(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117545783 A
(43)申请公布日 2024.02.09

(21)申请号 202280040973.0
(22)申请日 2022.08.15
(30)优先权数据
2021-137794 2021.08.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.07
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/030858 2022.08.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/026884 JA 2023.03.02
(71)申请人 富士胶片株式会社
地址 日本国东京都
(72)发明人 牧野雅臣
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 薛海蛟
(51)Int.Cl.
C08F 2/50(2006.01)

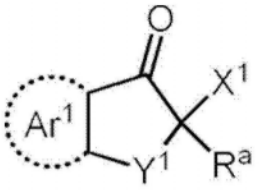
权利要求书3页 说明书69页

(54)发明名称

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

(57)摘要

本发明提供一种从所获得的固化物产生的放气少的固化性组合物。固化性组合物包含由式1表示的自由基聚合引发剂及自由基聚合性化合物，式1中，Ar^1表示芳香环或杂芳香环，X^1表示-OR^{11}或-$NR^{12}R^{13}$，Y^1表示2价连接基团，R^a表示氢原子或取代基，R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子或取代基。



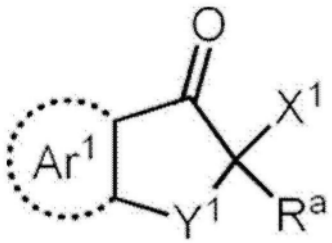
式1

CN 117545783 A

1.一种固化性组合物,其包含:

由下述式1表示的自由基聚合引发剂;及

自由基聚合性化合物,

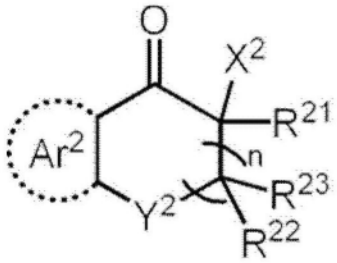


式1

式1中,Ar^1表示芳香环或杂芳香环,X^1表示-OR^{11}或-$NR^{12}R^{13}$,Y^1表示2价连接基团,R^a表示氢原子或取代基,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子或取代基。

2.根据权利要求1所述的固化性组合物,其中,

由所述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式2表示的自由基聚合引发剂,

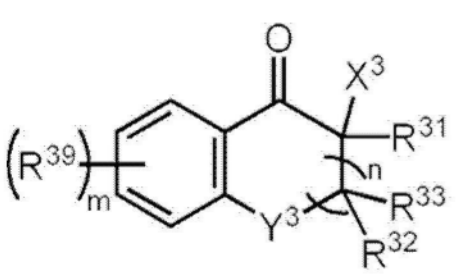


式2

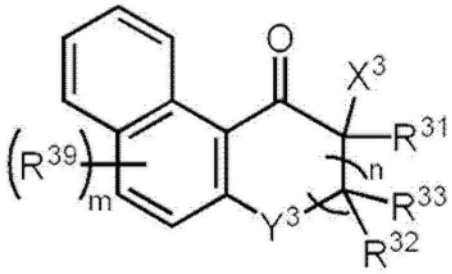
式2中,Ar^2表示芳香环或杂芳香环,X^2表示-OR^{24}或-$NR^{25}R^{26}$,Y^2表示单键或2价连接基团,R^{21}～R^{26}分别独立地表示氢原子或取代基,R^{25}与R^{26}任选地连接而形成环,n表示1～3的整数。

3.根据权利要求1或2所述的固化性组合物,其中,

由所述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式3A或式3B表示的自由基聚合引发剂,



式3A

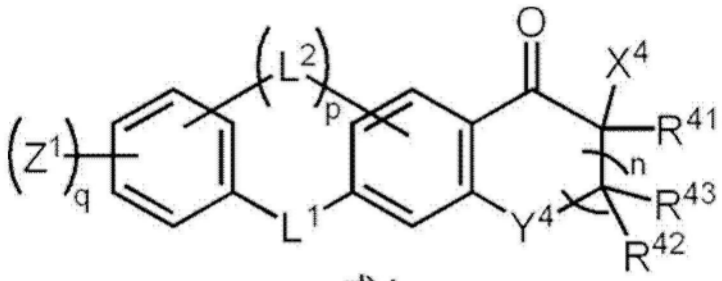


式3B

式3A或式3B中,X^3表示-OR^{34}或-$NR^{35}R^{36}$,Y^3表示单键、-O-或-S-,R^{31}表示烷基或芳基,R^{32}～R^{36}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{35}与R^{36}任选地连接而形成环,n表示1～3的整数,R^{39}分别独立地表示取代基,m表示0～2的整数。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的固化性组合物,其中,

由所述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式4表示的自由基聚合引发剂,



式4

式4中,X^4表示-OR^{44}或-$NR^{45}R^{46}$,Y^4表示单键、-O-或-S-,R^{41}表示烷基或芳基,R^{42}～R^{46}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{45}与R^{46}任选地连接而形成环,n表示1～3的整数,L^1及L^2分别独立地表示单键、-$CR^{47}R^{48}$-、-O-、-S-或-NR^{49}-,R^{47}～R^{49}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,p表示0或1,q表示0～2的整数,Z^1表示烷基、芳基、卤素原子、硝基、氰基、羧基、磺基或-C(=O)Z^2,Z^2表示芳基或杂芳基。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的固化性组合物,其还包含着色剂。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的固化性组合物,其还包含阱化合物。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的固化性组合物,其中,

由所述式1表示的自由基聚合引发剂在乙腈溶液中、25℃下相对于波长248nm的光的摩尔吸光系数为1000L·mol^{-1}·cm^{-1}以上。

8.一种固化物的制造方法,其包括对权利要求1至7中任一项所述的固化性组合物照射波长150nm～300nm的光的工序。

9.一种膜,其是通过固化权利要求1至7中任一项所述的固化性组合物而成的。

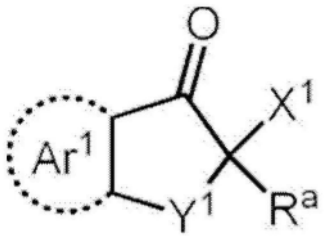
10.一种光学元件,其具有权利要求9所述的膜。

11.一种图像传感器,其具有权利要求9所述的膜。

12.一种固体摄像元件,其具有权利要求9所述的膜。

13.一种图像显示装置,其具有权利要求9所述的膜。

14.一种自由基聚合引发剂,其由下述式1表示,

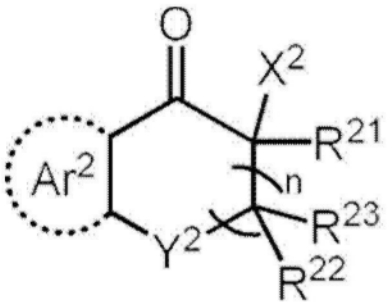


式1

式1中,Ar^1表示芳香环或杂芳香环,X^1表示-OR^{11}或-$NR^{12}R^{13}$,Y^1表示2价连接基团,R^a表示氢原子或取代基,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子或取代基。

15.根据权利要求14所述的自由基聚合引发剂,其中,

由所述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式2表示的自由基聚合引发剂,

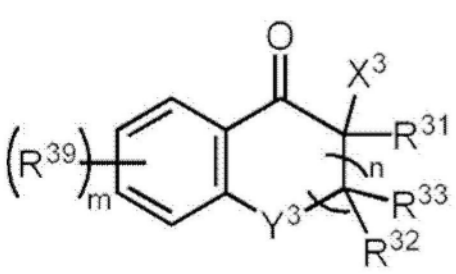


式2

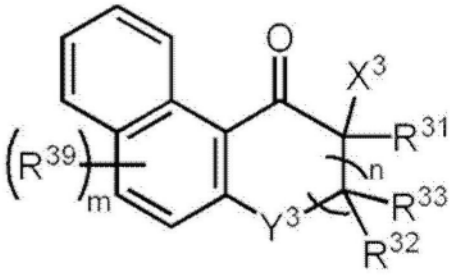
式2中，Ar^2表示芳香环或杂芳香环，X^2表示-OR^{24}或-$NR^{25}R^{26}$，Y^2表示单键或2价连接基团，R^{21}～R^{26}分别独立地表示氢原子或取代基，R^{25}与R^{26}任选地连接而形成环，n表示1～3的整数。

16.根据权利要求14或15所述的自由基聚合引发剂，其中，

由所述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式3A或式3B表示的自由基聚合引发剂，



式3A

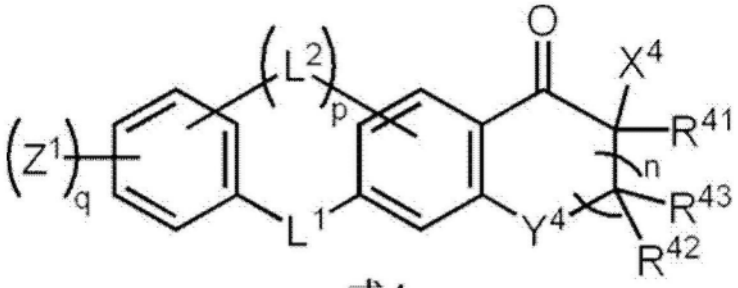


式3B

式3A或式3B中，X^3表示-OR^{34}或-$NR^{35}R^{36}$，Y^3表示单键、-O-或-S-，R^{31}表示烷基或芳基，R^{32}～R^{36}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基，R^{35}与R^{36}任选地连接而形成环，n表示1～3的整数，R^{39}分别独立地表示取代基，m表示0～2的整数。

17.根据权利要求14至16中任一项所述的自由基聚合引发剂，其中，

由所述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式4表示的自由基聚合引发剂，



式4

式4中，X^4表示-OR^{44}或-$NR^{45}R^{46}$，Y^4表示单键、-O-或-S-，R^{41}表示烷基或芳基，R^{42}～R^{46}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基，R^{45}与R^{46}任选地连接而形成环，n表示1～3的整数，L1及L2分别独立地表示单键、-$CR^{47}R^{48}$-、-O-、-S-或-NR^{49}-，R^{47}～R^{49}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基，p表示0或1，q表示0～2的整数，Z^1表示烷基、芳基、卤素原子、硝基、氰基、羧基、磺基或-C(=O)Z^2，Z^2表示芳基或杂芳基。

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

技术领域

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

背景技术

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

[0003] 作为以往的固化性组合物,已知有专利文献1或2中记载的组合物。

[0004] 在专利文献1中记载有一种包含具有咔唑结构的特定α-氨基酮化合物的聚合性组合物。

[0005] 并且,在专利文献2中记载有一种包含具有特定芴结构的特定α-氨基酮化合物的活性能量射线固化型油墨。

[0006] 以往技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2007-163542号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2020-169251号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 本发明所涉及的实施方式所要解决的课题为提供一种从所获得的固化物产生的放气少的固化性组合物。

[0012] 并且,本发明所涉及的另一实施方式所要解决的课题为提供一种上述固化性组合物的固化物的制造方法或使用上述固化性组合物的膜、光学元件、图像传感器、固体摄像元件或图像显示装置。

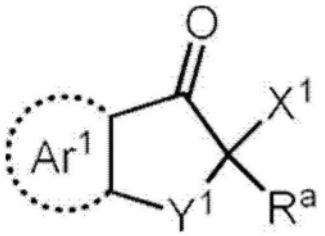
[0013] 此外,本发明所涉及的另一实施方式所要解决的课题为提供一种新型自由基聚合引发剂。

[0014] 用于解决技术课题的手段

[0015] 用于解决上述课题的方案中包括以下方式。

[0016] <1>一种固化性组合物,其包含由下述式1表示的自由基聚合引发剂及自由基聚合性化合物。

[0017] [化学式1]

[0018] 

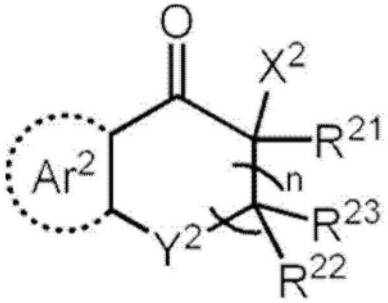
式1

[0019] 式1中,Ar^1表示芳香环或杂芳香环,X^1表示-OR^{11}或-$NR^{12}R^{13}$,Y^1表示2价连接基团,R^a表示氢原子或取代基,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子或取代基。

[0020] <2>根据<1>所述的固化性组合物,其中,

[0021] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式2表示的自由基聚合引发剂。

[0022] [化学式2]

[0023] 

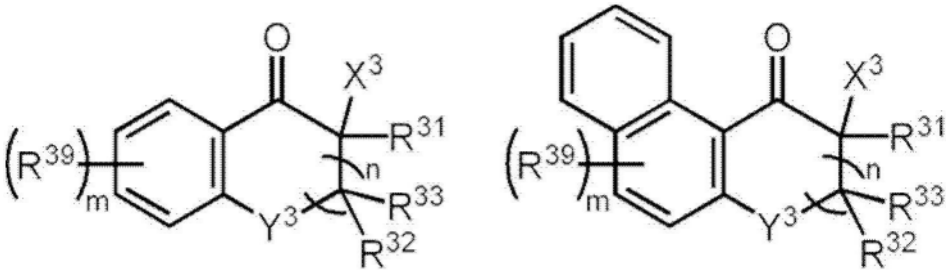
式2

[0024] 式2中,Ar^2表示芳香环或杂芳香环,X^2表示-OR^{24}或-$NR^{25}R^{26}$,Y^2表示单键或2价连接基团,R^{21}～R^{26}分别独立地表示氢原子或取代基,R^{25}与R^{26}可以连接而形成环,n表示1～3的整数。

[0025] <3>根据<1>或<2>所述的固化性组合物,其中,

[0026] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式3A或式3B表示的自由基聚合引发剂。

[0027] [化学式3]

[0028] 

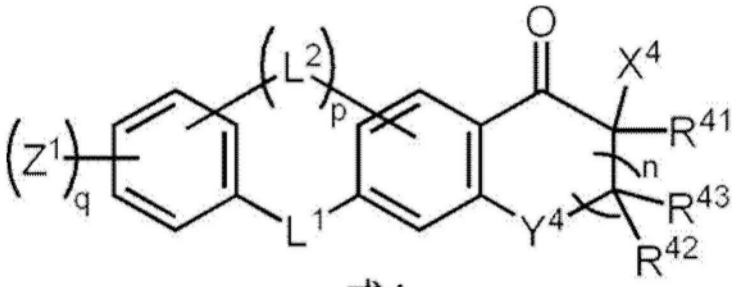
式3A 式3B

[0029] 式3A或式3B中,X^3表示-OR^{34}或-$NR^{35}R^{36}$,Y^3表示单键、-O-或-S-,R^{31}表示烷基或芳基,R^{32}～R^{36}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{35}与R^{36}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,R^{39}分别独立地表示取代基,m表示0～2的整数。

[0030] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的固化性组合物,其中,

[0031] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式4表示的自由基聚合引发剂。

[0032] [化学式4]

[0033] 

式4

[0034] 式4中,X^4表示-OR^{44}或-$NR^{45}R^{46}$,Y^4表示单键、-O-或-S-,R^{41}表示烷基或芳基,R^{42}～R^{46}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{45}与R^{46}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,L^1及L^2分别独立地表示单键、-$CR^{47}R^{48}$-、-O-、-S-或-NR^{49}-,R^{47}～R^{49}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,p表示0或1,q表示0～2的整数,Z^1表示烷基、芳基、卤素原子、硝基、氰基、羧基、磺基或-C(=O)Z^2,Z^2表示芳基或杂芳基。

[0035] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的固化性组合物,其还包含着色剂。

[0036] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的固化性组合物,其还包含阱化合物。

[0037] <7>根据<1>至<6>中任一项所述的固化性组合物,其中,

[0038] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂在乙腈溶液中、25℃下相对于波长248nm的光的摩尔吸光系数为1,000L·mol^{-1}·cm^{-1}以上。

[0039] <8>一种固化物的制造方法,其包括对<1>至<7>中任一项所述的固化性组合物照射波长150nm～300nm的光的工序。

[0040] <9>一种膜,其是通过固化<1>至<7>中任一项所述的固化性组合物而成的。

[0041] <10>一种光学元件,其具有<9>所述的膜。

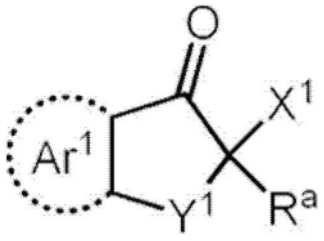
[0042] <11>一种图像传感器,其具有<9>所述的膜。

[0043] <12>一种固体摄像元件,其具有<9>所述的膜。

[0044] <13>一种图像显示装置,其具有<9>所述的膜。

[0045] <14>一种自由基聚合引发剂,其由下述式1表示。

[0046] [化学式5]

[0047] 

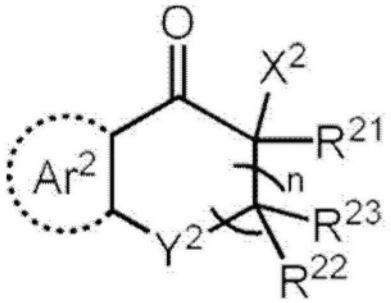
式1

[0048] 式1中,Ar^1表示芳香环或杂芳香环,X^1表示-OR^{11}或-$NR^{12}R^{13}$,Y^1表示2价连接基团,R^a表示氢原子或取代基,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子或取代基。

[0049] <15>根据<14>所述的的自由基聚合引发剂,其中,

[0050] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式2表示的自由基聚合引发剂。

[0051] [化学式6]

[0052] 

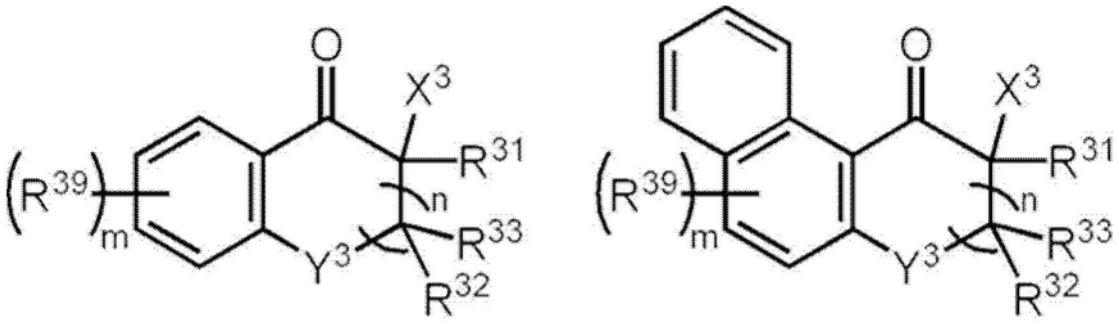
式2

[0053] 式2中,Ar^2表示芳香环或杂芳香环,X^2表示-OR^{24}或-$NR^{25}R^{26}$,Y^2表示单键或2价连接基团,R^{21}～R^{26}分别独立地表示氢原子或取代基,R^{25}与R^{26}可以连接而形成环,n表示1～3的整数。

[0054] <16>根据<14>或<15>所述的自由基聚合引发剂,其中,

[0055] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式3A或式3B表示的自由基聚合引发剂。

[0056] [化学式7]

[0057] 

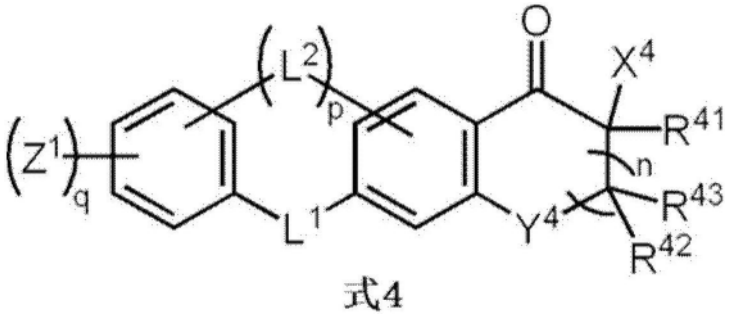
式3A 式3B

[0058] 式3A或式3B中,X^3表示-OR^{34}或-$NR^{35}R^{36}$,Y^3表示单键、-O-或-S-,R^{31}表示烷基或芳基,R^{32}～R^{36}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{35}与R^{36}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,R^{39}分别独立地表示取代基,m表示0～2的整数。

[0059] <17>根据<14>至<16>中任一项所述的自由基聚合引发剂,其中,

[0060] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为由下述式4表示的自由基聚合引发剂。

[0061] [化学式8]

[0062] 

式4

[0063] 式4中,X^4表示-OR^{44}或-$NR^{45}R^{46}$,Y^4表示单键、-O-或-S-,R^{41}表示烷基或芳基,R^{42}～R^{46}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{45}与R^{46}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,L^1及L^2分别独立地表示单键、-$CR^{47}R^{48}$-、-O-、-S-或-NR^{49}-,R^{47}～R^{49}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,p表示0或1,q表示0～2的整数,Z^1表示烷基、芳基、卤素原子、硝基、氰基、羧基、磺基

或-C(=O)Z^2,Z^2表示芳基或杂芳基。

[0064] 发明效果

[0065] 根据本发明所涉及的实施方式,提供一种从所获得的固化物产生的放气少的固化性组合物。

[0066] 并且,根据本发明所涉及的另一实施方式,提供一种上述固化性组合物的固化物的制造方法或使用上述固化性组合物的膜、光学元件、图像传感器、固体摄像元件或图像显示装置。

[0067] 此外,根据本发明所涉及的另一实施方式,提供一种新型自由基聚合引发剂。

具体实施方式

[0068] 以下,对本发明的内容进行详细说明。以下记载的构成要件的说明根据本发明的代表性实施方式而完成,但本发明并不限于这种实施方式。

[0069] 本说明书中,“~”以将记载于其前后的数值作为下限值及上限值而包括的含义来使用。

[0070] 本说明书中的基团(原子团)的标记中,未标有经取代及未经取代的标记包括不具有取代基的基团(原子团)的同时包括具有取代基的基团(原子团)。例如,“烷基”不仅包括不具有取代基的烷基(未经取代的烷基),也包括具有取代基的烷基(经取代的烷基)。

[0071] 本说明书中,“曝光”只要不受特别指定,不仅包括使用光的曝光,使用电子束、离子束等粒子束的描绘也包括在曝光中。并且,作为曝光中所使用的光,可举出汞灯的明线光谱、以准分子激光为代表的远紫外线、极紫外线(EUV光)、X射线、电子束等活性光线或放射线。

[0072] 本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯这两种或任一种,“(甲基)丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸这两种或任一种,“(甲基)丙烯酰基”表示丙烯酰基及甲基丙烯酰基这两种或任一种。

[0073] 本说明书中,结构式中的Me表示甲基,Et表示乙基,Bu表示丁基,Ph表示苯基。

[0074] 本说明书中,重均分子量及数均分子量为通过GPC(凝胶渗透色谱)法测定的聚苯乙烯换算值。

[0075] 本说明书中,总固体成分是指从组合物的所有成分中去除溶剂的成分的总质量。

[0076] 本说明书中,颜料是指不易溶解于溶剂的着色剂。

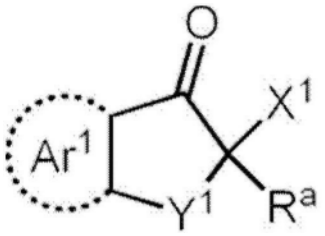
[0077] 本说明书中,“工序”这一用语,不仅包括独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要实现该工序所期待的作用,则也包括在本用语中。

[0078] 以下,对本发明进行详细说明。

[0079] (固化性组合物)

[0080] 本发明所涉及的固化性组合物包含由下述式1表示的自由基聚合引发剂及自由基聚合性化合物。

[0081] [化学式9]

[0082] 

式1

[0083] 式1中,Ar^1表示芳香环或杂芳香环,X^1表示-OR^{11}或-$NR^{12}R^{13}$,Y^1表示2价连接基团,R^a表示氢原子或取代基,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子或取代基。

[0084] 本发明人进行深入研究的结果,发现通过采用上述结构,可获得从所获得的固化物产生的放气少的固化性组合物。

[0085] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为环状酮结构且在上述环状酮结构的α位键合有氧原子或氮原子,因此上述环状酮结构中的羰基的碳原子与氧原子或氮原子所键合的α碳原子的键合裂解而产生自由基。并且,推测由于此处产生的自由基与环状酮结构连接且不易产生挥发成分,因此能够抑制从通过固化上述固化性组合物而成的固化物在固化后排出的气体(放气)。

[0086] 本发明所涉及的固化性组合物可优选用作滤光器用固化性组合物。作为滤光器,可举出滤色器及红外线透射滤波器等,优选为滤色器。即,本发明所涉及的固化性组合物可优选用作滤色器用固化性组合物。更具体而言,能够优选用作滤色器的像素形成用固化性组合物。作为像素的种类,可举出红色像素、绿色像素、蓝色像素、品红色像素、青色像素、黄色像素等。

[0087] 作为红外线透射滤波器,可优选举出满足在波长400nm～640nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下),在波长1,100nm～1,300nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的分光特性的滤波器等。红外线透射滤波器优选为满足以下(1)～(5)中的任一个分光特性的滤波器。

[0088] (1):在波长400nm～640nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下)且在波长800nm～1,500nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0089] (2):在波长400nm～750nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下)且在波长900nm～1,500nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0090] (3):在波长400nm～830nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下)且在波长1,000nm～1,500nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0091] (4):在波长400nm～950nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下)且在波长1,100nm～1,500nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0092] (5):在波长400nm～1,050nm的范围内的透射率的最大值为20％以下(优选为15％以下,更优选为10％以下)且在波长1,200nm～1,500nm的范围内的透射率的最小值为70％以上(优选为75％以上,更优选为80％以上)的滤波器。

[0093] 并且,本发明所涉及的固化性组合物可优选用作固体摄像元件用。更具体而言,可

优选用作用于固体摄像元件的滤光器用固化性组合物,更优选用作用于固体摄像元件的滤色器用固化性组合物。

[0094] 本发明所涉及的固化性组合物的固体成分浓度优选为5质量%～30质量%。下限更优选为7.5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。上限更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。

[0095] <由式1表示的自由基聚合引发剂>

[0096] 本发明所涉及的固化性组合物包含由上述式1表示的自由基聚合引发剂。

[0097] 并且,由上述式1表示的自由基聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂,更优选为通过波长150nm～300nm的光产生自由基的光自由基聚合引发剂。

[0098] 作为由上述式1表示的自由基引发剂产生自由基的曝光波长,优选为150nm～460nm,更优选为150nm～420nm,进一步优选为150nm～380nm,尤其优选为150nm～300nm。

[0099] 从所获得的固化物产生的放气的抑制性(以下,也简称为"放气抑制性"。)及灵敏度的观点出发,式1中的Ar^1优选为芳香环,更优选为具有咔唑环结构、芴环结构、二芳基硫醚结构、二芳基硫醚结构、二苯并噻吩结构、二芳基甲烷结构、三芳基甲烷结构、联苯结构或萘环结构的芳香环,进一步优选为具有咔唑环结构、芴环结构或二芳基硫醚结构的芳香环,尤其优选为具有咔唑环结构或芴环结构的芳香环。

[0100] 并且,上述Ar^1中的芳香环或杂芳香环可以具有取代基。作为取代基,并无特别限制,可优选举出碳原子数0～100的取代基,更优选举出碳原子数0～50的取代基。作为上述取代基,例如,可举出卤素原子、羟基、氨基、烷基、环烷基、杂环基、芳基、杂芳基、酰基、硝基、氰基、磺基、烷基氨基羰基、烷氧基羰基、烷硫基、芳硫基、吗啉基、烷氧基烷基、羧基、羧基烷基等。并且,这些取代基可以进一步具有取代基,取代基彼此可以键合而形成环结构。

[0101] 此外,上述Ar^1中的芳香环或杂芳香环可以通过脂肪族环、杂环、芳香环、杂芳香环等环结构稠合而形成稠环。

[0102] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式1中的X^1优选为$-NR^{12}R^{13}$。

[0103] 并且,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,$-OR^{11}$中的R^{11}优选为氢原子、烷基或芳基,更优选为氢原子或烷基,尤其优选为烷基,最优选为甲基。

[0104] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,$-NR^{12}R^{13}$中的R^{12}及R^{13}分别独立地优选为烷基或芳基,更优选为烷基,尤其优选为甲基。

[0105] 上述R^{11}～R^{13}中的烷基及芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出上述取代基。

[0106] 并且,$-NR^{12}R^{13}$中的R^{12}及R^{13}可以相互键合而形成环。上述环的成环原子数并不受特别限定,优选为3元环～12元环,更优选为3元环～7元环,尤其优选为3元环～6元环。此时,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,$-NR^{12}R^{13}$优选为氮丙啶、氮杂环丁烷、硫代吗啉、二氧代硫代吗啉、哌嗪(即使视为其他仲环状胺)、吡咯烷基、哌啶基或吗啉基,更优选为吗啉基。

[0107] 其中,作为$-NR^{12}R^{13}$,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,优选为二烷基氨基、吡咯烷基、哌啶基或吗啉基,更优选为二甲氨基或吗啉基。

[0108] 从放气抑制性、灵敏度及溶解性的观点出发,包含式1中的Y^1作为成环原子的环优选为5～8元环,更优选为5～7元环,从灵敏度的观点出发,尤其优选为5或6元环,从溶解性的观点出发,尤其优选为7元环。

[0109] 并且,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式1中的Y^1优选为亚烷基、亚烷基与醚

键键合而成的基团或亚烷基与硫醚键键合而成的基团,更优选为亚甲基、乙烯基、-CH_2-O-、-CH_2CH_2-O-或-CH_2-S-。

[0110] 并且,Y^1具有醚键或硫醚键时,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,优选为Y^1中的-O-或-S-直接键合于Ar^1。

[0111] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式1中的R^a优选为烷基或芳基,更优选为烷基,甲基、乙基、尤其优选为苄基或对甲基苄基。

[0112] 从灵敏度的观点出发,由式1表示的自由基聚合引发剂优选具有芳基羰基或杂芳基羰基,尤其优选具有苯甲酰基。

[0113] 并且,从密合性的观点出发,由式1表示的自由基聚合引发剂优选具有硝基,更优选在芳香环上具有硝基。

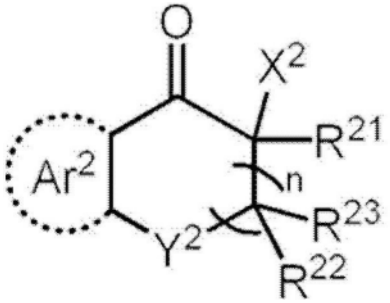
[0114] 此外,从密合性的观点出发,由式1表示的自由基聚合引发剂优选具有卤素原子,更优选具有氯原子或溴原子,尤其优选在芳香环上具有氯原子或溴原子。

[0115] 并且,此外,从抑制曝光部的底部及端部中的面方向的损失(以下,也简称为“底切抑制性”。)的观点出发,由式1表示的自由基聚合引发剂优选具有硫原子,更优选具有直接键合于芳香环的硫原子。

[0116] 并且,关于这些由式1表示的自由基聚合引发剂的优选方式,后述式2、式3A、式3B及式4也相同。

[0117] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,由上述式1表示的自由基聚合引发剂优选为由下述式2表示的自由基聚合引发剂。

[0118] [化学式10]

[0119] 

式2

[0120] 式2中,Ar^2表示芳香环或杂芳香环,X^2表示-OR^{24}或-$NR^{25}R^{26}$,Y^2表示单键或2价连接基团,R^{21}~R^{26}分别独立地表示氢原子或取代基,R^{25}与R^{26}可以连接而形成环,n表示1~3的整数。

[0121] 式2中的Ar^2与式1中的Ar^1的含义相同,优选方式也相同。

[0122] 式2中的X^2、-OR^{24}及-$NR^{25}R^{26}$与式1中的X^1、-OR^{11}及-$NR^{12}R^{13}$的含义分别相同,优选方式也分别相同。

[0123] 式2中的R^{21}与式1中的R^a的含义相同,优选方式也相同。

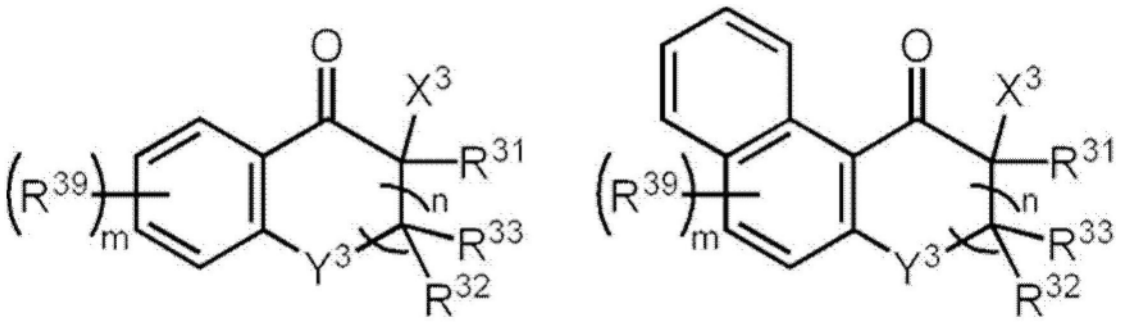
[0124] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式2中的Y^2优选为单键、-O-或-S-,更优选为-O-或-S-。

[0125] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式2中的R^{22}及R^{23}分别独立地优选为氢原子、更优选为烷基或芳基,氢原子或烷基,尤其优选为氢原子。

[0126] 从灵敏度的观点出发,式2中的n优选为1或2。

[0127] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,由上述式1表示的自由基聚合引发剂更优选为由下述式3A或式3B表示的自由基聚合引发剂,进一步优选为由下述式3A表示的自由基聚合引发剂。

[0128] [化学式11]

[0129] 

式3A 式3B

[0130] 式3A或式3B中,X^3表示-OR^{35}或-$NR^{35}R^{36}$,Y^3表示单键、-O-或-S-,R^{31}表示烷基或芳基,R^{32}～R^{36}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{35}与R^{36}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,R^{39}分别独立地表示取代基,m表示0～2的整数。

[0131] 式3中的X^3、-OR^{34}及-$NR^{35}R^{36}$与式1中的X^1、-OR^{11}及-$NR^{12}R^{13}$的含义分别相同,优选方式也分别相同。

[0132] 式3中的R^{31}与式1中的R^a的含义相同,优选方式也相同。

[0133] 式3中的Y^3、R^{32}、R^{33}及n与式2中的Y^2、R^{22}、R^{23}及n的含义分别相同,优选方式也分别相同。

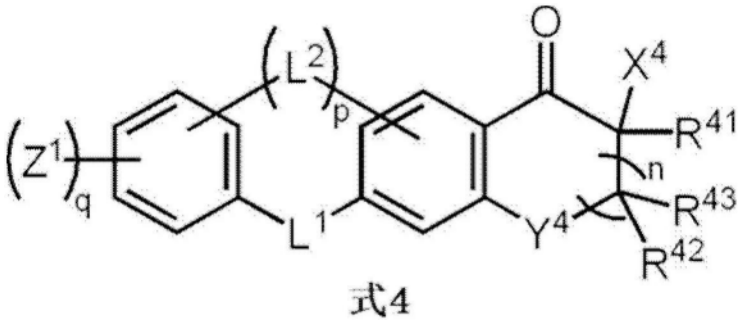
[0134] 式3A或式3B中的m优选为0或1,更优选为1。

[0135] 作为式3A或式3B的R^{39}中的取代基,可举出上述取代基。

[0136] 其中,作为R^{39},从放气抑制性及灵敏度的观点出发,可优选举出卤素原子、烷氧基、烷硫基或芳基。

[0137] 并且,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,由上述式1表示的自由基聚合引发剂尤其优选为由下述式4表示的自由基聚合引发剂。

[0138] [化学式12]

[0139] 

式4

[0140] 式4中,X^4表示-OR^{44}或-$NR^{45}R^{46}$,Y^4表示单键、-O-或-S-,R^{41}表示烷基或芳基,R^{42}～R^{46}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{45}与R^{46}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,L^1及L^2分别独立地表示单键、-$CR^{47}R^{48}$-、-O-、-S-或-NR^{49}-,R^{47}～R^{49}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,p表示0或1,q表示0～2的整数,Z^1表示烷基、芳基、卤素原子、硝基、氰基、羧基、磺基或-C(=O)Z^2,Z^2表示芳基或杂芳基。

[0141] 式4中的X^4、-OR^{44}及-$NR^{45}R^{46}$与式1中的X^1、-OR^{11}及-$NR^{12}R^{13}$的含义分别相同,优选方式也分别相同。

[0142] 式4中的R^{41}与式1中的R^a的含义相同,优选方式也相同。

[0143] 式4中的Y^4、R^{42}、R^{43}及n与式2中的Y^2、R^{22}、R^{23}及n的含义分别相同,优选方式也分别相同。

[0144] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式4中的L^1优选为单键、-S-或-NR^{49}-,更优选为-S-或-NR^{49}-,尤其优选为-NR^{49}-。

[0145] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式4中的R^{47}～R^{49}分别独立地优选为烷基,更优选为碳原子数1～4的烷基,尤其优选为乙基。

[0146] 并且,R^{47}～R^{49}中的烷基及芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出上述取代基。

[0147] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式4中的L^2优选为单键或-$CR^{47}R^{48}$-,更优选为单键。

[0148] 并且,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式4中的L^2的一个键合位置优选为Y^4的键合位置的邻位、即Y^4与L^1之间的位置。

[0149] 此外,从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式4中的L^2的2个键合位置优选为L^1的键合位置的邻位。

[0150] 从放气抑制性及灵敏度的观点出发,式4中的p优选为1。

[0151] 式4中的q优选为0或1,更优选为1。

[0152] 从放气抑制性、灵敏度及密合性的观点出发,式4中的Z^1优选为卤素原子、硝基、氰基、苯甲酰基,更优选为氯原子、溴原子、硝基或苯甲酰基,从密合性的观点出发,尤其优选为氯原子、溴原子或硝基,从灵敏度的观点出发,尤其优选为苯甲酰基。

[0153] 从灵敏度的观点出发,式4中的Z^2优选为芳基,更优选为苯基。

[0154] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂优选在ArF吸收区域即波长194nm、KrF吸收区域即波长248nm或i射线吸收区域即波长365nm中任一处具有吸收。

[0155] 从灵敏度的观点出发,由上述式1表示的自由基聚合引发剂的波长194nm、248nm或365nm中任一处的摩尔吸光系数优选为10L·mol^{-1}·cm^{-1}以上,更优选为100L·mol^{-1}·cm^{-1}以上,尤其优选为1,000L·mol^{-1}·cm^{-1}以上。

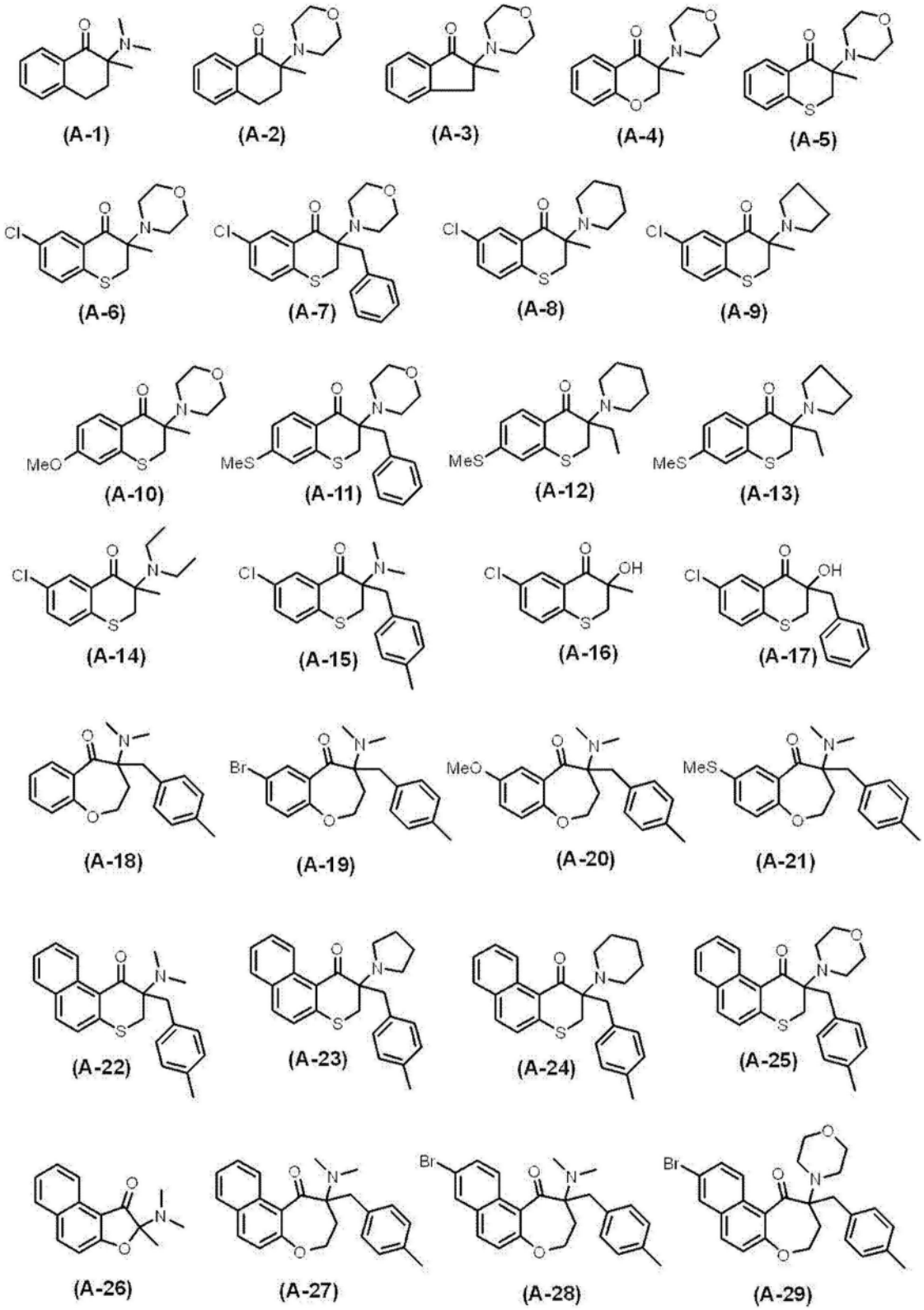
[0156] 其中,从灵敏度及密合性的观点出发,由上述式1表示的自由基聚合引发剂在乙腈溶液中、25℃下,相对于波长248nm的光的摩尔吸光系数优选为1,000L·mol^{-1}·cm^{-1}以上,更优选为2,000以上,尤其优选为3,000以上。上限并不受限定,优选为50,000以下,更优选为30,000以下,尤其优选为10,000以下。通过将摩尔吸光系数的上限设定为10,000以下,曝光光源的透射性提高,密合性得到改善。

[0157] 作为由上述式1表示的自由基聚合引发剂的具体例,可优选举出A-1～A-112,但并不限定于这些。另外,下述中的括号内的数值表示在乙腈溶液中、25℃下,相对于波长248nm的光的摩尔吸光系数(L·mol^{-1}·cm^{-1})。

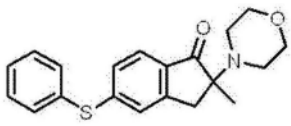
[0158] 其中,作为由上述式1表示的自由基聚合引发剂,优选选自A-6(23,000)、A-15(21,200)、A-22(28,500)、A-32(32,000)、A-46(31,100)、A-49(35,500)、A-64(33,000)、A-68(19,800)、A-92(3,400)、A-103(2,800)及A-109(8,000)中的至少1种自由基聚合引发剂。

[0159] [化学式13]

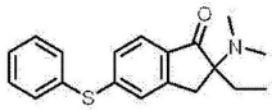
[0160]



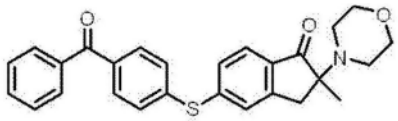
[0161] [化学式14]



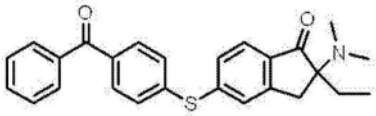
(A-30)



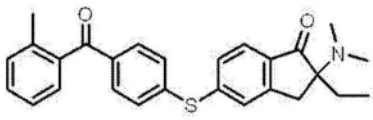
(A-31)



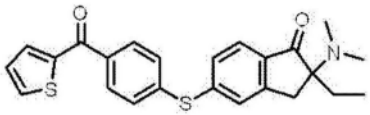
(A-32)



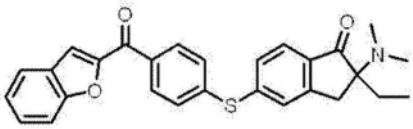
(A-33)



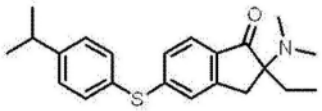
(A-34)



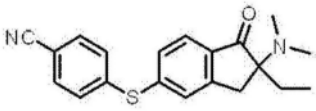
(A-35)



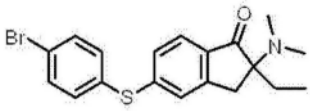
(A-36)



(A-37)

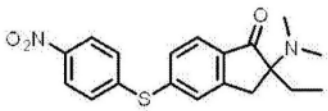


(A-38)

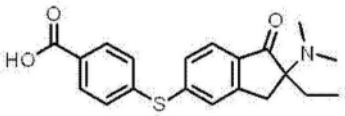


(A-39)

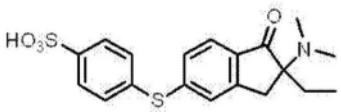
[0162]



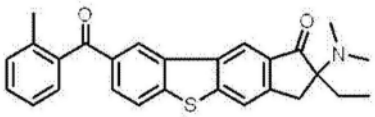
(A-40)



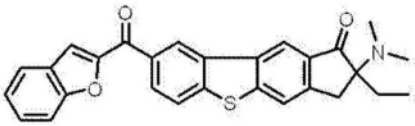
(A-41)



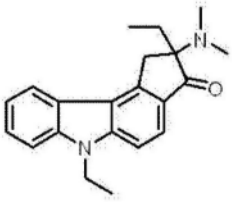
(A-42)



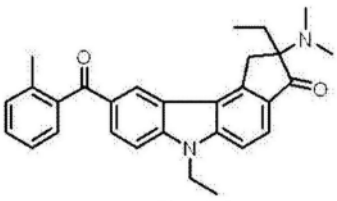
(A-43)



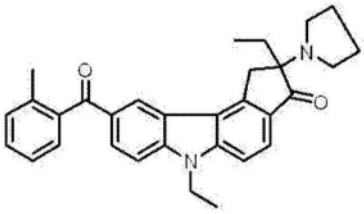
(A-44)



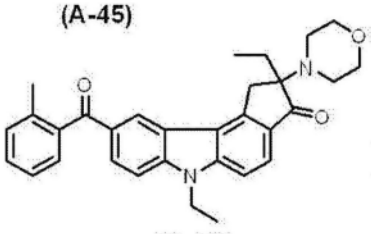
(A-45)



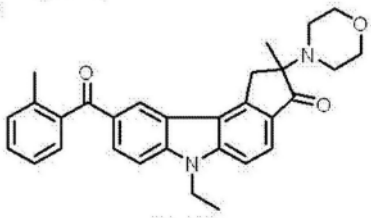
(A-46)



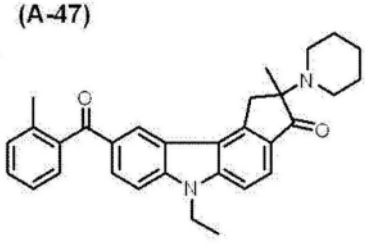
(A-47)



(A-48)



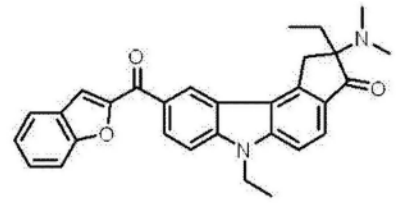
(A-49)

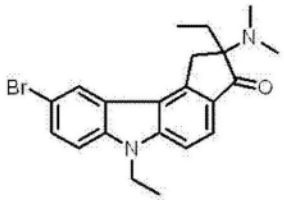


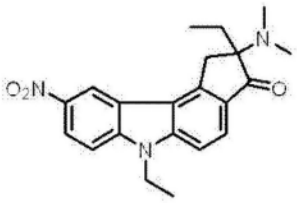
(A-50)

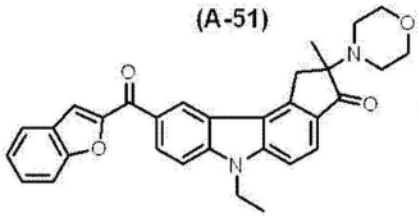
[0163] [化学式15]

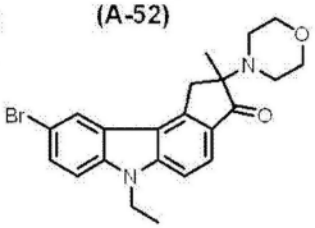
[0164]

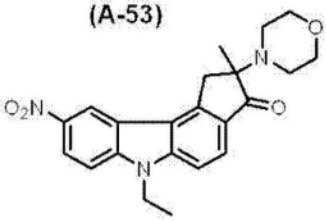

(A-51)

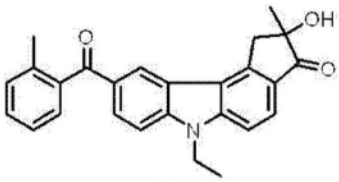

(A-52)

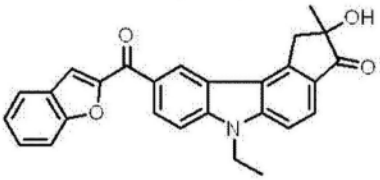

(A-53)

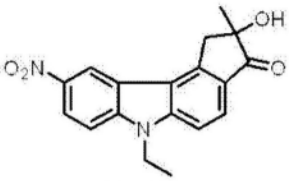

(A-54)

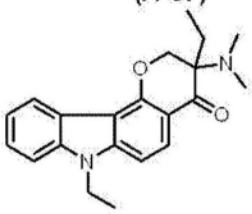

(A-55)

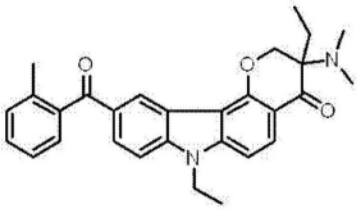

(A-56)

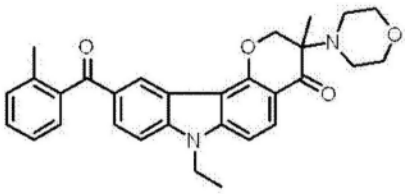

(A-57)

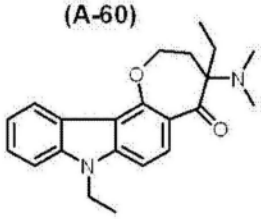

(A-58)

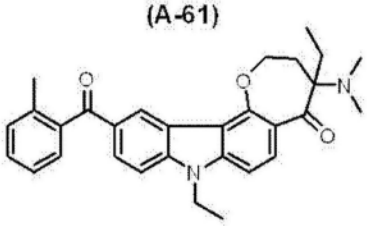

(A-59)

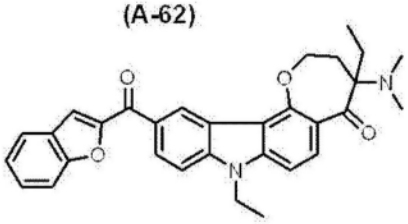

(A-60)

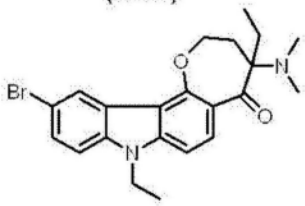

(A-61)

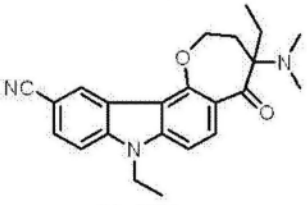

(A-62)

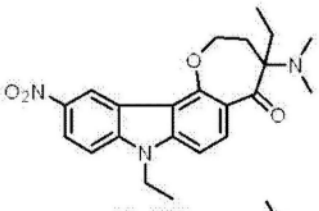

(A-63)

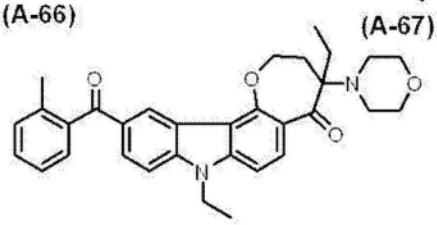

(A-64)

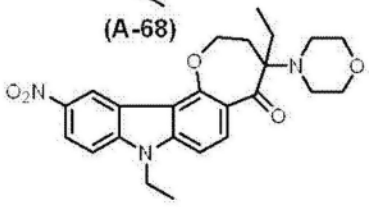

(A-65)


(A-66)

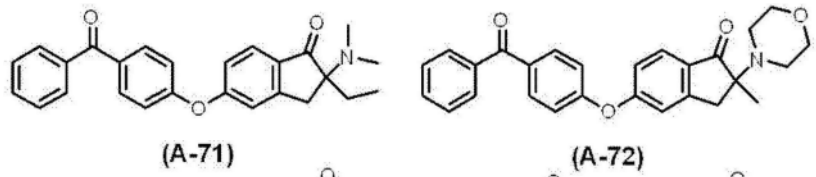

(A-67)


(A-68)


(A-69)

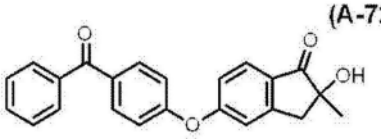

(A-70)

[0165] [化学式16]

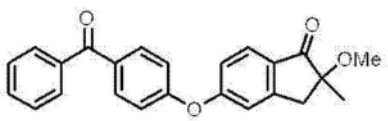


(A-71)

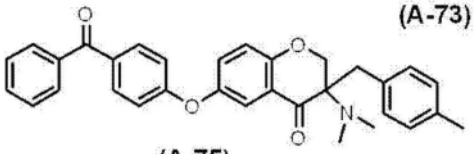
(A-72)



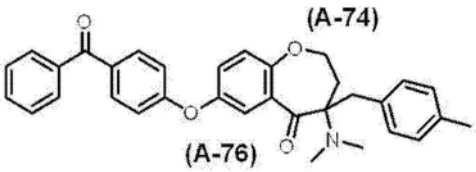
(A-73)



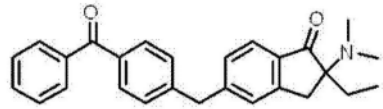
(A-74)



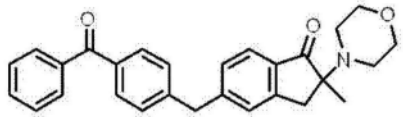
(A-75)



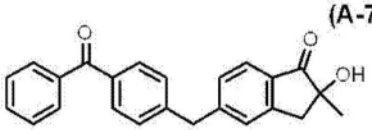
(A-76)



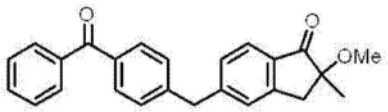
(A-77)



(A-78)

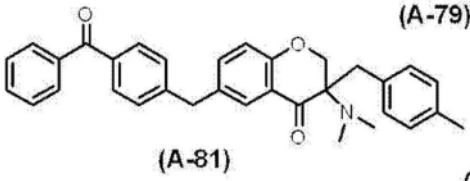


(A-79)

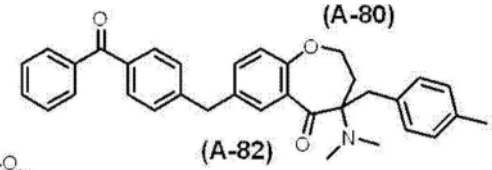


(A-80)

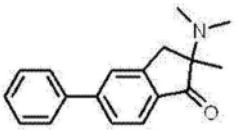
[0166]



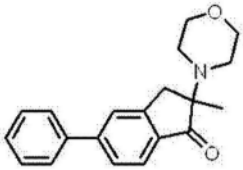
(A-81)



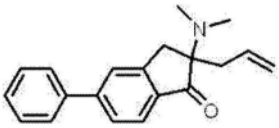
(A-82)



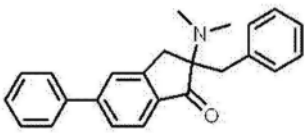
(A-83)



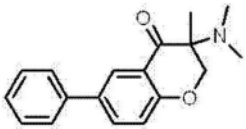
(A-84)



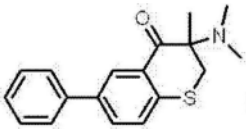
(A-85)



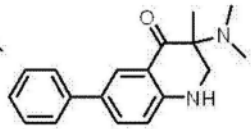
(A-86)



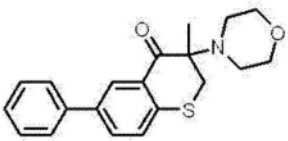
(A-87)



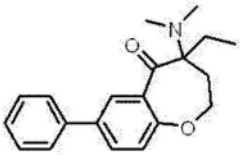
(A-88)



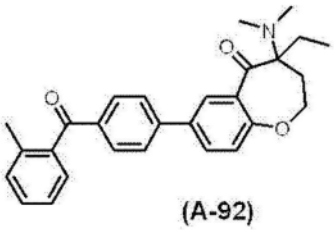
(A-89)



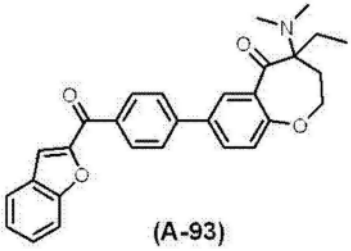
(A-90)



(A-91)

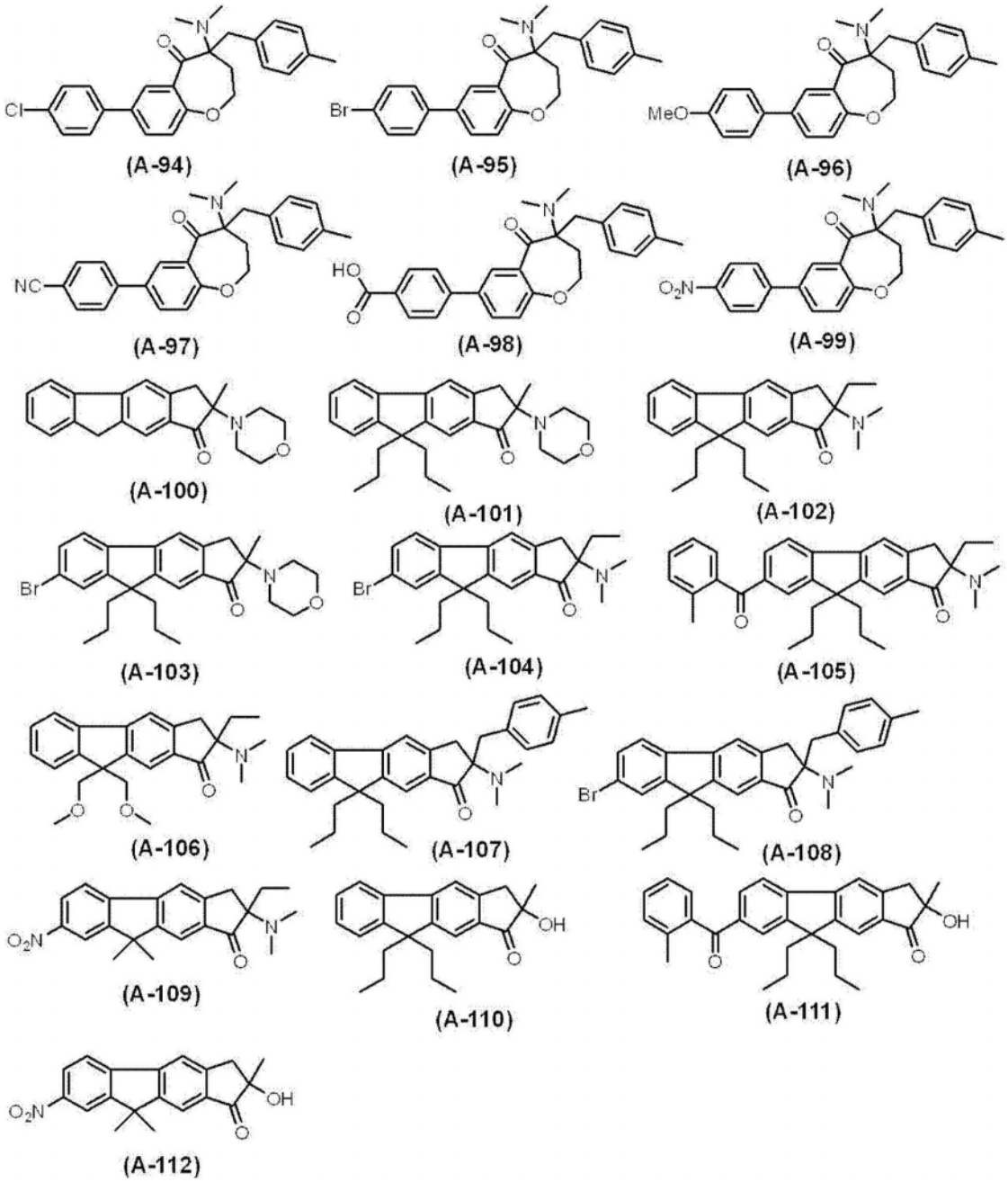


(A-92)



(A-93)

[0167] [化学式17]

[0168] 

[0169] 本发明所涉及的固化性组合物可以单独包含1种由上述式1表示的自由基聚合引发剂,也可以包含2种以上。在使用2种以上时,优选它们的总量在下述范围内。

[0170] 从放气抑制性及简便的观点出发,由上述式1表示的自由基聚合引发剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为0.01质量%~30质量%,更优选为0.05质量%~20质量%,进一步优选为0.1质量%~10质量%,尤其优选为1质量%~8质量%。

[0171] 并且,由上述式1表示的自由基聚合引发剂优选在波长450nm以上不具有吸收,更优选在波长420nm以上不具有吸收。即,由上述式1表示的自由基聚合引发剂优选为白色~淡黄色。若为上述颜色,对滤色器的分光的影响少而优选。

[0172] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂中,作为在上述波长具有吸收的结构,优选为咔唑结构、二苯基硫醚结构、联苯结构或芴结构。

[0173] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂的制造方法并无特别限制,可以通过公知的

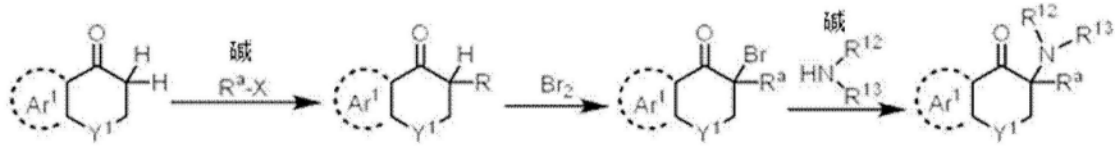
方法制造,也可以参考公知的方法制造。

[0174] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为α-氨基酮化合物时,能够与公知的链状α-氨基酮化合物相同的方法合成,例如,能够通过日本特开2008-31280号公报中记载的方法合成。

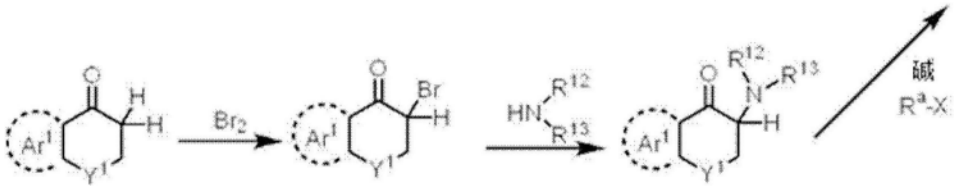
[0175] 并且,也可优选举出将连接于芳香族基团的环状酮化合物的α位用甲氧钠(碱)阴离子化并使其与卤代烷(R^a-X)进行反应而单烷基化,将其α位卤(溴)化而成的化合物在甲氧钠(碱)存在下与仲胺化合物($HNR^{12}R^{13}$)进行反应的方法。

[0176] 此外,也可优选举出使环状酮化合物的α位单卤(溴)化之后,使其与仲胺化合物($HNR^{12}R^{13}$)进行反应,最后在氢氧化钠(碱)存在下使其与卤代烷(R^a-X)进行反应而烷基化的方法。

[0177] [化学式18]



[0178]



[0179] 由上述式1表示的自由基聚合引发剂为α-羟基酮化合物时,可优选举出将与上述仲胺化合物进行反应的部分改为氢氧化钾而进行反应的方法。

[0180] 并且,作为成为前体的酮化合物的合成方法,例如,键合于芳香族基团的环状酮的合成方法能够参考日本特开2011-33793号公报、日本特开2011-209655号公报、日本特开2011-227295号公报、国际公开第2012/169812号、国际公开第2021/023144号等中记载的方法。

[0181] 作为用于反应的上述仲胺化合物,能够使用二甲胺、二乙胺、二丙胺、二丁胺、二甲醇胺、二乙醇胺、哌啶、吗啉、硫代吗啉、N-甲基哌嗪、N-乙基哌嗪、N-异丙基哌嗪、吡咯烷、二己胺、二辛胺、二癸胺、乙基甲胺等脂肪族仲胺化合物、氮丙啶、氮杂环丁烷、吡咯烷、哌啶、降莰烷二甲胺、1,3-双(4-哌啶)丙烷等脂环式仲胺化合物、苄基甲胺、二苯胺、二苄胺等芳香族仲胺化合物。

[0182] 其中,尤其优选为二甲胺或吗啉。

[0183] <其他自由基聚合引发剂>

[0184] 本发明所涉及的固化性组合物可以包含由上述式1表示的自由基聚合引发剂以外的其他自由基聚合引发剂。

[0185] 作为其他自由基聚合引发剂,可举出肟化合物、α-氨基苯乙酮化合物、α-羟基酮化合物、酰基膦化合物等。

[0186] 其中,优选为肟化合物。

[0187] 通过并用由上述式1表示的自由基聚合引发剂和其他自由基聚合引发剂,能够获得平衡性更优异的矩形性良好的图案。

[0188] 作为肟化合物,可举出日本特开2001-233842号公报中记载的化合物、日本特开2000-080068号公报中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第1653-1660页)中记载的化合物、J.C.S.Perkin II(1979年,第156-162页)中记载的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology(1995年,第202-232页)中记载的化合物、日本特开2000-066385号公报中记载的化合物、日本特表2004-534797号公报中记载的化合物、日本特表2006-342166号公报中记载的化合物、日本特开2017-019766号公报中记载的化合物、日本专利第6065596号公报中记载的化合物、国际公开第2015/152153号中记载的化合物、国际公开第2017/051680号中记载的化合物、日本特开2017-198865号公报中记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025～0038段中记载的化合物、国际公开第2013/167515号中记载的化合物、日本特开2020-172619号公报中记载的聚合物、国际公开第2020/152120号中记载的化合物、国际公开第2021/023144号中记载的肟酯化合物等。作为肟化合物的具体例,可举出3-苯甲酰氧基亚氨基丁-2-酮、3-乙酰氧基亚氨基丁-2-酮、3-丙酰氧基亚氨基丁-2-酮、2-乙酰氧基亚氨基戊-3-酮、2-乙酰氧基亚氨基-1-苯基丙-1-酮、2-苯甲酰氧基亚氨基-1-苯基丙-1-酮、3-(4-甲苯磺酰氧基)亚氨基丁-2-酮及2-乙氧基羰氧基亚氨基-1-苯基丙-1-酮等、1-[4-(苯硫基)苯基]-3-环己基-丙-1,2-二酮-2-(O-乙酰肟)。作为市售品,可举出Irgacure-OXE01、Irgacure-OXE02、Irgacure-OXE03、Irgacure-OXE04(以上为BASF公司制造)、TR-PBG-304、TR-PBG-327(TRONLY公司制造)、Adeka Optomer N-1919(ADEKA CORPORATION制,日本特开2012-014052号公报中记载的光聚合引发剂2)。

[0189] 并且,作为肟化合物,也优选使用无着色性的化合物或透明性高且不易变色的化合物。作为市售品,可举出ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831、NCI-930(以上为ADEKA CORPORATION制造)等。

[0190] 并且,作为其他自由基聚合引发剂,也能够使用日本特表2020-507664号公报中记载的芴基氨基酮类光引发剂。

[0191] 作为肟化合物,也能够使用具有芴环的肟化合物。作为具有芴环的肟化合物的具体例,可举出日本特开2014-137466号公报中记载的化合物、日本专利第6636081号公报中记载的化合物、韩国公开专利第10-2016-0109444号公报中记载的化合物。

[0192] 作为肟化合物,也能够使用具有咔唑环的至少一个苯环成为萘环的骨架的肟化合物。作为此类肟化合物的具体例,可举出国际公开第2013/083505号中记载的化合物。

[0193] 作为肟化合物,也能够使用具有氟原子的肟化合物。作为具有氟原子的肟化合物的具体例,可举出日本特开2010-262028号公报中记载的化合物、日本特表2014-500852号公报中记载的化合物24、36～40、日本特开2013-164471号公报中记载的化合物(C-3)等。

[0194] 作为肟化合物,能够使用具有硝基的肟化合物。具有硝基的肟化合物也优选为二聚体。作为具有硝基的肟化合物的具体例,可举出日本特开2013-114249号公报的0031～0047段、日本特开2014-137466号公报的0008～0012、0070～0079段中记载的化合物、日本专利4223071号公报的0007～0025段中记载的化合物、ADEKA ARKLS NCI-831(ADEKA CORPORATION制造)。

[0195] 作为肟化合物,也能够使用具有苯并呋喃骨架的肟化合物。作为具体例,可举出国际公开第2015/036910号中记载的OE-01～OE-75。

[0196] 作为肟化合物,也能够使用在咔唑骨架上键合了具有羟基的取代基的肟化合物。

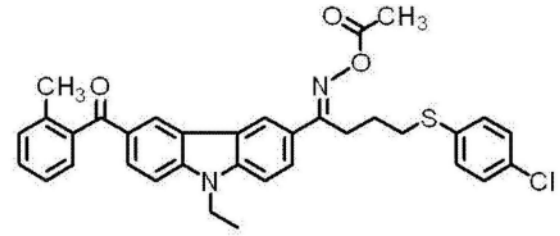
作为此类光聚合引发剂,可举出国际公开第2019/088055号中记载的化合物等。

[0197] 作为光肟化合物,也能够使用具有对芳香族环导入了吸电子基团的芳香族环基Ar^{OX1}的肟化合物(以下,也称为肟化合物OX。)。作为上述芳香族环基Ar^{OX1}所具有的吸电子基团,可举出酰基、硝基、三氟甲基、烷基亚磺酰基、芳基亚磺酰基、烷基磺酰基、芳基磺酰基、氰基,优选为酰基及硝基,从容易形成耐光性优异的膜的理由出发,更优选为酰基,进一步优选为苯甲酰基。苯甲酰基可以具有取代基。作为取代基,优选为卤素原子、氰基、硝基、羟基、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环基、杂环氧基、烯基、烷基硫烷基、芳基硫烷基、酰基或氨基,更优选为烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、杂环氧基、烷基硫烷基、芳基硫烷基或氨基,进一步优选为烷氧基、烷基硫烷基或氨基。

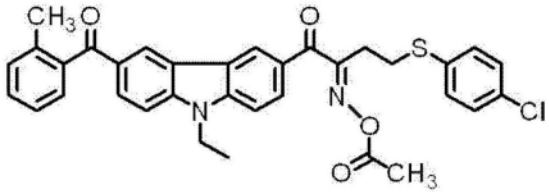
[0198] 作为肟化合物OX的具体例,可举出日本专利第4600600号公报的0083～0105段中记载的化合物。

[0199] 并且,作为肟化合物,能够尤其优选例示以下所示的化合物。

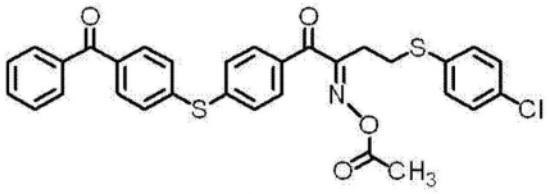
[0200] [化学式19]



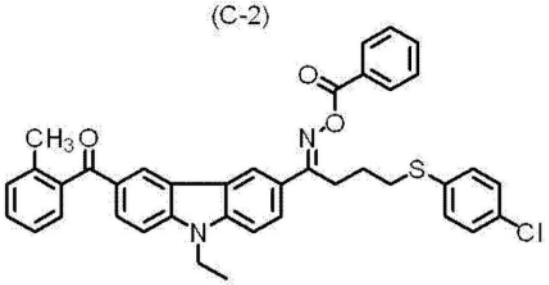
(C-1)



(C-2)

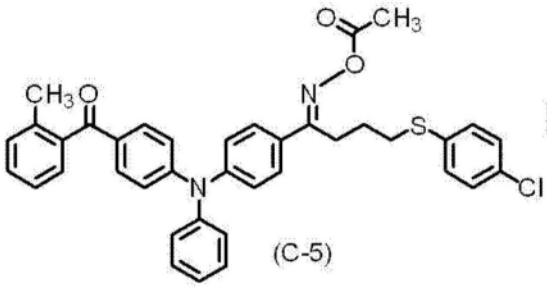


(C-3)

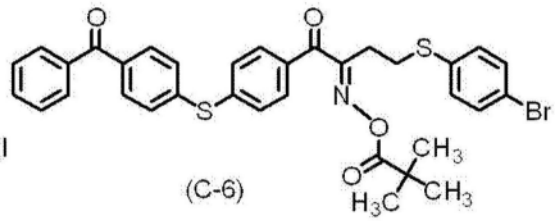


(C-4)

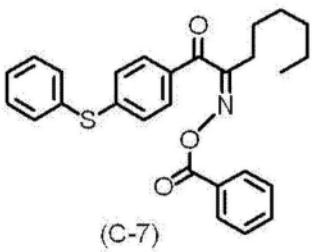
[0201]



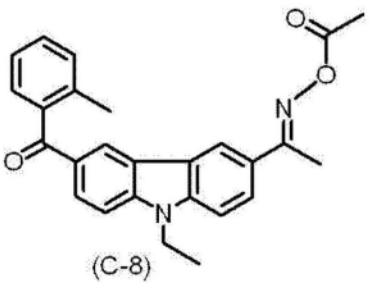
(C-5)



(C-6)

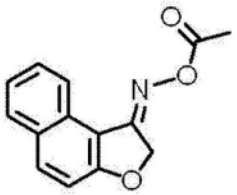


(C-7)

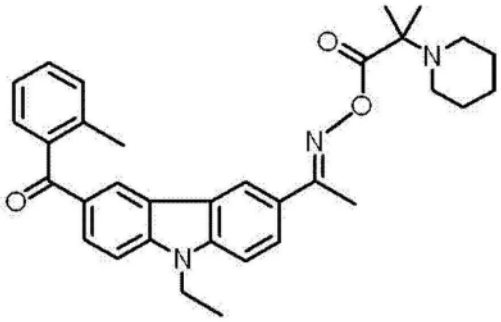


(C-8)

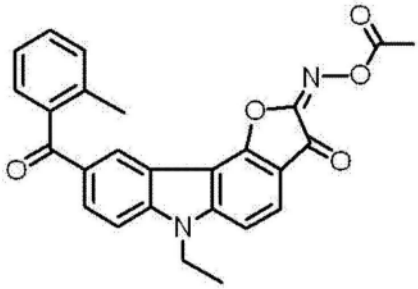
[0202] [化学式20]



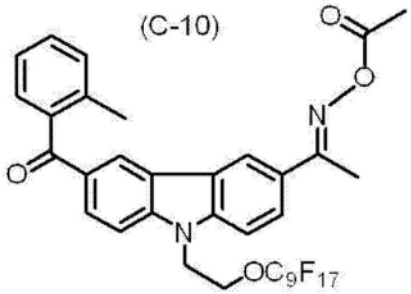
(C-9)



(C-10)

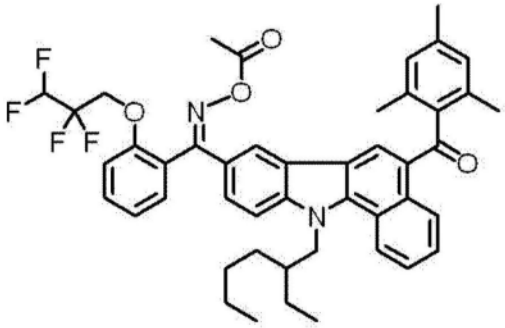


(C-11)

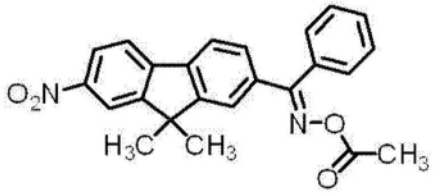


(C-12)

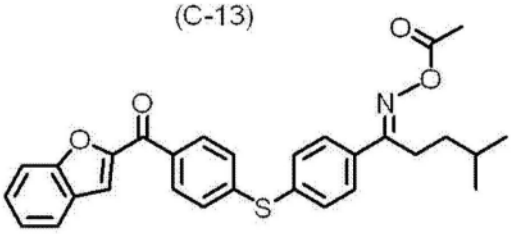
[0203]



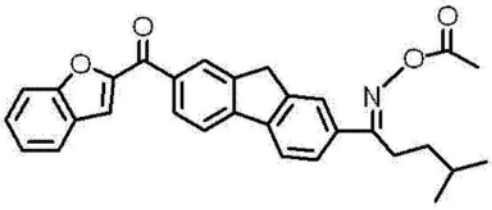
(C-13)



(C-14)

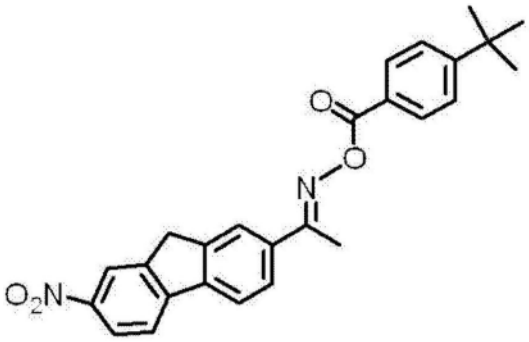


(C-15)

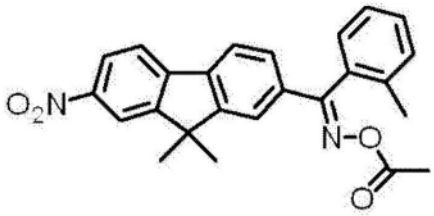


(C-16)

[0204] [化学式21]

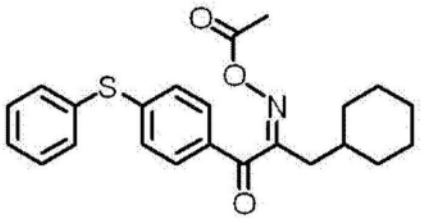


(C-17)

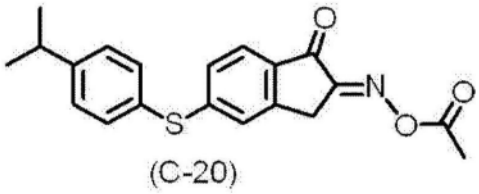


(C-18)

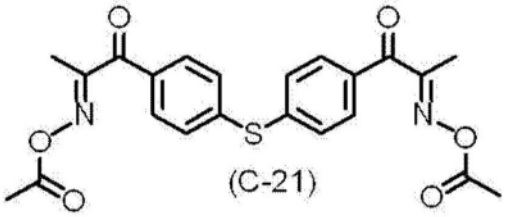
[0205]



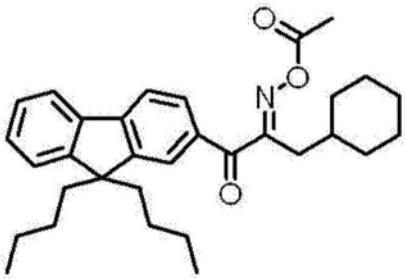
(C-19)



(C-20)



(C-21)



(C-22)

[0206] 与其他自由基聚合引发剂并用时的质量比率并无特别限制,从放气抑制性的观点出发,由上述式1表示的自由基聚合引发剂的含量相对于聚合引发剂的总质量,优选为10质量%以上,更优选为50质量%以上,进一步优选为80质量%以上,尤其优选为90质量%以上。

[0207] <自由基聚合性化合物>

[0208] 本发明所涉及的固化性组合物包含自由基聚合性化合物。

[0209] 作为自由基聚合性化合物,可举出具有烯属不饱和基团的化合物等。

[0210] 作为树脂类型自由基聚合性化合物,可举出包含具有自由基聚合性基团的重复单元的树脂等。树脂类型聚合性化合物的重均分子量(Mw)优选为2,000~2,000,000。重均分子量的上限更优选为1,000,000以下,进一步优选为500,000以下。重均分子量的下限更优选为3,000以上,进一步优选为5,000以上。

[0211] 单体类型自由基聚合性化合物(聚合性单体)的分子量优选为小于2,000,更优选为1,500以下。聚合性单体的分子量的下限优选为100以上,更优选为200以上。

[0212] 并且,作为聚合性单体的具有烯属不饱和基团的化合物优选为3~15官能(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为3~6官能(甲基)丙烯酸酯化合物。作为具体例,可举出日本特开2009-288705号公报的0095~0108段、日本特开2013-029760号公报的0227段、日本特开2008-292970号公报的0254~0257段、日本特开2013-253224号公报的0034~0038段、日本

特开2012-208494号公报的0477段、日本特开2017-048367号公报、日本专利第6057891号公报、日本专利第6031807号公报、日本特开2017-194662号公报中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。

[0213] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,可举出二季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-330;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-320;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD D-310;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯(市售品为KAYARAD DPHA;Nippon Kayaku Co.,Ltd.制,NK ESTER A-DPH-12E;Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造)及这些化合物的(甲基)丙烯酰基经由乙二醇和/或丙二醇残基键合的结构的化合物(例如,由SARTOMER Company,Inc.市售的SR454、SR499)等。并且,作为具有烯属不饱和基团的化合物,也能够使用二甘油EO(环氧乙烷)改性(甲基)丙烯酸酯(市售品为M-460;TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、季戊四醇四丙烯酸酯(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制,NK ESTER A-TMMT)、1,6-己二醇二丙烯酸酯(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制,KAYARAD HDDA)、RP-1040(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、ARONIX TO-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、NK Oligo UA-7200(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、8UH-1006、8UH-1012(Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制造)、LIGHT ACRYLATE POB-A0(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)等。

[0214] 并且,作为具有烯属不饱和基团的化合物,也优选使用三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧丙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、异三聚氰酸环氧乙烷改性三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等3官能(甲基)丙烯酸酯化合物。作为3官能(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品,可举出ARONIX M-309、M-310、M-321、M-350、M-360、M-313、M-315、M-306、M-305、M-303、M-452、M-450(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)、NK ESTER A9300、A-GLY-9E、A-GLY-20E、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMM-3LM-N、A-TMPT、TMPT(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、KAYARAD GPO-303、TMPTA、THE-330、TPA-330、PET-30(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等。

[0215] 具有烯属不饱和基团的化合物可以进一步具有羧基、磺基、磷酸基等酸基。作为此类化合物的市售品,可举出ARONIX M-305、M-510、M-520、ARONIX TO-2349(TOAGOSEI CO.,LTD.制造)等。

[0216] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,也能够使用具有己内酯结构的化合物。关于具有己内酯结构的化合物,能够参考日本特开2013-253224号公报的0042～0045段的记载,该内容编入本说明书中。关于具有己内酯结构的化合物,例如,可举出由Nippon Kayaku Co.,Ltd.市售的DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120等。

[0217] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,也能够使用具有烯属不饱和基团及亚烷氧基的化合物。此类化合物优选为具有烯属不饱和基团及乙烯氧基和/或丙烯氧基的化合物,更优选为具有烯属不饱和基团及乙烯氧基的化合物,进一步优选为具有4～20个乙烯氧基的3～6官能(甲基)丙烯酸酯化合物。作为市售品,例如可举出SARTOMER Company,Inc.制具有4个乙烯氧基的4官能(甲基)丙烯酸酯SR494、Nippon Kayaku Co.,Ltd.制具有3个异丁烯氧基的3官能(甲基)丙烯酸酯KAYARAD TPA-330等。

[0218] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,也能够使用具有芴骨架的聚合性化合物。作

为市售品,可举出OGSOL FA-0200、FA-0300(Osaka Gas ChemicalsCo.,Ltd.制具有芴骨架的(甲基)丙烯酸酯单体)等。

[0219] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,也优选使用实质上不含有甲苯等环境管制物质的化合物。作为此类化合物的市售品,可举出KAYARAD DPHA LT、KAYARAD DPEA-12 LT(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)等。

[0220] 作为具有烯属不饱和基团的化合物,也优选使用UA-7200(SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)、DPHA-40H(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600、LINC-202UA(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)、8UH-1006、8UH-1012(以上为Taisei Fine Chemical Co.,Ltd.制造)、LIGHT ACRYLATE POB-A0(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)等。

[0221] 自由基聚合性化合物的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为0.1质量%~50质量%。下限更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。上限更优选为45质量%以下,进一步优选为40质量%以下。

[0222] 本发明所涉及的固化性组合物中,自由基聚合性化合物可以仅使用1种,也可以使用2种以上。在使用2种以上时,优选它们的总量在上述范围内。

[0223] <着色剂>

[0224] 本发明所涉及的固化性组合物优选包含着色剂。

[0225] 作为着色剂,可举出彩色着色剂及黑色着色剂等。作为彩色着色剂,可举出在波长400nm~700nm的范围内具有极大吸收波长的着色剂。例如,可举出绿色着色剂、红色着色剂、黄色着色剂、紫色着色剂、蓝色着色剂、橙色着色剂等。其他着色剂优选为彩色着色剂,优选为选自黄色着色剂及绿色着色剂中的至少1种,更优选为黄色着色剂。

[0226] 着色剂可以为颜料,也可以为染料,优选为颜料。

[0227] 颜料的平均一次粒径优选为1nm~200nm。下限更优选为5nm以上,进一步优选为10nm以上。上限更优选为180nm以下,进一步优选为150nm以下,尤其优选为100nm以下。另外,在本说明书中,颜料的一次粒径能够通过透射式电子显微镜观察颜料的一次粒子,并根据所获得的图像照片来求出。具体而言,求出颜料的一次粒子的投影面积,并算出与其相对应的圆当量直径作为颜料的一次粒径。并且,将本说明书中的平均一次粒径设为针对400个颜料的一次粒子的一次粒径的算数平均值。并且,颜料的一次粒子是指未凝聚的独立粒子。

[0228] 作为绿色着色剂,可举出酞菁化合物及方酸化合物,优选为酞菁化合物。并且,绿色着色剂优选为颜料。作为绿色着色剂的具体例,可举出C.I.颜料绿7、10、36、37、58、59、62、63、64、65、66等绿色颜料。并且,作为绿色着色剂,也能够使用在一分子中的卤素原子数平均为10~14个、溴原子数平均为8~12个、氯原子数平均为2~5个的卤化锌酞菁颜料。作为具体例,可举出国际公开第2015/118720号中记载的化合物。并且,作为绿色着色剂,也能够使用中国专利申请第106909027号说明书中记载的化合物、国际公开第2012/102395号中记载的将磷酸酯作为配位体的酞菁化合物、日本特开2019-008014号公报中记载的酞菁化合物、日本特开2018-180023号公报中记载的酞菁化合物、日本特开2019-038958号公报中记载的化合物、日本特开2020-070426号公报中记载的铝酞菁化合物、日本特开2020-076995号公报中记载的核壳型色素、日本特表2020-504758号公报中记载的二芳基甲烷化合物等。

[0229] 绿色着色剂优选为C.I.颜料绿7、36、58、59、62、63,更优选为C.I.颜料绿7、36、58、59。

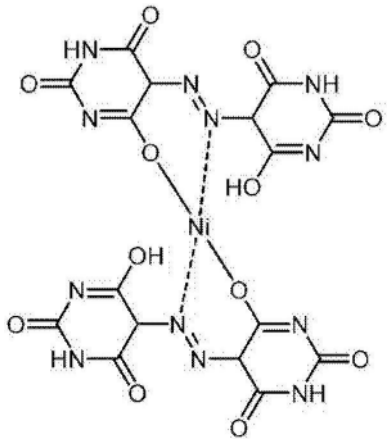
[0230] 作为红色着色剂,可举出二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、偶氮化合物、萘酚化合物、偶氮甲碱化合物、呫吨化合物、喹吖啶酮化合物、苝化合物、硫靛化合物,优选为二酮吡咯并吡咯化合物、蒽醌化合物、偶氮化合物,更优选为二酮吡咯并吡咯化合物。并且,红色着色剂优选为颜料。作为红色着色剂的具体例,可举出C.I.(颜色索引)颜料红1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、269、270、272、279、291、294、295、296、297等红色颜料。并且,作为红色着色剂,也能够使用日本特开2017-201384号公报中记载的结构中至少1个溴原子经取代的二酮吡咯并吡咯化合物、日本专利第6248838号的0016～0022段中记载的二酮吡咯并吡咯化合物、国际公开第2012/102399号中记载的二酮吡咯并吡咯化合物、国际公开第2012/117965号中记载的二酮吡咯并吡咯化合物、日本特开2020-085947号公报中记载的溴化二酮吡咯并吡咯化合物、日本特开2012-229344号公报中记载的萘酚偶氮化合物、日本专利第6516119号公报中记载的红色着色剂、日本专利第6525101号公报中记载的红色着色剂、日本特开2020-090632号公报的0229段中记载的溴化二酮吡咯并吡咯化合物、韩国公开专利第10-2019-0140741号公报中记载的蒽醌化合物、韩国公开专利第10-2019-0140744号公报中记载的蒽醌化合物、日本特开2020-079396号公报中记载的苝化合物、日本特开2020-083982号公报中记载的苝化合物、日本特开2018-035345号公报中记载的呫吨化合物、特开2020-066702号公报的0025～0041段中记载的二酮吡咯并吡咯化合物等。并且,作为红色着色剂,也能够使用具有如下结构的化合物:对芳香族环导入了键合有氧原子、硫原子或氮原子的基团的芳香族环基与二酮吡咯并吡咯骨架键合的结构。作为红色着色剂,也能够使用Lumogen F Orange 240(BASF公司制,红色颜料,苝颜料)。

[0231] 红色着色剂优选为C.I.颜料红122、177、179、254、255、264、269、272、291,更优选为C.I.颜料红254、264、272。

[0232] 作为黄色着色剂,可举出偶氮化合物、偶氮甲碱化合物、异吲哚啉化合物、蝶啶基化合物、喹酞酮化合物及苝化合物等。黄色着色剂优选为颜料,更优选为偶氮颜料、偶氮甲碱颜料、异吲哚啉颜料、蝶啶基颜料、喹酞酮颜料或苝颜料,更优选为偶氮颜料或偶氮甲碱颜料。作为黄色着色剂的具体例,可举出C.I.颜料黄1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、1 68、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214、215、228、231、232、233、234、235、236等黄色颜料。

[0233] 并且,作为黄色着色剂,也能够使用下述结构的偶氮巴比妥酸镍络合物。

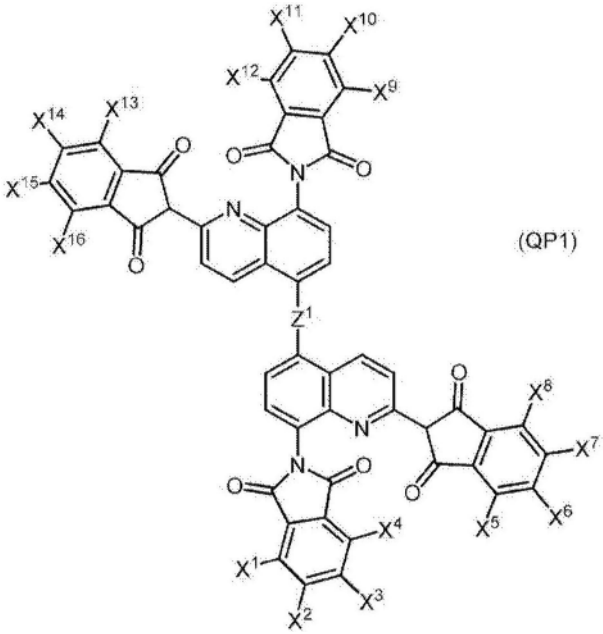
[0234] [化学式22]

[0235] 

[0236] 并且,作为黄色着色剂,也能够使用日本特开2017-201003号公报中记载的化合物、日本特开2017-197719号公报中记载的化合物、日本特开2017-171912号公报的0011～0062、0137～0276段中记载的化合物、日本特开2017-171913号公报的0010～0062、0138～0295段中记载的化合物、日本特开2017-171914号公报的0011～0062、0139～0190段中记载的化合物、日本特开2017-171915号公报的0010～0065、0142～0222段中记载的化合物、日本特开2013-054339号公报的0011～0034段中记载的喹酞酮化合物、日本特开2014-026228号公报的0013～0058段中记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-062644号公报中记载的异吲哚啉化合物、日本特开2018-203798号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-062578号公报中记载的喹酞酮化合物、日本专利第6432076号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-155881号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-111757号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2018-040835号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2017-197640号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2016-145282号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2014-085565号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2014-021139号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-209614号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-209435号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-181015号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-061622号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2013-032486号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2012-226110号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-074987号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-081565号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-074986号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-074985号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-050420号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2008-031281号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特公昭48-032765号公报中记载的喹酞酮化合物、日本特开2019-008014号公报中记载的喹酞酮化合物、日本专利第6607427号公报中记载的喹酞酮化合物、韩国公开专利第10-2014-0034963号公报中记载的化合物、日本特开2017-095706号公报中记载的化合物、中国台湾地区专利申请公开第201920495号公报中记载的化合物、日本专利第6607427号公报中记载的化合物、日本特开2020-033525号公报中记载的化合物、日本特开2020-033524号公报中记载的化合物、日本特开2020-033523号公报中记载的化合物、日本特开2020-033522号公报中记载的化合物、日本特开2020-033521号公报中记载的化合物、国际公开第2020/045200号中记载的化合物、国际公开第2020/045199号中记载的化合物、国际公开第2020/045197号中记载的化合物、日本特开2020-093994号中记载的偶氮化合物、国际公开第2020/105346号中记载的苝化合物、日本

特表2020-517791号中记载的喹酞酮化合物、由下述式(QP1)表示的化合物、由下述式(QP2)表示的化合物。并且,从提高色值的观点出发,也可优选使用对这些化合物进行了多聚体化的化合物。

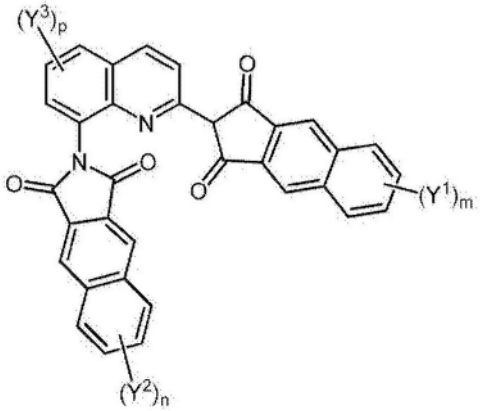
[0237] [化学式23]

[0238] 

(QP1)

[0239] 式(QP1)中,X^1~X^{16}各自独立地表示氢原子或卤素原子,Z^1表示碳原子数1~3的亚烷基。作为由式(QP1)表示的化合物的具体例,可举出日本专利第6443711号公报的0016段中记载的化合物。

[0240] [化学式24]

[0241] 

(QP2)

[0242] 式(QP2)中,Y^1~Y^3分别独立地表示卤素原子。n、m表示0~6的整数,p表示0~5的整数。(n+m)为1以上。作为由式(QP2)表示的化合物的具体例,可举出日本专利6432077号公报的0047~0048段中记载的化合物。

[0243] 黄色着色剂优选为C.I.颜料黄117、129、138、139、150、185。

[0244] 作为橙色着色剂,可举出C.I.颜料橙2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71、73等橙色颜料。

[0245] 作为紫色着色剂,可举出C.I.颜料紫1、19、23、27、32、37、42、60、61等紫色颜料。

[0246] 作为蓝色着色剂,可举出C.I.颜料蓝1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、

29、60、64、66、79、80、87、88等。并且,作为蓝色着色剂,也能够使用具有磷原子的铝酞菁化合物。作为具体例,可举出日本特开2012-247591号公报的0022～0030段、日本特开2011-157478号公报的0047段中记载的化合物。

[0247] 彩色着色剂也能够使用染料。作为染料,并无特别限制,能够使用公知的染料。例如,可举出吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三芳基甲烷系、蒽醌系、蒽吡啶酮系、亚苄基系、氧杂菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、吩噻嗪系、吡咯并吡唑偶氮甲碱系、呫吨系、酞菁系、苯并吡喃系、靛蓝系、吡咯亚甲基系等染料。

[0248] 彩色着色剂也能够使用色素多聚体。色素多聚体优选为溶解于有机溶剂中而使用的染料。并且,色素多聚体可以形成粒子。色素多聚体为粒子时,通常以分散在溶剂中的状态使用。粒子状态的色素多聚体例如能够通过乳化聚合获得,可举出日本特开2015-214682号公报中记载的化合物及制造方法作为具体例。色素多聚体为在一分子中具有2个以上色素结构的化合物,优选具有3个以上色素结构。上限并不受特别限定,也能够设为100以下。一分子中所具有的多个色素结构可以为相同的色素结构,也可以为不同的色素结构。色素多聚体的重均分子量(Mw)优选为2000～50000。下限更优选为3000以上,进一步优选为6000以上。上限更优选为30000以下,进一步优选为20000以下。色素多聚体也能够使用日本特开2011-213925号公报、日本特开2013-041097号公报、日本特开2015-028144号公报、日本特开2015-030742号公报、国际公开第2016/031442号等中记载的化合物。

[0249] 彩色着色剂能够使用日本特表2020-504758号公报中记载的二芳基甲烷化合物、韩国公开专利第10-2020-0028160号公报中记载的三芳基甲烷染料聚合物、日本特开2020-117638号公报中记载的呫吨化合物、国际公开第2020/174991号中记载的酞菁化合物、日本特开2020-160279号公报中记载的异吲哚啉化合物或它们的盐、韩国公开专利第10-2020-0069442号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069730号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069070号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069067号公报中记载的由式1表示的化合物、韩国公开专利第10-2020-0069062号公报中记载的由式1表示的化合物、日本专利第6809649号中记载的卤化锌酞菁颜料、日本特开2020-180176号公报中记载的异吲哚啉化合物。彩色着色剂可以为轮烷,色素骨架可以用于轮烷的环状结构,也可以用于棒状结构,也可以用于两种结构。

[0250] 彩色着色剂也可以组合使用2种以上。并且,组合使用2种以上的彩色着色剂时,可以通过2种以上的彩色着色剂的组合形成黑色。

[0251] 作为黑色着色剂,并不受特别限定,能够使用公知的着色剂。例如,作为无机黑色着色剂,可举出碳黑、钛黑、石墨等,优选为碳黑或钛黑,更优选为钛黑。钛黑是指含有钛原子的黑色粒子,优选为低次氧化钛、氧氮化钛。钛黑能够以提高分散性、抑制凝聚性等为目的,根据需要进行表面修饰。例如,能够用氧化硅、氧化钛、氧化锗、氧化铝、氧化镁或氧化锆包覆钛黑的表面。并且,也能够进行利用如日本特开2007-302836号公报中示出的拨水性物质的处理。作为黑色着色剂,也能够使用颜色索引(C.I.)颜料黑1、7。关于钛黑,优选各粒子的一次粒径及平均一次粒径均小。具体而言,平均一次粒径优选为10～45nm。钛黑也能够用作分散物。例如,可举出如下分散物:包含钛黑粒子及二氧化硅粒子,将分散物中的Si原子与Ti原子的含有比调整在0.20～0.50的范围内的分散物等。关于上述分散物,能够参考日

本特开2012-169556号公报的0020～0105段的记载,该内容编入本说明书中。作为钛黑的市售品的例子,可举出钛黑10S、12S、13R、13M、13M-C、13R-N、13M-T(产品名:Mitsubishi Materials Corporation制造)、Tilack D(产品名:Ako Kasei Co.,Ltd.制造)等。作为有机黑色着色剂,可举出双苯并呋喃酮化合物、偶氮甲碱化合物、苝化合物、偶氮化合物等,优选为双苯并呋喃酮化合物、苝化合物。作为双苯并呋喃酮化合物,可举出日本特表2010-534726号公报、日本特表2012-515233号公报、日本特表2012-515234号公报、国际公开2014/208348号、日本特表2015-525260号公报等中记载的化合物,例如能够作为BASF公司制"Irgaphor Black"获得。作为苝化合物,可举出C.I.颜料黑31、32等。作为偶氮甲碱化合物,可举出本日本特开平01-170601号公报、日本特开平02-034664号公报等中记载的化合物,例如能够作为Dainichiseika Color&Chemicals Mfg.Co.,Ltd.制"CHROMO FINE BLACK A1103"获得。并且,作为有机黑色着色剂,也可以使用日本特开2017-226821号公报的0016～0020段中记载的苝黑(Lumogen Black FK4280等)。

[0252] 本发明所涉及的固化性组合物可以单独包含着色剂,也可以包含2种以上。在使用2种以上时,优选它们的总量在下述范围内。

[0253] 着色剂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为10质量%～75质量%。上限更优选为70质量%以下,进一步优选为65质量%以下。下限更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上。

[0254] <树脂>

[0255] 本发明所涉及的固化性组合物优选包含树脂。

[0256] 本发明所涉及的固化性组合物能够使用树脂作为自由基聚合性化合物。自由基聚合性化合物优选使用至少包含树脂的化合物。例如,以使颜料分散于固化性组合物中等的用途、粘合剂的用途配合树脂。另外,将主要用于使颜料分散于固化性组合物中等的树脂也称为分散剂。但是,树脂的此类用途为一例,也能够以此类用途以外的用途为目的使用树脂。

[0257] 另外,具有自由基聚合性基团的树脂也属于自由基聚合性化合物。

[0258] 树脂的重均分子量优选为3000～2000000。上限优选为1000000以下,更优选为500000以下。下限优选为4000以上,更优选为5000以上。

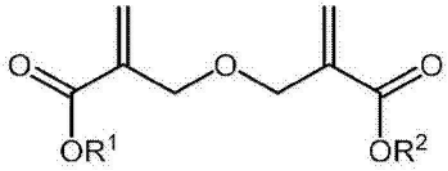
[0259] 作为树脂,可举出(甲基)丙烯酸树脂、环氧树脂、烯-硫醇树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚树脂、聚芳酯树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯树脂、聚亚芳基醚氧化膦树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、环烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、乙酸乙烯酯树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚氨酯树脂、聚脲树脂等。在这些树脂中,可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。作为环烯烃树脂,从提高耐热性的观点出发,优选为降冰片烯树脂。作为降冰片烯树脂的市售品,例如可举出JSR Corporation制ARTON系列(例如,ARTON F4520)等。并且,作为树脂,也能够使用国际公开第2016/088645号的实施例中记载的树脂、日本特开2017-057265号公报中记载的树脂、日本特开2017-032685号公报中记载的树脂、日本特开2017-075248号公报中记载的树脂、日本特开2017-066240号公报中记载的树脂、日本特开2017-167513号公报中记载的树脂、日本特开2017-173787号公报中记载的树脂、日本特开2017-206689号公报的0041～0060段中记载的树脂、日本特开2018-010856号公报的0022～0071段中记载的树脂、日本特开2016-222891号公报

中记载的嵌段多异氰酸酯树脂、日本特开2020-122052号公报中记载的树脂、日本特开2020-111656号公报中记载的树脂、日本特开2020-139021号公报中记载的树脂、日本特开2017-138503号公报中记载的包含主链具有环结构的结构单元及侧链具有联苯基的结构单元的树脂。并且,作为树脂,也能够优选使用具有芴骨架的树脂。关于具有芴骨架的树脂,能够参考美国专利申请公开第2017/0102610号说明书的记载,该内容编入本说明书中。并且,作为树脂,也能够使用日本特开2020-186373号公报的0199～0233段中记载的树脂、日本特开2020-186325号公报中记载的碱溶性树脂、韩国公开专利第10-2020-0078339号公报中记载的由式1表示的树脂。

[0260] 作为树脂,优选使用具有酸基的树脂。作为酸基,例如可举出羧基、磷酸基、磺基、酚性羟基等。这些酸基可以仅为1种,也可以为2种以上。例如,具有酸基的树脂能够用作碱溶性树脂。具有酸基的树脂的酸值优选为30～500mgKOH/g。下限优选为50mgKOH/g以上,更优选为70mgKOH/g以上。上限优选为400mgKOH/g以下,更优选为200mgKOH/g以下,进一步优选为150mgKOH/g以下,最优选为120mgKOH/g以下。

[0261] 作为树脂,也优选包括包含源自由式(ED1)表示的化合物和/或由式(ED2)表示的化合物(以下,有时将这些化合物也称为“醚二聚体”。)的重复单元的树脂。

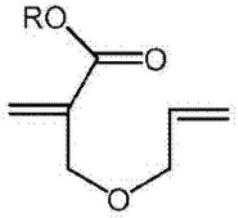
[0262] [化学式25]

[0263] 

(ED1)

[0264] 式(ED1)中,R^1及R^2分别独立地表示氢原子或可以具有取代基的碳原子数1～25的烃基。

[0265] [化学式26]

[0266] 

(ED2)

[0267] 式(ED2)中,R表示氢原子或碳原子数1～30的有机基团。作为式(ED2)的具体例,能够参考日本特开2010-168539号公报的记载。

[0268] 关于醚二聚体的具体例,能够参考日本特开2013-029760号公报的0317段,该内容编入本说明书中。

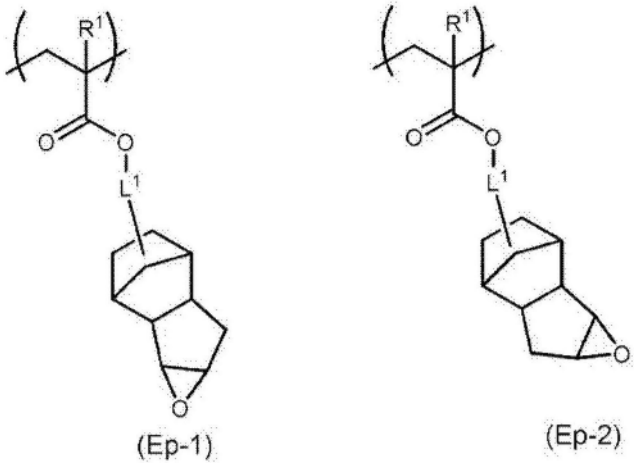
[0269] 作为树脂,也优选使用具有聚合性基团的树脂。聚合性基团可举出烯属不饱和基团及环状醚基。

[0270] 并且,作为树脂,也能够使用具有选自由式(Ep-1)表示的重复单元及由式(Ep-2)表示的重复单元中的至少1种重复单元(以下,也称为重复单元Ep)的树脂(以下,也称为树脂Ep)。上述树脂Ep可以仅包含由式(Ep-1)表示的重复单元及由式(Ep-2)表示的重复单元中任一个重复单元,也可以分别包含由式(Ep-1)表示的重复单元和由式(Ep-2)表示的重复单元。包含两种重复单元时,由式(Ep-1)表示的重复单元与由式(Ep-2)表示的重复单元的

比以摩尔比计,优选为由式(Ep-1)表示的重复单元:由式(Ep-2)表示的重复单元=5:95~95:5,更优选为10:90~90:10,进一步优选为20:80~80:20。

[0271] [化学式27]

[0272]



[0273] 式(Ep-1)、(Ep-2)中,L^1表示单键或2价连接基团,R^1表示氢原子或取代基。作为R^1所表示的取代基,可举出烷基及芳基,优选为烷基。烷基的碳原子数优选为1~10,更优选为1~5,进一步优选为1~3。R^1优选为氢原子或甲基。作为L^1所表示的2价连接基团,可举出亚烷基(优选为碳原子数1~12的亚烷基)、亚芳基(优选为碳原子数6~20的亚芳基)、-NH-、-SO-、-SO_2-、-CO-、-O-、-COO-、-OCO-、-S-及组合这些中的2个以上而成的基团。亚烷基可以为直链状、支链状及环状中的任一种,优选为直链状或支链状。并且,亚烷基可以具有取代基,也可以未经取代。作为取代基,可举出羟基、烷氧基等。

[0274] 树脂Ep中的上述重复单元Ep的含量优选在树脂Ep的所有重复单元中为1摩尔%~100摩尔%。上限优选为90摩尔%以下,更优选为80摩尔%以下。下限优选为2摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上。

[0275] 树脂Ep可以包含上述重复单元Ep以外的其他重复单元。作为其他重复单元,可举出具有酸基的重复单元、具有烯属不饱和基团的重复单元等。

[0276] 作为酸基,可举出酚性羟基、羧基、磺基、磷酸基,优选为酚性羟基或羧基,更优选为羧基。

[0277] 作为烯属不饱和基团,可举出乙烯基、苯乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基等。

[0278] 树脂Ep包含具有酸基的重复单元时,树脂Ep中的具有酸基的重复单元的含量优选在树脂Ep的所有重复单元中为5摩尔%~85摩尔%。上限优选为60摩尔%以下,更优选为40摩尔%以下。下限优选为8摩尔%以上,更优选为10摩尔%以上。

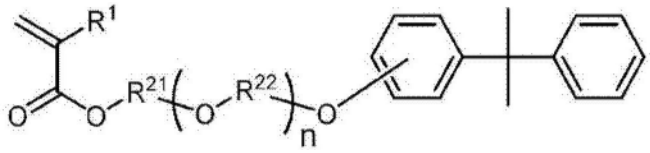
[0279] 树脂Ep包含具有烯属不饱和基团的重复单元时,树脂Ep中的具有烯属不饱和基团的重复单元的含量优选在树脂Ep的所有重复单元中为1摩尔%~65摩尔%。上限优选为45摩尔%以下,更优选为30摩尔%以下。下限优选为2摩尔%以上,更优选为3摩尔%以上。

[0280] 树脂Ep优选还包含具有芳香族烃环的重复单元。作为芳香族烃环,优选为苯环或萘环,优选为苯环。芳香族烃环可以具有取代基。作为取代基,可举出烷基等。具有环状醚基的树脂包含具有芳香族烃环的重复单元时,具有芳香族烃环的重复单元的含量优选在具有环状醚基的树脂的所有重复单元中为1摩尔%~65摩尔%。上限为45摩尔%以下更优选为,

30摩尔%以下进一步优选为。下限更优选为2摩尔%以上,进一步优选为3摩尔%以上。作为具有芳香族烃环的重复单元,可举出源自乙烯基甲苯、(甲基)丙烯酸苄酯等具有芳香族烃环的单官能聚合性化合物的重复单元。

[0281] 作为树脂,也优选使用包含源自由式(X)表示的化合物的重复单元的树脂。

[0282] [化学式28]

[0283] 

(X)

[0284] 式中,R^1表示氢原子或甲基,R^{21}及R^{22}分别独立地表示亚烷基,n表示0～15的整数。R^{21}及R^{22}所表示的亚烷基的碳原子数优选为1～10,更优选为1～5,进一步优选为1～3,尤其优选为2或3。n表示0～15的整数,优选为0～5的整数,更优选为0～4的整数,进一步优选为0～3的整数。

[0285] 作为由式(X)表示的化合物,可举出对枯基苯酚(para-cumyl phenol)的环氧乙烷或环氧丙烷改性(甲基)丙烯酸酯等。作为市售品,可举出ARONIX M-110(TOAGOSEI CO., LTD.制造)等。

[0286] 作为树脂,也优选使用具有芳香族羧基的树脂(以下,也称为树脂Ac)。树脂Ac中,芳香族羧基可以包含于重复单元的主链,也可以包含于重复单元的侧链。芳香族羧基优选包含于重复单元的主链。另外,本说明书中,芳香族羧基是指1个以上羧基键合于芳香族环的结构的基团。芳香族羧基中,键合于芳香族环的羧基数优选为1～4个,更优选为1～2个。

[0287] 树脂Ac优选为包含选自由式(Ac-1)表示的重复单元及由式(Ac-2)表示的重复单元中的至少1种重复单元的树脂。

[0288] [化学式29]

[0289] 

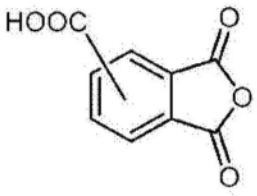
(Ac-1) (Ac-2)

[0290] 式(Ac-1)中,Ar^1表示包含芳香族羧基的基团,L^1表示-COO-或-CONH-,L^2表示2价连接基团。

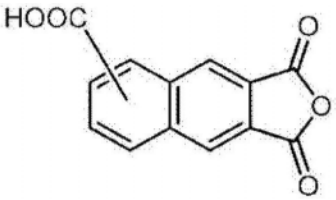
[0291] 式(Ac-2)中,Ar^{10}表示包含芳香族羧基的基团,L^{11}表示-COO-或-CONH-,L^{12}表示3价连接基团,P^{10}表示聚合物链。

[0292] 式(Ac-1)中,作为Ar^1所表示的包含芳香族羧基的基团,可举出源自芳香族三羧酸酐的结构、源自芳香族四羧酸酐的结构等。作为芳香族三羧酸酐及芳香族四羧酸酐,可举出下述结构的化合物。

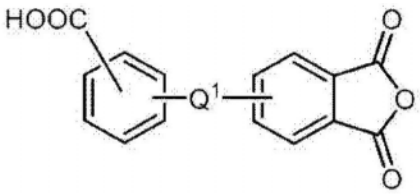
[0293] [化学式30]



(Ar-1)

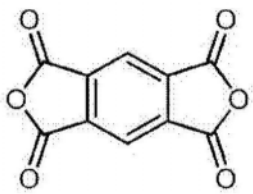


(Ar-2)

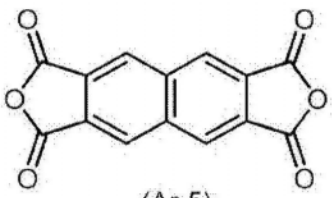


(Ar-3)

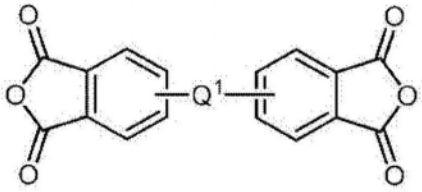
[0294]



(Ar-4)



(Ar-5)

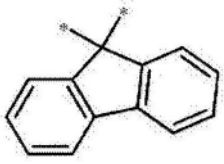


(Ar-6)

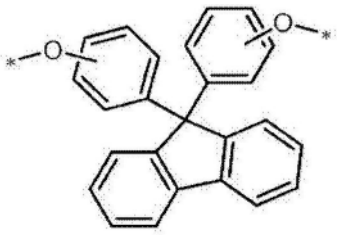
[0295] 上述式中,Q^1表示单键、-O-、-CO-、-$COOCH_2CH_2OCO$-、-SO_2-、-$C(CF_3)_2$-、由下述式(Q-1)表示的基团或由下述式(Q-2)表示的基团。

[0296] [化学式31]

[0297]



(Q-1)



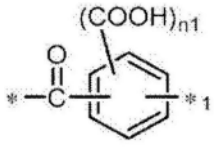
(Q-2)

[0298] Ar^1所表示的包含芳香族羧基的基团可以具有聚合性基团。聚合性基团优选为烯属不饱和基团及环状醚基,更优选为烯属不饱和基团。

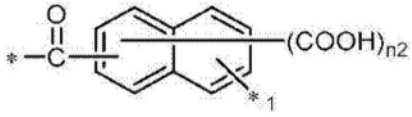
[0299] 作为Ar^1所表示的包含芳香族羧基的基团的具体例,可举出由式(Ar-11)表示的基团、由式(Ar-12)表示的基团、由式(Ar-13)表示的基团等。

[0300] [化学式32]

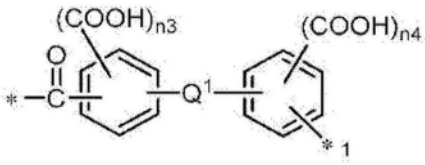
[0301]



(Ar-11)



(Ar-12)



(Ar-13)

[0302] 式(Ar-11)中,n1表示1~4的整数,优选为1或2,更优选为2。

[0303] 式(Ar-12)中,n2表示1~8的整数,优选为1~4的整数,更优选为1或2,进一步优选为2。

[0304] 式(Ar-13)中,n3及n4分别独立地表示0~4的整数,优选为0~2的整数,更优选为1或2,进一步优选为1。其中,n3及n4中的至少一个为1以上的整数。

[0305] 式(Ar-13)中,Q^1表示单键、-O-、-CO-、-$COOCH_2CH_2OCO$-、-SO_2-、-$C(CF_3)_2$-、由上述式(Q-1)表示的基团或由上述式(Q-2)表示的基团。

[0306] 式(Ar-11)～(Ar-13)中,*1表示与L^1的键合位置。

[0307] 式(Ac-1)中,L^1表示-COO-或CONH-,优选表示-COO-。

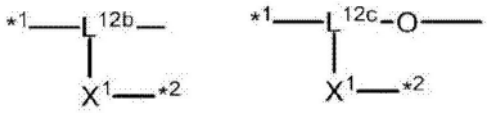
[0308] 作为式(Ac-1)中L^2所表示的2价连接基团,可举出亚烷基、亚芳基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-、-S-及组合这些中的2种以上而成的基团。亚烷基的碳原子数优选为1～30,更优选为1～20,进一步优选为1～15。亚烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。亚芳基的碳原子数优选为6～30,更优选为6～20,进一步优选为6～10。亚烷基及亚芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基等。L^2所表示的2价连接基团优选为由-L^{2a}-O-表示的基团。L^{2a}可举出亚烷基;亚芳基;亚烷基与亚芳基组合而成的基团;选自亚烷基及亚芳基中的至少1种与选自-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-及-S-中的至少1种组合而成的基团等,优选为亚烷基。亚烷基的碳原子数优选为1～30,更优选为1～20,进一步优选为1～15。亚烷基可以为直链、支链、环状中的任一种。亚烷基及亚芳基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基等。

[0309] 作为式(Ac-2)中Ar^{10}所表示的包含芳香族羧基的基团,与式(Ac-1)的Ar^1的含义相同,优选方式也相同。

[0310] 式(Ac-2)中,L^{11}表示-COO-或CONH-,优选表示-COO-。

[0311] 作为式(Ac-2)中L^{12}所表示的3价连接基团,可举出烃基、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-、-S-及组合这些中的2种以上而成的基团。烃基可举出脂肪族烃基、芳香族烃基。脂肪族烃基的碳原子数优选为1～30,更优选为1～20,进一步优选为1～15。脂肪族烃基可以为直链、支链、环状中的任一种。芳香族烃基的碳原子数优选为6～30,更优选为6～20,进一步优选为6～10。烃基可以具有取代基。作为取代基,可举出羟基等。L^{12}所表示的3价连接基团优选为由式(Li2-1)表示的基团,更优选为由式(L12-2)表示的基团。

[0312] [化学式33]

[0313] 

(L12-1) (L12-2)

[0314] 式(L12-1)中,L^{12b}表示3价连接基团,X^1表示S,*1表示与式(Ac-2)的L^{11}的键合位置,*2表示与式(Ac-2)的P^{10}的键合位置。作为L^{12b}所表示的3价连接基团,可举出烃基;烃基与选自-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-及-S-中的至少1种组合而成的基团等,优选为烃基或烃基与-O-组合而成的基团。

[0315] 式(L12-2)中,L^{12c}表示3价连接基团,X^1表示S,*1表示与式(Ac-2)的L^{11}的键合位置,*2表示与式(Ac-2)的P^{10}的键合位置。作为L^{12c}所表示的3价连接基团,可举出烃基;烃基与选自-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NH-及-S-中的至少1种组合而成的基团等,优选为烃基。

[0316] 式(Ac-2)中,P^{10}表示聚合物链。P^{10}所表示的聚合物链优选具有选自聚(甲基)丙烯酸重复单元、聚醚重复单元、聚酯重复单元及多元醇重复单元中的至少1种重复单元。聚合物链P^{10}的重均分子量优选为500～20,000。下限更优选为1,000以上。上限更优选为10,000以下,进一步优选为5,000以下,尤其优选为3,000以下。只要P^{10}的重均分子量在上述范围内,则颜料在组合物中的分散性良好。具有芳香族羧基的树脂为具有由式(Ac-2)表示的重

复单元的树脂时,该树脂可优选用作分散剂。

[0317] P^{10}所表示的聚合物链可以包含聚合性基团。作为聚合性基团,可举出烯属不饱和基团。

[0318] 本发明所涉及的固化性组合物优选含有作为分散剂的树脂。作为分散剂,可举出酸性分散剂(酸性树脂)、碱性分散剂(碱性树脂)。在此,酸性分散剂(酸性树脂)表示酸基的量多于碱基的量的树脂。作为酸性分散剂(酸性树脂),将酸基的量和碱基的量的总量设为100摩尔%时,优选酸基的量为70摩尔%以上的树脂。酸性分散剂(酸性树脂)所具有的酸基优选为羧基。酸性分散剂(酸性树脂)的酸值优选为10mgKOH/g～105mgKOH/g。并且,碱性分散剂(碱性树脂)表示碱基的量多于酸基的量的树脂。作为碱性分散剂(碱性树脂),将酸基的量与碱基的量的总量设为100摩尔%时,优选碱基的量超过50摩尔%的树脂。

[0319] 碱性分散剂所具有的碱基优选为氨基。

[0320] 用作分散剂的树脂也优选为接枝树脂。关于接枝树脂的详细内容,能够参考日本特开2012-255128号公报的0025～0094段的记载,该内容编入本说明书中。

[0321] 用作分散剂的树脂也优选为在主链及侧链中的至少一个上包含氮原子的聚亚胺系分散剂。作为聚亚胺系分散剂,优选具有主链及侧链且在主链及侧链中的至少一个上具有碱性氮原子的树脂,该主链包含具有pKa14以下的官能团的部分结构,该侧链的原子数为40～10000。碱性氮原子只要为呈碱性的氮原子,则并无特别限制。聚亚胺系分散剂能够参考日本特开2012-255128号公报的0102～0166段的记载,该内容编入本说明书中。

[0322] 用作分散剂的树脂也优选为在芯部键合有多个聚合物链的结构的树脂。作为此类树脂,例如可举出树枝状聚合物(包括星型聚合物)。并且,作为树枝状聚合物的具体例,可举出日本特开2013-043962号公报的0196～0209段中记载的高分子化合物C-1～C-31等。

[0323] 用作分散剂的树脂也优选为包含侧链具有烯属不饱和基团的重复单元的树脂。侧链具有烯属不饱和基团的重复单元在树脂的所有重复单元中的含量优选为10摩尔%以上,更优选为10摩尔%～80摩尔%,进一步优选为20摩尔%～70摩尔%。

[0324] 并且,用作分散剂的树脂优选为侧链包含氧杂环丁烷基的树脂,更优选为包含侧链具有氧杂环丁烷基的重复单元的树脂。

[0325] 此外,侧链包含氧杂环丁烷基的树脂优选为接枝聚合物。

[0326] 作为侧链包含氧杂环丁烷基的树脂,可优选举出后述实施例中记载的树脂。上述树脂中的侧链具有氧杂环丁烷基的重复单元在树脂的所有重复单元中的含量优选为10摩尔%以上,更优选为10摩尔%～80摩尔%,进一步优选为20摩尔%～70摩尔%。

[0327] 并且,作为分散剂,也能够使用日本特开2018-087939号公报中记载的树脂、日本专利第6432077号公报的0219～0221段中记载的嵌段共聚物(EB-1)～(EB-9)、国际公开第2016/104803号中记载的具有聚酯侧链的聚乙烯亚胺、国际公开第2019/125940号中记载的嵌段共聚物、日本特开2020-066687号公报中记载的具有丙烯酰胺结构单元的嵌段聚合物、日本特开2020-066688号公报中记载的具有丙烯酰胺结构单元的嵌段聚合物、国际公开第2016/104803号中记载的分散剂等。

[0328] 分散剂能够作为市售品获得,作为此类具体例,可举出BYK-Chemie GmbH制Disperbyk系列(例如,Disperbyk-111、161、2001等)、Japan Lubrizol Corporation制SOLSPERSE系列(例如,SOLSPERSE 20000、76500等)、Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制

Ajispar系列等。并且,也能够使用日本特开2012-137564号公报的0129段中记载的产品、日本特开2017-194662号公报的0235段中记载的产品作为分散剂。

[0329] 本发明所涉及的固化性组合物包含树脂作为自由基聚合性化合物时,树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为1质量%～70质量%。下限更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,尤其优选为5质量%以上。上限更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0330] 并且,具有酸基的树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为1质量%～70质量%。下限更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,尤其优选为5质量%以上。上限更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0331] 并且,碱溶性树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为1质量%～70质量%。下限更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,尤其优选为5质量%以上。上限更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。

[0332] 本发明所涉及的固化性组合物含有作为分散剂的树脂时,作为分散剂的树脂的含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为0.1质量%～30质量%。上限更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下。下限更优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上。并且,作为分散剂的树脂的含量相对于着色剂100质量份,优选为1质量份～100质量份。上限更优选为80质量份以下,进一步优选为70质量份以下,尤其优选为60质量份以下。下限更优选为5质量份以上,进一步优选为10质量份以上,尤其优选为20质量份以上。

[0333] 本发明所涉及的固化性组合物可以仅包含1种树脂,也可以包含2种以上。在包含2种以上树脂时,优选它们的总量在上述范围内。

[0334] <溶剂>

[0335] 本发明所涉及的固化性组合物优选含有溶剂。作为溶剂,可举出有机溶剂。溶剂的种类只要满足各成分的溶解性、组合物的涂布性,则基本上并无特别限制。作为有机溶剂,可举出酯系溶剂、酮系溶剂、醇系溶剂、酰胺系溶剂、醚系溶剂、烃系溶剂等。关于这些的详细内容,能够参考国际公开第2015/166779号的0223段,该内容编入本说明书中。并且,也能够优选使用经环状烷基取代的酯系溶剂、经环状烷基取代的酮系溶剂。作为有机溶剂的具体例,可举出聚乙二醇单甲醚、二氯甲烷、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基溶纤剂乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、2-戊酮、3-戊酮、4-庚酮、环己酮、2-甲基环己酮、3-甲基环己酮、4-甲基环己酮、环庚酮、环辛酮、乙酸环己酯、环戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲氧基-N,N-二甲基丙酰胺、3-丁氧基-N,N-二甲基丙酰胺、丙二醇二乙酸酯、3-甲氧基丁醇、甲基乙基酮、γ-丁内酯、环丁砜、苯甲醚、1,4-二乙酰氧基丁烷、二乙二醇单乙醚乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、二丙酮醇(也称为4-羟基-4-甲基-2-戊酮)、2-甲氧基丙基乙酸酯、2-甲氧基-1-丙醇、异丙醇等。但是,有时出于环境方面等原因,优选减少作为有机溶剂的芳香族烃类(苯、甲苯、二甲苯、乙苯等)(例如,相对于有机溶剂总量,能够设为50质量ppm(parts per million:百万分率)以下,也能够设为10质量ppm以下,也能够设为1质量ppm以下)。

[0336] 本发明中,优选使用金属含量少的有机溶剂。有机溶剂的金属含量例如优选为10质量ppb(parts per billion:十亿分率)以下。可以根据需要使用质量ppt(parts per

trillion:兆分率)级别的有机溶剂,此类有机溶剂例如由Toyo Gosei Co.,Ltd提供(化学工业日报,2015年11月13日)。

[0337] 作为从有机溶剂中去除金属等杂质的方法,例如能够举出蒸馏(分子蒸馏、薄膜蒸馏等)或使用了过滤器的过滤。作为用于过滤的过滤器的过滤器孔径,优选为10μm以下,更优选为5μm以下,进一步优选为3μm以下。过滤器的材质优选为聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龙。

[0338] 有机溶剂可以包含异构物(原子数相同,但结构不同的化合物)。并且,异构物可以仅包含1种,也可以包含多种。

[0339] 过氧化物在有机溶剂中的含有率优选为0.8mmol/L以下,更优选实质上不包含过氧化物。

[0340] 溶剂在固化性组合物中的含量优选为10质量%~95质量%,更优选为20质量%~90质量%,进一步优选为30质量%~90质量%。

[0341] 并且,从保护环境的观点出发,本发明所涉及的固化性组合物优选实质上不含有环境管制物质。此外,在本发明中,实质上不含有环境管制物质是指,固化性组合物中的环境管制物质的含量为50质量ppm以下,优选为30质量ppm以下,进一步优选为10质量ppm以下,尤其优选为1质量ppm以下。例如,环境管制物质可举出苯;甲苯、二甲苯等烷基苯类;氯苯等卤化苯类等。这些以REACH(关于化学品注册、评估、许可和限制;Registration Evaluation Authorization and Restriction of CHemicals)法案、PRTR(污染物释出转运申报;Pollutant Release and Transfer Register)法、VOC(挥发性有机物;Volatile Organic Compounds)管制等为基础,注册为环境管制物质,并严格管制使用量和操作方法。这些化合物在制造用于固化性组合物中的各成分等时,有时用作溶剂,有时作为残留溶剂混入固化性组合物中。从对人的安全性、对环境保护的观点出发,优选尽可能减少这些物质。作为减少环境管制物质的方法,可举出对系统内部进行加热和减压而设为环境管制物质的沸点以上,由此从系统内部蒸馏去除并减少环境管制物质的方法。并且,在蒸馏去除少量的环境管制物质时,为了提高效率,使其与具有与该溶剂相同的沸点的溶剂共沸也有用。并且,含有具有自由基聚合性的化合物时,可以添加阻聚剂等而进行减压蒸馏去除,以抑制在减压蒸馏去除中进行自由基聚合反应而导致分子间的交联。这些蒸馏去除方法能够在原料的阶段、使原料进行反应的产物(例如聚合后的树脂溶液、多官能单体溶液)的阶段或通过混合这些化合物而制作的固化性组合物的阶段等任一阶段实施。

[0342] <颜料衍生物>

[0343] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有颜料衍生物。颜料衍生物例如可用作分散助剂。作为颜料衍生物,可举出具有色素骨架上键合了酸基或碱基的结构的化合物。

[0344] 作为构成颜料衍生物的色素骨架,可举出喹啉色素骨架、苯并咪唑酮色素骨架、苯并吲哚色素骨架、苯并噻唑色素骨架、亚铵(iminium)色素骨架、方酸色素骨架、克酮鎓色素骨架、氧杂菁色素骨架、吡咯并吡咯色素骨架、二酮吡咯并吡咯色素骨架、偶氮色素骨架、偶氮甲碱色素骨架、酞菁色素骨架、萘酞菁色素骨架、蒽醌色素骨架、喹吖啶酮色素骨架、二噁嗪色素骨架、紫环酮色素骨架、苝色素骨架、硫靛色素骨架、异吲哚啉色素骨架、异吲哚啉酮色素骨架、喹酞酮色素骨架、亚铵色素骨架、二硫醇色素骨架、三芳基甲烷色素骨架、吡咯亚甲基色素骨架等。

[0345] 作为酸基,可举出羧基、磺基、磷酸基、硼酸基、羧酸酰胺基、磺酸酰胺基、酰亚胺酸

基及它们的盐等。作为构成盐的原子或原子团,可举出碱金属离子(Li^+、Na^+、K^+等)、碱土类金属离子(Ca^{2+}、Mg^{2+}等)、铵离子、咪唑鎓离子、吡啶鎓离子、鏻离子等。作为羧酸酰胺基,优选由-$NHCOR^{X1}$表示的基团。作为磺酸酰胺基,优选由-$NHSO_2R^{X2}$表示的基团。作为酰亚胺酸基,优选由-$SO_2NHSO_2R^{X3}$、-$CONHSO_2R^{X4}$、-$CONHCOR^{X5}$或-SO_2NHCOR^{X6}表示的基团,更优选为-$SO_2NHSO_2R^{X3}$。R^{X1}~R^{X6}分别独立地表示烷基或芳基。R^{X1}~R^{X6}所表示的烷基及芳基可以具有取代基。作为取代基,优选为卤素原子,更优选为氟原子。

[0346] 作为碱基,可举出氨基、吡啶基及其盐、铵基的盐以及邻苯二甲酰亚胺甲基。作为构成盐的原子或原子团,可举出氢氧化物离子、卤素离子、羧酸离子、磺酸离子、酚盐离子等。

[0347] 颜料衍生物也能够使用可见透明性优异的颜料衍生物(以下,也称为透明颜料衍生物)。透明颜料衍生物在400nm~700nm的波长区域内的摩尔吸光系数的最大值(εmax)优选为3,000L·mol^{-1}·cm^{-1}以下,更优选为1,000L·mol^{1}·cm^{-1}以下,进一步优选为100L·mol^{-1}·cm^{-1}以下。εmax的下限例如为1L·mol^{-1}·cm^{-1}以上,也可以为10L·mol^{-1}·cm^{-1}以上。

[0348] 作为颜料衍生物的具体例,可举出日本特开昭56-118462号公报中记载的化合物、日本特开昭63-264674号公报中记载的化合物、日本特开平01-217077号公报中记载的化合物、日本特开平03-009961号公报中记载的化合物、日本特开平03-026767号公报中记载的化合物、日本特开平03-153780号公报中记载的化合物、日本特开平03-045662号公报中记载的化合物、日本特开平04-285669号公报中记载的化合物、日本特开平06-145546号公报中记载的化合物、日本特开平06-212088号公报中记载的化合物、日本特开平06-240158号公报中记载的化合物、日本特开平10-030063号公报中记载的化合物、日本特开平10-195326号公报中记载的化合物、国际公开第2011/024896号的0086~0098段中记载的化合物、国际公开第2012/102399号的0063~0094段中记载的化合物、国际公开第2017/038252号的0082段中记载的化合物、日本特开2015-151530号公报的0171段中记载的化合物、日本特开2011-252065号公报的0162~0183段中记载的化合物、日本特开2003-081972号公报中记载的化合物、日本专利第5299151号公报中记载的化合物、日本特开2015-172732号公报中记载的化合物、日本特开2014-199308号公报中记载的化合物、日本特开2014-085562号公报中记载的化合物、日本特开2014-035351号公报中记载的化合物、日本特开2008-081565号公报中记载的化合物、日本特开2019-109512号公报中记载的化合物、日本特开2019-133154号公报中记载的化合物、国际公开第2020/002106号中记载的具有硫醇连接基团的二酮吡咯并吡咯化合物、日本特开2018-168244号公报中记载的苯并咪唑酮化合物或它们的盐。

[0349] 颜料衍生物的含量相对于着色剂100质量份,优选为1质量份~30质量份,更优选为3质量份~20质量份。并且,颜料衍生物与着色剂的合计含量相对于固化性组合物的总固体成分,优选为35质量%以上,更优选为40质量%以上,进一步优选为45质量%以上,尤其优选为50质量%以上。上限优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下。颜料衍生物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0350] <聚亚烷基亚胺>

[0351] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有聚亚烷基亚胺。聚亚烷基亚胺例如可用作颜料的分散助剂。分散助剂是指用于在固化性组合物中提高颜料的分散性的材料。聚亚烷

基亚胺是指将亚烷基亚胺开环聚合而成且至少具有仲氨基的聚合物。聚亚烷基亚胺除了包含仲氨基以外,也可以包含伯氨基或叔氨基。聚亚烷基亚胺优选为具有分别包含伯氨基、仲氨基及叔氨基的支链结构的聚合物。亚烷基亚胺的碳原子数优选为2～6,更优选为2～4,进一步优选为2或3,尤其优选为2。

[0352] 聚亚烷基亚胺的分子量优选为200以上,更优选为250以上。上限优选为100,000以下,更优选为50,000以下,进一步优选为10,000以下,尤其优选为2,000以下。另外,关于聚亚烷基亚胺的分子量的值,能够由结构式计算分子量时,聚亚烷基亚胺的分子量为由结构式计算的值。另一方面,特定胺化合物的分子量无法由结构式计算或不易计算时,使用通过沸点上升法测定的数均分子量的值。并且,通过沸点上升法也无法测定或不易测定时,使用通过粘度法测定的数均分子量的值。并且,通过粘度法也无法测定或通过粘度法不易测定时,使用以通过GPC(凝胶渗透色谱)法测定的聚苯乙烯换算值计的数均分子量的值。

[0353] 聚业烷基业胺的胺值优选为5mmol/g以上,更优选为10mmol/g以上,进一步优选为15mmol/g以上。

[0354] 作为亚烷基亚胺的具体例,可举出乙烯亚胺、丙烯亚胺、1,2-丁烯亚胺、2,3-丁烯亚胺等,优选为乙烯亚胺或丙烯亚胺,更优选为乙烯亚胺。聚亚烷基亚胺尤其优选为聚乙烯亚胺。并且,聚乙烯亚胺中,伯氨基相对于伯氨基、仲氨基及叔氨基的合计,优选包含10摩尔%以上,更优选包含20摩尔%以上,进一步优选包含30摩尔%以上。作为聚乙烯亚胺的市售品,可举出EPOMIN SP-003、SP-006、SP-012、SP-018、SP-200、P-1000(以上,NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制造)等。

[0355] 固化性组合物的总固体成分中的聚亚烷基亚胺的含量优选为0.1质量%～5质量%。下限更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,尤其优选为1质量%以上。上限更优选为4.5质量%以下,进一步优选为4质量%以下,尤其优选为3质量%以下。并且,聚亚烷基亚胺的含量相对于颜料100质量份,优选为0.5质量份～20质量份。下限更优选为0.6质量份以上,进一步优选为1质量份以上,尤其优选为2质量份以上。上限更优选为10质量份以下,进一步优选为8质量份以下。聚亚烷基亚胺可以仅使用1种,也可以使用2种以上。在使用2种以上时,优选它们的总量在上述范围内。

[0356] <固化促进剂>

[0357] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有固化促进剂。作为固化促进剂,可举出硫醇化合物、羟甲基化合物、胺化合物、鏻盐化合物、脒盐化合物、酰胺化合物、碱产生剂、异氰酸酯化合物、烷氧基硅烷化合物、鎓盐化合物等。作为固化促进剂的具体例,可举出国际公开第2018/056189号的0094～0097段中记载的化合物、日本特开2015-034963号公报的0246～0253段中记载的化合物、日本特开2013-041165号公报的0186～0251段中记载的化合物、日本特开2014-055114号公报中记载的离子性化合物、日本特开2012-150180号公报的0071～0080段中记载的化合物、日本特开2011-253054号公报中记载的具有环氧基的烷氧基硅烷化合物、日本专利第5765059号公报的0085～0092段中记载的化合物、日本特开2017-036379号公报中记载的含有羧基的环氧固化剂等。固化性组合物的总固体成分中的固化促进剂的含量优选为0.3质量%～8.9质量%,更优选为0.8质量%～6.4质量%。

[0358] <红外线吸收剂>

[0359] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有红外线吸收剂。例如,使用本发明所涉及

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

[0360] 作为红外线吸收剂,可举出吡咯并吡咯化合物、花青化合物、方酸化合物、酞青化合物、萘酞青化合物、夸特锐烯(quaterrylene)化合物、部花青化合物、克酮鎓化合物、氧杂菁化合物、亚铵化合物、二硫醇化合物、三芳基甲烷化合物、吡咯亚甲基化合物、偶氮甲碱化合物、蒽醌化合物、二苯并呋喃酮化合物、二硫烯金属络合物、金属氧化物、金属硼化物等。作为吡咯并吡咯化合物,可举出日本特开2009-263614号公报的0016～0058段中记载的化合物、日本特开2011-068731号公报的0037～0052段中记载的化合物、国际公开第2015/166873号的0010～0033段中记载的化合物等。作为方酸化合物,可举出日本特开2011-208101号公报的0044～0049段中记载的化合物、日本专利第6065169号公报的0060～0061段中记载的化合物、国际公开第2016/181987号的0040段中记载的化合物、日本特开2015-176046号公报中记载的化合物、国际公开第2016/190162号的0072段中记载的化合物、日本特开2016-074649号公报的0196～0228段中记载的化合物、日本特开2017-067963号公报的0124段中记载的化合物、国际公开第2017/135359号中记载的化合物、日本特开2017-114956号公报中记载的化合物、日本专利6197940号公报中记载的化合物、国际公开第2016/120166号中记载的化合物等。作为花青化合物,可举出日本特开2009-108267号公报的0044～0045段中记载的化合物、日本特开2002-194040号公报的0026～0030段中记载的化合物、日本特开2015-172004号公报中记载的化合物、日本特开2015-172102号公报中记载的化合物、日本特开2008-088426号公报中记载的化合物、国际公开第2016/190162号的0090段中记载的化合物、日本特开2017-031394号公报中记载的化合物等。作为克酮鎓化合物,可举出日本特开2017-082029号公报中记载的化合物。作为亚铵化合物,例如可举出日本特表2008-528706号公报中记载的化合物、日本特开2012-012399号公报中记载的化合物、日本特开2007-092060号公报中记载的化合物、国际公开第2018/043564号的0048～0063段中记载的化合物。作为酞菁化合物,可举出日本特开2012-077153号公报的0093段中记载的化合物、日本特开2006-343631号公报中记载的氧钛酞菁、日本特开2013-195480号公报的0013～0029段中记载的化合物、日本专利第6081771号公报中记载的钒酞菁化合物、国际公开第2020/071486号中记载的钒酞菁化合物、国际公开第2020/071470号中记载的酞菁化合物。作为萘酞菁化合物,可举出日本特开2012-077153号公报的0093段中记载的化合物。作为二硫烯金属络合物,可举出日本专利第5733804号公报中记载的化合物。作为金属氧化物,例如可举出氧化铟锡、氧化锑锡、氧化锌、掺杂Al的氧化锌、掺杂氟的二氧化锡、掺杂铌的二氧化钛、氧化钨等。关于氧化钨的详细内容,能够参考日本特开2016-006476号公报的0080段,该内容编入本说明书中。作为金属硼化物,可举出硼化镧等。作为硼化镧的市售品,可举出LaB_6-F(Japan New Metals Co.,Ltd.制造)等。并且,作为金属硼化物,也能够使用国际公开第2017/119394号中记载的化合物。作为氧化铟锡的市售品,可举出F-ITO(DOWA HIGHTECH CO.,LTD.制造)等。

[0361] 并且,作为红外线吸收剂,也能够使用日本特开2017-197437号公报中记载的方酸

化合物、日本特开2017-025311号公报中记载的方酸化合物、国际公开第2016/154782号中记载的方酸化合物、日本专利第5884953号公报中记载的方酸化合物、日本专利第6036689号公报中记载的方酸化合物、日本专利第5810604号公报中记载的方酸化合物、国际公开第2017/213047号的0090～0107段中记载的方酸化合物、日本特开2018-054760号公报的0019～0075段中记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-040955号公报的0078～0082段中记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-002773号公报的0043～0069段中记载的含吡咯环化合物、日本特开2018-041047号公报的0024～0086段中记载的在酰胺α位具有芳香环的方酸化合物、日本特开2017-179131号公报中记载的酰胺连接型方酸化合物、日本特开2017-141215号公报中记载的具有吡咯双型方酸骨架或克酮鎓骨架的化合物、日本特开2017-082029号公报中记载的二氢咔唑双型方酸化合物、日本特开2017-068120号公报的0027～0114段中记载的非对称型化合物、日本特开2017-067963号公报中记载的含吡咯环化合物(咔唑型)、日本专利第6251530号公报中记载的酞菁化合物、国际公开第2021/049441号的0144～0146段中记载的化合物等。

[0362] 红外线吸收剂在固化性组合物的总固体成分中的含量优选为1质量％～40质量％。下限更优选为2质量％以上,进一步优选为5质量％以上,尤其优选为10质量％以上。上限更优选为30质量％以下,进一步优选为25质量％以下。本发明所涉及的固化性组合物可以仅包含1种红外线吸收剂,也可以包含2种以上。在包含2种以上的红外线吸收剂时,优选它们的总量在上述范围内。

[0363] 〈紫外线吸收剂〉

[0364] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有紫外线吸收剂。作为紫外线吸收剂,可举出共轭二烯化合物、氨基二烯化合物、水杨酸酯化合物、二苯甲酮化合物、苯并三唑化合物、丙烯腈化合物、羟苯基三嗪化合物、吲哚化合物、三嗪化合物等。作为此类化合物的具体例,可举出日本特开2009-217221号公报的0038～0052段、日本特开2012-208374号公报的0052～0072段、日本特开2013-068814号公报的0317～0334段、日本特开2016-162946号公报的0061～0080段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。作为紫外线吸收剂的市售品,例如,可举出UV-503(DAITO CHEMICAL CO.,LTD.制造)、BASF公司制Tinuvin系列、Uvinul系列、Sumika Chemtex Company制Sumisorb系列等。并且,作为苯并三唑化合物,可举出MIYOSHI OIL&FAT CO.,LTD.制MYUA系列(化学工业日报,2016年2月1日)。并且,紫外线吸收剂也能够使用日本专利第6268967号公报的0049～0059段中记载的化合物、国际公开第2016/181987号的0059～0076段中记载的化合物、国际公开第2020/137819号中记载的硫芳基取代苯并三唑型紫外线吸收剂。紫外线吸收剂在固化性组合物的总固体成分中的含量优选为0.01质量％～10质量％,更优选为0.01质量％～5质量％。紫外线吸收剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。在使用2种以上时,优选它们的总量在上述范围内。

[0365] 〈阻聚剂〉

[0366] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有阻聚剂。作为阻聚剂,可举出氢醌、对甲氧基苯酚、二叔丁基对甲酚、连苯三酚、叔丁基邻苯二酚、苯醌、4,4’-硫代双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2’-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、N-业硝基苯基羟胺盐(铵盐、铈盐等)。其中,优选为对甲氧基苯酚。固化性组合物的总固体成分中的阻聚剂的含量优选为0.0001质量％～5质量％。阻聚剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在2种以上时,优选它们的总量在

上述范围内。

[0367] <硅烷偶联剂>

[0368] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有硅烷偶联剂。本发明中,硅烷偶联剂是指具有水解性基和除其以外的官能团的硅烷化合物。并且,水解性基是指与硅原子直接键合,并能够通过水解反应及缩合反应中的至少一种而产生硅氧烷键的取代基。作为水解性基,可举出卤素原子、烷氧基、酰氧基等,优选为烷氧基。即,硅烷偶联剂优选具有烷氧基甲硅烷基的化合物。并且,作为水解性基以外的官能团,例如,可举出乙烯基、(甲基)烯丙基、(甲基)丙烯酰基、巯基、环氧基、氧杂环丁烷基、氨基、脲基、硫醚基、异氰酸酯基、苯基等,优选为氨基、(甲基)丙烯酰基及环氧基。作为硅烷偶联剂的具体例,有N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,产品名KBM-602)、N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,产品名KBM-603)、N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,产品名KBE-602)、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,产品名KBM-903)、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,产品名KBE-903)、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,产品名KBM-502)、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制,产品名KBM-503)等。并且,关于硅烷偶联剂的具体例,可举出日本特开2009-288703号公报的0018～0036段中记载的化合物、日本特开2009-242604号公报的0056～0066段中记载的化合物,这些内容编入本说明书中。固化性组合物的总固体成分中的硅烷偶联剂的含量优选为0.01质量%～15.0质量%,更优选为0.05质量%～10.0质量%。

[0369] 硅烷偶联剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在2种以上时,优选它们的总量在上述范围内。

[0370] <表面活性剂>

[0371] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有表面活性剂。作为表面活性剂,能够使用氟系表面活性剂、非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、硅酮系表面活性剂等各种表面活性剂。表面活性剂优选为硅酮系表面活性剂或氟系表面活性剂。关于表面活性剂,能够参考国际公开第2015/166779号的0238～0245段中记载的表面活性剂,该内容编入本说明书中。

[0372] 氟系表面活性剂中的氟含有率优选为3质量%～40质量%,更优选为5质量%～30质量%,尤其优选为7质量%～25质量%。含氟率在该范围内的氟系表面活性剂在涂布膜的厚度均匀性和省液性方面有效,在固化性组合物中的溶解性也良好。

[0373] 作为氟系表面活性剂,可举出日本特开2014-041318号公报的0060～0064段(对应的国际公开第2014/017669号的0060～0064段)等中记载的表面活性剂、日本特开2011-132503号公报的0117～0132段中记载的表面活性剂、日本特开2020-008634号公报中记载的表面活性剂,该内容编入本说明书中。作为氟系表面活性剂的市售品,例如,可举出MEGAFACE F-171、F-172、F-173、F-176、F-177、F-141、F-142、F-143、F-144、F-437、F-475、F-477、F-479、F-482、F-554、F-555-A、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-565、F-563、F-568、F-575、F-780、EXP、MFS-330、R-01、R-40、R-40-LM、R-41、R-41-LM、RS-43、R-43、TF-1956、RS-90、R-94、RS-72-K、DS-21(以上为DIC Corporation制造)、FLUORAD FC430、

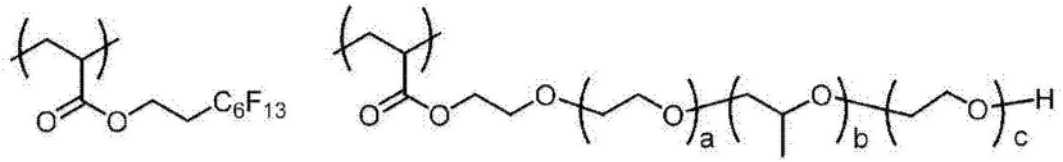
FC431、FC171(以上为Sumitomo 3M Limited制造)、SURFLON S-382、SC-101、SC-103、SC-104、SC-105、SC-1068、SC-381、SC-383、S-393、KH-40(以上为AGC INC.制造)、PolyFox PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002(以上为OMNOVA SOLUTIONS INC.制造)、Futurgent 208G、215M、245F、601AD、601ADH2、602A、610FM、710FL、710FM、710FS、FTX-218(以上为NEOS COMPANY LIMITED制造)等。

[0374] 氟系表面活性剂也能够优选使用丙烯酸系化合物,该丙烯酸系化合物具有包含含有氟原子的官能团的分子结构,且在加热时含有氟原子的官能团的部分被切断而氟原子挥发。作为此类氟系表面活性剂,可举出DIC Corporation制MEGAFACE DS系列(化学工业日报(2016年2月22日)、日经产业新闻(2016年2月23日)),例如可举出MEGAFACE DS-21。

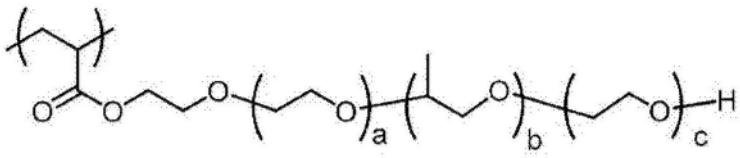
[0375] 氟系表面活性剂也优选使用具有氟化烷基或氟化亚烷基醚基的含氟原子乙烯基醚化合物与亲水性乙烯基醚化合物的聚合物。此类氟系表面活性剂可举出日本特开2016-216602号公报中记载的氟系表面活性剂,该内容编入本说明书中。

[0376] 氟系表面活性剂也能够使用嵌段聚合物。氟系表面活性剂也能够优选使用含氟高分子化合物,该含氟高分子化合物包含:源自具有氟原子的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元;及源自具有2个以上(优选为5个以上)亚烷氧基(优选为乙烯氧基、丙烯氧基)的(甲基)丙烯酸酯化合物的重复单元。并且,日本特开2010-032698号公报的0016～0037段中记载的含氟表面活性剂、下述化合物也例示为本发明中使用的氟系表面活性剂。

[0377] [化学式34]



[0378]



62% 38%

a+c=14
b=17

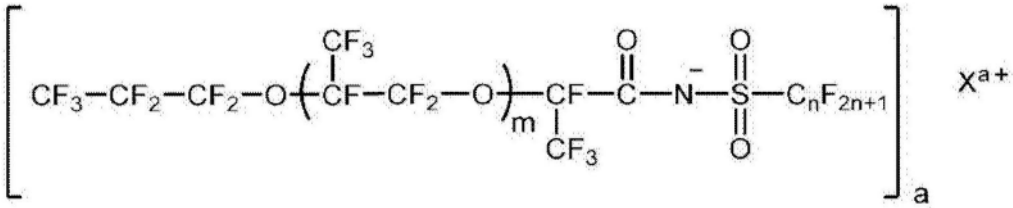
[0379] 上述化合物的重均分子量优选为3,000～50,000,例如为14,000。上述化合物中,表示重复单元的比例的%为摩尔%。

[0380] 并且,氟系表面活性剂也能够使用侧链具有烯属不饱和基团的含氟聚合物。作为具体例,可举出日本特开2010-164965号公报的0050～0090段及0289～0295段中记载的化合物、DIC Corporation制MEGAFACE RS-101、RS-102、RS-718K、RS-72-K等。并且,氟系表面活性剂也能够使用日本特开2015-117327号公报的0015～0158段中记载的化合物。

[0381] 并且,从保护环境的观点出发,也优选使用国际公开第2020/084854号中记载的表面活性剂来代替具有碳原子数6以上的全氟烷基的表面活性剂。

[0382] 并且,也优选使用由式(fi-1)表示的含氟酰亚胺盐化合物作为表面活性剂。

[0383] [化学式35]

[0384] 

(fi-1)

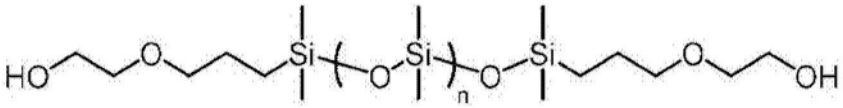
[0385] 式(fi-1)中,m表示1或2,n表示1～4的整数,a表示1或2,X^{a+}表示a价金属离子、伯铵离子、仲铵离子、叔铵离子、季铵离子或NH_4^+。

[0386] 作为非离子系表面活性剂,可举出丙三醇(glycerol)、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷及它们的乙氧基化物及丙氧基化物(例如,丙三醇丙氧基化物、丙三醇乙氧基化物等)、聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯基醚、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、脱水山梨糖醇脂肪酸酯、Pluronic L10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2(BASF公司制造)、Tetronic 304、701、704、901、904、150R1(BASF公司制造)、SOLSPERSE 20000(Japan Lubrizol Corporation制造)、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)、PIONIN D-6112、D-6112-W、D-6315(Takemoto Oil&Fat Co.,Ltd.制造)、OLFIN E1010、Surfynol 104、400、440(Nissin Chemical Co.,Ltd.制造)等。

[0387] 作为硅酮系表面活性剂,可举出DOWSIL SH8400、SH8400 FLUID、FZ-2122、67Additive、74Additive、M Additive、SF 8419 OIL(以上为Dow Corning Toray Co.,Ltd.制造)、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452(以上为Momentive Performance Materials Inc.制造)、KP-341、KF-6000、KF-6001、KF-6002、KF-6003(以上为Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-3760、BYK-UV3510(以上为BYK-Chemie GmbH制造)等。

[0388] 并且,硅酮系表面活性剂也能够使用下述结构的化合物。

[0389] [化学式36]

[0390] 

[0391] 固化性组合物的总固体成分中的表面活性剂的含量优选为0.001质量%～5.0质量%,更优选为0.005质量%～3.0质量%。表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上。在2种以上时,优选它们的总量在上述范围内。

[0392] <抗氧化剂>

[0393] 本发明所涉及的固化性组合物能够含有抗氧化剂。作为抗氧化剂,可举出酚化合物、亚磷酸酯化合物、硫醚化合物等。作为酚化合物,能够使用以往为酚系抗氧化剂的任意酚化合物。作为优选的酚化合物,可举出受阻酚化合物。优选在与酚性羟基相邻的部位(邻位)具有取代基的化合物。作为上述取代基,优选为碳原子数1～22的经取代或未经取代的烷基。并且,抗氧化剂也优选在同一分子内具有苯酚基和亚磷酸酯基的化合物。并且,抗氧化剂也能够优选使用磷系抗氧化剂。作为磷系抗氧化剂,可举出三[2-[[2,4,8,10-四(1,1-二甲基乙基)二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂膦-6-基]氧基]乙基]胺、三[2-[(4,6,9,11-四叔丁基二苯并[d,f][1,3,2]二氧杂膦-2-基)氧基]乙基]胺、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基

苯基)乙酯等。作为抗氧化剂的市售品,例如,可举出ADEKA STAB AO-20、ADEKA STAB AO-30、ADEKA STAB AO-40、ADEKA STAB AO-50、ADEKA STAB AO-50F、ADEKA STAB AO-60、ADEKA STAB AO-60G、ADEKA STAB AO-80、ADEKA STAB AO-330(以上为ADEKA CORPORATION制造)等。并且,抗氧化剂也能够使用日本专利第6268967号公报的0023～0048段中记载的化合物、国际公开第2017/006600号中记载的化合物、国际公开第2017/164024号中记载的化合物、韩国公开专利第10-2019-0059371号公报中记载的化合物。抗氧化剂在固化性组合物的总固体成分中的含量优选为0.01质量%～20质量%,更优选为0.3质量%～15质量%。抗氧化剂可以仅使用1种,也可以使用2种以上。在使用2种以上时,优选它们的总量在上述范围内。

[0394] 〈其他成分〉

[0395] 本发明所涉及的固化性组合物可以根据需要含有增感剂、固化促进剂、填料、热固化促进剂、增塑剂及其他助剂类(例如,导电性粒子、消泡剂、阻燃剂、均化剂、剥离促进剂、香料、表面张力调节剂、链转移剂等)。通过适当地含有这些成分,能够调节膜物性等性质。关于这些成分,例如,能够参考日本特开2012-003225号公报的0183段以后(对应的美国专利申请公开第2013/0034812号说明书的0237段)的记载、日本特开2008-250074号公报的0101～0104、0107～0109段等的记载,这些内容编入本说明书中。并且,本发明所涉及的固化性组合物可根据需要含有潜在抗氧化剂。作为潜在抗氧化剂,可举出如下化合物:作为抗氧化剂发挥作用的部位被保护基保护且通过以100℃～250℃加热或在酸/碱催化剂存在下以80℃～200℃加热而保护基脱离并作为抗氧化剂发挥作用。作为潜在抗氧化剂,可举出国际公开第2014/021023号、国际公开第2017/030005号、日本特开2017-008219号公报中记载的化合物。作为潜在抗氧化剂的市售品,可举出ADEKA ARKLS GPA-5001(ADEKA CORPORATION制造)等。

[0396] 本发明所涉及的固化性组合物可以含有金属氧化物以调节所获得的膜的折射率。作为金属氧化物,可举出TiO_2、ZrO_2、Al_2O_3、SiO_2等。金属氧化物的一次粒径优选为1nm～100nm,更优选为3nm～70nm,进一步优选为5nm～50nm。金属氧化物可以具有核壳结构。并且,此时,芯部可以为中空状。

[0397] 本发明所涉及的固化性组合物可以包含耐光性改良剂。作为耐光性改良剂,可举出日本特开2017-198787号公报的0036～0037段中记载的化合物、日本特开2017-146350号公报的0029～0034段中记载的化合物、日本特开2017-129774号公报的0036～0037、0049～0052段中记载的化合物、日本特开2017-129674号公报的0031～0034、0058～0059段中记载的化合物、日本特开2017-122803号公报的0036～0037、0051～0054段中记载的化合物、国际公开第2017/164127号的0025～0039段中记载的化合物、日本特开2017-186546号公报的0034～0047段中记载的化合物、日本特开2015-025116号公报的0019～0041段中记载的化合物、日本特开2012-145604号公报的0101～0125段中记载的化合物、日本特开2012-103475号公报的0018～0021段中记载的化合物、日本特开2011-257591号公报的0015～0018段中记载的化合物、日本特开2011-191483号公报的0017～0021段中记载的化合物、日本特开2011-145668号公报的0108～0116段中记载的化合物、日本特开2011-253174号公报的0103～0153段中记载的化合物等。

[0398] 本发明所涉及的固化性组合物也优选实质上不含有对苯二甲酸酯。在此,“实质上

不含有”是指对苯二甲酸酯在固化性组合物的总量中的含量为1000质量ppb以下,更优选为100质量ppb以下,尤其优选为零。

[0399] 从保护环境的观点出发,有时会管制全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的使用。本发明所涉及的固化性组合物中,在降低上述化合物的含有率时,相对于固化性组合物的总固体成分,全氟烷基磺酸(尤其,全氟烷基的碳原子数为6~8的全氟烷基磺酸)及其盐以及全氟烷基羧酸(尤其,全氟烷基的碳原子数为6~8的全氟烷基羧酸)及其盐的含有率优选在0.01ppb~1,000ppb的范围内,更优选在0.05ppb~500ppb的范围内,进一步优选在0.1ppb~300ppb的范围内。本发明所涉及的固化性组合物也可以实质上不含有全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐。例如,通过使用能够代替全氟烷基磺酸及其盐的化合物以及能够代替全氟烷基羧酸及其盐的化合物,也可以选择实质上不含有全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的固化性组合物。作为能够代替管制化合物的化合物,例如可举出根据全氟烷基的碳原子数的差异而从管制对象排除的化合物。但是,上述内容并不妨碍全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐的使用。本发明所涉及的固化性组合物也可以在最大容许范围内含有全氟烷基磺酸及其盐以及全氟烷基羧酸及其盐。

[0400] 本发明所涉及的固化性组合物的含水率优选为3质量%以下,更优选为0.01质量%~1.5质量%,进一步优选在0.1质量%~1.0质量%的范围内。含水率能够通过卡尔·费休法法测定。

[0401] 本发明所涉及的固化性组合物能够以膜面状(平坦性等)的调整、膜厚的调整等为目的,调整粘度来使用。粘度的值能够根据需要适当选择,例如在25℃下,优选为0.3mPa·s~50mPa·s,更优选为0.5mPa·s~20mPa·s。作为粘度的测定方法,例如,能够使用锥板(cone plate)型粘度计,在将温度调整为25℃的状态下测定。

[0402] 关于本发明所涉及的固化性组合物,从环境应对、抑制产生异物、抑制装置污染等观点出发,固化性组合物中的氯化物离子量优选为10,000ppm以下,更优选为1000ppm以下。为了使固化性组合物中的氯化物离子在上述范围内,可举出使用氯化物离子含量少的原料的方法、通过水洗、离子交换树脂、过滤器过滤等去除氯化物离子的方法等。作为氯化物离子的测定方法,能够使用公知的方法,例如,可举出离子色谱法、燃烧离子色谱法等。

[0403] <收容容器>

[0404] 作为本固化性组合物的收容容器,并不受特别限制,能够使用公知的收容容器。并且,作为收容容器,以抑制杂质混入原材料、固化性组合物中为目的,也优选使用由6种6层的树脂构成容器内壁的多层瓶、将6种树脂设为7层结构的瓶。作为此类容器,例如,可举出日本特开2015-123351号公报中记载的容器。并且,容器内壁以防止金属从容器内壁溶出,提高固化性组合物的保存稳定性或抑制成分变质等为目的,也优选为玻璃制、不锈钢制等。

[0405] <固化性组合物的制备方法>

[0406] 本发明所涉及的固化性组合物能够混合所述成分来制备。制备固化性组合物时,可以将所有成分同时溶解和/或分散于溶剂中而制备固化性组合物,也可以根据需要将各成分适当地分为2份以上的溶液或分散液,并在使用时(涂布时)将这些进行混合而制备固化性组合物。

[0407] 并且,在制备固化性组合物时,优选包括分散颜料的工艺。在分散颜料的工艺中,作为用于分散颜料的机械力,可举出压缩、挤压、冲击、剪切、空蚀等。作为这些工艺的具体

例,可举出珠磨、砂磨、辊磨、球磨、涂料搅拌、微射流、高速叶轮、混砂、喷流混合、高压湿式微粒化、超声波分散等。并且,颜料在砂磨机(珠磨机)中的粉碎中,优选在通过使用直径小的微珠、增加微珠的填充率等而提高粉碎效率的条件下进行处理。并且,优选在粉碎处理之后通过过滤、离心分离等去除粗粒子。并且,关于分散颜料的工艺及分散机,能够优选使用“分散技术大全集,JOHOKIKO CO.,LTD.发行,2005年7月15日”或“以悬浮液(固体/液体分散体系)为中心的分散技术与工业上的实际应用综合资料集,经营开发中心出版部发行,1978年10月10日”、日本特开2015-157893号公报的0022段中记载的工艺及分散机。并且,在分散颜料的工艺中,可以通过盐磨工序进行粒子的微细化处理。例如,在盐磨工序中使用的材料、装置、处理条件等能够参考日本特开2015-194521号公报、日本特开2012-046629号公报的记载。作为用于分散的珠子,能够使用氧化锆、玛瑙、石英、二氧化钛、碳化钨、氮化硅、氧化铝、不锈钢、玻璃或它们的组合。并且,能够使用莫氏硬度为2以上的无机化合物。在组合物中可以包含1～10000ppm的上述珠子。

[0408] 制备固化性组合物时,为了去除异物和减少缺陷等,优选用过滤器对固化性组合物进行过滤。作为过滤器,只要为一直以来用于过滤用途等的过滤器,则能够不受特别限定地使用。例如可举出使用聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)等氟树脂、尼龙(例如尼龙-6、尼龙-6,6)等聚酰胺系树脂、聚乙烯、聚丙烯(PP)等聚烯烃树脂(包括高密度、超高分子量的聚烯烃树脂)等材料的过滤器。在这些材料中,优选为聚丙烯(包括高密度聚丙烯)及尼龙。

[0409] 过滤器的孔径优选为0.01μm～7.0μm,更优选为0.01μm～3.0μm,进一步优选为0.05μm～0.5μm。只要过滤器的孔径在上述范围内,则能够更可靠地去除微细的异物。关于过滤器的孔径值,能够参考过滤器制造商的标称值。关于过滤器,能够使用由Nihon Pall Ltd.(DFA4201NIEY、DFA4201NAEY、DFA4201J006P等)、Advantec Toyo Kaisha,Ltd.、Nihon Entegris K.K.(Formerly Nippon Mykrolis Corporation)及KITZ MICROFILTER Corporation等提供的各种过滤器。

[0410] 并且,作为过滤器,也优选使用纤维状过滤材料。作为纤维状过滤材料,例如可举出聚丙烯纤维、尼龙纤维、玻璃纤维等。作为市售品,可举出ROKITECHNO CO.,LTD.制SBP型系列(SBP008等)、TPR型系列(TPR002、TPR005等)、SHPX型系列(SHPX003等)。

[0411] 在使用过滤器时,可以组合不同的过滤器(例如,第1过滤器和第2过滤器等)。此时,使用各过滤器的过滤可以仅进行1次,也可以进行2次以上。并且,可以在上述范围内组合不同孔径的过滤器。并且,使用第1过滤器的过滤仅对分散液进行,在混合其他成分之后可以用第2过滤器进行过滤。并且,能够根据组合物的亲疏水性,适当选择过滤器。

[0412] (固化物及膜)

[0413] 本发明所涉及的固化物为使本发明所涉及的固化性组合物固化而成的固化物。

[0414] 本发明所涉及的膜为由本发明所涉及的固化性组合物获得的膜,优选为固化本发明所涉及的固化性组合物而成的膜。本发明所涉及的膜能够用于滤色器、红外线透射滤波器等滤光器等。尤其,具体而言,能够优选用作滤色器的着色像素。作为着色像素,可举出红色像素、绿色像素、蓝色像素、品红色像素、青色像素、黄色像素等,优选为绿色像素、蓝色像素,进一步优选为绿色像素。

[0415] 本发明所涉及的膜的膜厚能够根据目的适当调整,优选为0.1μm～20μm。膜厚的上

限更优选为10μm以下,进一步优选为5μm以下,尤其优选为3μm以下,最优选为1.5μm以下。膜厚的下限更优选为0.2μm以上,进一步优选为0.3μm以上。

[0416] (固化物的制造方法及膜的制造方法)

[0417] 本发明所涉及的固化物的制造方法及本发明所涉及的膜的制造方法并无特别限制,优选包括对本发明所涉及的固化性组合物照射波长150nm～380nm的光的工序,更优选包括照射波长150nm～300nm的光的工序。

[0418] 作为波长150nm～380nm的光,可举出i射线(波长365nm)、KrF射线(波长248nm)、ArF射线(波长193nm)等。

[0419] 所获得的固化物的形状并无特别限制,优选为膜状。

[0420] 本发明所涉及的膜能够经过将本发明所涉及的固化性组合物涂布于支承体上的工序来制造。在膜的制造方法中,优选还包括形成图案(像素)的工序。作为图案(像素)的形成方法,可举出光刻法、干式蚀刻法,优选为光刻法。

[0421] 基于光刻法的图案形成优选包括如下工序:使用本发明所涉及的固化性组合物而在支承体上形成固化性组合物层的工序、以图案状曝光固化性组合物层的工序及显影去除固化性组合物层的未曝光部而形成图案(像素)的工序。也可以根据需要设置对固化性组合物层进行烘烤的工序(预烘烤工序)及对经显影的图案(像素)进行烘烤的工序(后烘烤工序)。

[0422] 在形成固化性组合物层的工序中,使用本发明所涉及的固化性组合物,在支承体上形成固化性组合物层。作为支承体,并不受特别限定,能够根据用途适当选择。例如,可举出玻璃基板、硅基板等,优选为硅基板。并且,可以在硅基板上形成有电荷耦合器件(CCD)、互补金属氧化物半导体(CMOS)、透明导电膜等。并且,有时会在硅基板上形成有隔离各像素的黑矩阵(black matrix)。并且,为了改善与上部层的密合性、防止物质的扩散或者基板表面的平坦化,可以在硅基板上设置基底层。基底层可以使用从本说明书中记载的固化性组合物去除着色剂而成的组合物、包含本说明书记载的树脂、聚合性化合物、表面活性剂等的组合物等形成。用二碘甲烷测定时,基底层的表面接触角优选为20°～70°。并且,用水测定时,优选为30°～80°。

[0423] 作为固化性组合物的涂布方法,能够使用公知的方法。例如,可举出滴加法(滴铸:drop cast);狭缝涂布法;喷雾法;辊涂法;旋转涂布法(旋涂);流延涂布法;狭缝旋涂法;预湿法(例如,日本特开2009-145395号公报中记载的方法);喷墨(例如按需方式、压电方式、热方式)、喷嘴喷射等喷出系印刷、柔版印刷、丝网印刷、凹版印刷、逆转偏移印刷、金属掩模印刷法等各种印刷法;使用模具等的转印法;纳米压印法等。作为喷墨中的应用方法并不受特别限定,例如可举出“喷墨的拓展、使用-专利中出现的无限可能性-,2005年2月发行,Sumitbe Techon Research Co.,Ltd.”所示的方法(尤其第115页～第133页)或日本特开2003-262716号公报、日本特开2003-185831号公报、日本特开2003-261827号公报、日本特开2012-126830号公报、日本特开2006-169325号公报等中记载的方法。并且,关于固化性组合物的涂布方法,能够参考国际公开第2017/030174号、国际公开第2017/018419号的记载,这些内容编入本说明书中。

[0424] 形成于支承体上的固化性组合物层可以进行干燥(预烘烤)。在通过低温工艺制造膜时,可以不进行预烘烤。进行预烘烤时,预烘烤温度优选为150℃以下,更优选为120℃以

下,进一步优选为110℃以下。下限例如能够设为50℃以上,也能够设为80℃以上。预烘烤时间优选为10秒～300秒,更优选为40秒～250秒,进一步优选为80秒～220秒。预烘烤能够利用加热板、烘箱等来进行。

[0425] 接着,以图案状曝光固化性组合物层(曝光工序)。例如,使用步进曝光机、扫描曝光机等,隔着具有规定掩模图案的掩模,对固化性组合物层进行曝光,由此能够以图案状曝光。由此,能够固化曝光部分。

[0426] 作为能够在曝光时使用的放射线(光),可举出g射线、i射线等。并且,也能够使用波长300nm以下的光(优选为波长150nm～300nm的光)。作为波长300nm以下的光,可举出KrF射线(波长248nm)、ArF射线(波长193nm)等,优选为KrF射线(波长248nm)。并且,也能够利用300nm以上的长波长光源。

[0427] 并且,在曝光时,可以连续照射光而进行曝光,也可以实施脉冲式照射而进行曝光(脉冲曝光)。另外,脉冲曝光是指以短时间(例如,毫秒级以下)为周期,反复进行光的照射和暂停而进行曝光的方式的曝光方法。

[0428] 照射量(曝光量)例如优选为0.03J/cm^2～2.5J/cm^2,更优选为0.05J/cm^2～1.0J/cm^2。曝光时的氧浓度能够适当选择,除了在大气下进行以外,例如也可以在氧浓度为19体积%以下的低氧环境下(例如,15体积%、5体积%或实质上无氧)进行曝光,也可以在氧浓度超过21体积%的高氧环境下(例如,22体积%、30体积%或50体积%)进行曝光。并且,曝光照度能够适当设定,通常能够选自1000W/m^2～100000W/m^2(例如,5000W/m^2、15000W/m^2或35000W/m^2)的范围。氧浓度和曝光照度的条件可以适当组合,例如能够设为氧浓度为10体积%且照度为10000W/m^2、氧浓度为35体积%且照度为20000W/m^2等。

[0429] 接着,显影去除固化性组合物层的未曝光部而形成图案(像素)。能够使用显影液,进行固化性组合物层的未曝光部的显影去除。由此,曝光工序中的未曝光部的固化性组合物层溶出至显影液中,仅残留已光固化的部分。例如,显影液的温度优选为20℃～30℃。显影时间优选为20秒～180秒。并且,为了提高残渣去除性,可以反复进行多次如下工序:每隔60秒甩掉显影液,并再供给新的显影液的工序。

[0430] 显影液可举出有机溶剂、碱性显影液等,可优选使用碱性显影液。作为碱性显影液,优选用纯水稀释碱剂而得的碱性水溶液(碱性显影液)。作为碱剂,例如可举出氨、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、二甘醇胺、二乙醇胺、羟胺、乙二胺、氢氧化四甲基铵、氢氧化四乙基铵、氢氧化四丙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化乙基三甲基铵、氢氧化苄基三甲基铵、氢氧化二甲基双(2-羟基乙基)铵、胆碱、吡咯、哌啶、1,8-二氮杂双环[5.4.0]-7-十一碳烯等有机碱性化合物或者氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸氢钠、硅酸钠、偏硅酸钠等无机碱性化合物。从环境方面及安全方面考虑,碱剂优选为分子量大的化合物。碱性水溶液的碱剂的浓度优选为0.001质量%～10质量%,更优选为0.01质量%～1质量%。并且,显影液可以进一步含有表面活性剂。从便于运输、保管等观点出发,显影液可以先制造成浓缩液而在使用时稀释成所需浓度。稀释倍率并不受特别限定,例如能够设定在1.5倍～100倍的范围内。并且,也优选在显影之后用纯水进行清洗(冲洗)。并且,优选进行如下冲洗:一边使形成有显影后的固化性组合物层的支承体旋转,一边向显影后的固化性组合物层供给冲洗液。并且,也优选通过使喷出冲洗液的喷嘴从支承体的中心部向支承体的周缘部移动来进行。此时,使喷嘴从支承体中心部向周缘部移动时,可以使喷嘴逐渐降低移动速度的同时移动。通过如此

进行冲洗,能够抑制冲洗的面内不均。并且,使喷嘴从支承体中心部向周缘部移动的同时逐渐降低支承体的转速也可获得相同的效果。

[0431] 显影之后,优选在实施干燥之后进行追加曝光处理、加热处理(后烘烤)。追加曝光处理、后烘烤为用于制成完全固化的固化性组合物的显影后的固化处理。后烘烤中的加热温度例如优选为100℃～240℃,更优选为200℃～240℃。能够以成为上述条件的方式,使用加热板或对流烘箱(热风循环式干燥机)、高频加热机等加热机构,以连续式或分批式,对显影后的膜进行后烘烤。进行追加曝光处理时,用于曝光的光优选为波长400nm以下的光。并且,追加曝光处理可以通过韩国公开专利第10-2017-0122130号公报中记载的方法进行。

[0432] 通过干式蚀刻法的图案形成优选为包括如下工序:使用本发明所涉及的固化性组合物在支承体上形成固化性组合物层,使该固化性组合物层整体固化而形成固化物层的工序、在该固化物层上形成光阻层的工序、以图案状曝光光阻层之后进行显影而形成光阻图案的工序、将该光阻图案作为掩模,使用蚀刻气体对固化物层进行干式蚀刻的工序。形成光阻层时,优选进一步实施预烘烤处理。尤其,作为光阻层的形成工艺,优选实施曝光后的加热处理、显影后的加热处理(后烘烤处理)的方式。关于通过干式蚀刻法形成图案的内容,能够参考日本特开2013-064993号公报的0010～0067段的记载,该内容编入本说明书中。

[0433] (光学元件)

[0434] 本发明所涉及的光学元件具有本发明所涉及的膜。

[0435] 作为光学元件,可举出滤光器、透镜、棱镜、反射镜、衍射光栅等。其中,可优选举出滤光器。

[0436] 作为滤光器的种类,可举出滤色器及红外线透射滤波器等,优选为滤色器。滤色器优选具有本发明所涉及的膜作为其着色像素。

[0437] 滤光器中,本发明所涉及的膜的膜厚能够根据目的适当调整。膜厚优选为20μm以下,更优选为10μm以下,进一步优选为5μm以下。

[0438] 膜厚的下限优选为0.1μm以上,更优选为0.2μm以上,进一步优选为0.3μm以上。

[0439] 滤光器中所包含的像素的宽度优选为0.4μm～10.0μm。下限更优选为0.4μm以上,进一步优选为0.5μm以上,尤其优选为0.6μm以上。上限更优选为5.0μm以下,进一步优选为2.0μm以下,尤其优选为1.0μm以下,最优选为0.8μm以下。并且,像素的杨氏模量优选为0.5GPa～20GPa,更优选为2.5GPa～15GPa。

[0440] 滤光器中所包含的各像素优选具有高平坦性。具体而言,像素的表面粗糙度Ra优选为100nm以下,更优选为40nm以下,进一步优选为15nm以下。下限并没有规定,例如优选为0.1nm以上。关于像素的表面粗糙度,例如能够使用Veeco公司制AFM(原子力显微镜)Dimension3100来测定。并且,像素上的水接触角能够设定为适当的优选值,通常在50°～110°的范围内。例如,能够使用接触角计CV-DT·A型(Kyowa Interface Science Co.,LTD.制造)测定接触角。并且,优选像素的体积电阻值高。具体而言,像素的体积电阻值优选为$10^{9}\Omega$·cm以上,更优选为$10^{11}\Omega$·cm以上。上限并没有规定,例如优选为$10^{14}\Omega$·cm以下。例如,能够使用超高电阻计5410(ADVANTEST CORPORATION制造)测定像素的体积电阻值。

[0441] 滤光器中,也可以在本发明所涉及的膜的表面设置保护层。通过设置保护层,能够赋予阻氧化、低反射化、亲疏水化、特定波长的光(紫外线、近红外线等)的遮蔽等各种功能。作为保护层的厚度,优选为0.01μm～10μm,更优选为0.1μm～5μm。作为保护层的形成方法,

可举出涂布保护层形成用成物而形成的方法、化学气相沉积法、用粘接材料贴付所成型的树脂的方法等。作为构成保护层的成分,可举出(甲基)丙烯酸树脂、烯-硫醇树脂、聚碳酸酯树脂、聚醚树脂、聚芳酯树脂、聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚苯树脂、聚亚芳基醚氧化膦树脂、聚酰亚胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚烯烃树脂、环状烯烃树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、多元醇树脂、聚偏二氯乙烯树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、芳香族聚酰胺树脂、聚酰胺树脂、醇酸树脂、环氧树脂、改性硅酮树脂、氟树脂、聚碳酸酯树脂、聚丙烯腈树脂、纤维素树脂、Si、C、W、Al_2O_3、M_o、SiO_2、Si_2N_4等,可以含有两种以上的这些成分。例如,在以阻氧化为目的的保护层的情况下,保护层优选包含多元醇树脂、SiO_2及Si_2N_4。并且,在以低反射化为目的的保护层的情况下,保护层优选包含(甲基)丙烯酸树脂和氟树脂。

[0442] 保护层可以根据需要含有有机/无机粒子、特定波长的光(例如,紫外线、近红外线等)的吸收剂、折射率调节剂、抗氧化剂、密合剂、表面活性剂等添加剂。作为有机/无机粒子的例子,例如,可举出高分子粒子(例如,硅酮树脂微粒、聚苯乙烯微粒、三聚氰胺树脂微粒)、氧化钛、氧化锌、氧化锆、氧化铟、氧化铝、氮化钛、氧氮化钛、氟化镁、中空二氧化硅、二氧化硅、碳酸钙、硫酸钡等。特定波长的光的吸收剂能够使用公知的吸收剂。这些添加剂的含量能够适当调整,相对于保护层的总质量,优选为0.1质量%~70质量%,进一步优选为1质量%~60质量%。

[0443] 并且,作为保护层,也能够使用日本特开2017-151176号公报的0073~0092段中记载的保护层。

[0444] 滤光器也可以具有如下结构:例如在通过隔壁分隔成方格状的空间嵌入有各像素。

[0445] (图像传感器)

[0446] 本发明所涉及的图像传感器具有本发明所涉及的膜。

[0447] 作为图像传感器,可举出固体摄像元件、X射线摄像元件、有机薄膜摄像元件等。其中,能够优选用于固体摄像元件。

[0448] 本发明所涉及的固体摄像元件包含本发明所涉及的膜。作为固体摄像元件的结构,只要为作为固体摄像元件发挥作用的结构,则并不受特别限定,例如可举出如下结构。

[0449] 即,在基板上具有由构成固体摄像元件(CCD(电荷耦合器件)图像传感器、CMOS(互补型金属氧化膜半导体)图像传感器等)的光接收区域的多个光电二极管及多晶硅等形成的转移电极,在光电二极管及转移电极上具有仅光电二极管的光接收部开口的遮光膜,在遮光膜上具有以覆盖遮光膜整个表面及光电二极管光接收部的方式形成的由氮化硅等形成的元件保护膜,在元件保护膜上具有滤色器。另外,也可以为在器件保护膜上且滤色器的下方(接近于基板的侧)具有聚光机构(例如,微透镜等。以下相同)的结构或者在滤色器上具有聚光机构的结构等。

[0450] 并且,滤色器也可以具有如下结构:例如在通过隔壁分隔成方格状的空间嵌入有各着色像素。优选此时的隔壁的折射率比各着色像素低。作为具有此类结构的摄像装置的例子,可举出日本特开2012-227478号公报、日本特开2014-179577号公报、国际公开第2018/043654号中记载的装置。并且,如日本特开2019-211559号公报中所示,可以在固体摄像元件的结构内设置紫外线吸收层而改善耐光性。具备本发明所涉及的固体摄像元件的摄像装置除了能够用作数码相机、具有摄像功能的电子设备(移动电话等)以外,也能够用作

车用摄影机、监视摄影机。

[0451] (图像显示装置)

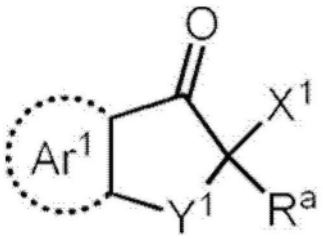
[0452] 本发明所涉及的图像显示装置包含本发明所涉及的膜。作为图像显示装置,可举出液晶显示装置、有机电致发光显示装置等。关于图像显示装置的定义、各图像显示装置的详细内容,例如记载于“电子显示装置(佐佐木昭夫著,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.,1990年发行)”、“显示装置(伊吹顺章著,Sangyo Tosho Publishing Co.,Ltd.,1989年发行)”等。并且,关于液晶显示装置,例如记载于“下一代液晶显示技术(内田龙男编辑,Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.,1994年发行)”。能够应用本发明的液晶显示装置并无特别限制,例如能够应用于上述“下一代液晶显示技术”中记载的各种方式的液晶显示装置。

[0453] (由式1表示的自由基聚合引发剂)

[0454] 本发明所涉及的自由基聚合引发剂为由下述式1表示的自由基聚合引发剂。

[0455] 本发明所涉及的自由基聚合引发剂优选为光自由基聚合引发剂,更优选为通过波长150nm～300nm的光产生自由基的光自由基聚合引发剂。

[0456] [化学式37]

[0457] 

式1

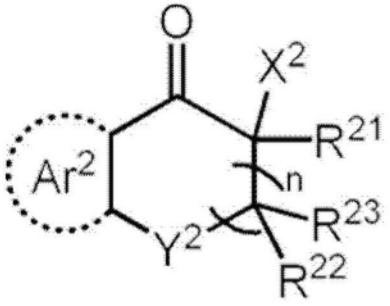
[0458] 式1中,Ar^1表示芳香环或杂芳香环,X^1表示-OR^{11}或-$NR^{12}R^{13}$,Y^1表示2价连接基团,R^a表示氢原子或取代基,R^{11}～R^{13}分别独立地表示氢原子或取代基。

[0459] 本发明所涉及的自由基聚合引发剂中的由式1表示的自由基聚合引发剂的优选方式与固化性组合物中由上述式1表示的自由基聚合引发剂的优选方式相同。

[0460] (由式2表示的化合物)

[0461] 本发明所涉及的化合物为由下述式2表示的新型化合物。

[0462] [化学式38]

[0463] 

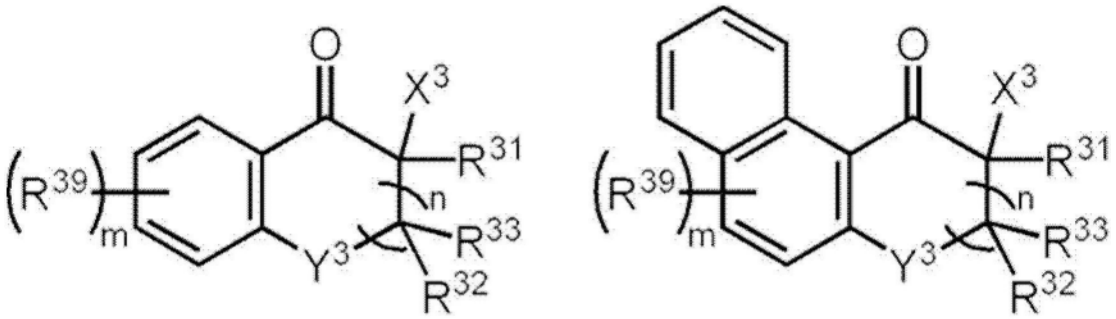
式2

[0464] 式2中,Ar^2表示芳香环或杂芳香环,X^2表示-OR^{24}或-$NR^{25}R^{26}$,Y^2表示单键或2价连接基团,R^{21}～R^{26}分别独立地表示氢原子或取代基,R^{25}与R^{26}可以连接而形成环,n表示1～3的整数。

[0465] 本发明所涉及的化合物中的由式2表示的化合物的优选方式与固化性组合物中由上述式2表示的自由基聚合引发剂的优选方式相同。

[0466] 由上述式2表示的化合物优选为由下述式3A或式3B表示的化合物。

[0467] [化学式39]

[0468] 

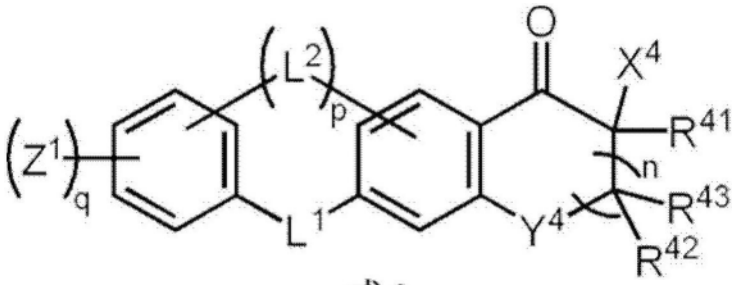
式3A 式3B

[0469] 式3A或式3B中,X^3表示-OR^{34}或-$NR^{35}R^{36}$,Y^3表示单键、-O-或-S-,R^{31}表示烷基或芳基,R^{32}～R^{36}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{35}与R^{36}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,R^{39}分别独立地表示取代基,m表示0～2的整数。

[0470] 本发明所涉及的化合物中的由式3A或式3B表示的化合物的优选方式分别与固化性组合物中由上述式3A或式3B表示的自由基聚合引发剂的优选方式相同。

[0471] 由上述式2表示的化合物尤其优选为由下述式4表示的化合物。

[0472] [化学式40]

[0473] 

式4

[0474] 式4中,X^4表示-OR^{44}或-$NR^{45}R^{46}$,Y^4表示单键、-O-或-S-,R^{41}表示烷基或芳基,R^{42}～R^{46}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,R^{45}与R^{46}可以连接而形成环,n表示1～3的整数,L^1及L^2分别独立地表示单键、-$CR^{47}R^{48}$-、-O-、-S-或-NR^{49}-,R^{47}～R^{49}分别独立地表示氢原子、烷基或芳基,p表示0或1,q表示0～2的整数,Z^1表示烷基、芳基、卤素原子、硝基、氰基、羧基、磺基或-C(=O)Z^2,Z^2表示芳基或杂芳基。

[0475] 本发明所涉及的化合物中的由式4表示的化合物的优选方式与固化性组合物中由上述式4表示的自由基聚合引发剂的优选方式相同。

[0476] 实施例

[0477] 以下,举出实施例对本发明进行进一步详细的说明。以下实施例所示的材料、使用量、比例、处理内容、处理顺序等,只要不脱离本发明的主旨,则能够适当变更。因此,本发明的范围并不限定于以下所示的具体例。以下所示的结构式中的Me表示甲基,Et表示乙基,Ph表示苯基。并且,在本实施例中,只要不受特别说明,则“%”、“份”分别表示“质量%”、“质量份”。

[0478] 另外,实施例中使用的光自由基聚合引发剂A-1～A-112为分别与以上作为由式1表示的自由基聚合引发剂的具体例说明的A-1～A-112相同的化合物。

[0479] <合成例1:光自由基聚合引发剂A-1的合成方法>

[0480] 在三口烧瓶中添加α-四氢萘酮14.6g,并溶解于四氢呋喃300mL中。将其冷却至5℃之后,缓慢滴加甲氧钠28%甲醇溶液19.3g并进一步搅拌了30分钟。在该反应液中缓慢滴加碘甲烷14.1g,进一步在5℃下搅拌了5小时。将所获得的反应液用乙酸乙酯提取,用水清洗,将有机相用硫酸镁干燥并进行了浓缩。将所获得的混合物通过柱色谱法(已烷/乙酸乙酯=10/1)纯化,由此获得了2-甲基-α-四氢萘酮12.3g(77%的产率)。

[0481] 将以上获得的2-甲基-α-四氢萘酮12.3g溶解于乙酸200mL中,在室温(25℃,以下相同)下,用1小时滴加溴12.3g,进一步在室温下搅拌了5小时。将所获得的反应液用乙酸乙酯提取,用硫代硫酸钠水溶液和用水清洗,将有机相用硫酸镁干燥并进行了浓缩。将所获得的混合物通过柱色谱法(已烷/乙酸乙酯=10/1)纯化,由此获得了2-溴-2-甲基-α-四氢萘酮13.6g(74%的产率)。

[0482] 将2-溴-2-甲基-α-四氢萘酮13.6g溶解于四氢呋喃120mL中,添加甲氧钠28%甲醇溶液10.9g,在60℃下搅拌2小时搅拌之后,蒸馏去除了反应溶液的挥发成分。将所获得的残留物溶解于100mL甲苯中并进行水洗之后。用硫酸钠干燥并蒸馏去除了有机相的溶剂。在所获得的残留物中添加二甲胺的10%四氢呋喃溶液100mL,搅拌的同时对该溶液添加高氯酸锂10.5g,升温至60℃。进一步在氮气下、以60℃搅拌了6小时。将所获得的反应液用乙酸乙酯提取,用水清洗,将有机相用硫酸镁干燥并进行了浓缩。将所获得的混合物通过柱色谱法(已烷/乙酸乙酯=4/1)纯化,由此获得了7.5g的光自由基聚合引发剂A-1(64%的产率)。

[0483] 1HNMR(400MHz)δ=1.58(s,3H),1.8(m,2H),2.26(s,6H),2.8(m,2H),7.1-7.5(m,3H),7.83(d,1H)

[0484] <合成例2:光自由基聚合引发剂A-6的合成方法>

[0485] 在合成例1中,将2-甲基-α-四氢萘酮变更为6-氯-3-甲基硫口克啶-4-酮,将二甲胺变更为吗啉,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-6。

[0486] ^{1}HNMR(400MHz)6=1.63(s,3H),2.7(m,4H),2.85(d,1H),3.10(d,1H),3.6(m,4H),7.1-7.5(m,2H),7.78(s,1H)

[0487] <合成例3:光自由基聚合引发剂A-15的合成方法>

[0488] 在三口烧瓶中添加6-氯-硫口克啶-4-酮19.8g,溶解于乙酸300mL中,在室温下用1小时滴加溴16.3g,进一步在室温下搅拌了5小时。将所获得的反应液用乙酸乙酯提取,用硫代硫酸钠水溶液和用水清洗,将有机相用硫酸镁干燥并进行了浓缩。将所获得的混合物通过柱色谱法(已烷/乙酸乙酯=8/1)纯化,由此获得了3-溴-6-氯硫口克啶-4-酮23.4g(85%的产率)

[0489] 将以上获得的3-溴-6-氯硫口克啶-4-酮23.4g溶解于四氢呋喃200mL中,冷却至0℃。用30分钟对其添加二甲胺的10%四氢呋喃溶液50mL,在0℃下搅拌了4小时。将所获得的反应液用乙酸乙酯提取,用水清洗,将有机相用硫酸镁干燥并进行了浓缩。将获得的混合物用甲醇进行再结晶并纯化精制,由此获得了6-氯-3-(二甲氨基)硫口克啶-4-酮14.2g(69%的产率)。

[0490] 将以上获得的6-氯-3-(二甲氨基)硫口克啶-4-酮14.2g溶解于N,N-二甲基甲酰胺200mL中,并加热至50℃。对其添加氢氧化钠3.5g,接着添加溴化对甲苄基13.0g,在50℃下加热搅拌了6小时。将所获得的反应液添加到纯水1L中,结晶化并进行过滤,由此获得了白

色固体。将其用甲醇200mL进行再结晶并纯化,由此获得了10.3g的光自由基聚合引发剂A-15(51%的产率)。

[0491] ^{1}HNMR(400MHz)δ=2.19(s,3H),2.26(s,6H),2.85(d,1H),2.95(dd,4H),3.10(d,1H),3.6(m,4H),7.00(d,2H),7.06(d,2H),7.38(d,1H),7.54(d,1H),7.78(s,1H)

[0492] <合成例4:光自由基聚合引发剂A-22的合成方法>

[0493] 在合成例3中,将6-氯-硫口克啶-4-酮变更为2,3一二氢-1H-苯并[f]硫口克啶-1-酮,除此以外,以相同的方法,合成了光自由基聚合引发剂A-22。

[0494] ^{1}HNMR(400MHz)δ=2.21(s,3H),2.29(s,6H),2.85(d,1H),2.95(dd,4H),3.10(d,1H),3.6(m,4H),7.05(d,2H),7.11(d,2H),7.2-7.8(m,5H),8.75(d,1H)

[0495] <合成例5:光自由基聚合引发剂A-32的合成方法>

[0496] 在合成例2中,将6-氯-3-甲基硫口克啶-4-酮变更为5-((4-苯甲酰基苯基)硫基)-2,3-二氢-1H-茚-1-酮,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-32。

[0497] ^{1}HNMR(400MHz)δ=1.59(s,3H),2.7(m,5H),2.87(d,1H),3.6(m,4H),7.1-7.9(m,12H)

[0498] <合成例6:光自由基聚合引发剂A-46的合成方法>

[0499] 在合成例1中,将2-甲基-α-四氢萘酮变更为N-乙基-9-(2-甲基苯甲酰基)-1,6-二氢环戊[c]咔唑-3(2H)-酮,将碘甲烷变更为碘乙烷,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-46。

[0500] ^{1}HNMR(400MHz)δ=0.89(t,3H),1.37(t,3H),1.52(q,2H),2.26(s,6H),2.48(s,3H),2.62(d,1H),2.80(d,1H),4.33(q,2H),7.1-7.9(m,6H),8.17(d,1H),8.32(d,1H),8.49(s,1H)

[0501] <合成例7:光自由基聚合引发剂A-49的合成方法>

[0502] 在合成例2中,将6-氯-3-甲基硫口克啶-4-酮变更为N-乙基-9-(2-甲基苯甲酰基)-1,6-二氢环戊[c]咔唑-3(2H)-酮,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-49。

[0503] ^{1}HNMR(400MHz)6=1.37(t,3H),1.59(s,3H),2.48(s,3H),2.62(d,1H),2.7(m,4H),2.80(d,1H),3.6(m,4H),4.33(q,2H),7.1-7.9(m,6H),8.18(d,1H),8.34(d,1H),8.51(s,1H)

[0504] <合成例8:光自由基聚合引发剂A-64的合成方法>

[0505] 在合成例1中,将2-甲基-α-四氢萘酮变更为N-乙基-11-(2-甲基苯甲酰基)-3,4-二氢-2H-噁呼[3,2-c]咔唑-5(8H)-酮,将碘甲烷变更为碘乙烷,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-64。

[0506] ^{1}HNMR(400MHz)δ=0.87(t,3H),1.37(t,3H),1.51(q,2H),2.28(s,6H),2.48(s,3H),3.7-4.1(m,4H),4.38(q,2H),7.1-7.9(m,6H),8.15(d,1H),8.33(d,1H),8.47(s,1H)

[0507] <合成例9:光自由基聚合引发剂A-68的合成方法>

[0508] 在合成例8中,将N-乙基-11-(2-甲基苯甲酰基)-3,4-二氢-2H-噁呼[3,2-c]咔唑-5(8H)-酮变更为N-乙基-11-硝基-3,4-二氢-2H-噁呼[3,2-c]咔唑-5(8H)-酮,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-68。

[0509] ^{1}HNMR(400MHz)δ=0.88(t,3H),1.38(t,3H),1.49(q,2H),2.31(s,6H),2.42(s,

3H),3.7-4.1(m,4H),4.35(q,2H),7.49(d,1H),7.97(d,1H),8.2(m,2H),8.99(s,1H)

[0510] <合成例10:光自由基聚合引发剂A-92的合成方法>

[0511] 在合成例8中,将N-乙基-11-(2-甲基苯甲酰基)-3,4-二氢-2H-噁呯[3,2-c]咔唑-5(8H)-酮变更为7-(4-(2-甲基苯甲酰基)苯基)-3,4-二氢苯并[b]噁呯-5(2H)-酮,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-92。

[0512] ^{1}HNMR(400MHz)δ=0.88(t,3H),1.49(q,2H),2.31(s,6H),2.42(s,3H),3.7-4.1(m,4H),7.1-7.8(m,9H),8.32(d,1H),8.54(s,1H)

[0513] <合成例11:光自由基聚合引发剂A-103的合成方法>

[0514] 在合成例2中,将6-氯-3-甲基硫口克啶-4-酮变更为7-溴-9,9-二丙基-3,9-二氢环戊[b]芴-1(2H)-酮,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-103。

[0515] ^{1}HNMR(400MHz)δ=0.89(t,6H),1.35(m,4H),1.63(s,3H),1.83(t,4H),2.7(m,4H),2.85(d,1H),3.10(d,1H),3.6(m,4H),7.5-7.8(m,3H),7.79(s,1H),8.18(s,1H)

[0516] <合成例12:光自由基聚合引发剂A-109的合成方法>

[0517] 在合成例6中,将N-乙基-9-(2-甲基苯甲酰基)-1,6-二氢环戊[c]咔唑-3(2H)-酮变更为9,9-二甲基-7-硝基-3,9-二氢环戊[b]芴-1(2H)-酮,除此以外,以相同的方法合成了光自由基聚合引发剂A-109。

[0518] ^{1}HNMR(400MHz)δ=0.89(t,3H),1.52(q,2H),1.69(s,6H),2.26(s,6H),2.62(d,1H),2.80(d,1H),7.84(s,1H),8.2-8.4(m,3H),8.48(s,1H)

[0519] <合成例12~112:上述以外的光自由基聚合引发剂的合成方法>

[0520] 除了变更了原料等以外,以与合成例1类似的方法,分别获得了光自由基聚合引发剂A-2~A-5、A-7~A-14、A-16~A-21、A-23~A-31、A-33~A-45、A-47、A-48、A-50~A-63、A-65~A-67、A-69~A-91、A-93~A-102、A-104~A-108及A-110~A-112。

[0521] <分散液的制造>

[0522] 将混合了下述表1中记载的原料的混合液,使用珠磨机(氧化锆珠0.1mm直径),混合并分散了3小时。接着,使用附减压机构的高压分散机NANO-3000-10(Nippon BEE Co.,Ltd.制造),在压力2,000kg/cm^{2}及流量500g/分钟的条件下进行了分散处理。将该分散处理重复至总计10次而获得了分散液。表示下述表1中记载的配合量的数值为质量份。另外,分散剂的配合量的数值为以固体成分换算计的数值。

[0523]

[表1]

	着色剂											颜料衍生物		树脂(分散剂)					溶剂		
	PR 264	PR 254	PR 291	PO 71	PG 36	PG 58	PY 129	PY 185	PY 215	PB 16	PB 15:6	IR 色素	TiBk	氧氮化Zr	PD-1	PD-2	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	S-1	S-2	S-3
分散液R1	10.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.6	7.8	-	-	-	-	76.2	-	-
分散液R2	-	12.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.6	-	8.2	-	-	-	65.0	9.1	-
分散液R3	-	-	13.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.6	-	-	10.5	-	-	-	2.0	69.8
分散液R4	-	-	-	11.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	-	-	-	8.3	-	75.2	-	-
分散液R5	-	-	-	8.3	-	-	-	-	3.9	-	-	-	-	-	5.2	-	-	-	8.5	-	-	59.8	-	14.3
分散液G1	-	-	-	-	13.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.2	-	9.8	-	-	-	-	72.0	-	-
分散液G2	-	-	-	-	-	11.9	-	-	-	-	-	-	-	-	1.2	4.0	-	10.3	-	-	-	64.8	7.8	-
分散液G3	-	-	-	-	8.9	-	1.5	2.0	-	-	-	-	-	-	5.2	-	-	-	10.2	-	-	64.8	-	7.4
分散液G4	-	-	-	-	-	8.9	1.5	2.0	-	-	-	-	-	-	-	6.2	-	-	-	9.7	-	64.8	-	6.9
分散液G5	-	-	-	-	8.9	-	-	3.6	-	-	-	-	-	-	-	5.8	-	-	-	-	10.7	64.8	6.2	-
分散液B1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1	-	-	-	-	5.3	-	8.7	-	-	-	-	64.8	-	11.1
分散液B2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1	-	-	-	-	5.6	-	-	8.9	-	-	-	64.8	10.6	-
分散液B3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.0	5.0	-	-	-	-	5.7	-	-	7.5	-	-	64.8	12.0	-
分散液B4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.4	-	-	-	-	5.5	-	-	-	7.4	-	64.8	-	11.9
分散液B5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.4	-	-	-	-	5.9	-	-	6.9	-	-	64.8	-	12.0
分散液I1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.3	-	-	-	6.3	9.3	-	-	-	-	14.3	-	64.8
分散液I2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.2	-	-	6.6	-	-	9.4	-	-	-	-	-	77.8
分散液I3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6	-	-	-	4.8	-	-	7.3	-	-	-	-	81.3
分散液Bk1	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	-	-	-	-	-	5.3	7.1	-	-	-	-	76.6	-	-
分散液Bk2	7.8	-	-	-	-	-	-	-	-	7.0	-	-	-	-	-	5.0	-	7.5	-	-	-	64.8	7.9	-
分散液Bk3	7.8	-	-	-	-	-	-	-	1.5	3.5	-	-	-	-	1.2	5.0	-	-	7.8	-	-	64.8	-	8.4
分散液Bk4	-	7.3	-	-	-	-	-	-	-	3.8	-	-	-	-	6.2	-	-	-	-	7.9	-	64.8	10.0	-
分散液Bk5	-	-	7.3	-	-	-	-	-	-	3.8	-	-	-	-	5.2	5.6	-	-	-	-	7.4	70.7	-	-
分散液TBk1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	-	-	4.9	10.4	-	-	-	-	64.8	3.1	-
分散液TBk2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.8	-	0.5	5.6	-	10.2	-	-	-	55.6	-	11.3
分散液TBk3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.8	7.8	-	5.2	-	-	9.5	-	-	55.6	-	14.1
分散液TBk4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16.2	1.0	4.2	-	-	-	11.8	-	66.8	-	-
分散液TBk5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16	-	6.2	-	-	-	-	9.2	68.4	-	-

[0524] 以表示上述分散液的配方的表1中的缩写表示的材料的详细内容为如下。

[0525] 〈着色剂〉

[0526] PR264:C.I.颜料红264[二酮吡咯并吡咯化合物,红色颜料(R颜料)]

[0527] PR254:C.I.颜料红254[二酮吡咯并吡咯化合物,红色颜料(R颜料)]

[0528] PR291:C.I.颜料红291[溴化二酮吡咯并吡咯化合物,红色颜料(R颜料)]

[0529] PO71:C.I.颜料橙71[二酮吡咯并吡咯化合物,橙色颜料(O颜料)]

[0530] PG36:C.I.颜料绿36[铜酞菁络合物,绿色颜料(G颜料)]

[0531] PG58:C.I.颜料绿58[锌酞菁络合物,绿色颜料(G颜料)]

[0532] PY129:C.I.颜料黄129[偶氮甲碱铜络合物,黄色颜料(Y颜料)]

[0533] PY185:C.I.颜料黄185[异吲哚啉化合物,黄色颜料(Y颜料)]

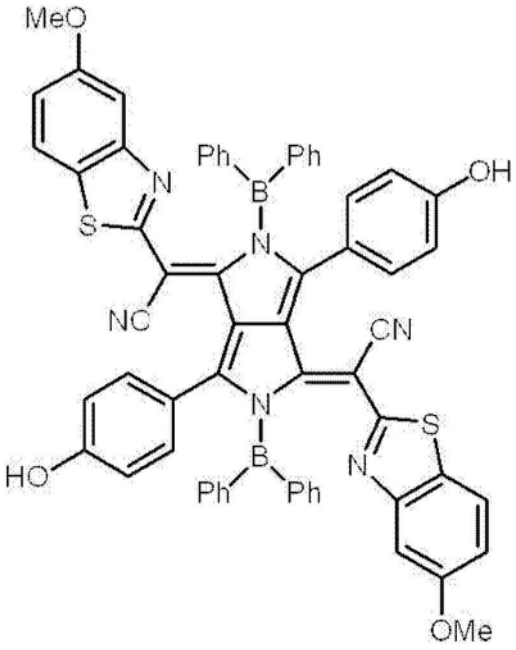
[0534] PY215:C.I.颜料黄215[蝶啶化合物,黄色颜料(Y颜料)]

[0535] PB16:C.I.颜料蓝16[无金属酞菁化合物,蓝色颜料(B颜料)]

[0536] PB15:6:C.I.颜料蓝15:6[铜酞菁络合物、蓝色颜料(B颜料)]

[0537] IR色素:下述结构的化合物(近红外线吸收颜料,下述结构式中,Me表示甲基,Ph表示苯基。)

[0538] [化学式41]

[0539] 

[0540] TiBk:钛黑[黑色颜料(Bk颜料)]

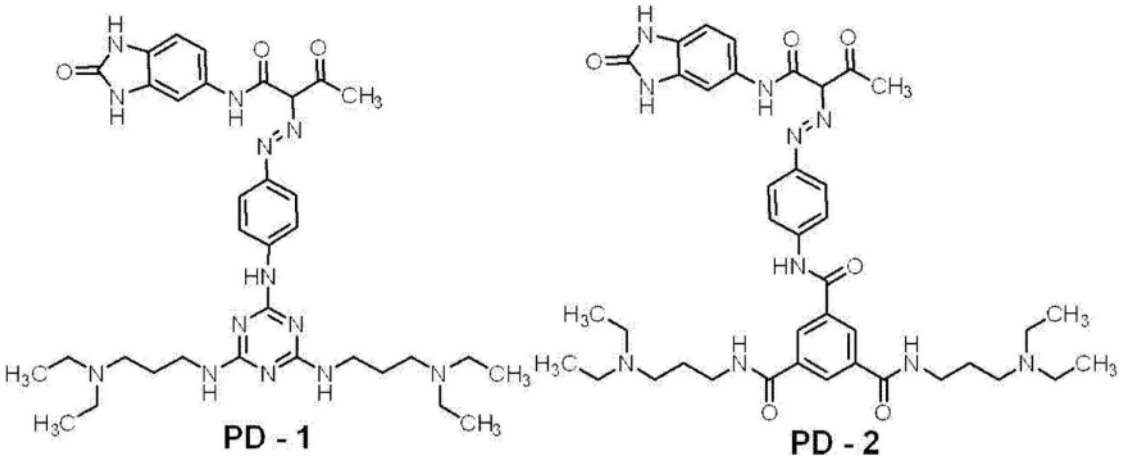
[0541] 氧氮化Zr:氧氮化锆[黑色颜料(Bk颜料)]

[0542] <颜料衍生物>

[0543] PD-1:下述化合物

[0544] PD-2:下述化合物

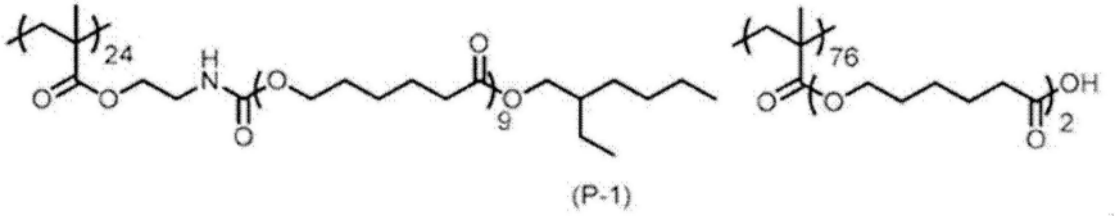
[0545] [化学式42]

[0546] 

[0547] <分散剂>

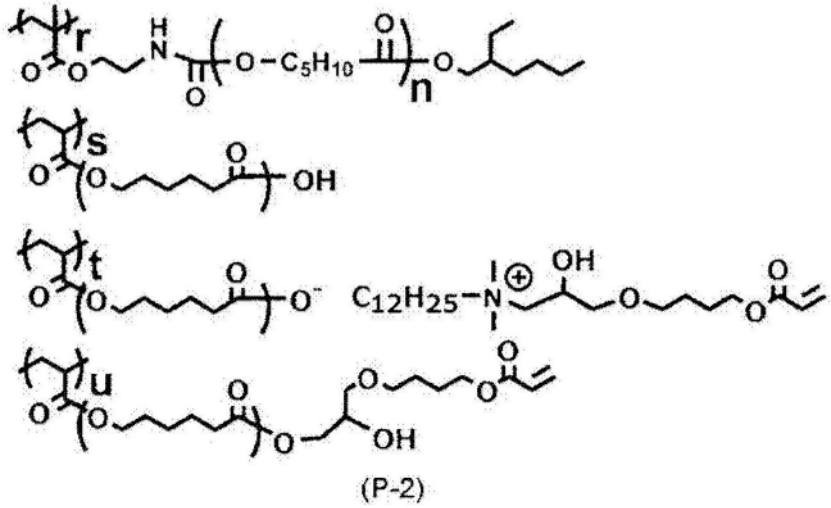
[0548] P-1:下述结构的树脂的30质量％丙二醇单甲醚丙烯酸酯(PGMEA)溶液。主链中标注的数值为摩尔比,侧链中标注的数值为重复单元数。Mw:20,000。

[0549] [化学式43]

[0550] 

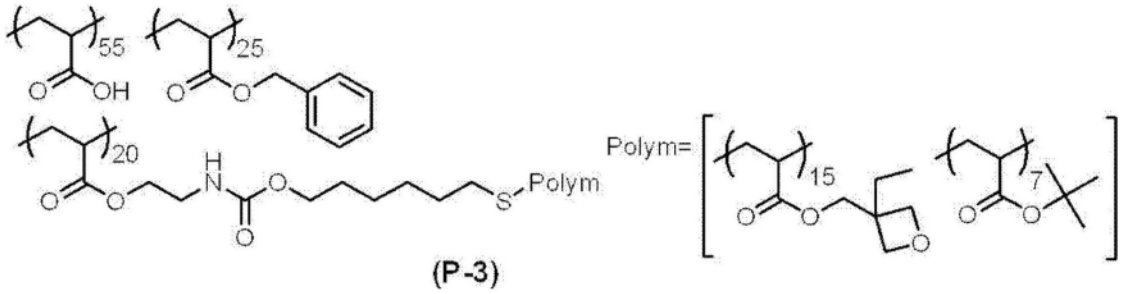
[0551] P-2:下述结构的树脂的30质量％PGMEA溶液。主链中标注的数值为摩尔比,侧链中标注的数值为重复单元数。Mw:28,000。式中,r＝15、s＝63、t＝5、u＝17、n＝9。

[0552] [化学式44]

[0553] 

[0554] P-3:下述结构的树脂的30质量％PGMEA溶液。主链中标注的数值为摩尔比,侧链中标注的数值为重复单元数。Mw:21,000。

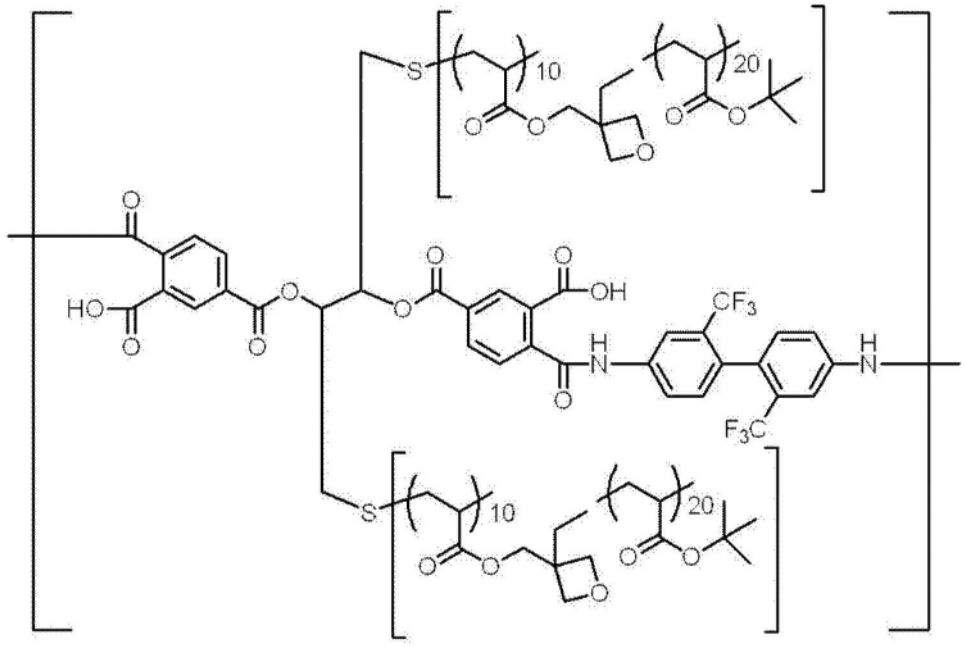
[0555] [化学式45]

[0556] 

(P-3)

[0557] P-4:下述结构的树脂的30质量%PGMEA溶液。侧链中标注的数值为重复单元数。Mw:9,000。

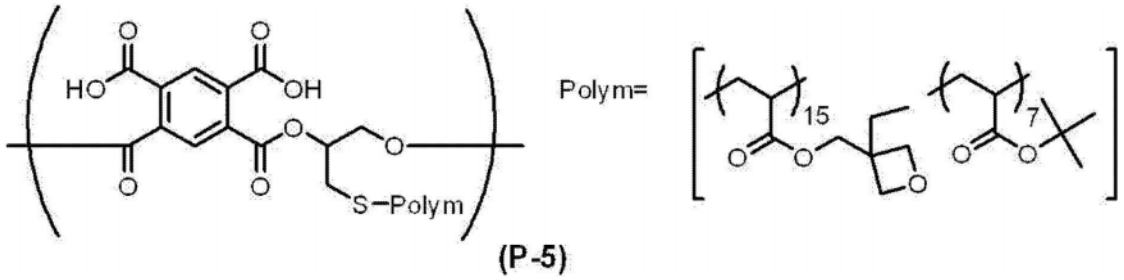
[0558] [化学式46]

[0559] 

(P-4)

[0560] P-5:下述结构的树脂的30质量%PGMEA溶液。侧链中标注的数值为重复单元数。Mw:10,000。

[0561] [化学式47]

[0562] 

(P-5)

[0563] <溶剂>

[0564] S-1:丙二醇单甲醚乙酸酯(PGMEA)

[0565] S-2:丙二醇单甲醚(PGME)

[0566] S-3:环己酮

[0567] <固化性组合物的制造>

[0568] 混合下述表2～表5中记载的分散液、下述表2～表5中记载的树脂、下述表2～表5中记载的聚合性化合物、下述表2～表5中记载的自由基聚合引发剂、下述表2～表5中记载的溶剂、环氧化合物(EHPE-3150,Daicel Corporation制造)1质量份、紫外线吸收剂(TINUVIN326,BASF公司制造)1质量份、以下所示的1质量份的表面活性剂1、阻聚剂(对甲氧基苯酚)0.1质量份,分别制作了各实施例及比较例的固化性组合物。

[0569] 表面活性剂1:KF-6001(Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)的1质量%PGMEA溶液。

[0570] [表2]

[0571]

	分散液		树脂		自由基聚合性化合物		自由基聚合引发剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例1	分散液R1	44.6	Ba-1	3.0	D-1	5.0	A-1	3.0	S-1	44.4
实施例2	分散液R2	44.6	Ba-1	2.0	D-2	10.0	A-2	3.0	S-1	40.4
实施例3	分散液R3	46.4	Ba-1	4.0	D-3	4.0	A-3	3.0	S-1	42.6
实施例4	分散液R4	44.6	Ba-1	2.0	D-4	3.0	A-4	3.0	S-3	47.4
实施例5	分散液R5	43.4	Ba-1	5.0	D-5	3.0	A-5	3.0	S-3	45.6
实施例6	分散液G1	48.6	Ba-1	5.0	D-1	3.0	A-6	3.0	S-3	40.4
实施例7	分散液G2	45.0	Ba-1	5.0	D-2	3.0	A-7	3.0	S-3	44.0
实施例8	分散液G3	45.9	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-8	3.0	S-3	41.1
实施例9	分散液G4	47.2	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-9	3.0	S-3	39.8
实施例10	分散液G5	43.6	Ba-1	5.0	D-5	4.0	A-10	3.0	S-1	44.4
实施例11	分散液B1	46.9	Ba-1	5.0	D-1	4.0	A-11	3.0	S-3	41.1
实施例12	分散液B2	45.0	Ba-1	5.0	D-2	4.0	A-12	3.0	S-1	43.0
实施例13	分散液B3	45.0	Ba-1	5.0	D-3	3.0	A-13	3.0	S-1	44.0
实施例14	分散液B4	45.0	Ba-1	5.0	D-4	3.0	A-14	3.0	S-1	44.0
实施例15	分散液B5	45.0	Ba-2	5.0	D-5	2.0	A-15	3.0	S-1	45.0
实施例16	分散液I1	42.5	Ba-2	3.0	D-1	5.0	A-16	3.0	S-3	46.5
实施例17	分散液I2	42.0	Ba-2	3.0	D-2	5.0	A-17	3.0	S-3	47.0
实施例18	分散液I3	45.0	Ba-2	3.0	D-3	5.0	A-18	3.0	S-3	44.0
实施例19	分散液Bk1	50.0	Ba-2	3.0	D-4	5.0	A-19	3.0	S-3	39.0
实施例20	分散液Bk2	58.0	Ba-2	3.0	D-5	5.0	A-20	3.0	S-3	31.0
实施例21	分散液Bk3	47.9	Ba-2	3.0	D-1	5.0	A-21	3.0	S-3	41.1
实施例22	分散液Bk4	42.4	Ba-2	3.0	D-2	5.0	A-22	3.0	S-3	46.6
实施例23	分散液Bk5	46.7	Ba-2	3.0	D-3	2.0	A-23	3.0	S-3	45.3
实施例24	分散液TBk1	45.1	Ba-2	3.0	D-4	5.0	A-24	3.0	S-1	43.9
实施例25	分散液TBk2	48.0	Ba-2	4.0	D-5	5.0	A-25	3.0	S-1	40.0
实施例26	分散液TBk3	43.8	Ba-2	4.0	D-1	2.0	A-26	3.0	S-1	47.2
实施例27	分散液TBk4	44.1	Ba-2	4.0	D-2	5.0	A-27	3.0	S-1	43.9
实施例28	分散液TBk5	49.2	Ba-2	4.0	D-3	5.0	A-28	3.0	S-3	38.8
实施例29	分散液R1	46.4	Ba-2	3.0	D-4	5.0	A-29	3.0	S-3	42.6
实施例30	分散液R2	46.8	Ba-3	3.0	D-5	2.0	A-30	3.0	S-3	45.2
实施例31	分散液R3	43.7	Ba-3	3.0	D-1	5.0	A-31	3.0	S-3	45.3
实施例32	分散液R4	40.2	Ba-3	3.0	D-2	5.0	A-32	3.0	S-3	48.8
实施例33	分散液R5	45.0	Ba-3	3.0	D-3	5.0	A-33	3.0	S-1	44.0
实施例34	分散液G1	45.0	Ba-3	3.0	D-4	5.0	A-34	3.0	S-1	44.0
实施例35	分散液G2	45.0	Ba-3	3.0	D-5	5.0	A-35	3.0	S-1	44.0
实施例36	分散液G3	45.0	Ba-3	3.0	D-1	5.0	A-36	3.0	S-1	44.0
实施例37	分散液G4	45.0	Ba-3	3.0	D-2	2.0	A-37	3.0	S-1	47.0
实施例38	分散液G5	45.0	Ba-3	3.0	D-3	5.0	A-38	3.0	S-1	44.0
实施例39	分散液B1	43.8	Ba-3	3.0	D-4	2.0	A-39	3.0	S-1	48.2
实施例40	分散液B2	46.6	Ba-3	3.0	D-5	5.0	A-40	3.0	S-1	42.4
实施例41	分散液B3	49.8	Ba-3	3.0	D-1	5.0	A-41	3.0	S-1	39.2
实施例42	分散液B4	40.3	Ba-3	3.0	D-2	2.0	A-42	3.0	S-3	51.7
实施例43	分散液B5	47.1	Ba-3	3.0	D-3	5.0	A-43	3.0	S-3	41.9
实施例44	分散液R2	46.3	Ba-1	12.0	D-4	5.0	A-44	2.0	S-3	34.7
实施例45	分散液R3	45.9	Ba-1	8.0	D-5	5.0	A-45	2.0	S-3	39.1
实施例46	分散液G3	44.1	Ba-1	8.0	D-1	2.0	A-46	2.0	S-3	43.9
实施例47	分散液B5	45.9	Ba-1	8.0	D-2	2.0	A-47	2.0	S-3	42.1
实施例48	分散液Bk1	44.6	Ba-1	8.0	D-3	5.0	A-48	2.0	S-3	40.4
实施例49	分散液Bk3	44.6	Ba-1	8.0	D-4	5.0	A-49	2.0	S-3	40.4
实施例50	分散液TBk2	46.4	Ba-2	8.0	D-5	5.0	A-50	2.0	S-3	38.6

[0572] [表3]

[0573]

	分散液		树脂		自由基聚合性化合物		自由基聚合引发剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例51	分散液R2	44.6	Ba-2	5.0	D-1	2.0	A-51	2.0	S-1	46.4
实施例52	分散液R3	43.4	Ba-2	5.0	D-2	2.0	A-52	2.0	S-1	47.6
实施例53	分散液G3	48.6	Ba-2	5.0	D-3	2.0	A-53	2.0	S-1	42.4
实施例54	分散液B5	45.0	Ba-2	5.0	D-4	2.0	A-54	2.0	S-1	46.0
实施例55	分散液Bk1	45.9	Ba-2	5.0	D-5	5.0	A-55	2.0	S-1	42.1
实施例56	分散液Bk3	47.2	Ba-2	5.0	D-1	2.0	A-56	2.0	S-1	43.8
实施例57	分散液TBk2	43.6	Ba-2	10.0	D-2	6.0	A-57	2.0	S-1	38.4
实施例58	分散液R2	46.9	Ba-2	5.0	D-3	5.0	A-58	2.0	S-1	41.1
实施例59	分散液R3	45.0	Ba-2	5.0	D-4	5.0	A-59	2.0	S-1	43.0
实施例60	分散液G3	45.0	Ba-2	5.0	D-5	5.0	A-60	2.0	S-1	43.0
实施例61	分散液B5	45.0	Ba-2	5.0	D-1	2.0	A-61	2.0	S-1	46.0
实施例62	分散液Bk1	45.0	Ba-2	5.0	D-2	2.0	A-62	2.0	S-1	46.0
实施例63	分散液Bk3	42.5	Ba-2	5.0	D-3	2.0	A-63	2.0	S-1	48.5
实施例64	分散液TBk2	42.0	Ba-2	5.0	D-4	3.0	A-64	2.0	S-1	48.0
实施例65	分散液R2	45.0	Ba-2	5.0	D-5	3.0	A-65	2.0	S-3	45.0
实施例66	分散液R3	50.0	Ba-3	8.0	D-1	5.0	A-66	2.0	S-1	35.0
实施例67	分散液G3	58.0	Ba-3	8.0	D-2	5.0	A-67	2.0	S-1	27.0
实施例68	分散液B5	47.9	Ba-3	8.0	D-3	5.0	A-68	2.0	S-1	37.1
实施例69	分散液Bk1	42.4	Ba-3	8.0	D-4	5.0	A-69	2.0	S-1	42.6
实施例70	分散液Bk3	46.7	Ba-3	8.0	D-5	5.0	A-70	2.0	S-1	38.3
实施例71	分散液TBk2	45.1	Ba-3	8.0	D-1	5.0	A-71	2.0	S-1	39.9
实施例72	分散液R2	48.0	Ba-3	8.0	D-2	5.0	A-72	3.0	S-1	36.0
实施例73	分散液R3	43.8	Ba-3	8.0	D-3	5.0	A-73	3.0	S-1	40.2
实施例74	分散液G3	44.1	Ba-3	8.0	D-4	5.0	A-74	3.0	S-1	39.9
实施例75	分散液B5	49.2	Ba-3	8.0	D-5	5.0	A-75	3.0	S-1	34.8
实施例76	分散液Bk1	44.6	Ba-3	8.0	D-1	5.0	A-76	3.0	S-1	39.4
实施例77	分散液Bk3	44.6	Ba-3	8.0	D-2	5.0	A-77	3.0	S-1	39.4
实施例78	分散液TBk2	46.4	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-78	3.0	S-1	40.6
实施例79	分散液R2	44.6	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-79	3.0	S-1	42.4
实施例80	分散液R3	43.4	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-80	3.0	S-1	43.6
实施例81	分散液G3	48.6	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-81	3.0	S-1	38.4
实施例82	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-82	3.0	S-1	42.0
实施例83	分散液Bk1	45.9	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-83	3.0	S-1	41.1
实施例84	分散液Bk3	47.2	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-84	3.0	S-1	39.8
实施例85	分散液TBk2	43.6	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-85	3.0	S-1	43.4
实施例86	分散液R2	46.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-86	3.0	S-1	40.1
实施例87	分散液R3	45.0	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-87	3.0	S-1	42.0
实施例88	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-88	3.0	S-1	42.0
实施例89	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-89	3.0	S-1	42.0
实施例90	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-90	3.0	S-1	42.0
实施例91	分散液Bk3	42.5	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-91	3.0	S-1	44.5
实施例92	分散液TBk2	42.0	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-92	3.0	S-1	45.0
实施例93	分散液R2	45.0	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-93	3.0	S-1	42.0
实施例94	分散液R3	50.0	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-94	3.0	S-1	37.0
实施例95	分散液G3	58.0	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-95	3.0	S-1	29.0
实施例96	分散液B5	47.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-96	3.0	S-1	39.1
实施例97	分散液Bk1	42.4	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-97	3.0	S-1	44.6
实施例98	分散液Bk3	46.7	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-98	3.0	S-1	40.3
实施例99	分散液TBk2	45.1	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-99	3.0	S-1	41.9
实施例100	分散液R2	48.0	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-100	3.0	S-1	39.0

[0574] [表4]

[0575]

	分散液		树脂		自由基聚合性化合物		自由基聚合引发剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
实施例101	分散液R3	43.8	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-101	3.0	S-1	43.2
实施例102	分散液G3	44.1	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-102	3.0	S-1	42.9
实施例103	分散液B5	49.2	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-103	3.0	S-1	37.8
实施例104	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-104	3.0	S-1	42.0
实施例105	分散液Bk3	45.9	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-105	3.0	S-1	41.1
实施例106	分散液TBk2	47.2	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-106	3.0	S-1	39.8
实施例107	分散液R2	43.6	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-107	3.0	S-1	43.4
实施例108	分散液R3	46.9	Ba-1	5.0	D-3	5.0	A-108	3.0	S-1	40.1
实施例109	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-4	5.0	A-109	3.0	S-1	42.0
实施例110	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-5	5.0	A-110	3.0	S-1	42.0
实施例111	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-111	3.0	S-1	42.0
实施例112	分散液Bk3	45.0	Ba-1	5.0	D-2	5.0	A-112	3.0	S-1	42.0
实施例113	分散液R2	42.5	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-6	3.0	S-1	44.5
实施例114	分散液R2	42.0	Ba-1	5.0	D-1 D-3	3.0 2.0	A-15	3.0	S-1	45.0
实施例115	分散液R2	45.0	Ba-1	5.0	D-2 D-4	3.0 2.0	A-22	3.0	S-1	42.0
实施例116	分散液R2	50.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-32	3.0	S-1	37.0
实施例117	分散液R2	58.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-46	3.0	S-1	29.0
实施例118	分散液R2	47.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-49	3.0	S-1	39.1
实施例119	分散液R2	42.4	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-64	3.0	S-1	44.6
实施例120	分散液R2	46.7	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-68	3.0	S-1	40.3
实施例121	分散液R2	45.1	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-92	3.0	S-1	41.9
实施例122	分散液R2	48.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-103	3.0	S-1	39.0
实施例123	分散液R2	43.8	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-109	3.0	S-1	43.2
实施例124	分散液G3	44.1	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-6 a-1	2.0 1.0	S-1	42.9
实施例125	分散液G3	49.2	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-15 a-2	1.0 2.0	S-1	37.8
实施例126	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-22	3.0	S-1	42.0
实施例127	分散液G3	45.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-32	3.0	S-1	41.1
实施例128	分散液G3	47.2	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-46	3.0	S-1	39.8
实施例129	分散液G3	43.6	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-49	3.0	S-1	43.4
实施例130	分散液G3	46.9	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-64	3.0	S-1	40.1
实施例131	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-68	3.0	S-1	42.0
实施例132	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-92	3.0	S-1	42.0
实施例133	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-103	3.0	S-1	42.0
实施例134	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-109 a-3	2.5 0.5	S-1	42.0
实施例135	分散液B5	42.5	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-6	3.0	S-1	44.5
实施例136	分散液B5	42.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-15	3.0	S-1	45.0
实施例137	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-22	3.0	S-1	42.0
实施例138	分散液B5	50.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-32	3.0	S-1	37.0
实施例139	分散液B5	58.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-46	3.0	S-1	29.0
实施例140	分散液B5	47.9	Ba-1	5.0	D-1 D-5	2.5 2.5	A-49	3.0	S-1 S-2	29.1 10.0
实施例141	分散液B5	42.4	Ba-1	5.0	D-2 D-5	5.0	A-64	3.0	S-1 S-3	34.6 10.0
实施例142	分散液B5	46.7	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-68	3.0	S-1	40.3
实施例143	分散液B5	45.1	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-92	3.0	S-1	41.9
实施例144	分散液B5	48.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-103 A-109	1.5 1.5	S-1	39.0
实施例145	分散液B5	43.8	Ba-1	5.0	D-1	5.0	A-109	3.0	S-1	43.2
实施例146	-	-	-	-	D-1	40.0	A-49	10.0	S-1	50.0
实施例147	-	-	Ba-1	40.0	D-1	5.0	A-49	5.0	S-1	50.0
实施例148	-	-	-	-	D-1	40.0	A-103	10.0	S-1	50.0
实施例149	-	-	Ba-1	40.0	D-1	5.0	A-103	5.0	S-1	50.0

[0576] [表5]

[0577]

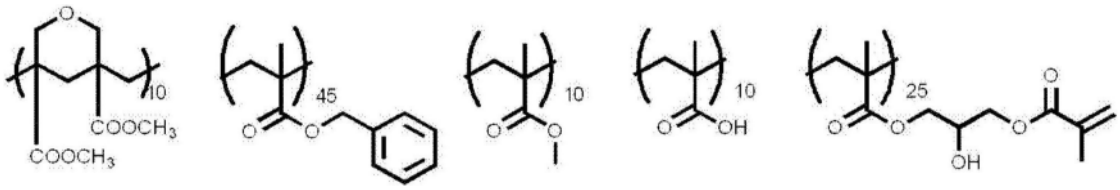
	分散液		树脂		自由基聚合性化合物		自由基聚合引发剂		溶剂	
	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份	种类	质量份
比较例1	分散液R2	44.1	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	S-1	42.9
比较例2	分散液R3	49.2	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	S-1	37.8
比较例3	分散液G3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	S-1	42.0
比较例4	分散液B5	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-1	3.0	S-1	42.0
比较例5	分散液Bk1	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-2	3.0	S-1	42.0
比较例6	分散液Bk3	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-2	3.0	S-1	42.0
比较例7	分散液TBk2	45.0	Ba-1	5.0	D-1	5.0	CA-2	3.0	S-1	42.0
比较例8	-	-	Ba-1	40.0	D-1	5.0	CA-1	5.0	S-1	50.0

[0578] 以表示上述以外的、上述固化性组合物的配方的表2～表5中的缩写表示的材料的详细内容为如下。

[0579] <树脂>

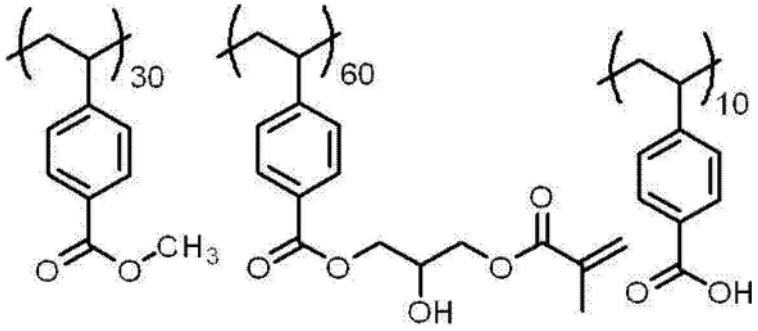
[0580] Ba-1:下述结构的树脂(主链中标注的数值为摩尔比。重均分子量为11,000)

[0581] [化学式48]

[0582] 

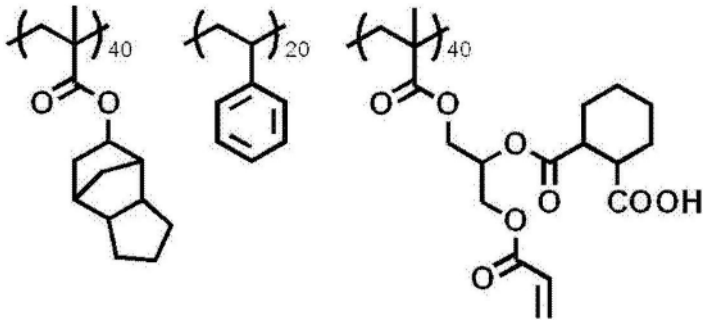
[0583] a-2:下述结构的树脂(主链中标注的数值为摩尔比。重均分子量为15,000)

[0584] [化学式49]

[0585] 

[0586] Ba-3:cardo树脂V-259ME(nippon steel&sumitomo metal corporation制造)

[0587] [化学式50]

[0588] 

[0589] <聚合性化合物>

[0590] D-1:KAYARAD DPHA(6官能丙烯酸酯化合物,Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造)

[0591] D-2:NK ESTER A-DPH-12E(环氧乙烷(EO)改性6官能丙烯酸酯化合物,SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)

[0592] D-3:NK ESTER A-TMMT(4官能丙烯酸酯化合物,SHIN-NAKAMURA CHEMICAL Co.,Ltd.制造)

[0593] D-4:ARONIX M-510(3～4官能丙烯酸酯化合物,TOAGOSEI CO.,LTD.制造)

[0594] D-5:LIGHT ACRYLATE DCP-A(2官能脂环式丙烯酸酯化合物,KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制造)

[0595] <光聚合引发剂>

[0596] a-1:IRGACURE OXE01,BASF公司制,肟酯系光聚合引发剂

[0597] a-2:IRGACURE OXE02,BASF公司制,肟酯系光聚合引发剂

[0598] a-3:IRGACURE OXE03,BASF公司制,肟酯系光聚合引发剂

[0599] CA-1:Omnirad907,IGM Resins B.V.制,α-氨基烷基苯酮系光聚合引发剂

[0600] CA-2:Omnirad379,IGM Resins B.V.制,α-氨基烷基苯酮系光聚合引发剂

[0601] <评价>

[0602] 《放气抑制性》

[0603] 在硅晶圆上,使用旋转涂布机涂布各感光性组合物,接着,使用加热板,进行100℃、120秒的加热(预烘烤),获得了膜厚为1.0μm的涂膜。

[0604] 接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000iS+(Canon Inc.制造),隔着刻有0.8μm的棋盘格花纹图案的掩模,以400mJ/cm^{2}的曝光量进行了曝光。接着,在真空清洁烘箱中,在100℃环境下收集1小时放气,根据从气相层析质量分析计(GC/MS)获得的峰,计算了放气量。

[0605] -评价基准-

[0606] A:放气量小于0.01ppm

[0607] B:放气量为0.01ppm以上且小于0.05ppm

[0608] C:放气量为0.05ppm以上且小于0.10ppm

[0609] D:放气量为0.10ppm以上且小于1ppm

[0610] E:放气量为1ppm以上

[0611] 《灵敏度》

[0612] 在硅晶圆上,使用旋转涂布机涂布各感光性组合物,接着,使用加热板,进行100℃、120秒的加热(预烘烤),获得了膜厚为1.0μm的涂膜。

[0613] 接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000iS+(Canon Inc.制造),隔着刻有0.8μm的棋盘格花纹图案的掩模,以10mJ/cm^{2}的变量,照射了50～1000mJ/cm^{2}的范围的曝光量(曝光工序)。接着,使用氢氧化四甲基铵(TMAH)0.3%水溶液,在23℃下进行60秒的旋覆浸没式显影,之后用纯水,通过20秒旋转喷淋进行冲洗,进一步用纯水进行了水洗。之后,吹气去除附着在图案表面的水滴,使图案自然干燥而获得了图案。

[0614] 关于灵敏度的评价,测定上述曝光工序中照射到光的区域在显影后的膜厚相对于曝光前的膜厚100%为95%以上时的最少的曝光量(最佳曝光量),将其作为灵敏度而进行了评价。上述最少的曝光量(最佳曝光量)的值越小,表示灵敏度越高。

[0615] -评价基准-

[0616] A:小于50mJ/cm^2

[0617] B:50mJ/cm^{2}以上且小于100mJ/cm^2

[0618] C:100mJ/cm^{2}以上且小于200mJ/cm^2

[0619] D:200mJ/cm^{2}以上且小于300mJ/cm^2

[0620] E:300mJ/cm^{2}以上

[0621] 《密合性》

[0622] 在硅晶圆上,使用旋转涂布机涂布各感光性组合物,接着,使用加热板,进行100℃、120秒的加热(预烘烤),获得了膜厚为1.0μm的涂膜。

[0623] 接着,使用i射线步进曝光装置FPA-3000iS+(Canon Inc.制造),隔着刻有0.8μm的棋盘格花纹图案的掩模,以400mJ/cm^{2}的曝光量进行了曝光。接着,使用氢氧化四甲基铵(TMAH)0.3%水溶液,在23℃下进行60秒的旋覆浸没式显影,之后用纯水,通过20秒旋转喷淋进行冲洗,进一步用纯水进行了水洗。之后,吹气去除附着在图案表面的水滴,使图案自然干燥而获得了图案。

[0624] 利用SEM(Scanning Flectron Microscope:扫描式电子显微镜,倍率:20,000倍)观察形成有图案的硅晶圆,从SEM照片观察100帧中的图案缺损的帧的比率,评价了密合性。评价基准为如下。

[0625] -评价基准-

[0626] A:图案缺损的比率为0%

[0627] B:图案缺损的比率超过0%且小于10%

[0628] C:图案缺损的比率为10%以上且小于20%

[0629] D:图案缺损的比率为20%以上且小于50%

[0630] E:图案缺损的比率为50%以上

[0631] 《底切》

[0632] 按照与上述密合性的评价相同的顺序形成了图案。利用SEM(Scanning Electron Microscope:扫描式电子显微镜,倍率:20,000倍)观察所获得的图案的截面形状,从SEM照片提取5个图案,求出5个图案的截面的平均斜率,并按照以下基准评价了图案截面形状1。另外,图案的截面的斜率是指形成有图案的部分中的硅晶圆上的图案的厚度方向上的斜率。具体而言,测定了由硅晶圆的表面和图案的厚度方向的边构成的部分的角度。图案的斜率相对于硅晶圆的表面超过90度是指图案从硅晶圆侧朝向图案的表面侧面积变大,即在图案底面产生了边缘(edge)而不优选。

[0633] -评价基准-

[0634] A:角度超过80度且90度以下

[0635] B:角度超过90度且100度以下

[0636] C:角度超过100度且110度以下

[0637] D:角度超过110度且150度以下

[0638] E:角度超过150度

[0639] 《溶解性》

[0640] 作为低温条件下的由式1表示的自由基聚合引发剂的保存稳定性的指标,按照以下方法评价了溶解性。

[0641] 将以上获得的各固化性组合物100g放入塑胶容器中密封,在0℃下保存3个月之后,恢复至室温(25℃)之后,确认了析出物的重量。使用滤纸(ADVANTEC No.4A,Advantec

Toyo Kaisha,Ltd.制造)过滤保存后的固化性组合物,称量了残留于过滤后的滤纸上的析出物的重量。

[0642] -评价基准-

[0643] A:完全未确认到析出物(析出物为0g)。

[0644] B:析出物超过0g且小于0.1g。

[0645] C:析出物为0.1g以上且小于0.5g。

[0646] D:析出物为0.5g以上且小于1.0g。

[0647] E:析出物为1.0g以上。

[0648] 将评价结果总结示于表6～表9。

[0649] [表6]

[0650]

	评价结果				
	放气抑制性	灵敏度	密合性	底切	溶解性
实施例1	A	C	C	C	B
实施例2	A	C	C	C	B
实施例3	A	C	C	C	B
实施例4	A	C	C	C	B
实施例5	A	C	C	A	B
实施例6	A	A	A	A	A
实施例7	A	C	A	A	B
实施例8	A	C	A	A	B
实施例9	A	C	A	A	B
实施例10	A	C	C	A	B
实施例11	A	C	C	A	B
实施例12	A	C	C	A	B
实施例13	A	C	C	A	B
实施例14	A	C	A	A	B
实施例15	A	A	A	A	A
实施例16	A	C	A	A	B
实施例17	A	C	A	A	B
实施例18	A	C	C	B	A
实施例19	A	C	C	B	A
实施例20	A	C	C	B	A
实施例21	A	C	C	B	A
实施例22	A	B	A	A	A
实施例23	A	B	B	A	B
实施例24	A	B	B	A	B
实施例25	A	B	B	A	B
实施例26	A	B	B	B	B
实施例27	A	B	B	B	A
实施例28	A	B	B	B	A
实施例29	A	B	B	B	A
实施例30	A	B	B	B	A
实施例31	A	B	B	B	A
实施例32	A	A	A	A	A
实施例33	A	A	B	B	A
实施例34	A	A	B	B	A
实施例35	A	A	B	B	A
实施例36	A	A	B	B	A
实施例37	A	B	B	B	A
实施例38	A	B	B	B	A
实施例39	A	B	A	B	A
实施例40	A	B	A	B	A
实施例41	A	B	B	B	A
实施例42	A	B	B	B	A
实施例43	A	B	B	B	B
实施例44	A	B	B	B	B
实施例45	A	B	B	B	C
实施例46	A	A	A	A	B
实施例47	A	A	B	B	C
实施例48	A	A	B	B	C
实施例49	A	A	A	A	B
实施例50	A	A	B	B	C

[0651] [表7]

[0652]

	评价结果				
	放气抑制性	灵敏度	密合性	底切	溶解性
实施例51	A	A	B	B	C
实施例52	A	B	A	B	C
实施例53	A	B	A	B	C
实施例54	A	A	B	B	B
实施例55	A	B	A	B	C
实施例56	A	B	A	B	C
实施例57	A	C	B	B	B
实施例58	A	C	B	B	B
实施例59	A	C	A	B	C
实施例60	A	B	B	B	B
实施例61	A	A	B	B	B
实施例62	A	A	B	B	B
实施例63	A	B	B	B	A
实施例64	A	A	A	A	A
实施例65	A	A	B	B	A
实施例66	A	B	A	B	A
实施例67	A	B	B	B	A
实施例68	A	B	A	A	A
实施例69	A	A	B	B	A
实施例70	A	B	A	B	A
实施例71	A	B	B	B	B
实施例72	A	B	B	B	B
实施例73	A	C	B	B	B
实施例74	A	C	B	B	B
实施例75	A	B	B	B	B
实施例76	A	B	B	B	B
实施例77	A	B	B	B	B
实施例78	A	B	B	B	B
实施例79	A	C	B	B	B
实施例80	A	C	B	B	B
实施例81	A	B	B	B	B
实施例82	A	B	B	B	A
实施例83	A	B	B	B	B
实施例84	A	B	B	B	B
实施例85	A	B	B	B	B
实施例86	A	B	B	B	B
实施例87	A	B	B	B	B
实施例88	A	B	B	A	B
实施例89	A	B	B	B	B
实施例90	A	B	B	A	B
实施例91	A	B	B	B	A
实施例92	A	B	A	A	A
实施例93	A	B	B	B	A
实施例94	A	B	B	B	A
实施例95	A	B	B	B	A
实施例96	A	B	B	B	A
实施例97	A	B	B	B	A
实施例98	A	B	B	B	A
实施例99	A	B	B	B	A
实施例100	A	B	B	B	A

[0653] [表8]

[0654]

	评价结果				
	放气抑制性	灵敏度	密合性	底切	溶解性
实施例101	A	B	B	B	A
实施例102	A	B	B	B	A
实施例103	A	B	A	A	A
实施例104	A	B	A	B	A
实施例105	A	A	B	B	A
实施例106	A	B	B	B	A
实施例107	A	B	B	B	A
实施例108	A	B	A	B	A
实施例109	A	B	A	A	A
实施例110	A	C	B	B	A
实施例111	A	C	B	B	A
实施例112	A	C	A	B	A
实施例113	A	A	A	A	A
实施例114	A	A	A	A	A
实施例115	A	A	A	A	A
实施例116	A	A	A	A	A
实施例117	A	A	A	A	A
实施例118	A	A	A	A	A
实施例119	A	A	A	A	A
实施例120	A	A	A	A	A
实施例121	A	A	A	A	A
实施例122	A	A	A	A	A
实施例123	A	A	A	A	A
实施例124	C	A	A	A	A
实施例125	C	A	A	A	A
实施例126	A	A	A	A	A
实施例127	A	A	A	A	A
实施例128	A	A	A	A	A
实施例129	A	A	A	A	A
实施例130	A	A	A	A	A
实施例131	A	A	A	A	A
实施例132	A	A	A	A	A
实施例133	A	A	A	A	A
实施例134	C	A	A	A	A
实施例135	A	A	A	A	A
实施例136	A	A	A	A	A
实施例137	A	A	A	A	A
实施例138	A	A	A	A	A
实施例139	A	A	A	A	A
实施例140	A	A	A	A	A
实施例141	A	A	A	A	A
实施例142	A	A	A	A	A
实施例143	A	A	A	A	A
实施例144	A	A	A	A	A
实施例145	A	A	A	A	A
实施例146	A	A	A	A	A
实施例147	A	A	A	A	A
实施例148	A	A	A	A	A
实施例149	A	A	A	A	A

[0655] [表9]

[0656]

	评价结果				
	放气抑制性	灵敏度	密合性	底切	溶解性
比较例1	E	E	D	E	D
比较例2	E	E	D	E	D
比较例3	E	E	D	E	D
比较例4	E	E	D	E	D
比较例5	D	D	E	E	D
比较例6	D	D	E	E	D
比较例7	D	D	E	E	D
比较例8	D	D	D	D	D

[0657] 如上述表6～表9所示,与比较例的固化性组合物相比,实施例的固化性组合物为从所获得的固化物产生的放气少的固化性组合物。

[0658] 并且,如上述表6～表9所示,实施例的固化性组合物的灵敏度、密合性、底切抑制性及溶解性也优异。

[0659] 各实施例的固化性组合物即使照射KrF射线来代替i射线,也可获得相同的效果。作为KrF射线照射的条件,例如,能够设定为曝光光:KrF射线(波长248nm)、曝光量:10mJ/cm^2～500mJ/cm^2、最大瞬间照度:250,000,000W/m^2(平均照度:30,000W/m^2)、脉冲宽度:30纳秒、频率:4kHz。