苯酚（0.4 g）並濃縮，藉此獲得了 12 g 的 C-6。

【0187】 D-1：ACRYL ESTER HO（甲基丙烯酸 2-羥乙酯，Mitsubishi Chemical Corporation 製）

D-2：LIGHT ESTER HOP（甲基丙烯酸 2-羥丙酯，KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.製）

D-3：LIGHT ESTER HOB（甲基丙烯酸 2-羥丁酯，KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.製）

D-4：BLEMMER PE-90（聚乙二醇單甲基丙烯酸酯， $n \approx 2$ 、NOF CORPORATION 製）

D-5：BLEMMER PP1000（聚丙二醇單甲基丙烯酸酯， $n \approx 4 \sim 6$ 、NOF CORPORATION 製）

D-6：PLACCEL FM2D（不飽和脂肪酸羥基烷基酯修飾 ϵ -己內酯， $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{O}[\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{O}]_n\text{H}$ ，Daicel Corporation. 製）

D-7：BLEMMER GLM（甘油單甲基丙烯酸酯，NOF CORPORATION 製）

【0188】 E-1：甲基丙烯酸環己酯（Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.製）

E-2：BLEMMER TBCHMA（4-三級丁基甲基丙烯酸環己酯，NOF CORPORATION 製）

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

E-4：ARONIX M120（2-（2-（（2-乙基己基）氧基）乙氧基）
丙烯酸乙酯，TOAGOSEI CO., Ltd.製）

E-5：雙環戊二烯甲基丙烯酸酯（Tokyo Chemical Industry Co.,
Ltd.製）

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

【0189】 F-1：十二烷基二甲胺

F-2：二甲基丁胺

F-3：二甲基苄胺

F-4：四丁基溴化銨

F-5：三苯基膦

F-6：NEOSTANN U-600（2-乙基己酸鉍）、NITTOH CHEMICAL
co.,ltd.製）

【0190】 Q-1：2,2,6,6,-四甲基哌啶 1-氧基（TEMPO）

Q-2：4-羥基-2,2,6,6,-四甲基哌啶 2-氧基（4-hydroxy-TEMPO）

Q-3：對甲氧基苯酚

【0191】 <顏料分散液的製備>

混合下述表 6 或表 7 中記載之原料之後，添加直徑 0.3mm 的
氧化鋯珠 230 質量份，利用油漆攪拌器進行 5 小時分散處理，藉
由過濾分離珠子而製造了各顏料分散液。

【0192】 [表 6]

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

【0193】 [表 7]

	顏料		分散助劑 (衍生物、樹脂)		樹脂		聚合抑制劑		溶劑	
	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份
顏料分散液 B-1	PB15:6 PV23	10.0 2.59			PA-1	5.38	Q1	0.01	J1	83.01
顏料分散液 G-1	PG58 PY185	9.2 2.3	B1	1.2	PA-2	4.95	Q1	0.01	J1	82.34
顏料分散液 G-2	PG36 PY150 PY185	12.1 1.8 0.7	B1	1.2	PA-2	4.95	Q1	0.01	J1	79.24
顏料分散液 G-3	PG58 PG36 PY185	6.2 3.0 2.3	B1	1.2	PA-2	4.95	Q1	0.01	J1	82.34
顏料分散液 Bk-1	TiON	12.00			PA-19	4.2	Q1	0.01	J2	74.90
顏料分散液 IR-1	K1	11.00	B1	1.59	PA-1	6.0	Q1	0.01	J1	81.41
顏料分散液 IR-2	K2	6.70	K3	0.8	PB-1	6.0	Q1	0.01	J1	86.50
顏料分散液 IR-3	K2	6.70	K3	0.8	PA-1	6.0	Q1	0.01	J1	86.50

【0194】 以下示出除上述以外在表 6 或表 7 中記載之縮寫的詳細。

PR254：C.I.顏料紅 254

PR264：C.I.顏料紅 264

PR272：C.I.顏料紅 272

PY139：C.I.顏料黃 139

PY150：C.I.顏料黃 150

PY185：C.I.顏料黃 185

PB15:6：C.I.顏料藍 15:6

PV23：C.I.顏料紫 23

PG36：C.I.顏料綠 36

PG58：C.I.顏料綠 58

TiON：鈦黑

K1：下述化合物

K2：下述化合物

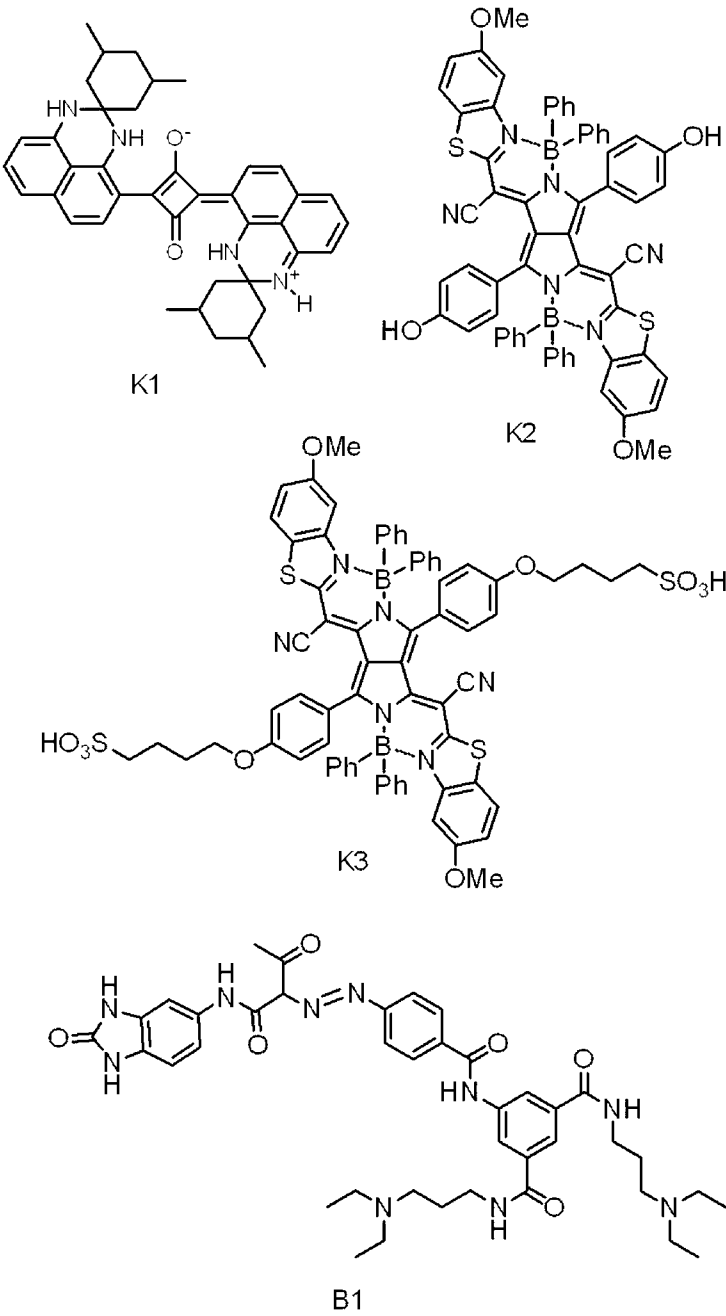
K3：下述化合物

B1：下述化合物

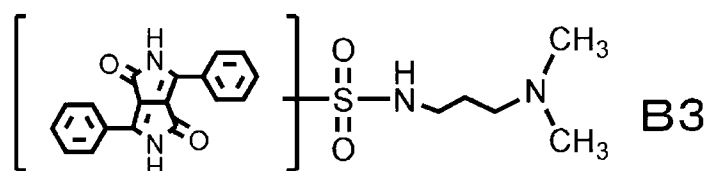
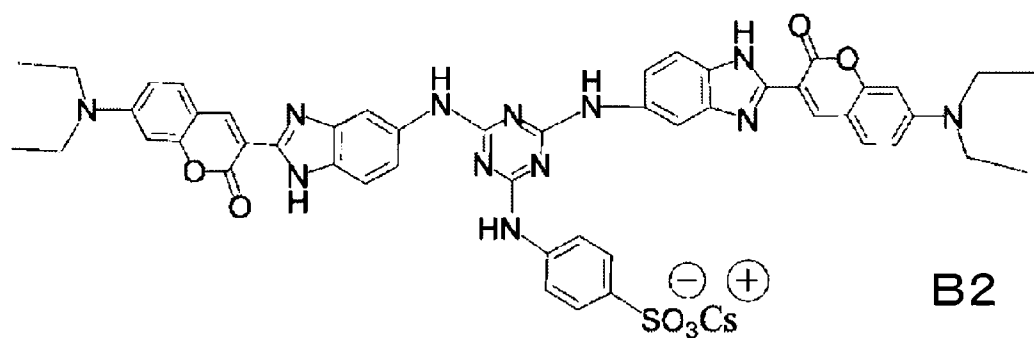
B2：下述化合物

B3：下述化合物

【0195】 [化 26]



【0196】 [化 27]



【0197】 Q1：2,2,6,6,-四甲基哌啶 1-氧基（TEMPO）

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

J1：丙二醇單甲醚乙酸酯（PGMEA）

J2：環己酮

J3：環戊酮

J4：丙二醇單甲醚（PGME）

【0198】（實施例 1～51 及比較例 1～4）

＜硬化性組成物的製備＞

將下述表 8～表 10 中記載之各成分以下述表 8～表 10 中記載之量混合，藉此分別製備了各硬化性組成物。

【0199】＜評價＞

藉由以下的方法進行了硬化性組成物的評價。評價結果示於表 8～表 10。

【0200】-圖案密合性的評價-

在預先噴霧六甲基二矽氮烷的 8 英吋的矽晶圓上，利用旋塗機以乾燥後膜厚成為記載的膜厚（ μm ）之方式塗佈在上述中獲得之硬化性組成物，並以 100°C 預烘烤 120 秒。

使用 i 射線步進機曝光裝置 FPA-i5+（Canon Inc.製），以 365 nm 的波長，通過具有 $1.1\ \mu\text{m}$ 見方的島狀圖案之遮罩，以 $50\ \text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1,700\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量照射了塗佈膜。曝光後，使用鹼顯影液 CD-2000（FUJIFILM Electronic Materials Co.,Ltd.製），以 25°C 、40 秒的條件進行顯影。然後，以流水沖洗 30 秒後，進行噴霧來獲得了著色圖案。

利用掃描型電子顯微鏡（Hitachi, Ltd.製 S-9220）從圖案上方觀察所獲得之 $1.1\ \mu\text{m}$ 見方的島狀圖案，並進行了圖案尺寸的計量。又，利用光學顯微鏡進行了密合性的評價。以下述 5 階段評價了所有圖案均密合時的圖案尺寸。

評價 3 以上為較佳，評價 4 及評價 5 評價為具有優異性能。

5：以 $0.9\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $1.0\ \mu\text{m}$ 的狀態密合

4：以 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $1.05\ \mu\text{m}$ 的狀態密合

3：以 $1.05\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $1.1\ \mu\text{m}$ 的狀態密合

2：以 $1.1\ \mu\text{m}$ 以上且小於 $1.2\ \mu\text{m}$ 的狀態密合

1：為 $1.2\ \mu\text{m}$ 以上，未密合

【0201】 -深部硬化性評價（硬化物的邊緣形狀的評價） -

藉由以下方法，對使用各硬化性組成物形成之圖案狀的硬化物的邊緣形狀進行了評價。

【0202】 [硬化性組成物膜形成製程]

在矽晶圓上形成了硬化性組成物膜（組成物膜），以使乾燥後的膜厚成為 0.9 μm 。利用旋塗形成了硬化性組成物膜。調節了旋塗的轉速，以使成為上述膜厚。將塗佈後的硬化性組成物膜以使矽晶圓朝下之方式放置在加熱板上進行了乾燥。將加熱板的表面溫度設為 100℃，且將乾燥時間設為 120 秒。

【0203】 [曝光製程]

在以下條件下曝光了所獲得之硬化性組成物膜。

利用 i 射線步進機（商品名“FPA-3000iS+”，Canon Inc.製）進行了曝光。隔著具有線形 20 μm （寬度為 20 μm ，長度為 4 mm）之遮罩，以 400 mJ/cm^2 的曝光量（照射時間 0.5 秒），對硬化性組成物膜進行了照射（曝光）。

【0204】 [顯影製程]

藉由以下條件對硬化後的硬化性組成物膜進行顯影，獲得了圖案狀的硬化膜。

對於硬化後的硬化性組成物膜，使用四甲基氫氧化銨（TMAH）0.3 質量%水溶液，在 23℃下，重複進行 60 秒的浸沒顯影 5 次，以獲得了圖案狀的硬化物。然後，使用旋轉噴淋沖洗圖案狀的硬化物，進而用純水進行了清洗。

【0205】 [後烘烤製程]

使用清潔烘箱 CLH-21CDH (Koyo Thermo Systems Co., Ltd. 製) , 在 220℃ 下 , 將上述中所獲得之圖案狀的硬化物加熱了 300 秒。

而且 , 將加熱後的圖案狀的硬化物放置在表面溫度為 220℃ 之加熱板上加熱了 300 秒。

【0206】 [評價]

藉由掃描型電子顯微鏡拍攝上述圖案狀的硬化物 , 並依據下述基準評價了 1.5 μm 圖案截面的邊緣形狀。

如圖 1 所示 , 測定了在晶圓 4 上形成之圖案狀的硬化物的圖案邊緣部 2 的底部的缺口的長度 T。此外 , 在圖 1 中 , L_1 相當於曝光區域 , L_2 相當於未曝光區域。按照以下基準進行了評價。

評價 A 以上為較佳 , 評價 AA 評價為具有優異性能。

-評價基準-

AA : 底切寬度超過 0 μm 且 0.05 μm 以下。

A : 底切寬度超過 0.05 μm 且 0.15 μm 以下。

B : 底切寬度超過 0.15 μm 且 0.25 μm 以下。

C : 底切寬度超過 0.25 μm 。

【0207】 -保存穩定性的評價-

[1.硬化性組成物的曝光靈敏度 (初始)]

各實施例或比較例中 , 利用旋塗將剛製備完之各硬化性組成物塗佈於玻璃基板上 , 並進行乾燥而形成了膜厚為 1.0 μm 之硬化性組成物膜。將旋塗的條件設為 : 首先 , 以轉速 : 300 rpm (rotation

per minute（每分鐘轉數））進行 5 秒，接著，以 800 rpm 進行了 20 秒。又，將乾燥條件設為在 100℃ 下進行了 80 秒。

使用 i 射線步進曝光裝置 FPA-3000i5+（Canon Inc.製），通過具有 1 μm 的線與空間之圖案遮罩，以 10 mJ/cm²～1,600 mJ/cm² 的曝光量對藉由上述獲得之塗膜照射了 365 nm 波長的光。接著，使用 60%CD-2000（FUJIFILM Electronic Materials Co., Ltd.製）顯影液，以 25℃、60 秒的條件，對曝光後的硬化性組成物膜進行顯影而獲得了圖案狀的硬化膜。然後，在流水下經 20 秒沖洗圖案狀的硬化膜之後，進行了風乾。

上述曝光製程中，將照射光之區域的顯影後的圖案線寬成為 1.0 μm 以上之最小曝光量設為曝光靈敏度，並將該曝光靈敏度設為初始的曝光靈敏度。

【0208】 [2.硬化性組成物的曝光靈敏度（經時後：在 45℃ 下經過 30 天後）]

將剛製備完之硬化性組成物封入密閉容器中，並保持於將容器內部溫度設定為 45℃ 之恆溫器（EYELA/LTI-700）內，經過 30 天之後取出。使用所取出之硬化性組成物，進行與使用剛製備完之硬化性組成物進行之試驗相同的試驗，並求出了曝光靈敏度。將其作為經時後的曝光靈敏度。

【0209】 [評價]

依據初始的曝光靈敏度和經時後的曝光靈敏度，算出了由以下式求出之曝光靈敏度的變化率（%）。上述變化率（%）的值越小，則表示硬化性組成物的保存穩定性越優異。

（式）變化率=[（經時後的曝光靈敏度-初始的曝光靈敏度）/初始的曝光靈敏度]×100

評價 3 以上為較佳，評價 4 及評價 5 評價為具有優異性能。

【0210】 -評價基準-

5：變化率為 0%～3%。

4：變化率超過 3%且為 6%以下。

3：變化率超過 6%且為 10%以下。

2：變化率超過 10%且為 15%以下。

1：變化率超過 15%。

【0211】 -顯影殘渣（未曝光部殘渣）的評價-

上述[1.硬化性組成物的曝光靈敏度（初始）]的試驗中，將以顯影後的圖案線寬成為 1.0 μm 以上之最小曝光量獲得之硬化膜，每個玻璃基板在 220℃的烘箱中加熱了 1 小時。加熱硬化膜之後，藉由 SEM（Scanning Electron Microscope（掃描電子顯微鏡），倍率：20000 倍），觀察在玻璃基板上的曝光製程中未照射光之區域（未曝光份）中存在之殘渣的數量，並對未曝光部殘渣進行了評價。按照以下基準進行了評價。此外，在實用上，評價 3 以上為較佳，評價 4 及評價 5 評價為具有優異性能。

【0212】 -評價基準-

- 5：形成圖案，在未曝光部中完全未觀察到殘渣。
- 4：形成圖案，在未曝光部 1.0 μm 見方觀察到 1～3 個殘渣。
- 3：形成圖案，在未曝光部 1.0 μm 見方觀察到 4～10 個殘渣。
- 2：形成圖案，在未曝光部 1.0 μm 見方觀察到 11 個以上的殘渣。
- 1：顯影不良且未形成圖案。

【0213】 [表 8]

	顏料分散液 1		顏料分散液 2		樹脂		光聚合起始劑		聚合性化合物		界面活性劑		溶劑		性能評價			
	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	密合 靈敏度	圖案 形狀	顯影 殘渣	保存 穩定性
實施例 1	顏料分散液 R-1	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
實施例 2	顏料分散液 R-2	48.2	顏料分散液 Y-1	21.2			I2	0.37	M5	0.1	H1	3.34	J1	26.79	5	A	5	5
實施例 3	顏料分散液 R-3	48.2	顏料分散液 Y-1	21.2			I2	0.37			H1	3.34	J1	26.89	5	A	5	5
實施例 4	顏料分散液 R-4	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
實施例 5	顏料分散液 R-5	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M1	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
實施例 6	顏料分散液 R-6	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I6	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J4	30.06	5	A	5	5
實施例 7	顏料分散液 R-7	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M3	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
實施例 8	顏料分散液 R-8	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
實施例 9	顏料分散液 R-9	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I3	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	4	4
實施例 10	顏料分散液 R-10	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M2/M6 =2/3	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	A	4	4
實施例 11	顏料分散液 R-11	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1/I6 =8/2	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
實施例 12	顏料分散液 R-12	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	5
實施例 13	顏料分散液 R-13 /顏料分散液 R-19 =9/1	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J2	30.06	5	A	5	5
實施例 14	顏料分散液 R-14	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
實施例 15	顏料分散液 R-15	44.8	顏料分散液 Y-3	20.2			I4	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1/J3 =1/1	30.06	5	AA	5	5
實施例 16	顏料分散液 R-16	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
實施例 17	顏料分散液 R-17	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J3	32.5	5	AA	5	5
實施例 18	顏料分散液 R-18	42	顏料分散液 Y-1	19	P1/P2 =1/1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
實施例 19	顏料分散液 R-19	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	3
實施例 20	顏料分散液 R-20	71					I2	0.37			H1	3.34	J1	25.29	5	AA	5	3

【0214】 [表 9]

	顏料分散液 1		顏料分散液 2		樹脂		光聚合起始劑		聚合性化合物		界面活性劑		溶劑		性能評價			
	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	密合 靈敏度	圖案 形狀	顯影 殘渣	保存 穩定性
實施例 21	顏料分散液 R-21	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	3
實施例 22	顏料分散液 R-22	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	4	A	5	5
實施例 23	顏料分散液 R-23	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
實施例 24	顏料分散液 R-24	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
實施例 25	顏料分散液 R-25	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
實施例 26	顏料分散液 R-26	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
實施例 27	顏料分散液 R-27	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J2	30.06	5	A	5	4
實施例 28	顏料分散液 R-28	44.8	顏料分散液 Y-3	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
實施例 29	顏料分散液 R-29	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I5	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	5	4
實施例 30	顏料分散液 R-30	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J3	30.06	5	AA	5	5
實施例 31	顏料分散液 R-31	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
實施例 32	顏料分散液 R-32	44.8	顏料分散液 Y-2	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	AA	5	5
實施例 33	顏料分散液 R-33	44.8	顏料分散液 Y-1	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	5	A	3	3
實施例 34	顏料分散液 R-34	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	A	3	3
實施例 35	顏料分散液 R-35	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
實施例 36	顏料分散液 R-36	71					I2	0.37			H1	3.34	J1	25.29	5	AA	5	5
實施例 37	顏料分散液 R-37	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
實施例 38	顏料分散液 R-38	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	3
實施例 39	顏料分散液 R-39	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1/J3	32.5	3	A	5	4
實施例 40	顏料分散液 R-44	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	3	B	3	3
實施例 41	顏料分散液 R-45	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	3	B	3	3
實施例 42	顏料分散液 R-46	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	A	5	4
實施例 43	顏料分散液 R-47	42	顏料分散液 Y-1	19	P1	1.02	I1	0.45	M4	0.86	H1	4.17	J1	32.5	5	AA	5	5
比較例 1	顏料分散液 R-40	44.8	顏料分散液 Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1
比較例 2	顏料分散液 R-41	44.8	顏料分散液 Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1
比較例 3	顏料分散液 R-42	44.8	顏料分散液 Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1
比較例 4	顏料分散液 R-43	44.8	顏料分散液 Y-6	20.2			I1	0.37	M4	0.4	H1	4.17	J1	30.06	1	C	1	1

【0215】 [表 10]

	顏料分散液 1		顏料分散液 2		樹脂		光聚合起始劑		聚合性化合物		界面活性劑		溶劑		性能評價			
	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	種類	質量份	密合 靈敏度	圖案 形狀	顯影 殘渣	保存 穩定性
實施例 44	顏料分散液 B-1	71.3					I2	0.37			H1	3.34	J1	24.99	5	AA	5	5
實施例 45	顏料分散液 G-1	65					I2	0.37	M4	0.3	H1	3.34	J1	30.99	5	AA	5	5
實施例 46	顏料分散液 G-2	68					I2	0.37	M4	0.3	H1	3.34	J1	27.99	5	AA	5	5
實施例 47	顏料分散液 G-3	68					I1	0.37	M4	0.4	H1	3.34	J1	27.89	5	AA	5	5
實施例 48	顏料分散液 Bk-1	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5
實施例 49	顏料分散液 IR-1	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5
實施例 50	顏料分散液 IR-2	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5
實施例 51	顏料分散液 IR-3	65					I1	0.37	M4	0.8	H1	3.34	J1	30.49	5	AA	5	5

【0216】 以下示出除上述以外的在表 8～表 10 中記載之縮寫的詳細。

I1：肪系聚合起始劑，IRGACURE OXE-02（BASF 公司製）

I2：肪系聚合起始劑，IRGACURE OXE-03（BASF 公司製）

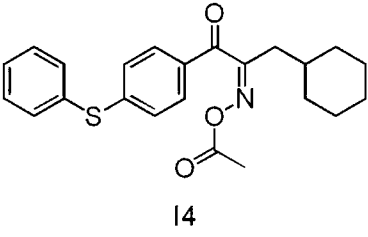
I3：肪系聚合起始劑，IRGACURE OXE-04（BASF 公司製）

I4：下述化合物

I5：肪系聚合起始劑，ADEKA ARKLS NCI-831（ADEKA 公司製，含有硝基。）

I6：2-苄基-2-二甲基胺基-1-（4-嗎啉代苯基）-1-丁酮，IRGACURE 369（BASF 公司製）

【0217】 [化 28]

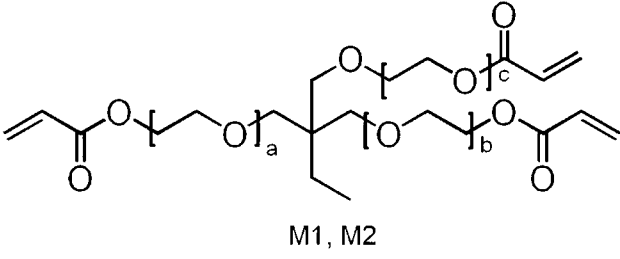


【0218】 M1：a+b+c=3 的下述化合物

M2：a+b+c=4 的下述化合物

M3：KAYARAD DPHA（二季戊四醇六丙烯酸酯與二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物，Nippon Kayaku Co.,Ltd.製）

【0219】 [化 29]

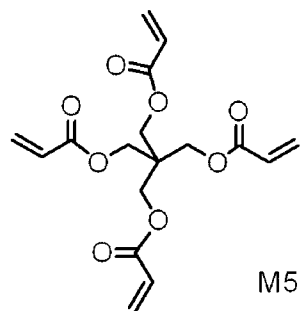


【0220】 M4：UA-7200（胺基甲酸乙酯丙烯酸酯，Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.製）

M5：下述化合物

M6：雙季戊四醇六丙烯酸酯與雙季戊四醇五丙烯酸酯的混合物（質量比為 7:3）

【0221】 [化 30]

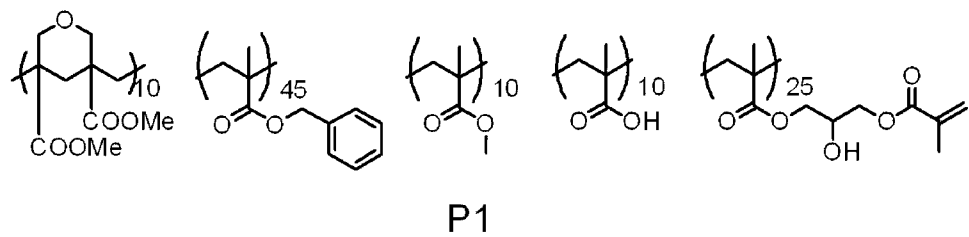


【0222】 P1：下述結構的樹脂、括弧右下的數值表示質量比。

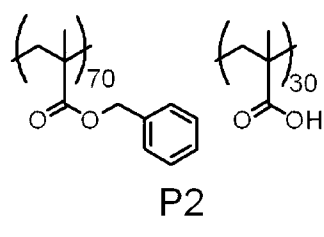
P2：下述結構的樹脂

H1：氟系界面活性劑，MEGAFACE F-781F（DIC Corporation 製）

【0223】 [化 31]



【0224】 [化 32]



【0225】（實施例 101～實施例 147）

以顏色與上述硬化性組成物不重複的方式，以旋塗法，將 **Green** 組成物、**Blue** 組成物及 **Red** 組成物中的任 1 種塗佈至製膜後的膜厚成為 1.0 μm 。例如，實施例 1～43 的硬化性組成物的顏色為 **Red**，實施例 44 的硬化性組成物的顏色為 **Blue**，實施例 45～47 的硬化性組成物的顏色為 **Green**。

接著，利用加熱板，以 100℃加熱了 2 分鐘。接著，利用 i 射線步進機曝光裝置 FPA-3000i5+(Canon Inc.製)，以 1,000 mJ/cm^2 ，經由 2 μm 見方的點圖案的遮罩進行了曝光。接著，利用四甲基氫氧化銨 (TMAH) 0.3 質量 % 水溶液，在 23℃進行了 60 秒旋覆浸沒顯影。然後，藉由旋轉淋浴進行沖洗，進而用水進行了水洗。接著，利用加熱板，以 200℃加熱 5 分鐘，藉此在紅外線截止濾波器的圖案上對 **Red** 組成物進行了圖案化。同樣地，將 **Green** 組成物、**Blue** 組成物及 **Red** 組成物中剩下的 1 種依次圖案化，藉此形成了紅、綠及藍的著色圖案 (拜爾圖案)。

此外，如美國專利第 3,971,065 號說明書中所公開，拜爾圖案是指重複具有 1 個紅色 (**Red**) 元件、2 個綠色 (**Green**) 元件、1 個藍色 (**Blue**) 元件之濾色器元件的 2×2 陣列之圖案。

對所獲得之固體攝像元件導入圖像，並評價了圖像性能。在使用了實施例 1～實施例 47 中獲得之任意組成物時，即使在低照度的環境下，亦能夠清晰地辨識了圖像。

【0226】 在實施例 101～實施例 147 中使用的 **Red** 組成物、**Green** 組成物、**Blue** 組成物及紅外線透過濾波器形成用組成物如以下。

【0227】 -Red 組成物-

將下述成分混合並攪拌之後，用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器（Nihon Pall Ltd.製）過濾而製備了 Red 組成物。

Red 顏料分散液：51.7 質量份

樹脂 4（40 質量%PGMEA 溶液）：0.6 質量份

聚合性化合物 4：0.6 質量份

光聚合起始劑 1：0.3 質量份

界面活性劑 1：4.2 質量份

PGMEA：42.6 質量份

【0228】 -Green 組成物-

將下述成分混合並攪拌之後，用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾器（Nihon Pall Ltd.製）過濾而製備了 Green 組成物。

Green 顏料分散液：73.7 質量份

樹脂 4（40 質量%PGMEA 溶液）：0.3 質量份

聚合性化合物 1：1.2 質量份

光聚合起始劑 1：0.6 質量份

界面活性劑 1：4.2 質量份

紫外線吸收劑（UV-503，DAITO CHEMICAL CO.,LTD.製）：
0.5 質量份

PGMEA：19.5 質量份

【0229】 -Blue 組成物-

將下述成分混合並攪拌之後，用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾
器（Nihon Pall Ltd.製）過濾而製備了 Blue 組成物。

Blue 顏料分散液：44.9 質量份

樹脂 4（40 質量%PGMEA 溶液）：2.1 質量份

聚合性化合物 1：1.5 質量份

聚合性化合物 4：0.7 質量份

光聚合起始劑 1：0.8 質量份

界面活性劑 1：4.2 質量份

PGMEA：45.8 質量份

【0230】 -紅外線透過濾波器形成用組成物-

將下述成分混合並攪拌之後，用孔徑 0.45 μm 的尼龍製過濾
器（Nihon Pall Ltd.製）過濾而製備了紅外線透過濾波器形成用組
成物。

【0231】 <組成 100>

顏料分散液 1-1：46.5 質量份

顏料分散液 1-2：37.1 質量份

聚合性化合物 5：1.8 質量份

樹脂 4：1.1 質量份

光聚合起始劑 2：0.9 質量份

界面活性劑 1：4.2 質量份

聚合抑制劑（對甲氧基苯酚）：0.001 質量份

矽烷偶合劑：0.6 質量份

PGMEA：7.8 質量份

【0232】 <組成 101>

顏料分散液 2-1：1,000 質量份

聚合性化合物（二季戊四醇六丙烯酸酯）：50 質量份

樹脂：17 質量份

光聚合起始劑(1-[4-(苯硫基)]-1,2-辛二酮-2-(鄰苯甲醯肟))：
10 質量份

PGMEA：179 質量份

鹼可溶性聚合物 F-1：17 質量份（固體成分濃度 35 質量份）

【0233】 <鹼可溶性聚合物 F-1 的合成例>

在反應容器中，將甲基丙烯酸苄酯 14 份、N-苯基順丁烯二醯亞胺 12 份、甲基丙烯酸 2-羥乙酯 15 份、苯乙烯 10 份及甲基丙烯酸 20 份溶解於丙二醇單甲醚乙酸酯 200 份，進而投入了 2,2'-偶氮二異丁腈 3 份及 α -甲基苯乙烯二聚體 5 份。將反應容器內進行氮氣吹掃後，一邊進行攪拌及氮氣鼓泡，一邊以 80℃加熱 5 小時，藉此獲得了包含鹼可溶性聚合物 F-1 之溶液（固體成分濃度 35 質量%）。該聚合物的聚苯乙烯換算的重量平均分子量為 9,700，數平均分子量為 5,700， M_w/M_n 為 1.70。

【0234】 <顏料分散液 2-1>

混合 60 份 C.I.顏料黑 32、20 份 C.I.顏料藍 15：6、20 份 C.I.顏料黃 139、80 份 Lubrizol Japan Ltd.製的 SOLSPERSE 76500（固體成分濃度 50 質量%）、120 份包含鹼可溶性聚合物 F-1 之溶液

(固體成分濃度 35 質量%)、700 份丙二醇單甲醚乙酸酯，利用油漆攪拌器分散 8 小時，藉此獲得了著色劑分散液 2-1。

【0235】 在 Red 組成物、Green 組成物、Blue 組成物及紅外線透過濾波器形成用組成物中使用的原料如以下。

【0236】 Red 顏料分散液

將由 9.6 質量份 C.I.顏料紅 254、4.3 質量份 C.I.顏料黃 139、6.8 質量份分散劑 (Disperbyk-161、BYK-Chemie GmbH 製)、79.3 質量份 PGMEA 構成之混合液利用珠磨(0.3 mm 直徑的氧化鋯珠)混合並分散 3 小時，藉此製備了顏料分散液。然後，進一步利用附帶減壓機構的高壓分散機 NANO-3000-10(Japan BEE Co., Ltd.製)，在 $2,000 \text{ kg/cm}^3$ 的壓力下，以 500 g/min 流量進行了分散處理。重複該分散處理 10 次而獲得了 Red 顏料分散液。

【0237】 Green 顏料分散液

將由 6.4 質量份 C.I.顏料綠 36、5.3 質量份 C.I.顏料黃 150、5.2 質量份分散劑 (Disperbyk-161、BYK-Chemie GmbH 製)、83.1 質量份 PGMEA 構成之混合液利用珠磨(0.3 mm 直徑的氧化鋯珠)混合並分散 3 小時，藉此製備了顏料分散液。然後，進一步利用附帶減壓機構的高壓分散機 NANO-3000-10(Japan BEE Co., Ltd.製)，在 $2,000 \text{ kg/cm}^3$ 的壓力下，以 500 g/min 流量進行了分散處理。重複該分散處理 10 次而獲得了 Green 顏料分散液。

【0238】 Blue 顏料分散液

將由 9.7 質量份 C.I.顏料藍 15:6、2.4 質量份 C.I.顏料紫 23、5.5 份分散劑（Disperbyk-161、BYK-Chemie GmbH 製）、82.4 份 PGMEA 構成之混合液利用珠磨機（0.3 mm 直徑的氧化鋯珠）混合並分散 3 小時，藉此製備了顏料分散液。然後，進一步利用附帶減壓機構的高壓分散機 NANO-3000-10（Japan BEE Co., Ltd.製），在 2,000 kg/cm³ 的壓力下，以 500 g/min 流量進行了分散處理。重複該分散處理 10 次而獲得了 Blue 顏料分散液。

【0239】 顏料分散液 1-1

使用 0.3 mm 直徑的氧化鋯珠，利用珠磨機（附帶減壓機構的高壓分散機 NANO-3000-10（Nippon BEE Co.,Ltd.製）），將下述組成的混合液混合並分散 3 小時而製備了顏料分散液 1-1。

- 由紅色顏料（C.I.顏料紅 254）及黃色顏料（C.I.顏料黃 139）構成之混合顏料：11.8 質量份

- 樹脂（Disperbyk-111，BYK-Chemie GmbH 製）：9.1 質量份

- PGMEA：79.1 質量份

【0240】 顏料分散液 1-2

用 0.3 mm 直徑的氧化鋯珠，利用珠磨機（附帶減壓機構的高壓分散機 NANO-3000-10（Nippon BEE Co.,Ltd.製）），將下述組成的混合液混合並分散 3 小時而製備了顏料分散液 1-2。

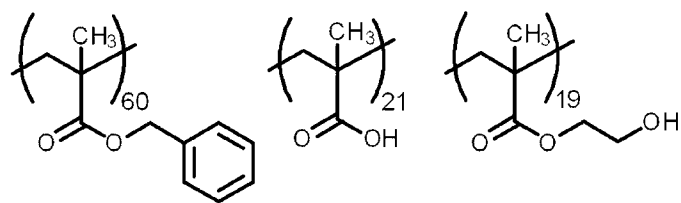
- 由藍色顏料（C.I.顏料藍 15:6）及紫色顏料（C.I.顏料紫 23）構成之混合顏料：12.6 質量份

- 樹脂（Disperbyk-111、BYK-Chemie GmbH 製）：2.0 質量份

- 樹脂 A：3.3 質量份
- 環己酮：31.2 質量份
- PGMEA：50.9 質量份

【0241】 樹脂 A：下述結構（ $M_w=14,000$ ，各結構單元中的比為莫耳比。）

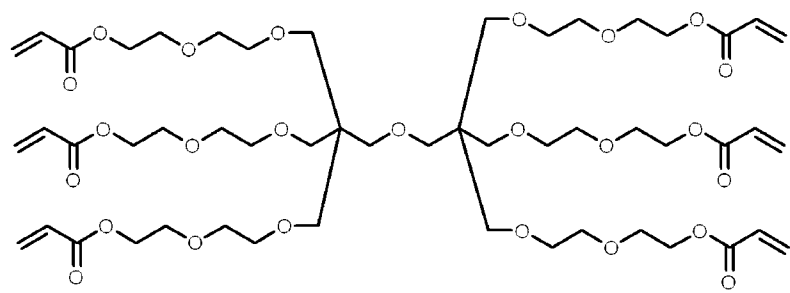
【0242】 [化 33]



【0243】 聚合性化合物 1：KAYARAD DPHA（二季戊四醇六丙烯酸酯和二季戊四醇五丙烯酸酯的混合物、Nippon Kayaku Co.,Ltd. 製）

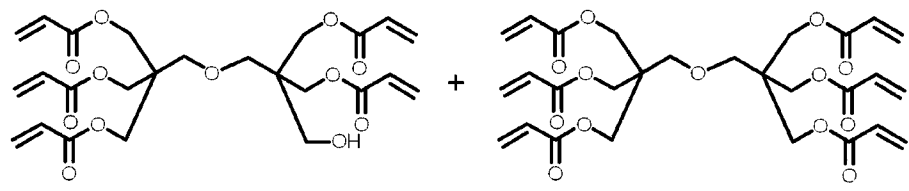
- 聚合性化合物 4：下述結構

【0244】 [化 34]



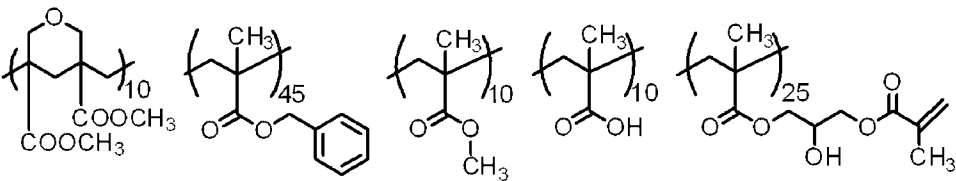
【0245】 聚合性化合物 5：下述結構（左側化合物與右側化合物的莫耳比為 7:3 的混合物）

【0246】 [化 35]



【0247】 樹脂 4：下述結構（酸價：70mgKOH/g、Mw=11,000，各結構單元中的比為莫耳比。）

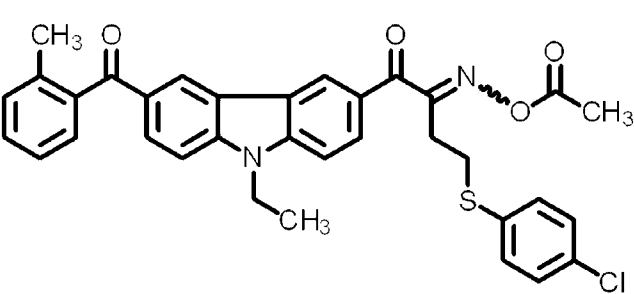
【0248】 [化 36]



【0249】 光聚合起始劑 1：IRGACURE-OXE01（BASF 公司製）[1-[4-（苯硫基）]-1,2-辛二酮-2-（鄰苯甲醯肟）]

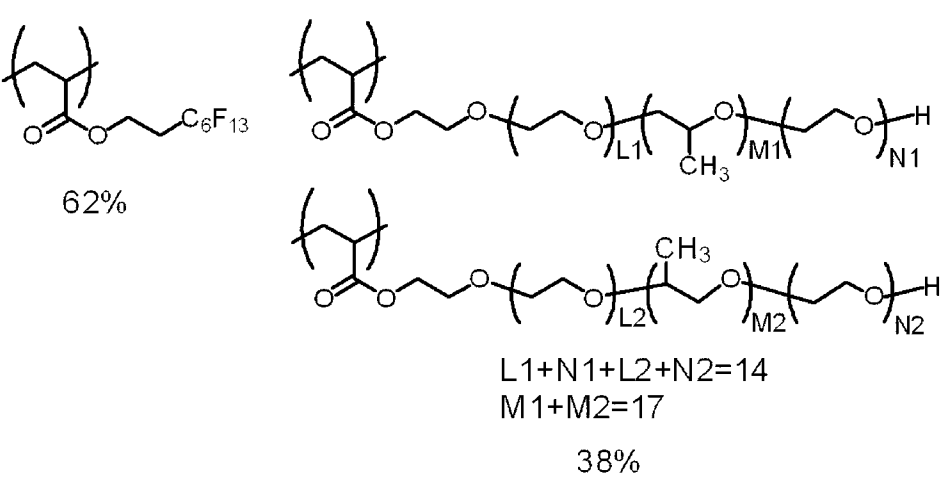
•光聚合起始劑 2：下述結構

【0250】 [化 37]



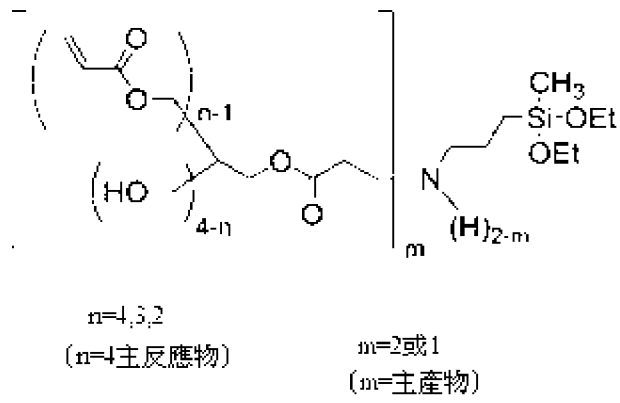
【0251】 界面活性劑 1：下述混合物（Mw=14,000）的 1 質量 %PGMEA 溶液。在下述式中，表示結構單元的比例之 %（62%及 38%）的單位為質量 %。

【0252】 [化 38]



【0253】 矽烷偶合劑：下述結構的化合物。在以下結構式中，Et 表示乙基。

【0254】 [化 39]



【0255】 關於 2018 年 2 月 21 日申請的日本專利申請第 2018-029219 號的公開，將其整體藉由參考併入本說明書中。

本說明書中記載之所有文獻、專利申請及技術規格與藉由參考併入各個文獻、專利申請及技術規格之情況被具體且各個記入之情況相同程度地，藉由參考併入本說明書中。

【符號說明】

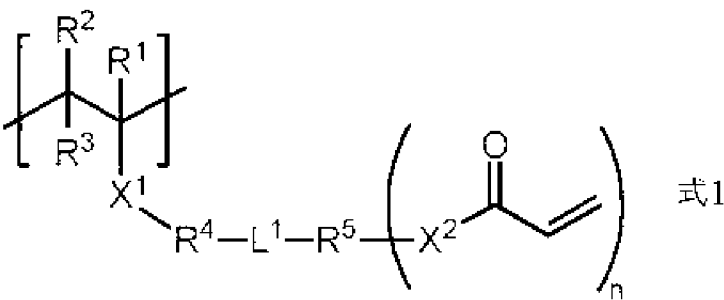
【0256】

- 2：硬化物的圖案邊緣部
- 4：晶圓
- T：硬化物的圖案邊緣部中的底部的缺口的長度
- L₁：曝光區域
- L₂：未曝光區域

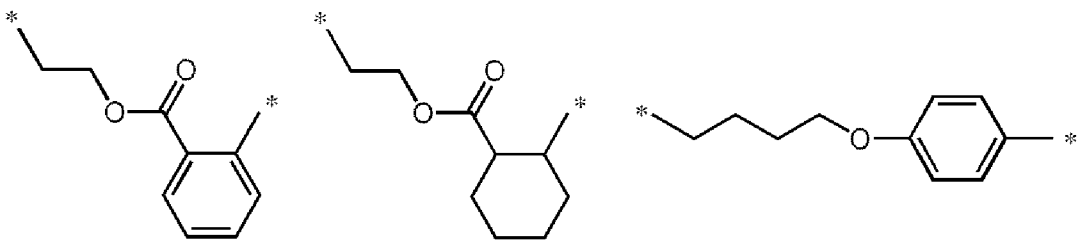
【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種硬化性組成物，其包含：

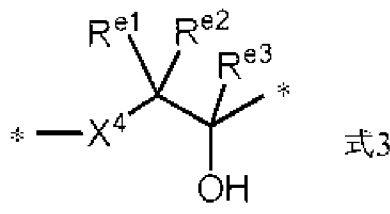
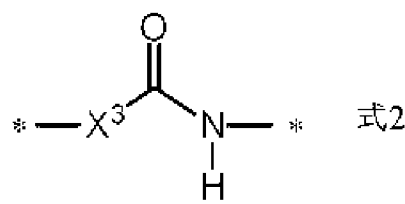
- 顏料；
 - 具有由下述式 1 表示之結構單元之樹脂；及
 - 光聚合起始劑，
- 且該光聚合起始劑為具有肟結構之化合物，



在式 1 中， $R^1 \sim R^3$ 分別獨立地表示氫原子或烷基， X^1 表示- $COO-$ 、- $CONR-$ 或伸芳基， R 表示氫原子、烷基或芳基， R^4 表示烴基、2 個以上的烴基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團或由下述結構表示之任意基團， L^1 表示由下述式 2 或式 3 表示之基團， R^5 表示伸烷基或 2 個以上的伸烷基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結之基團， X^2 表示氧原子或- NR^A- ， R^A 表示氫原子、烷基或芳基， n 表示 1 以上的整數，

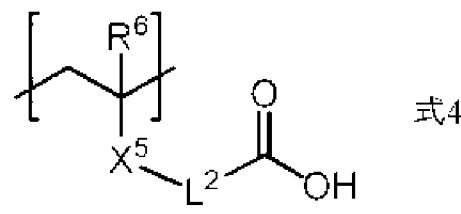


此外，*表示與其他結構的鍵結位置，



在式 2 及式 3 中，X³ 表示氧原子或-NH-，X⁴ 表示氧原子或-COO-，R^{e1}~R^{e3} 分別獨立地表示氫原子或烷基，R^{e1}~R^{e3} 中的至少 2 個可以鍵結而形成環結構，*表示與其他結構的鍵結位置。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組成物，其中該樹脂還具有由下述式 4 表示之結構單元，

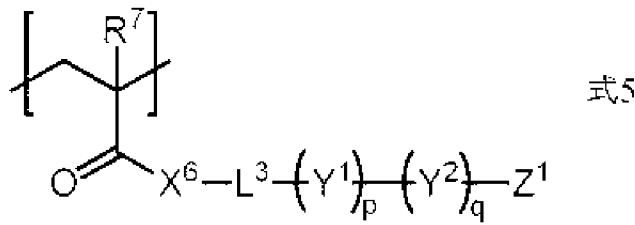


在式 4 中，R⁶ 表示氫原子或烷基，X⁵ 表示-COO-、-CONR^B-或伸芳基，R^B 表示氫原子、烷基或芳基，L² 表示將選自包括碳數 1~10 的脂肪族烴基、碳數 6~20 的芳香族烴基或碳數 1~10 的脂肪族烴基及碳數 6~20 的芳香族烴基的群組中之 2 個以上的基團與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的基團鍵結之基團，進而，X⁵ 為伸芳基時，L² 可以為單鍵。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之硬化性組成物，

其中

該樹脂還具有由下述式 5 表示之結構單元，



在式 5 中， R^7 表示氫原子或烷基， X^6 表示氧原子或 $-\text{NR}^{\text{C}}-$ ， R^{C} 表示氫原子、烷基或芳基， L^3 表示具有胺基甲酸酯鍵或脲鍵之基團， Y^1 及 Y^2 分別獨立地表示伸烷氧基或伸烷基羰氧基， Z^1 表示碳數 1~20 的脂肪族烴基或碳數 6~20 的芳香族烴基， p 及 q 分別獨立地表示 0 以上的整數， $p+q$ 的值為 1 以上。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之硬化性組成物，其中

該樹脂的乙烯性不飽和鍵價為 0.1 mmol/g~2.0 mmol/g。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之硬化性組成物，其還包含聚合抑制劑。

【第6項】 如申請專利範圍第 5 項所述之硬化性組成物，其中該聚合抑制劑包含具有 N-氧自由基結構之化合物。

【第7項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之硬化性組成物，其中

該 L^1 為由該式 2 表示之基團。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述之硬化性組成物，其中

該 X^3 為氧原子。

【第9項】 如申請專利範圍第 7 項所述之硬化性組成物，其中

該 R^4 為選自包括伸乙基、正丙烯基、異丙烯基、正丁烯基及異丁烯基的群組中之基團，且該 R^5 為伸乙基。

【第10項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之硬化性組成物，其中

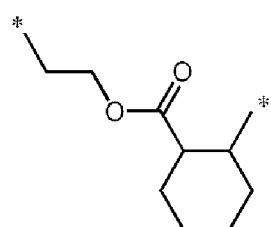
該 L^1 為由該式 3 表示之基團。

【第11項】 如申請專利範圍第 10 項所述之硬化性組成物，其中

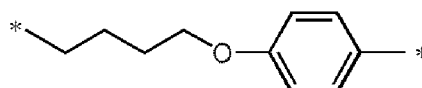
該 X^4 為 $-\text{COO}-$ 。

【第12項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之硬化性組成物，其中

在式 1 中， R^4 表示 2 個以上的烴基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結的二價的连接基團、或具有由下述式 LG-1 或式 LG-2 所示結構的二價的连接基團， R^5 表示 2 個以上的伸烷基與選自包括醚鍵及酯鍵的群組中之 1 個以上的結構鍵結的 $(n+1)$ 價的连接基團，



式 LG-1



式 LG-2

式 LG-1 及式 LG-2 中，*表示與其他結構的鍵結位置。

【第13項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之硬化性組成物，其為濾色器的著色層形成用硬化性組成物。

【第14項】 一種硬化物，其硬化如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項所述之硬化性組成物而成。

【第15項】 一種濾色器，其具備如申請專利範圍第 14 項所述之硬化物。

【第16項】 一種濾色器的製造方法，其包含：

將如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項所述之硬化性組成物施用到支撐體上來形成組成物膜之製程；

將所形成之組成物膜曝光成圖案狀之製程；及

對曝光後的組成物膜進行顯影來形成著色圖案之製程。

【第17項】 一種濾色器的製造方法，其包含：

將如申請專利範圍第 1 項至第 13 項中任一項所述之硬化性組成物施用到支撐體上並進行硬化而形成硬化物之製程；

在該硬化物上形成光阻層之製程；

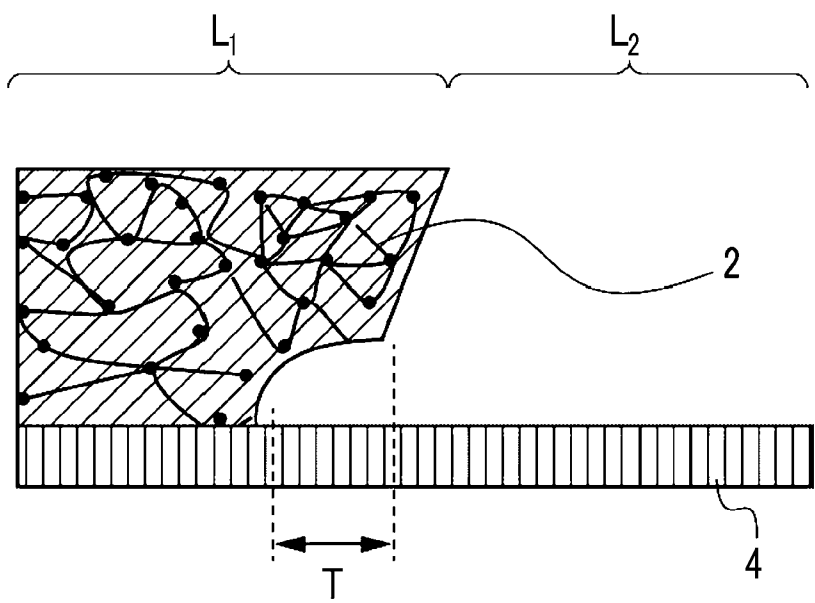
藉由將該光阻層曝光成圖案狀並進行顯影來形成抗蝕劑圖案之製程；及

經由該抗蝕劑圖案蝕刻該硬化物之製程。

【第18項】 一種固體攝像元件，其具有如申請專利範圍第15項所述之濾色器。

【第19項】 一種圖像顯示裝置，其具有如申請專利範圍第15項所述之濾色器。

【發明圖式】



【圖1】