202237727

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202237727 A

(43)公開日： 中華民國 111 (2022) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：111101325 (22)申請日： 中華民國 111 (2022) 年 01 月 12 日

(51)Int. Cl.： *C08K9/06 (2006.01)* *G03F7/075 (2006.01)*
G03F7/028 (2006.01) *G02B1/04 (2006.01)*
G02B5/20 (2006.01) *H01L27/146 (2006.01)*
B60Q1/04 (2006.01)

(30)優先權：2021/01/20 日本 2021-007037

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

(72)發明人：出井宏明 IDEI, HIROAKI (JP) ；田口貴規 TAGUCHI, YOSHINORI (JP) ；安達未紗保 ADACHI, MISAHO (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：7 共 133 頁

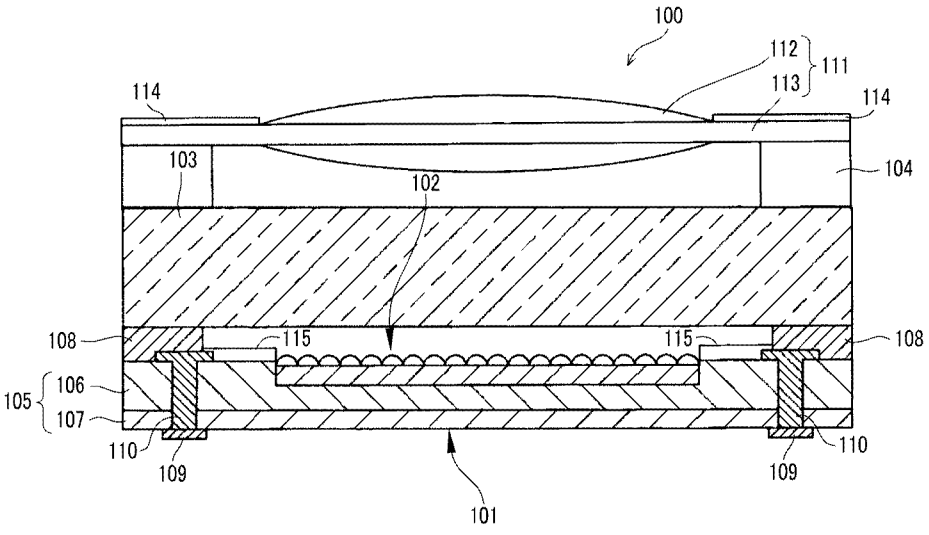
(54)名稱

組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件、頭燈單元

(57)摘要

本發明的課題為提供一種能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜之組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。本發明的組成物含有改質無機粒子和聚合性化合物，改質無機粒子含有無機粒子和包覆無機粒子的一部分或全部之包覆層，包覆層含有選自包括藉由鹼的作用而形成鹽之基團及藉由鹼的作用而極性增大之基團之群組中的至少 1 個特定基團和疏水基。

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

100:固體攝像裝置

101:固體攝像元件

102:攝像部

103:蓋玻璃

104:間隔物

105:積層基板

106:晶片基板

107:電路基板

108:電極墊

109:外部連接端子

110:貫通電極

111:透鏡層

112:透鏡材料

113:支撐體

114,115:遮光膜

【發明摘要】

【中文發明名稱】組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件、頭燈單元

【英文發明名稱】COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, LIGHT SHIELDING FILM, OPTICAL ELEMENT, SOLID STATE IMAGING DEVICE, HEADLIGHT UNIT

【中文】

本發明的課題為提供一種能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜之組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。本發明的組成物含有改質無機粒子和聚合性化合物，改質無機粒子含有無機粒子和包覆無機粒子的一部分或全部之包覆層，包覆層含有選自包括藉由鹼的作用而形成鹽之基團及藉由鹼的作用而極性增大之基團之群組中的至少 1 個特定基團和疏水基。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

100:固體攝像裝置

101:固體攝像元件

102:攝像部

103:蓋玻璃

104:間隔物

105:積層基板

106:晶片基板

107:電路基板

108:電極墊

109:外部連接端子

110:貫通電極

111:透鏡層

112:透鏡材料

113:支撐體

114,115:遮光膜

【發明說明書】

【中文發明名稱】組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件、頭燈單元

【英文發明名稱】COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, LIGHT SHIELDING FILM, OPTICAL ELEMENT, SOLID STATE IMAGING DEVICE, HEADLIGHT UNIT

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。

【先前技術】

【0002】 為了遮蔽著色像素之間的光並提高對比度等，液晶顯示裝置中所使用之濾色器具備稱為黑矩陣之遮光膜。

又，目前，在行動電話及 PDA（Personal Digital Assistant：個人數字助理）等電子機器的行動終端中搭載有小型且薄型的攝像單元。為了防止產生雜訊及提高畫質等，在 CCD（Charge Coupled Device：電荷耦合元件）影像感測器及 CMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor：互補型金屬氧化膜半導體）影像感測器等固體攝像元件中設置有遮光膜。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中，揭示有將藉由在分子內具有反應性（甲基）丙烯醯基之矽烷偶合劑進行了表面處理之二氧化矽等作為成分之遮光膜用黑色樹脂組成物。

【0004】 [專利文獻 1]日本特開 2016-161926 號公報

【發明內容】

【0005】 本發明人等對在專利文獻 1 中所記載的經表面處理之二氧化矽等進行探討之結果，發現了含有上述二氧化矽之組成物在放置時（靜置規定時間之後）的顯影殘渣抑制性及使用上述組成物而獲得之硬化膜的低反射性中的至少一者差。再者，上述放置時的顯影殘渣抑制性表示如下內容：使用組成物而形成組成物層，在將該組成物層靜置規定時間之後，實施了曝光及顯影處理時，抑制所產生之顯影殘渣。

【0006】 因此，本發明的課題為提供一種能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜之組成物。又，本發明的課題還為提供一種硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。

【0007】 本發明人進行苦心探討之結果，發現藉由以下結構能夠解決上述課題，並完成了本發明。

【0008】 〔1〕一種組成物，其係含有改質無機粒子和聚合性化合物，

上述改質無機粒子含有無機粒子和包覆上述無機粒子的一部分或全部之包覆層，

上述包覆層含有選自包括藉由鹼的作用而形成鹽之基團及藉由鹼的作用而極性增大之基團之群組中的至少 1 個特定基團和疏水基。

〔2〕如〔1〕所述之組成物，其中，上述特定基團為羧酸基或羧酸酐基。

〔3〕一種組成物，其係含有改質無機粒子和聚合性化合物，

上述改質無機粒子含有無機粒子和包覆上述無機粒子的一部分或全部

之包覆層，

上述包覆層含有選自包括羧酸基、磺酸基、磷酸基、硝酸基、酚性羥基及酸酐基之群組中的至少 1 種和疏水基。

〔4〕如〔1〕至〔3〕之任一項所述之組成物，其中，上述無機粒子的粒徑未達 100nm。

〔5〕如〔1〕至〔4〕之任一項所述之組成物，其係進一步含有色材。

〔6〕如〔5〕所述之組成物，其中，上述色材為黑色著色劑。

〔7〕如〔5〕或〔6〕所述之組成物，其中，上述色材為無機顏料。

〔8〕如〔1〕至〔7〕之任一項所述之組成物，其係進一步含有樹脂及聚合起始劑。

〔9〕如〔1〕至〔8〕之任一項所述之組成物，其係進一步含有樹脂、聚合起始劑及色材，

上述改質無機粒子、上述樹脂、上述聚合起始劑及上述聚合性化合物的合計含量與上述色材的含量的質量比為 0.01～2.00。

〔10〕如〔1〕至〔9〕之任一項所述之組成物，其中，上述改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 1.0～20.0 質量%。

〔11〕如〔1〕至〔10〕之任一項所述之組成物，其中，上述無機粒子含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦及氧化鋁之群組中的至少 1 種。

〔12〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之組成物，其中，上述疏水基含有選自包括氟原子及矽原子之群組中的至少 1 種。

〔13〕如〔1〕至〔12〕之任一項所述之組成物，其中，上述疏水基為二烷基矽氧烷基或氟烷基。

〔14〕一種硬化膜，其係使用〔1〕至〔13〕之任一項所述之組成物而形成。

〔15〕一種濾色器，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔16〕一種遮光膜，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔17〕一種光學元件，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔18〕一種固體攝像元件，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔19〕一種頭燈單元，其係車輛用燈具的頭燈單元，該頭燈單元具有：

光源；及

遮光部，遮蔽從上述光源射出之光的至少一部分，

上述遮光部含有〔14〕所述之硬化膜。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，能夠提供一種能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜之組成物。又，本發明還能夠提供一種硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖 1 係表示固體攝像裝置的結構例之概略剖面圖。

圖 2 係放大表示圖 1 所示之固體攝像裝置所具備之攝像部之概略剖面圖。

圖 3 係表示紅外線感測器的結構例之概略剖面圖。

圖 4 係表示頭燈單元的結構例之示意圖。

圖 5 係表示頭燈單元的遮光部的結構例之示意性立體圖。

圖 6 係表示基於頭燈單元之配光圖案的一例之示意圖。

圖 7 係表示基於頭燈單元之配光圖案的另一例之示意圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下記載之構成要件的說明有時依據本發明的代表性實施態樣而完成，但本發明並不限於該等實施態樣。

再者，在本說明書中，使用“～”所表示之數值範圍是指將“～”前後所記載之數值作為下限值及上限值而含有之範圍。

【0012】 又，在本說明書中之基團（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述還包括不含有取代基的基團和含有取代基之基團。例如，“烷基”不僅包括不含有取代基的烷基（未經取代的烷基），而且還包括含有取代基之烷基（取代烷基）。

【0013】 又，本說明書中之“光化射線”或“放射線”例如表示遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme ultraviolet lithography）、X 射線及電子束等。又，本說明書中之“光”表示光化射線及放射線。除非另有特別說明，則本說明書中之“曝光”不僅包括基於遠紫外線、X 射線及 EUV 光等之曝光，還包括基於電子束及離子束等粒子束之描畫。

【0014】 又，本說明書中之“（甲基）丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。本說明書中之“（甲基）丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸。本說明書中之“（甲基）丙烯醯基”表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基。本說明書中之“（甲基）丙烯醯胺”表示丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺。本說明書中之“單體”

與“monomer：單體”的含義相同。

【0015】 本說明書中之“ppm”表示“parts-per-million（10^{-6}）：百萬分率”，“ppb”表示“parts-per-billion（10^{-9}）：十億分率”，“ppt”表示“parts-per-trillion（10^{-12}）：兆分率”。

【0016】 又，本說明書中之“重量平均分子量（Mw）”為基於 GPC（Gel Permeation Chromatography：凝膠滲透層析）法之聚苯乙烯換算值。

本說明書中之“GPC 法”表示如下方法：使用 HLC-8020GPC（TOSOH CORPORATION 製）作為測量機器，使用 TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000（TOSOH CORPORATION 製，4.6mmID×15cm）作為管柱，使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液。

【0017】 除非另有特別說明，則本說明書中所表述之 2 價的基團（例如，-COO-）的鍵結方向並無限制。例如，在由“X-Y-Z”構成之式所表示之化合物中的 Y 為-COO-時，上述化合物可以為“X-O-CO-Z”，亦可以為“X-CO-O-Z”。

【0018】 [組成物]

作為本發明的組成物的一個較佳態樣，含有改質無機粒子及聚合性化合物。可以舉出如下內容：改質無機粒子含有無機粒子和包覆無機粒子的一部分或全部之包覆層，包覆層含有選自包括藉由鹼的作用而形成鹽之基團（以下，亦稱為“特定基團 A”。）及藉由鹼的作用而極性增大之基團（以下，亦稱為“特定基團 B”。）之群組中的至少 1 個特定基團和疏水基。

【0019】 在使用了上述結構的組成物之情況下，可以解決本發明的課題之機制並不明確，本發明人等推測如下。

改質無機粒子被具有特定基團之包覆層覆蓋，因此對由組成物形成硬化膜時所使用的顯影液之親和性優異。因此，推測本發明的組成物在放置後不易殘留源自改質無機粒子的殘渣，從而放置時的顯影殘渣抑制性優異。

又，在由組成物形成硬化膜之情況下，具有疏水基之改質無機粒子容易偏在於硬化膜的表面上，從而能夠在硬化膜的表面上形成適當的凹凸。因此，推測使用本發明的組成物而獲得之硬化膜能夠使照射到表面上之光散射，從而低反射性亦優異。

以下，將可以獲得組成物在放置時的顯影殘渣抑制性優異及由組成物形成之硬化膜的低反射性優異中的至少一者效果的情況亦稱為本發明的效果優異。

以下，對本發明的組成物所含有之成分進行說明。

【0020】〔改質無機粒子〕

本發明的組成物含有改質無機粒子。

改質無機粒子具有無機粒子和包覆上述無機粒子的一部分或全部之包覆層。

【0021】 ＜無機粒子＞

從硬化膜的各性能及操作性的平衡優異之觀點考慮，無機粒子的粒徑為 200nm 以下為較佳，未達 100nm 為更佳，10～90nm 為進一步較佳，20～80nm 為特佳，30～70nm 為最佳。

再者，“粒徑”表示藉由以下方法進行測量之粒子的平均一次粒徑。關於平均一次粒徑，能夠使用穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Micros

cope，TEM）進行測量。作為穿透式電子顯微鏡，例如能夠使用 Hitachi High-Technologies Corporation.製的穿透式顯微鏡 HT7700。

測出使用穿透式電子顯微鏡所獲得之粒子像的最大長度（Dmax：在粒子圖像的輪廓上的 2 點中之最大長度）及最大垂直長度（DV-max：以與最大長度平行的2條直線夾住圖像時，垂直連結2條直線之間之最短的長度），將其相乘平均值（Dmax×DV-max）$^{1/2}$ 作為粒徑。藉由該方法測量 100 個粒子的粒徑，將其算術平均值作為粒子的平均一次粒徑。

【0022】 作為無機粒子的形狀，例如可以舉出纖維狀、針狀、板狀、球狀、四壺狀及氣球狀，球狀為較佳。

無機粒子可以為單分散粒子，亦可以為凝聚粒子。

【0023】 無機粒子可以為中空粒子，亦可以為實心粒子。其中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，無機粒子為中空粒子為較佳。

中空粒子是指在粒子的內部存在空洞之粒子。中空粒子可以為粒子由內部的空洞及包圍空洞之外殼構成之結構。又，中空粒子亦可以為在粒子的內部存在複數個空洞之結構。

中空粒子的孔隙率為 3%以上為較佳。上限並無特別限制，但是未達 100%為較佳，90%以下為更佳。

【0024】 認為中空粒子在內部具有空洞，相較於不具有中空結構的粒子，比重小，因此在使用組成物而形成之硬化膜中，中空粒子浮出表面而更加提高偏在於遮光膜表面上之效果。

又，關於中空粒子，相較於不具有中空結構的無機粒子，無機粒子自身的折射率低。例如，在由二氧化矽構成中空粒子時，中空二氧化矽粒子

由於具有折射率低的空氣（折射率=1.0），因此中空二氧化矽粒子自身的折射率成為 1.2～1.4，相較於通常的二氧化矽（折射率=1.6），顯著變低。因此，認為藉由使用含有中空粒子之組成物而形成遮光膜，折射率低的中空粒子偏在於遮光膜的表面上，可以獲得 AR（Anti-Reflection：防反射）型的低反射效果，從而提高遮光膜的低反射性。

作為中空粒子，例如可以舉出日本特開 2001-233611 號公報及日本專利第 3272111 號公報中所記載之中空二氧化矽粒子以及 THRULYA 4110（產品名稱、JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製）。

【0025】 實心粒子是指在粒子的內部實質上不存在空洞的粒子。

具體而言，實心粒子的孔隙率未達 3%為較佳。

作為實心粒子，例如可以舉出 IPA-ST-L（產品名稱、Nissan Chemical Corporation 製）。

【0026】 作為無機粒子，可以使用複數個無機粒子以鏈狀連接之粒子凝聚體亦即念珠狀無機粒子。作為念珠狀無機粒子，藉由含有金屬氧化物的無機粒子接合粒徑為 5～50nm 的複數個球狀膠體無機粒子而獲得者為較佳。

作為念珠狀無機粒子，例如可以舉出日本專利第 4328935 號公報及日本特開 2013-253145 號公報中所記載之氧化矽溶膠，念珠狀膠體無機粒子為較佳。

【0027】 無機粒子為除了黑色以外的顏色為較佳。無機粒子可以具有紅色、藍色、黃色、綠色、紫色、橙色或白色等顏色，亦可以為無色。其中，無機粒子為白色或無色為較佳。

【0028】 作為無機粒子，例如可以舉出無機氧化物、無機氮化物、無機碳化物、碳酸鹽、硫酸鹽、矽酸鹽、磷酸鹽及該等中的 2 種以上的複合化物，無機氧化物、無機氮化物或碳酸鹽為較佳，無機氧化物為更佳。再者，無機粒子至少含有矽為較佳。

【0029】 作為無機粒子，例如可以舉出二氧化矽（Silicon dioxide）、二氧化鈦（titanium dioxide）、氧化鋁（Aluminum oxide）、雲母化合物、氧化鋅、氧化鋯石、氧化錫、鈦酸鉀、鈦酸鍶、硼酸鋁、氧化鎂、硼酸鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鈦、鹼性硫酸鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鈣、硫酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、磷酸鈣、氮化矽、氮化鈦、氮化鋁、碳化矽、碳化鈦及硫化鋅。

其中，含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁、雲母化合物、玻璃、鈦酸鉀、鈦酸鍶、硼酸鋁、氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、磷酸鈣及硫酸鈣之群組中的至少 1 種為較佳，含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁及碳酸鈣之群組中的至少 1 種為更佳，含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦及氧化鋁之群組中的至少 1 種為進一步較佳，含有二氧化矽為特佳。

【0030】 無機粒子的折射率為 1.10～1.40 為較佳，1.15～1.35 為更佳。

【0031】 無機粒子可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

在無機粒子含有二氧化矽（Silicon dioxide）之情況下，二氧化矽（Silicon dioxide）的含量相對於無機粒子的總質量為 75～100 質量%為較佳，90～100 質量%為更佳，99～100 質量%為進一步較佳。

【0032】 ＜包覆層＞

包覆層具有特定基團（選自包括特定基團 A 及特定基團 B 之群組中的至少 1 個基團）和疏水基。

包覆層為包覆上述無機粒子的一部分或全部之層。亦即，基於包覆層之無機粒子的包覆可以包覆無機粒子的整個表面，亦可以僅包覆無機粒子的一部分的表面。基於上述包覆層之無機粒子的包覆率相對於無機粒子的總表面積為 10%以上為較佳，30%以上為更佳，50%以上為進一步較佳。上限相對於無機粒子的總表面積為 100%以下為較佳，80%以下為更佳。

包覆層可以直接配置於無機粒子的表面上，亦可以在與無機粒子之間隔著其他層而配置。

【0033】 作為特定基團，從後述實施例一欄中的保存穩定性（黏度）的評價更加優異之觀點考慮，特定基團 B（藉由鹼的作用而極性增大之基團）為較佳。

又，作為特定基團，從後述實施例一欄中的保存穩定性（反射率）的評價更加優異之觀點考慮，特定基團 B（藉由鹼的作用而極性增大之基團）或除了羧酸基以外的藉由鹼的作用而形成鹽之基團為較佳。

【0034】（疏水基）

作為疏水基，只要為顯示疏水性之基團，則並無特別限制。

作為疏水基，例如可以舉出含有矽原子之基團、含有氟原子之基團、可以含有取代基的烷基、可以含有取代基的芳基、（甲基）丙烯醯基、環氧丙氧基及胺基。

其中，疏水基含有選自包括氟原子及矽原子之群組中的至少 1 種為較

佳，含有矽原子為更佳。

作為含有矽原子之基團，矽氧烷基或甲矽烷基為較佳，矽氧烷基為更佳，二烷基矽氧烷基為進一步較佳。含有矽原子之基團可以為鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

作為含有氟原子之基團，氟烷基為較佳，全氟烷基為更佳。含有氟原子之基團可以為鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

【0035】 再者，在為了製作改質無機粒子而使用了矽烷偶合劑之情況下，上述中之矽原子不包含源自與無機粒子直接鍵結之水解性甲矽烷基之矽。

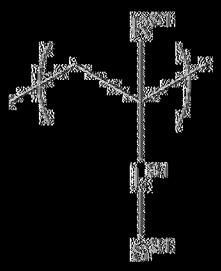
例如，即使在使 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷的三甲氧基甲矽烷基與二氧化矽進行反應來製作具有甲基丙烯醯基之改質二氧化矽之情況下，源自與二氧化矽進行反應之上述三甲氧基甲矽烷基之矽原子亦不對應於包覆層所具有之矽原子。

【0036】 作為疏水基，後述式（A1）所表示之重複單元中所包含之基團（較佳為，式（A1）中之 S^{S1} 所表示之基團）為較佳。換言之，包覆層含有包含式（A1）所表示之重複單元之聚合物為較佳。

包覆層可以局部包含上述聚合物，包覆層亦可以為上述聚合物其本身。上述聚合物的含量相對於包覆層的總質量為 10～100 質量%為較佳，70～100 質量%為更佳，95～100 質量%為進一步較佳。

【0037】 將上述聚合物所含有之式（A1）所表示之重複單元示於以下。

【0038】 [化學式 1]



式（A1）

[0039] 式（A1）中，R^{S1}表示可以含有取代基的烷基或氫原子。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述烷基的碳數為1～10為較佳，1～3為更佳。在上述烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數量亦計入而獲得之碳數。

其中，R^{S1}為氫原子或甲基為較佳。

[0040] 式（A1）中，L^{S1}表示單鍵或2價的連結基。

作為上述2價的連結基，例如可以舉出醚基（-O-）、羰基（-CO-）、酯基（-COO-）、硫醚基（-S-）、$-SO_2-$、$-NR^N-$（R^N表示氫原子或烷基）、2價的烴基（伸烷基、伸烯基（例：-CH=CH-）或伸炔基（例：-C≡C-等）及伸芳基）、$-SiR^{SX}_2-$（R^{SX}表示氫原子或取代基）以及組合該等而獲得之基團。

如果可以，上述2價的連結基可以具有取代基，上述2價的連結基的取代基可以為後述S^{S1}所表示之基團，亦可以為局部含有後述S^{S1}所表示之基團之基團。

其中，上述2價的連結基為組合選自包括醚基及伸烷基（較佳為碳數1～10的伸烷基）之群組中的基團而獲得之基團為較佳。

[0041] 其中，上述2價的連結基為*A-CO-O-*B或*A-CO-O-伸烷基-*B所表示之基團為較佳。

*B 表示與式（A1）中的 S^{S1} 的鍵結位置，*A 表示與*B 相反的一側的鍵結位置。

上述伸烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述伸烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。上述伸烷基為直鏈狀為較佳。

上述伸烷基的碳數為 1～10 為較佳，1～3 為更佳。在上述伸烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數量亦計入而獲得之碳數。上述伸烷基為未經取代為較佳。

【0042】 S^{S1} 表示疏水基。

上述疏水基含有矽原子或氟原子為較佳。

作為上述疏水基，未經取代的烷基、氟烷基或後述式（SS1）所表示之基團為較佳，氟烷基或後述式（SS1）所表示之基團為更佳，二烷基矽氧烷基或氟烷基為進一步較佳。

【0043】 S^{S1} 所表示之上述未經取代的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述未經取代的烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述未經取代的烷基的碳數為 1～10 為較佳，1～5 為更佳。

【0044】 S^{S1} 所表示之上述氟烷基的烷基部分可以為直鏈狀及支鏈狀。又，上述烷基部分可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述烷基部分的碳數為 1～15 為較佳，1～10 為更佳。

上述烷基部分不含有除了氟原子以外的取代基亦較佳。

上述氟烷基所具有之氟原子的數量為 1～30 個為較佳，5～20 個為更佳。

上述烷基其整體或一部分成為全氟烷基亦較佳。

[0045] 作為 S^{S1}，式（SS1）所表示之基團為較佳。

$$*\text{-}L^{S2}\text{-}O\text{-}SiR^{S2}_3 \quad \text{（SS1）}$$

式（SS1）中，R^{S2}表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。*表示鍵結位置。

上述烴基的碳數為 1～20 為較佳，1～10 為更佳，1～5 為進一步較佳。在上述烴基含有取代基之情況下，在此所述之碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數目亦計入而獲得之碳數。

上述烴基為烷基為較佳。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

存在複數個之 R^{S2}可以分別相同，亦可以不同。

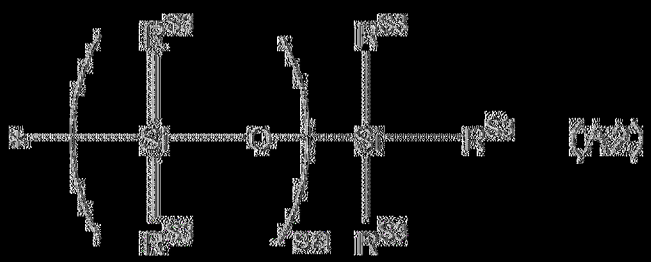
[0046] L^{S2}表示單鍵或 2 價的連結基。

作為 L^{S2}中之 2 價的連結基，例如可以同樣地舉出以式（A1）中的 L^{S1}中之 2 價的連結基為例而舉出之基團。

又，L^{S2}中之 2 價的連結基可以含有 1 個以上（例如 1～1000 個）的 SiR^{S2}_2O。再者，上述 SiR^{S2}_2O中之 R^{S2}與上述 R^{S2}相同。

[0047] 作為 S^{S1}，式（A2）所表示之基團為更佳。

[0048] [化學式 2]



【0049】 式（A2）中，*表示鍵結位置。sa 表示 1～1000 的整數。R^{S3} 分別獨立地表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基或後述式（A3）所表示之基團。

式（A2）中，存在複數個之 R^{S3} 可以分別相同，亦可以不同。

作為能夠由 R^{S3} 表示之上述烴基，例如可以舉出能夠由上述 R^{S2} 表示之可以具有取代基的烴基。

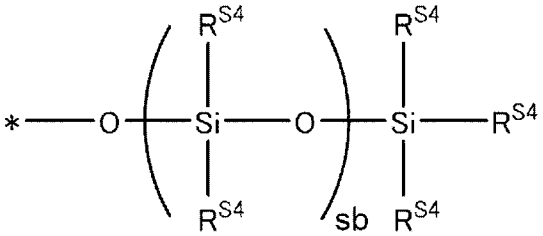
其中，式（A2）中的與右端的 Si 鍵結之 R^{S3} 分別獨立地為上述烴基為較佳。

在式（A2）中的 sa 為 1 的情況下，“-（-SiR^{S3}_2-O-）$_{sa}$-”中的 R^{S3} 分別獨立地為後述式（A3）所表示之基團為較佳。

在“-（-SiR^{S3}_2-O-）$_{sa}$-”中的存在“2×sa”個之 R^{S3} 中，作為式（A3）所表示之基團之 R^{S3} 的數量為 0～1000 個為較佳，0～10 個為更佳，0～2 個為進一步較佳。

將式（A3）所表示之基團示於以下。

【0050】 [化學式 3]



(A3)

【0051】 式（A3）中，*表示鍵結位置。sb 表示 0～300 的整數。R^{S4} 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。

式（A3）中，存在複數個之 R^{S4} 可以分別相同，亦可以不同。

作為能夠由 R^{S4} 表示之上述烴基，例如可以舉出能夠由上述 R^{S2} 表示之

可以具有取代基的烴基。

【0052】 含有式（A1）所表示之重複單元之聚合物可以含有除了式（A1）所表示之重複單元以外的其他重複單元。

作為上述其他重複單元，源自（甲基）丙烯酸之重複單元或不含有矽原子的重複單元為較佳。

上述其他重複單元的分子量為 86～1000 為較佳，100～500 為更佳。

【0053】 在包覆層所含有之聚合物中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，式（A1）所表示之重複單元的含量相對於所有重複單元為 10～100 質量%為較佳，60～100 質量%為更佳，90～100 質量%為進一步較佳。

【0054】（特定基團）

作為特定基團 A（藉由鹼的作用而形成鹽之基團），只要為與鹼形成鹽之基團，則並無特別限制。作為特定基團 A，例如可以舉出酸基，羧酸基、磺酸基、磷酸基、硝酸基或酚性羥基為較佳，羧酸基或酚性羥基為更佳。

【0055】 特定基團 B（藉由鹼的作用而極性增大之基團）表示藉由鹼的作用進行分解等以形成極性基而極性增大之基團。

作為特定基團 B，例如可以舉出內酯基、羧酸酯基（-COO-）、羧酸酐基等酸酐基（-C（O）OC（O）-）、酸醯亞胺基（-NHCONH-）、羧酸硫酯基（-COS-）、碳酸酯基（-OC（O）O-）、硫酸酯基（-OSO_2O-）及磺酸酯基（-SO_2O-）。

其中，羧酸酯基或酸酐基為較佳，羧酸酐基為更佳。

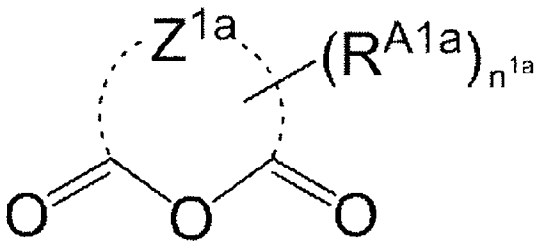
羧酸酐基可以為鏈狀及環狀中的任一種，環狀為較佳。

作為環狀的羧酸酐基的環，5～7 員環為較佳，5 員環或 6 員環為更佳，

5 員環為進一步較佳。

【0056】 作為特定基團 B，從式（P-1）所表示之化合物去除 1 個或 2 個氫原子而獲得之基團為較佳，從式（P-1）所表示之化合物去除 1 個氫原子而獲得之基團為更佳。

【0057】 [化學式 4]



P - 1

【0058】 式（P-1）中，R^{A1a} 表示取代基。n^{1a} 表示 0 以上的整數。Z^{1a} 表示形成包含式中的-C（=O）-O-C（=O）-之環之 2 價的基團。

【0059】 作為 R^{A1a} 所表示之取代基，例如可以舉出烷基。

【0060】 Z^{1a} 表示形成包含-C（=O）-O-C（=O）-之環之 2 價的基團。

作為 Z^{1a}，伸烷基、伸烯基或組合該等而獲得之基團為較佳，伸烷基或伸烯基為更佳。

上述伸烷基或烯基的碳數為 1～10 為較佳，2～5 為更佳，2～3 為進一步較佳。

【0061】 n^{1a} 表示 0 以上的整數。作為 n^{1a}，0～4 的整數為較佳，0～2 的整數為更佳，0～1 為進一步較佳。

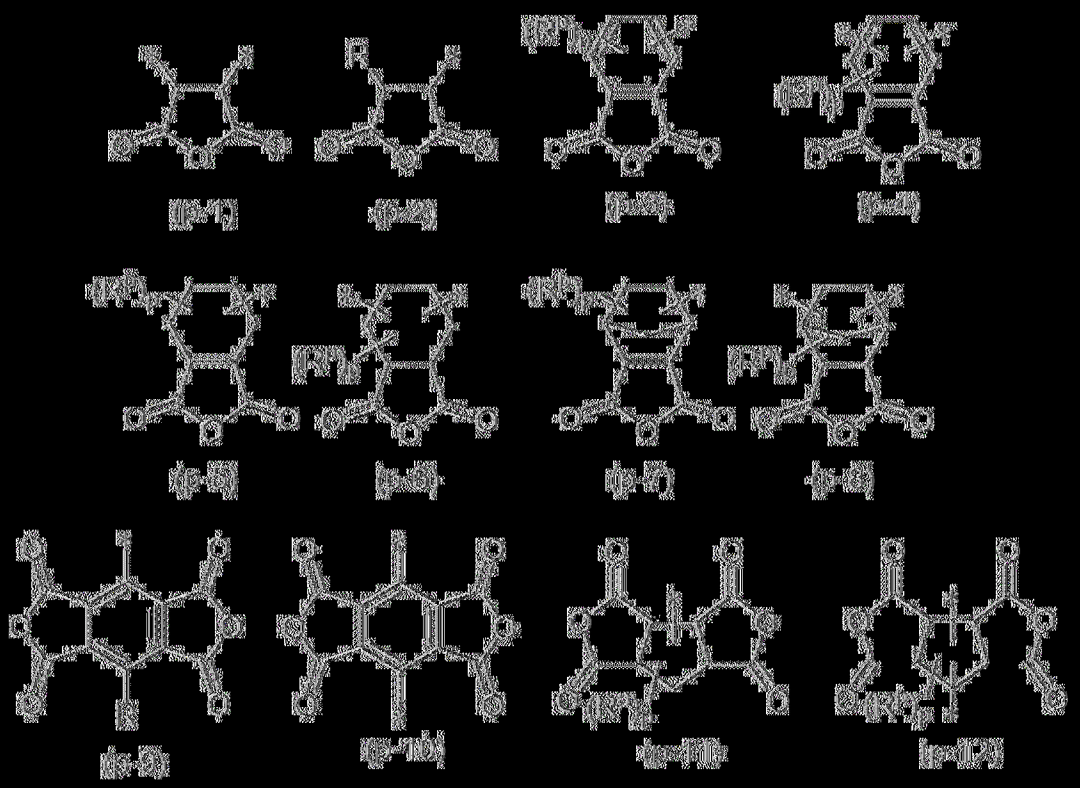
在 n^{1a} 表示 2 以上的整數之情況下，存在複數個之 R^{A1a} 可以相同，亦可以不同。又，存在複數個之 R^{A1a} 可以相互鍵結而形成環，但是不相互鍵結而形成環為較佳。

【0062】 作為含有特定基團 B 之基團，式（p-1）～（p-12）中的任

一個所表示之基團為較佳。

再者，R 分別獨立地表示氫原子或取代基。RP 分別獨立地表示取代基，p 分別獨立地表示 0～9 的整數。*表示鍵結位置。

[0063] [化學式 5]



[0064] 包覆層可以含有包含具有特定基團之重複單元之聚合物。

作為具有特定基團之重複單元，含有選自化學式（D）～（F）所表示之重複單元之群組中的至少 1 種為較佳，含有式（E）或（F）所表示之重複單元為更佳。

[0065] [化學式 6]

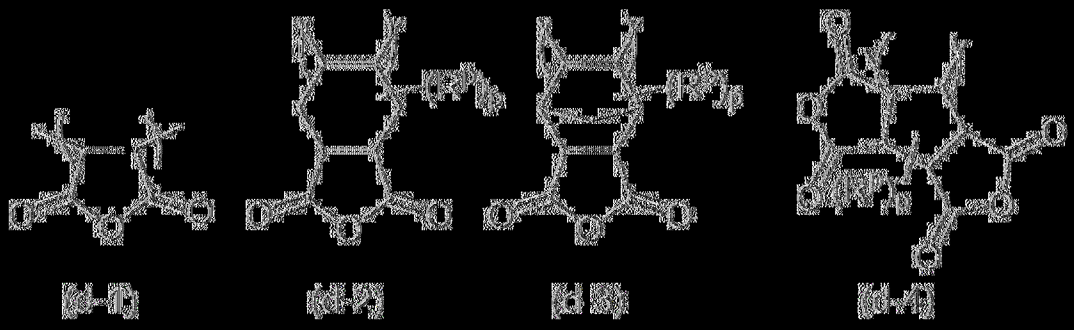
[0066] 式（D）中，“cyclic”表示導入了酸酐基之環狀基。

作為酸酐基，特定基團 B 所具有之酸酐基為較佳。

環狀基中所包含之原子數並無特別限制。

[0067] 作為式（D）所表示之重複單元，式（d-1）～（d-4）中的任一個所表示之重複單元為較佳。R^P 分別獨立地表示取代基，p 分別獨立地表示 0～4 的整數。

[0068] [化學式 7]



[0069] [化學式 8]

[0070] 式（E）中，Rc 分別獨立地表示氫原子或有機基團。

作為有機基團，可以舉出可以含有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

“cyclic”表示導入了酸酐基之環狀基。

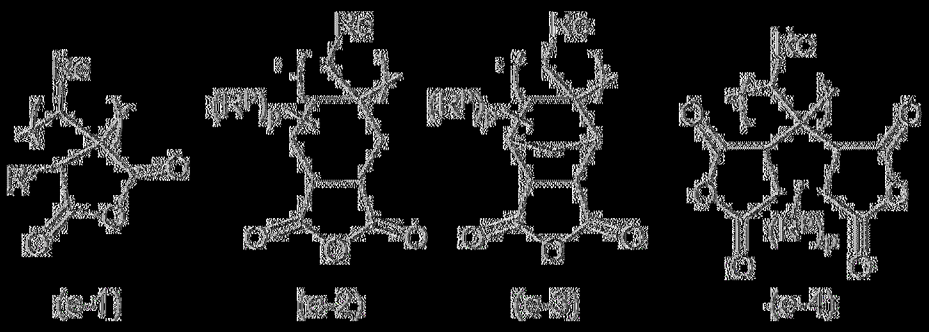
作為酸酐基，特定基團 B 所具有之酸酐基為較佳。

環狀基中所包含之原子數並無特別限制。

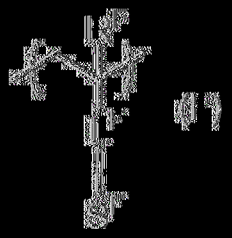
[0071] 作為式（E）所表示之重複單元，式（e-1）～（e-4）中的任一個所表示之重複單元為較佳。R 表示氫原子或取代基。R^P 分別獨立地表示取代基，p 分別獨立地表示 0～8 的整數。Rc 分別獨立地表示氫原子或

有機基團。

[0072] [化學式 9]



[0073] [化學式 10]



[0074] 式（F）中，R^F表示可以含有取代基的烷基或氫原子。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述烷基的碳數為 1～10 為較佳，1～3 為更佳。在上述烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數目亦計入而獲得之碳數。

其中，R^F為氫原子或甲基為較佳。

[0075] 式（F）中，L^F表示單鍵或 2 價的連結基。

作為上述 2 價的連結基，例如可以舉出醚基（-O-）、羰基（-CO-）、酯基（-COO-）、硫醚基（-S-）、$-SO_2-$、$-NR^N-$（R^N表示氫原子或烷基）、2 價的烴基（伸烷基、伸烯基（例：-CH=CH-）、伸炔基（例：-C≡C-等）及伸芳基）以及組合該等而獲得之基團。

其中，上述 2 價的連結基為組合選自由伸烷基、醚基及伸炔基（較佳為碳數 1～10 的伸烷基）之群組中的基團而獲得之基團為較佳。

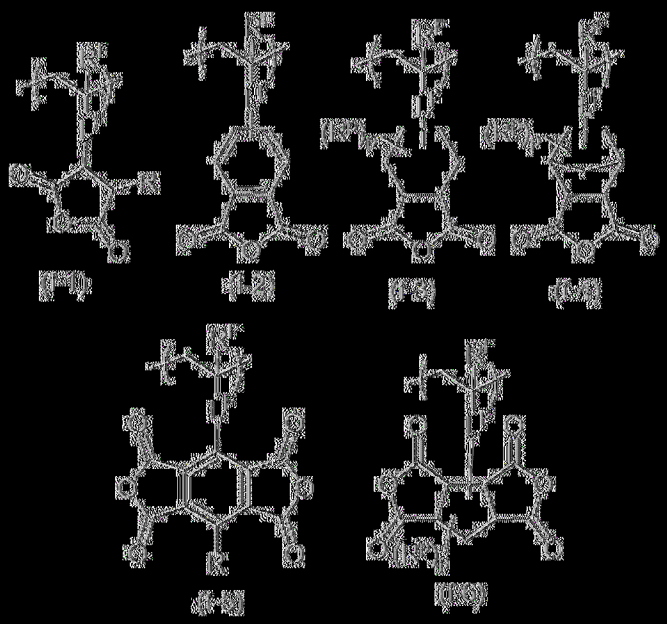
上述伸烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述伸烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。上述伸烷基為直鏈狀為較佳。

上述伸烷基的碳數為 1～10 為較佳，1～3 為更佳。在上述伸烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數量亦計入而獲得之碳數。上述伸烷基為未經取代為較佳。

[0076] S^F 表示酸酐基。作為上述酸酐基，特定基團 B 所具有之酸酐基為較佳。

[0077] 作為式（F）所表示之重複單元，式（f-1）～（f-6）中的任一個所表示之重複單元為較佳。R^F 分別獨立地表示可以含有取代基的烷基或氟原子。R^P 分別獨立地表示取代基，p 分別獨立地表示 0～8 的整數。Rc 分別獨立地表示氟原子或有機基團。L^F 表示單鍵或 2 價的連結基。R 表示氟原子或取代基。

[0078] [化學式 11]



【0079】 作為用於形成具有特定基團之重複單元的單體，例如可以舉出衣康酸酐、順丁烯二酸酐、烯丙基琥珀酸酐、（2-甲基-2-丙烯基）琥珀酸酐、2-辛烯基琥珀酸酐、2,3-二甲基順丁烯二酸酐、2-十二烯-1-基琥珀酸酐、5-（2,5-二氧四氫呋喃基）-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、雙環[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、2-丁烯-1-基琥珀酸酐、1-環己烯-1,2-二羧酸酐、檸康酸酐、5-降莰烯-2,3-二羧酸酐、苯基順丁烯二酸酐及順-4-環己烯-1,2-二羧酸酐。

其中，作為上述單體，衣康酸酐、順丁烯二酸酐或烯丙基琥珀酸酐為較佳。

【0080】 包覆層所含有之聚合物實質上不含有具有水解性甲矽烷基之重複單元為較佳。

實質上不含有上述重複單元表示在包覆層所含有之聚合物中，具有水解性甲矽烷基之重複單元的含量相對於所有重複單元為 1.0 質量%以下，0.1 質量%以下為較佳。上限為 0 質量%為較佳。

【0081】 ＜改質無機粒子的特徵＞

從本發明的效果更加優異之觀點考慮，改質無機粒子的粒徑（數量平均粒徑）為 1～500nm 為較佳，20～200nm 為更佳，30～160nm 為進一步較佳，30～100nm 為特佳。

關於上述改質無機粒子的粒徑，能夠藉由與使用 TEM 等進行測量之上述無機粒子的粒徑（數量平均粒徑）相同的方法來測量。

【0082】 在改質無機粒子中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，包覆層的含量相對於改質無機粒子的總質量為 2 質量%以上為較佳，6 質量%以上為更佳，8 質量%以上為進一步較佳。上限相對於改質無機粒子的總

質量為 30 質量%以下為較佳，20 質量%以下為更佳，15 質量%以下為進一步較佳。

【0083】 改質無機粒子可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

其中，改質無機粒子單獨使用 1 種或混合使用 2 種為較佳。

在使用 2 種以上的改質無機粒子之情況下，合計含量在下述範圍內為較佳。

改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 0.1～30.0 質量%為較佳，0.5～20.0 質量%為更佳，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，1.0～20.0 質量%為進一步較佳，2.5～16.0 質量%為特佳。

本說明書中之組成物的“固體成分”表示形成硬化膜之成分，在組成物含有溶劑（有機溶劑、水等）之情況下，表示除了溶劑以外的所有成分。又，只要為形成硬化膜之成分，則液體狀的成分亦視為固體成分。

【0084】 ＜改質無機粒子之製造方法＞

作為改質無機粒子之製造方法，並無特別限制，例如可以舉出以下之製造方法 A。

可以舉出改質無機粒子之製造方法 A，該方法包括如下步驟：使含有無機粒子及包覆無機粒子且包含乙烯性不飽和基之包覆前驅物層之改質無機粒子前驅物中之包覆前驅物層的上述乙烯性不飽和基、後述式（1b）所表示之化合物中之乙烯性不飽和基、含有上述特定基團且具有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）中之乙烯性不飽和基進行聚合，以將含有聚合物之包覆層形成於無機粒子的表面上，從而包覆無機粒子之步驟（包覆層形成步驟）。

[0085] 上述改質無機粒子之製造方法 A 中之改質無機粒子前驅物含有無機粒子和包覆無機粒子之包覆前驅物層。

作為改質無機粒子前驅物中之無機粒子，例如可以舉出以改質無機粒子的無機粒子為例而舉出之無機粒子。

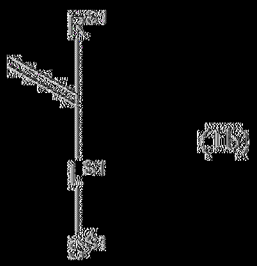
改質無機粒子前驅物中之包覆前驅物層含有乙烯性不飽和基（例如，（甲基）丙烯醯基、乙烯基及苯乙烯基等）。

改質無機粒子前驅物可以購買市售品來使用，亦可以進行製造來使用。

作為製造改質無機粒子前驅物之方法，例如可以舉出如下方法：使含有乙烯性不飽和基之矽烷偶合劑（例如，3-甲基丙烯醯氧基丙基-三甲氧基矽烷等）與無機粒子進行反應以在無機粒子的表面上形成包覆前驅物層，從而製造改質無機粒子前驅物。

[0086] 將式（1b）所表示之化合物示於以下。

[0087] [化學式 12]



[0088] 式（1b）中，R^{S1} 表示可以含有取代基的烷基或氫原子。

L^{S1} 表示單鍵或 2 價的連結基。

S^{S1} 表示含有 SiR^{S2}_2O 之基團。

R^{S2} 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。

存在複數個之 R^{S2} 可以分別相同，亦可以不同。

式（1b）中的各符號所表示之基團分別與式（A1）中的對應之符號所表示之基團相同。

亦即，式（1b）所表示之化合物為相當於式（A1）所表示之重複單元之單體。

【0089】 包覆層形成步驟為如下步驟：使上述改質無機粒子前驅物的包覆前驅物層中之乙烯性不飽和基、式（1b）所表示之化合物中之乙烯性不飽和基（較佳為，式（1b）所表示之化合物中之、式（1b）中明確表示之乙烯性不飽和基）、含有特定基團且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）中之乙烯性不飽和基進行聚合（通常為自由基聚合），以將含有聚合物之包覆層形成於無機粒子的表面上，從而包覆無機粒子。

在實施包覆層形成步驟時，在聚合體系中，除了式（1b）所表示之化合物及含有特定基團 A 且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）以外，亦可以存在其他含有乙烯性不飽和基之化合物（以下，亦稱為“其他化合物”。）。

上述其他化合物為不含有矽原子的化合物為較佳。

作為上述其他化合物，（甲基）丙烯酸系化合物為較佳。上述其他化合物的分子量為 86～1000 為較佳，100～700 為更佳。

在實施包覆層形成步驟時的聚合體系中，式（1b）所表示之化合物及含有特定基團且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）的合計含量相對於式（1b）所表示之化合物、含有特定基團且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）及其

他化合物（較佳為，不含有矽原子的化合物）的合計含量為 10～100 質量%為較佳，60～100 質量%為更佳，90～100 質量%為進一步較佳。

【0090】 在包覆層形成步驟之後，實施純化處理為較佳，在該純化處理中，將在包覆層形成步驟中不會被吸入包覆層的聚合物中而聚合生成之聚合生成物的一部分或全部與所獲得之改質無機粒子進行分離。

作為純化處理，例如可以舉出如下處理：將實施了包覆層形成步驟之溶液進行過濾（較佳為微過濾）而獲得改質無機粒子作為過濾物，並將上述聚合生成物分離至濾液中之處理。

作為純化處理，除此以外，亦可以舉出如下處理：對實施了包覆層形成步驟之溶液進行遠心分離，從而分離成含有上述聚合生成物之上清液和含有改質無機粒子之沉澱物之處理。

在實施上述過濾和/或上述遠心分離時，可以對實施了包覆層形成步驟之溶液實施用於有效地進行純化處理的處理（例如，添加適當的溶劑和/或蒸餾去除溶劑的一部分等）。

【0091】 又，亦可以不實施純化處理而使實施了包覆層形成步驟之溶液的溶劑蒸發，從而獲得在表面上附著有上述聚合生成物之狀態的改質無機粒子。

【0092】 所獲得之改質無機粒子可以直接與其他原料進行混合而用於組成物之製造中。又，亦可以使改質無機粒子再次分散於另一溶劑中，將所獲得之分散液用於組成物之製造中，以使其與其他原料進行混合。

亦可以將實施了包覆層形成步驟之含有改質無機粒子之溶液直接與其他原料進行混合而用於組成物之製造中。

【0093】 又，作為改質無機粒子之製造方法，亦可以舉出以下之製造方法 B。

亦可以舉出改質無機粒子之製造方法 B，該方法包括如下步驟：使含有疏水基之矽烷偶合劑和含有特定基團之矽烷偶合劑與無機粒子進行反應，以將包覆層形成於無機粒子的表面上，從而包覆無機粒子之步驟（包覆層形成步驟 B）。

再者，藉由上述製造方法 B 所獲得之改質無機粒子對應於用至少包含含有疏水基之矽烷偶合劑和含有特定基團之矽烷偶合劑之矽烷偶合劑進行表面修飾之無機粒子。

【0094】 作為無機粒子，例如可以舉出以改質無機粒子的無機粒子為例而舉出之無機粒子。

作為含有疏水基之矽烷偶合劑，例如可以舉出含有上述式（A1）中之 S^{S1} 所表示之基團之矽烷偶合劑。

【0095】 作為含有特定基團之矽烷偶合劑，式（2b）所表示之化合物為較佳。

S^{S2}-L^{S2}-Si（X）$_a$（Y）$_b$ （2b）

式（2b）中，X 表示羥基或-OR^{S3}。R^{S3} 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。Y 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。L^{S2} 表示單鍵或 2 價的連結基。S^{S2} 表示特定基團。a 表示 1～3 的整數。b 表示 0～2 的整數。其中，a+b 為 3。

【0096】 X 表示羥基或-OR^{S3}。

R^{S3} 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。

作為 R^{S3}，可以含有取代基的碳數 1～10 的烴基為較佳，未經取代的碳數 1～10 的烴基為更佳，未經取代的碳數 1～5 的烴基為進一步較佳，甲基或乙基為特佳。

存在複數個之 R^{S3} 可以分別相同，亦可以不同。

【0097】 Y 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。

Y 與 R^{S3} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0098】 L^{S2} 表示單鍵或 2 價的連結基。

其中，作為 L^{S2}，可以含有取代基的伸烷基為較佳。

可以含有取代基的伸烷基的碳數為 1～20 為較佳，1～10 為更佳，1～5 為進一步較佳。

上述伸烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

【0099】 S^{S2} 表示特定基團。

作為 S^{S2} 所表示之特定基團，與上述包覆層所具有之特定基團的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0100】 a 表示 1～3 的整數。作為 a，2～3 為較佳，3 為更佳。

b 表示 0～2 的整數。作為 b，0～1 為較佳，0 為更佳。

其中，a+b 為 3。

【0101】 除了上述含有疏水基之矽烷偶合劑和上述含有特定基團之矽烷偶合劑以外，亦可以進一步使用其他矽烷偶合劑。

作為其他矽烷偶合劑，可以舉出不含有疏水基及特定基團 A 或特定基團 B 而含有胺基、芳基或環氧基之矽烷偶合劑。

【0102】 本發明的組成物除了上述改質無機粒子以外，亦可以具有其

他改質無機粒子或其他無機粒子。

作為其他改質無機粒子，例如只要為除了上述改質無機粒子以外的改質無機粒子，則並無特別限制，但是可以舉出不具有特定基團而具有疏水基之改質無機粒子、不具有疏水基而具有特定基團之改質無機粒子以及疏水基、特定基團 A 及特定基團 B 均不具有的改質無機粒子。

作為其他改質無機粒子所含有之無機粒子，可以舉出上述改質無機粒子所具有之無機粒子。

【0103】 在包覆層形成步驟 B 之後，實施將所獲得之改質無機粒子進行分離之上述純化處理為較佳。

【0104】〔聚合性化合物〕

本發明的組成物含有聚合性化合物。

在本說明書中，“聚合性化合物”表示能夠在後述聚合起始劑等的作用下進行聚合的有機化合物（例如，含有乙烯性不飽和基之有機化合物）。

在本發明的組成物含有溶劑之情況下，聚合性化合物溶解於溶劑中而存在為較佳。

【0105】 聚合性化合物可以為低分子的聚合性化合物，亦可以為高分子的聚合性化合物。

作為低分子的聚合性化合物，例如可以舉出後述聚合性低分子化合物。

作為高分子的聚合性化合物，例如可以舉出為後述樹脂且含有在聚合起始劑的作用下進行聚合之基團（乙烯性不飽和基等）之樹脂。

聚合性化合物的含量（低分子的聚合性化合物和高分子的聚合性化合

物的合計含量）相對於組成物的總固體成分為 10～90 質量%為較佳。

其中，在本發明的組成物不含有後述色材的情況下，聚合性化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 50～90 質量%為較佳，65～85 質量%為更佳。

又，在本發明的組成物含有後述色材之情況下，聚合性化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 15～55 質量%為較佳，20～50 質量%為更佳。

又，聚合性化合物的含量相對於組成物的所有非著色有機固體成分為 20～95 質量%為較佳，50～90 質量%為更佳，70～88 質量%為進一步較佳。

非著色有機固體成分是指為固體成分且為非著色性有機成分。例如，上述無機粒子不對應於有機成分而不包含於非著色有機固體成分中。

又，即使為有機成分，用作色材或著色劑之成分（有機顏料等）亦為著色性成分，因此不包含於非著色有機固體成分中。

作為非著色有機固體成分，例如可以舉出聚合性化合物、為後述樹脂且不含有在聚合起始劑的作用下進行聚合之基團（乙烯性不飽和基等）的樹脂、聚合起始劑、界面活性劑及聚合抑制劑。

【0106】〔聚合性低分子化合物〕

聚合性低分子化合物為聚合性化合物的一形態。

組成物中之聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 5～60 質量%為較佳。

其中，在本發明的組成物不含有後述色材的情況下，聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 20～50 質量%為較佳，25～40 質

量%為更佳。

又，在本發明的組成物含有後述色材之情況下，聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 7～30 質量%為較佳，10～20 質量%為更佳。

又，聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的所有非著色有機固體成分為 10～70 質量%為較佳，20～60 質量%為更佳，30～50 質量%為進一步較佳。

聚合性低分子化合物可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上的聚合性低分子化合物之情況下，合計含量在上述範圍內為較佳。

聚合性低分子化合物的分子量（或重量平均分子量）並無特別限制，2500 以下為較佳。下限為 100 以上為較佳。

【0107】 聚合性低分子化合物為含有乙烯性不飽和基（含有乙烯性不飽和鍵之基團）之化合物為較佳。

亦即，本發明的組成物含有包含乙烯性不飽和基之低分子化合物作為聚合性低分子化合物為較佳。

聚合性低分子化合物為含有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，含有 2 個以上之化合物為更佳，含有 3 個以上之化合物為進一步較佳，含有 4 個以上之化合物為特佳。上限例如為 15 個以下。作為乙烯性不飽和基，例如可以舉出乙烯基、（甲基）烯丙基及（甲基）丙烯醯基。

【0108】 作為聚合性低分子化合物，例如能夠援用日本特開 2008-260927 號公報的[0050]段落及日本特開 2015-68893 號公報的[0040]段落中所

記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0109】 聚合性低分子化合物例如可以為單體、預聚物、低聚物及該等混合物以及該等多聚體等化學形態中的任一種。

聚合性低分子化合物為 3～15 官能的（甲基）丙烯酸酯化合物為較佳，3～6 官能的（甲基）丙烯酸酯化合物為更佳。

【0110】 聚合性低分子化合物為含有 1 個以上的乙烯性不飽和基且在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。例如，能夠援用日本特開 2013-29760 號公報的[0227]段落及日本特開 2008-292970 號公報的[0254]～[0257]段落中所記載的化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0111】 聚合性低分子化合物為雙新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD D-330；Nippon Kayaku CO.,LTD.製）、雙新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD D-320；Nippon Kayaku CO.,LTD.製）、雙新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD D-310；Nippon Kayaku CO.,LTD.製）、雙新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD DPHA；Nippon Kayaku CO.,LTD.製，A-DPH-12E；Shin-Nakamura Chemical CO.,LTD 製）及該等（甲基）丙烯醯基介導乙二醇殘基或丙二醇殘基之結構（例如，由 Sartomer company Inc.市售之 SR454、SR499）為較佳。亦能夠使用該等寡聚物類型。又，可以使用 NK Ester A-TMMT（新戊四醇四丙烯酸酯，Shin Nakamura Chemical Co.,LTD.製）、KAYARAD RP-1040、KAYARAD DPEA-12LT、KAYARAD DPHA LT、KAYARAD RP-3060 及 KAYARAD DPEA-12（均為產品名稱、Nippon Kayaku CO.,LTD.製）。又，作為聚合性低分子化合物，可以使用在化合物中具有

（甲基）丙烯醯基和胺甲酸乙酯鍵這兩者之胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯系化合物，例如可以使用 KAYARAD DPHA-40H（產品名稱、Nippon Kayaku CO.,LTD.製）。

以下示出較佳的聚合性低分子化合物的態樣。

【0112】 聚合性低分子化合物可以具有羧酸基、磺酸基及磷酸基等酸基。含有酸基之聚合性低分子化合物為脂肪族聚羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族聚羥基化合物的未反應的羥基進行反應以使其具有酸基之聚合性低分子化合物為更佳，在該酯中，脂肪族聚羥基化合物為新戊四醇和/或雙新戊四醇之化合物為進一步較佳。作為市售品，例如可以舉出 TOAGOSEICO.,LTD.製之 ARONIX TO-2349、M-305、M-510 及 M-520。

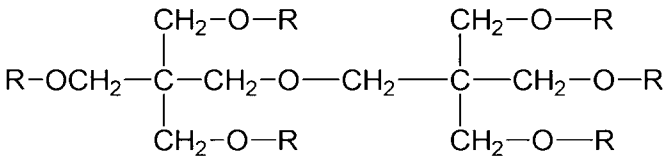
【0113】 含有酸基之聚合性低分子化合物的酸值為 0.1～40mgKOH/g 為較佳，5～30mgKOH/g 為更佳。只要聚合性低分子化合物的酸值為 0.1 mgKOH/g 以上，則顯影溶解特性良好，只要為 40mgKOH/g 以下，則在製造和/或處理方面係有利的。進而，光聚合性能良好且硬化性優異。

【0114】 聚合性低分子化合物為含有己內酯結構之化合物亦為較佳態樣。

作為含有己內酯結構之化合物，例如只要在分子內含有己內酯結構，則並無特別限制，例如可以舉出使三羥甲基乙烷、二三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、新戊四醇、雙新戊四醇、三新戊四醇、甘油、雙甘油及三羥甲基三聚氰胺等多元醇與（甲基）丙烯酸及 ε-己內酯進行酯化而獲得之、ε-己內酯改質多官能（甲基）丙烯酸酯。其中，含有下述式（Z

-1）所表示之己內酯結構之化合物為較佳。

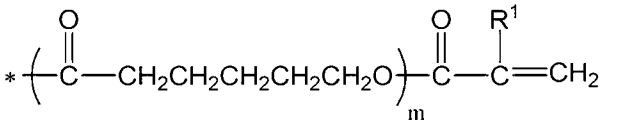
【0115】 [化學式 13]



(Z-1)

【0116】 式（Z-1）中，6 個 R 全部為下述式（Z-2）所表示之基團或者 6 個 R 中的 1～5 個為下述式（Z-2）所表示之基團，剩餘為下述式（Z-3）所表示之基團。

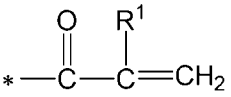
【0117】 [化學式 14]



(Z-2)

【0118】 式（Z-2）中，R^1 表示氫原子或甲基，m 表示 1 或 2 的數，*表示鍵結位置。

【0119】 [化學式 15]



(Z-3)

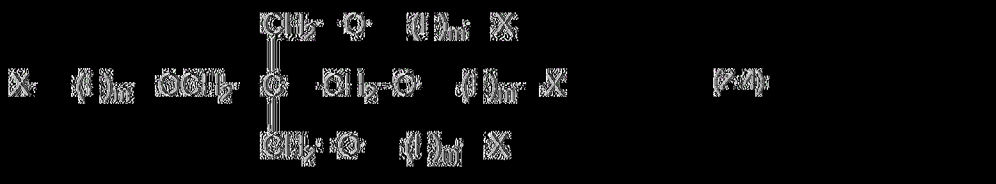
【0120】 式（Z-3）中，R^1 表示氫原子或甲基，“*”表示鍵結位置。

【0121】 含有己內酯結構之聚合性低分子化合物例如由 Nippon Kayaku CO.,LTD.作為 KAYARAD DPCA 系列而市售，可以舉出 DPCA-20（上述式（Z-1）～（Z-3）中，m=1，式（Z-2）所表示之基團的數量=2，R^1 全部為氫原子之化合物）、DPCA-30（上述式（Z-1）～（Z-3）中，m=1，式（Z-2）所表示之基團的數量=3，R^1 全部為氫原子之化合物）、DPCA-60（上述式（Z-1）～（Z-3）中，m=1，式（Z-2）所表示之基團的數量=6，R^1 全

部為氫原子之化合物）、DPCA-120（上述式（Ｚ-1）～（Ｚ-3）中，m=2，式（Ｚ-2）所表示之基團的數目=6，R^1全部為氫原子之化合物）。又，作為含有七員內酯結構之聚合性低分子化合物的市售品，例如亦可以舉出TOAGOSEI CO.,LTD.製M-350（商品名稱）（三(甲基)丙烯酸-2-羥乙基異氰尿酸酯）。

[0122] 聚合性低分子化合物亦能夠使用下述式（Ｚ-4）或式（Ｚ-5）所表示之化合物。

[0123] [化學式16]



[0124] 式（Ｚ-4）及式（Ｚ-5）中，E表示-（(CH_2)$_y$$CH_2O$）-或（($CH_2$)$_y$CH（$CH_3$）O）-，y表示0～10的整數，X表示（甲基）丙烯醯基、氫原子或羧酸基。

式（Ｚ-4）中，（甲基）丙烯醯基的合計為3個或4個，m表示0～10的整數，各m的合計為0～40的整數。

式（Ｚ-5）中，（甲基）丙烯醯基的合計為5個或6個，n表示0～10的整數，各n的合計為0～60的整數。

[0125] 式（Ｚ-4）中，m為0～6的整數為較佳，0～4的整數為更佳。

又，各m的合計為2～40的整數為較佳，2～16的整數為更佳，4～8

的整數為進一步較佳。

式（Z-5）中，n 為 0～6 的整數為較佳，0～4 的整數為更佳。

又，各 n 的合計為 3～60 的整數為較佳，3～24 的整數為更佳，6～12 的整數為進一步較佳。

又，式（Z-4）或式（Z-5）中的-（（CH_2）$_y$$CH_2O$）-或-（（$CH_2$）$_y$CH（$CH_3$）O）-為氧原子側的末端與 X 鍵結之形態為較佳。

【0126】 式（Z-4）或式（Z-5）所表示之化合物可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。尤其，式（Z-5）中，6 個 X 全部為丙烯醯基之形態、式（Z-5）中 6 個 X 全部為丙烯醯基的化合物與 6 個 X 中的至少 1 個為氫原子的化合物的混合物之態樣為較佳。作為該種結構，能夠更加提高顯影性。

【0127】 又，式（Z-4）或式（Z-5）所表示之化合物在聚合性低分子化合物中之總含量為 20 質量%以上為較佳，50 質量%以上為更佳。

在式（Z-4）或式（Z-5）所表示之化合物中，新戊四醇衍生物和/或雙新戊四醇衍生物為更佳。

【0128】 又，聚合性低分子化合物可以含有卡多骨架。

含有卡多骨架之聚合性低分子化合物為含有 9,9-二芳基芴骨架之聚合性低分子化合物為較佳。

作為含有卡多骨架之聚合性低分子化合物，例如可以舉出 Oncoat EX 系列（NAGASE & CO.,LTD 製）及 Ogsol（Osaka Gas Chemicals Co.,LTD.製）。

聚合性低分子化合物為含有異三聚氰酸骨架作為中心核之化合物亦較

佳。作為該種聚合性低分子化合物，例如可以舉出 NK EsterA-9300（Shin Nakamura Chemical Co.,LTD.製）。

聚合性低分子化合物的乙烯性不飽和基的含量（表示聚合性低分子化合物中的乙烯性不飽和基的數量除以聚合性低分子化合物的分子量（g/mol）而獲得之值）為 5.0mmol/g 以上為較佳。上限為 20.0mmol/g 以下為較佳。

【0129】〔色材〕

本發明的組成物含有色材為較佳。

再者，色材為與上述無機粒子不同之材料。

作為色材，例如可以舉出彩色著色劑、無彩色著色劑及紅外線吸收劑。在本發明中，彩色著色劑表示除了白色著色劑及黑色著色劑以外的著色劑。彩色著色劑為在波長 400nm 以上且未達 650nm 的範圍內具有吸收之著色劑為較佳。

色材包含選自包括彩色著色劑及無彩色著色劑之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括彩色著色劑及黑色著色劑之群組中的至少 1 種為更佳，從放置時的圖案形狀更加優異之觀點考慮，包含選自包括有機顏料的彩色著色劑及無機顏料的黑色著色劑之群組中的至少 1 種為進一步較佳，包含除了碳黑以外的無機顏料的黑色著色劑為特佳。

【0130】 色材可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

色材的含量相對於組成物的總固體成分為 30～80 質量%為較佳。作為下限值，從分色性更加優異之觀點考慮，40 質量%以上為更佳，44 質量%以上為進一步較佳，48 質量%以上為特佳。作為上限值，從更加提高圖案形狀的精度之觀點考慮，未達 70 質量%為更佳，65 質量%以下為進一步較

佳。在包含 2 種以上的色材之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0131】 在組成物中，從分色更加優異之觀點考慮，色材的含量與改質無機粒子的含量的質量比（色材的含量/改質無機粒子的含量）的下限值為 1 以上為較佳，2 以上為更佳，3 以上為進一步較佳，5 以上為特佳。從透射率更加優異之觀點考慮，上限值為 16 以下為較佳，14 以下為更佳，13 以下為進一步較佳，12 以下為特佳。尤其，只要上述質量比在 2～14 的範圍內，則能夠更加抑制耐濕試驗後的剝離的產生。

【0132】 改質無機粒子、樹脂、聚合起始劑及聚合性化合物的合計含量與色材的含量的質量比（改質無機粒子、樹脂、聚合起始劑及聚合性化合物的合計含量/色材的含量）為 0.01～2.00 為較佳，0.10～1.80 為更佳，0.20～1.00 為進一步較佳。

【0133】 ＜彩色著色劑＞

作為彩色著色劑，可以舉出紅色著色劑、綠色著色劑、藍色著色劑、黃色著色劑、紫色著色劑及橙色著色劑。彩色著色劑可以為顏料，亦可以為染料。亦可以同時使用顏料和染料。又，顏料可以為無機顏料及有機顏料中的任一種，無機顏料為較佳。

又，在顏料中，亦能夠使用無機顏料或有機-無機顏料的一部分經有機發色團取代之材料。藉由無機顏料或有機-無機顏料經有機發色團取代，能夠容易進行色相設計。

【0134】 顏料的平均一次粒徑為 1～200nm 為較佳。下限為 5nm 以上為更佳，10nm 以上為進一步較佳。上限為 180nm 以下為更佳，150nm 以下為進一步較佳，100nm 以下為特佳。只要顏料的平均一次粒徑在上述範

圍內，則組成物中之顏料的分散穩定性良好。再者，在本發明中，顏料的一次粒徑能夠依據藉由透射型電子顯微鏡觀察顏料的一次粒子而獲得之圖像照片求出。具體而言，求出顏料的一次粒子的投影面積，並計算出與此對應之等效圓直徑作為顏料的一次粒徑。又，本發明中之平均一次粒徑為針對 400 個顏料的一次粒子的一次粒徑的算術平均值。又，顏料的一次粒子是指沒有凝聚的獨立之粒子。

【0135】 彩色著色劑為包含顏料者為較佳。

彩色著色劑中之顏料的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為特佳。上限為 100 質量%以下為較佳。

作為顏料，可以舉出以下所示者。

【0136】 比色指數（C.I.）顏料黃（Pigment Yellow）1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214、215、228、231、232（次甲基系）、233（喹啉系）、234（胺基酮系）、235（胺基酮系）、236（胺基酮系）等（以上為黃色顏料）、

C.I.顏料橙（Pigment Orange）2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、

43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71 及 73 等（以上為橙色顏料）；

C.I.顏料紅（Pigment Red）1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、269、270、272、279、294（□山□星系，Organo Ultramarine、藍紅（Bluish Red））、295（偶氮系）、296（偶氮系）、297（胺基酮系）等（以上為紅色顏料）；

C.I.顏料綠（Pigment Green）7、10、36、37、58、59、62、63、64（酞菁系）、65（酞菁系）、66（酞菁系）等（以上為綠色顏料）；

C.I.顏料紫（Pigment Violet）1、19、23、27、32、37、42、60（三芳基甲烷系）及 61（□山□星系）等（以上為紫色顏料）；

C.I.顏料藍（Pigment Blue）1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、29、60、64、66、79、80、87（單偶氮系）及 88（次甲基系）等（以上為藍色顏料）。

【0137】 又，作為綠色顏料，能夠使用 1 分子中的鹵素原子數為平均 10～14 個、溴原子數為平均 8～12 個、氯原子數為平均 2～5 個之鹵化鋅酞菁顏料。作為具體例，可以舉出國際公開第 2015/118720 號中所記載的化合物。又，作為綠色顏料，亦能夠使用具有中國專利申請第 106909027 號說

明書中所記載的化合物、國際公開第 2012/102395 號中所記載的磷酸酯作為配位體之酞菁化合物等。

【0138】 又，作為藍色顏料，亦能夠使用具有磷原子之鋁酞菁化合物。作為具體例，可以舉出日本特開 2012-247591 號公報的[0022]～[0030]段落、日本特開 2011-157478 號公報的[0047]段落中所記載的化合物。

【0139】 又，作為黃色顏料，亦能夠使用日本特開 2008-074985 號公報中所記載之顏料、日本特開 2008-074987 號公報中所記載之化合物、日本特開 2013-061622 號公報中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2013-181015 號公報中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2014-085565 號公報中所記載之著色劑、日本特開 2016-145282 號公報中所記載之顏料、日本特開 2017-201003 號公報中所記載之顏料、日本特開 2017-197719 號公報中所記載之顏料、日本特開 2017-171912 號公報的[0011]～[0062]段落、[0137]～[0276]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-171913 號公報的[0010]～[0062]段落、[0138]～[0295]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-171914 號公報的[0011]～[0062]段落、[0139]～[0190]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-171915 號公報的[0010]～[0065]段落、[0142]～[0222]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-197640 號公報中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2018-040835 號公報中所記載之喹啉黃系顏料、日本特開 2018-203798 號公報中所記載之顏料、日本特開 2018-062578 號公報中所記載之顏料、日本特開 2018-155881 號公報中所記載之喹啉黃系黃色顏料、日本特開 2018-062644 號公報中所記載之化合物、日本專利 6432077 號公報中所記載之喹啉黃化合物及日本專利 6443711 號公報中所記載之顏料。

【0140】 又，作為黃色顏料，亦能夠使用日本特開 2018-062644 號公報中所記載的化合物。該化合物亦能夠用作顏料衍生物。

【0141】 作為紅色顏料，亦能夠使用日本特開 2017-201384 號公報中所記載的結構中至少 1 個溴原子所取代之二酮吡咯并吡咯化合物、日本專利第 6248838 號的[0016]～[0022]段落中所記載的二酮吡咯并吡咯化合物、國際公開第 2012/102399 號中所記載的二酮吡咯并吡咯化合物、國際公開第 2012/117965 號中所記載的二酮吡咯并吡咯化合物、日本特開 2012-229344 號公報中所記載的萘酚偶氮化合物等。又，作為紅色顏料，亦能夠使用具有芳香族環基與二酮吡咯并吡咯骨架鍵結而成之結構之化合物，該芳香族環基為對芳香環導入了鍵結有氧原子、硫原子或氮原子的基團而獲得。

【0142】 又，作為紅色顏料，亦能夠使用日本專利第 6516119 號及日本專利第 6525101 號中所記載的化合物。該化合物亦能夠用作顏料衍生物。

【0143】 在本發明中，作為彩色著色劑，亦能夠使用染料。作為染料，並無特別限制，能夠使用公知的染料。例如可以舉出吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三芳基甲烷系、蒽醌系、蒽吡啶酮系、苯亞甲基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吩系、吡咯并吡咯甲亞胺系、□□□系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系及吡咯亞甲基系等染料。又，亦能夠較佳地使用日本特開 2012-158649 號公報中所記載的噻唑化合物、日本特開 2011-184493 號公報中所記載的偶氮化合物、日本特開 2011-145540 號公報中所記載的偶氮化合物。又，作為黃色染料，例如亦能夠使用日本特開 2013-054339 號公報的[0011]～[0034]段落中所記載的喹啉黃化合物及日本特開 2014-026228 號公報的[0013]～[0058]段落中所記載的喹啉黃化合

物。

【0144】 ＜無彩色著色劑＞

作為無彩色著色劑，例如可以舉出黑色著色劑及白色著色劑，黑色著色劑為較佳。

【0145】（黑色著色劑）

作為黑色著色劑，可以舉出選自包括黑色顏料及黑色染料之群組中的 1 種以上。

又，可以組合複數種無法單獨用作黑色著色劑的著色劑以調整成整體變為黑色，並將其作為黑色著色劑。

例如，亦可以組合複數種單獨時具有除了黑色以外的顏色之顏料，並將其用作黑色顏料。同樣地，亦可以組合複數種單獨時具有除了黑色以外的顏色之染料，並將其作為黑色染料，亦可以組合單獨時具有除了黑色以外的顏色之顏料和單獨時具有除了黑色以外的顏色之染料，並將其用作黑色染料。

【0146】 在本說明書中，黑色著色劑表示在波長 400～700nm 的所有範圍內具有吸收之色材。

更具體而言，例如，符合以下所說明之評價基準 Z 之黑色著色劑為較佳。

首先，製備含有色材、透明的樹脂基質（丙烯酸樹脂等）及溶劑且相對於總固體成分之色材的含量為 60 質量%之組成物。將所獲得之組成物以乾燥後的硬化膜的膜厚成為 1μm 的方式塗佈於玻璃基板上，從而形成硬化膜。使用分光光度計（Hitachi,LTD.製 UV-3600 等）評價乾燥後的硬化膜的

遮光性。只要乾燥後的硬化膜的波長 400～700nm 下的透射率的最大值未達 10%，則能夠判斷上述色材為符合評價基準 Z 之黑色著色劑。在評價基準 Z 中，黑色著色劑的乾燥後的硬化膜在波長 400～700nm 下的透射率的最大值未達 8%為更佳，未達 5%為進一步較佳。

【0147】 ·黑色顏料

作為黑色顏料，能夠使用各種公知的黑色顏料。黑色顏料可以為無機顏料，亦可以為有機顏料。

從遮光膜的耐光性更加優異之觀點考慮，黑色著色劑為黑色顏料為較佳，無機顏料為更佳。

【0148】 作為黑色顏料，單獨顯現黑色之顏料為較佳，單獨顯現黑色且吸收紅外線之顏料為更佳。

其中，吸收紅外線之黑色顏料例如在紅外區域（較佳為波長 650～1300nm）的波長區域中具有吸收。在波長 675～900nm 的波長區域中具有極大吸收波長之黑色顏料亦較佳。

【0149】 黑色顏料的粒徑並無特別限制，從操作性與組成物的經時穩定性（黑色顏料不沉降）之間的平衡更加優異之觀點考慮，5～100nm 為較佳，5～50nm 為更佳，5～30nm 為進一步較佳。

【0150】 再者，在本說明書中，黑色顏料的粒徑表示藉由以下方法進行測量之粒子的平均一次粒徑。關於平均一次粒徑，能夠使用穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope，TEM）進行測量。作為穿透式電子顯微鏡，例如能夠使用 Hitachi High-Technologies Corporation.製的穿透式顯微鏡 HT7700。

測出使用穿透式電子顯微鏡所獲得之粒子像的最大長度（Dmax：在粒子圖像的輪廓上的 2 點中之最大長度）及最大垂直長度（DV-max：以與最大長度平行的2條直線夾住圖像時，垂直連結2條直線之間之最短的長度），將其相乘平均值（Dmax×DV-max）$^{1/2}$ 作為粒徑。藉由該方法測量 100 個粒子的粒徑，將其算術平均值作為粒子的平均一次粒徑。

【0151】 ·用作黑色著色劑之無機顏料

作為用作黑色著色劑之無機顏料，只要為具有遮光性且含有無機化合物之粒子，則並無特別限制，但是能夠使用公知的無機顏料。

從遮光膜的低反射性及遮光性更加優異之觀點考慮，作為黑色著色劑，無機顏料為較佳。

【0152】 作為無機顏料，可以舉出含有選自包括鈦（Ti）及鋯（Zr）等第 4 族的金屬元素、釩（V）及鈮（Nb）等第 5 族的金屬元素、釔（Y）、鋁（Al）、鈷（Co）、鉻（Cr）、銅（Cu）、錳（Mn）、釕（Ru）、鐵（Fe）、鎳（Ni）、錫（Sn）以及銀（Ag）之群組中的 1 種或 2 種以上的金屬元素之、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物。

其中，含有選自包括鈦（Ti）、鋯（Zr）、釩（V）、釔（Y）、鋁（Al）及鐵（Fe））之群組中的 1 種或 2 種以上的金屬元素之、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物為較佳。亦即，無機顏料可以含有 2 種以上的金屬原子。

作為上述金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物，可以進一步使用混合有其他金屬原子之粒子。作為上述，例如能夠使用進一步含有選自週期表 13～17 族元素之原子（較佳為氧原子和/或硫原子）之含金屬氮化物粒

子。

又，上述金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物可以被無機物和/或有機物包覆。

作為上述無機物，可以舉出上述無機顏料中所包含之金屬原子。

作為上述有機物，可以舉出具有上述疏水基之有機物，矽烷化合物為較佳。

【0153】 作為上述金屬氮化物、金屬氧化物或金屬氮氧化物之製造方法，只要為可以獲得具有所需物性之黑色顏料者，則並無特別限制，能夠使用氣相反應法等公知之製造方法。作為氣相反應法，可以舉出電爐法及熱電漿法等，但是從雜質的混入少、粒徑容易均勻且生產性高的觀點考慮，熱電漿法為較佳。

可以對上述金屬氮化物、金屬氧化物或金屬氮氧化物實施表面修飾處理。例如，可以用同時具有矽基和烷基之表面處理劑實施表面修飾處理。作為該等無機粒子，可以舉出“KTP-09”系列（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製）。

【0154】 作為無機顏料，例如亦可以舉出含有釔之氮化鋯。

在組成物包含含有釔之氮化鋯之情況下，能夠在保持 i 射線透射率的同時，提高可見光遮光性。

從能夠抑制波長 550nm（可見光）下之遮光性的降低之觀點考慮，含有釔之氮化鋯的粒徑（平均一次粒徑）為 10～100nm 為較佳。關於含有釔之氮化鋯粉末的平均一次粒徑，能夠依據比表面積的測量值，並藉由球形換算進行測量。

再者，鈰以固溶之狀態包含於氮化鋯粉末中。

在將含有鈰之氮化鋯粉末的濃度設為 50ppm 的分散液時的分光透射光譜中，在將波長 550nm 的透光率設為 X1 且將波長 365nm 的透光率設為 X2 時，X1 為 7.5%以下為較佳，6.5%以下為更佳。X2 為 25%以上為較佳，26%以上為更佳。

X2 與 X1 之比（X2/X1）為 3.5 以上為較佳，4.0 以上為更佳。

【0155】 從能夠抑制波長 550nm（可見光）下之遮光性的降低之觀點考慮，鈰的含量相對於氮化鋯及鈰的合計質量為 1.0～12.0 質量%為較佳，2.0～11.0 質量%為更佳。關於上述含量，能夠藉由 ICP 發射光譜分析法進行測量。

【0156】 作為含有鈰之氮化鋯及其製造方法，例如可以舉出日本特開 2020-180036 號公報中所記載者，該等內容被編入本說明書中。

【0157】 作為無機顏料，例如亦可以舉出含有鋁之氮化鋯。

作為含有鋁之鋯，被氧化鋁包覆之氮化鋯為較佳。藉由由氧化鋁包覆氮化鋯來提高耐濕性。

被氧化鋁包覆之氮化鋯的體積電阻率為 $1\times10^{6}\Omega\cdot cm$ 以上為較佳，$1\times10^{7}\Omega\cdot cm$ 以上為更佳。

關於被氧化鋁包覆之氮化鋯的體積電阻率，以如下方式求出。

將被氧化鋁包覆之氮化鋯加入壓力容器中並以 5～10MPa 進行壓縮而形成壓坯，並用數位三用電表測量該壓坯的電阻值。然後，藉由將所獲得之電阻值乘以壓坯的厚度及裝置形狀和以壓坯的厚度為基礎參照之電阻率校正係數（RCF），從而可以獲得粉體的體積電阻率（Ω·cm）。

氧化鋁的包覆量相對於氮化鋯 100 質量%為 1.5～9 質量%為較佳，3～7 質量%為更佳。

被氧化鋁包覆之氮化鋯的等電點為 5.7 以上為較佳，5.8 以上為更佳。

“被氧化鋁包覆之氮化鋯的等電點”表示在使分散有被氧化鋁包覆之氮化鋯之分散液的 pH 發生變化時，每 1 個的電荷整體變為零，即使向分散液施加電壓，粉末亦不會移動的 pH。

換言之，關於如氮化鋯粉末的無機氮化物粉末，若 pH 改變，則 zeta 電位發生很大變化，在某一特定的 pH 下表面電位（zeta 電位）變為零，從而具有不顯示任何電泳的等電點。再者，“zeta 電位”表示在分散液中，在作為具有相反極性的電荷之離子被吸引到具有某一極性的電荷之粉末周圍而形成之電雙重結構之電雙層中開始出現液體流動之滑動面的電位。關於該 zeta 電位，例如使用 Dispersion Technorogy 公司製的 zeta 電位計（型號：DT1202）如下進行測量。本裝置使用膠體振動電流法進行測量。將上述分散液加入容器中並用一對電極夾持，向該等電極施加規定的電壓以使分散液中的粉末移動。其結果，產生帶電粒子和其周圍的相對離子的極化，並產生稱為膠體振動電位之電場，從而能夠作為電流進行檢測。該電流成為膠體振動電流。依據所測量之膠體振動電流，並使用 Smoluchowski 的公式和連結總理論來求出 zeta 電位。然後，zeta 電位變為零時的 pH 為上述粉末的等電點。

【0158】 被氧化鋁包覆之氮化鋯的 L^*值為 13 以下為較佳。

“被氧化鋁包覆之氮化鋯的 L^*值”為 CIE1976$L^*a^*b^*$色空間（測量用光源 C：色溫 6774K）中之亮度指數。上述 CIE1976$L^*a^*b^*$色空間為國際照明委

員會（CIE）在 1976 年確定為轉換 CIEXYZ 彩色系統，並且彩色系統內的一定距離在任何顏色的區域中均大致知覺地具有等步差之色空間。又，亮度指數 L^*值、a^*值及 b^*值為由 CIE1976$L^*a^*b^*$色空間內的卡氏座標系統確定之量，並且由式（1）～（3）表示。

$$L^*=116（Y/Y_0）^{1/3}-16 \quad （1）$$

$$a^*=500[（X/X_0）^{1/3}-（Y/Y_0）^{1/3}] \quad （2）$$

$$b^*=200[（Y/Y_0）^{1/3}-（Z/Z_0）^{1/3}] \quad （3）$$

其中，X/X_0、Y/Y_0、Z/Z_0＞0.008856，X、Y、Z 為物體顏色的三刺激值。又，X_0、Y_0、Z_0為照射物體顏色之光源的三刺激值，並基準化為 Y_0=100。又，關於被氧化鋁包覆之氮化鋯的亮度指數 L^*值，例如使用 NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.製的分光色差計（型號：SE7700）來求出。在 L^*值為 13 以下之情況下，黑度充足，作為黑色顏料，可以獲得規定的色調。

【0159】 作為被氧化鋁包覆之氮化鋯的 BET 比表面積，20m^2/g 以上為較佳。上限為 1000m^2/g 以下為較佳。

關於 BET 比表面積，例如使用 SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD.製的比表面積測量裝置（型號：SA1100），使已知吸附佔有面積之氣體分子（例如，氮氣等）吸附於上述粉末（黑色顏料）的表面上，並依據其吸附量來求出。其中，藉由針對吸附於被氧化鋁包覆之氮化鋯的表面上之氣體分子從第 1 層的吸附轉移到多層吸附之過程的資訊，適用 BET 的公式（在一定溫度下為吸附平衡狀態時，表示吸附平衡壓力與該壓力下的吸附量的關係之式），可以測量僅 1 層的氣體分子的量，從而能夠測量準確的比表

面積。在 BET 比表面積為 20m^2/g 以上之情況下，能夠抑制著色力（發色力）的降低。

【0160】 作為被氧化鋁包覆之氮化鋯及其製造方法，例如可以舉出日本特開 2020-158377 號公報中所記載者，該等內容被編入本說明書中。

【0161】 其中，從能夠抑制在形成遮光膜時的底切的產生的觀點考慮，選自包括鈦、釩、鋯、鈮及鐵之群組中的 1 種以上的金屬的氮化物或氮氧化物為更佳。又，從遮光膜的耐濕性更加優異之觀點考慮，選自包括鈦、釩、鋯及鐵之群組中的 1 種以上的金屬的氮氧化物為進一步較佳，氮氧化鋯或氮氧化鈦（鈦黑）為特佳。

【0162】 鈦黑為含有氮氧化鈦之黑色粒子。

為了提高分散性、抑制凝聚性等，鈦黑能夠依據需要進行表面修飾。鈦黑能夠由氧化矽、氧化鈦、氧化鍺、氧化鋁、氧化鎂或氧化鋯包覆，並且亦能夠用如示於日本特開 2007-302836 號公報中之撥水性物質進行處理。

【0163】 作為鈦黑之製造方法，可以舉出在還元氣氛下對二氧化鈦與金屬鈦的混合體進行加熱而還元之方法（日本特開昭 49-5432 號公報）、在含有氫之還元氣氛下對在四氯化鈦的高溫水解中所獲得之超微細二氧化鈦進行還元之方法（日本特開昭 57-205322 號公報）、在氨存在下對二氧化鈦或氫氧化鈦進行高溫還元之方法（日本特開昭 60-65069 號公報、日本特開昭 61-201610 號公報）及使釩化合物附著於二氧化鈦或氫氧化鈦上，並在氨存在下進行高溫還元之方法（日本特開昭 61-201610 號公報）。

【0164】 鈦黑的粒徑並無特別限制，10～45nm 為較佳，12～20nm

為更佳。鈦黑的比表面積並無特別限制，為了使用撥水化劑進行表面處理之後的撥水性成為規定性能，藉由 BET（Brunauer，Emmett，Teller：布魯諾爾、艾米特、泰勒）法進行測量之值為 5～150m^2/g 為較佳，20～100m^2/g 為更佳。

【0165】 作為鈦黑，例如可以舉出鈦黑 10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T（產品名稱、Mitsubishi Materials Corporation 製）、Tilack D（產品名稱、Ako Kasei Co.,Ltd.製）及 MT-150A（產品名稱、TAYCA CORPORATION 製）。

【0166】 組成物含有鈦黑作為含有鈦黑及 Si 原子之被分散體亦較佳。在該形態中，在組成物中含有鈦黑作為被分散體。以質量換算計，被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比（Si/Ti）為 0.05～0.5 為較佳，0.07～0.4 為更佳。其中，上述被分散體包含鈦黑為一次粒子的狀態者及鈦黑為凝聚體（二次粒子）的狀態者這兩者。

又，只要被分散體的 Si/Ti 為規定值以上，則在藉由光微影等對使用了被分散體之組成物層進行圖案化時，殘渣不易殘留於去除部中，只要被分散體的 Si/Ti 為規定值以下，則遮光能力容易變得良好。

【0167】 為了變更被分散體的 Si/Ti（例如設為 0.05 以上），能夠利用如下方法。首先，藉由使用分散機將氧化鈦和二氧化矽粒子進行分散而獲得分散物，在高溫（例如，850～1000℃）下對該混合物進行還元處理，從而能夠獲得以鈦黑粒子為主成分且含有 Si 和 Ti 之被分散體。關於調整了 Si/Ti 之鈦黑，例如能夠藉由日本特開 2008-266045 公報的[0005]段落及[0016]～[0021]段落中所記載的方法來製作。

再者，關於被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比（Si/Ti），例如能夠使用國際公開第 2011/049090 號公報的[0054]～[0056]段落中所記載的方法（2-1）或方法（2-3）來測量。

【0168】 在含有鈦黑及Si原子之被分散體中，鈦黑能夠使用上述者。又，在該被分散體中，為了調整分散性、著色性等，可以將鈦黑與由選自 Cu、Fe、Mn、V 及 Ni 等之複數種金屬的複合氧化物、氧化鈷、氧化鐵、碳黑以及苯胺黑等構成之黑色顏料的 1 種或 2 種以上組合而同時用作被分散體。此時，由鈦黑構成之被分散體佔所有被分散體中的 50 質量%以上為較佳。

【0169】 作為無機顏料，亦可以舉出碳黑。

作為碳黑，例如可以舉出爐黑、槽黑、熱黑、乙炔黑及燈黑。

作為碳黑，可以使用藉由油爐法等公知的方法所製造之碳黑，亦可以使用市售品。作為碳黑的市售品的具體例，可以舉出 C.I.顏料黑 1 等有機顏料及 C.I.顏料黑 7 等無機顏料。

【0170】 作為碳黑，經表面處理之碳黑為較佳。藉由表面處理，能夠對碳黑的粒子表面狀態進行改質，從而能夠提高組成物中的分散穩定性。作為表面處理，可以舉出基於樹脂之包覆處理、導入酸基之表面處理及基於矽烷偶合劑之表面處理。

【0171】 作為碳黑，經基於樹脂之包覆處理之碳黑為較佳。藉由由絕緣性樹脂包覆碳黑的粒子表面，能夠提高遮光膜的遮光性及絕緣性。又，藉由漏電流的減少等，能夠提高圖像顯示裝置的可靠性等。因此，將遮光膜用於要求絕緣性之用途中之情況等為較佳。

作為包覆樹脂，可以舉出環氧樹脂、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、酚醛清漆樹脂、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、烷基苯樹脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸丁二酯及改質聚伸苯醚。

從遮光膜的遮光性及絕緣性更加優異之觀點考慮，包覆樹脂的含量相對於碳黑及包覆樹脂的合計為 0.1～40 質量%為較佳，0.5～30 質量%為更佳。

【0172】 無機顏料的微晶尺寸為 10nm 以上為較佳，20nm 以上為更佳。上限為 60nm 以下為較佳，50nm 以下為更佳，40nm 以下為進一步較佳。

藉由將無機顏料的微晶尺寸設在上述範圍內，著色膜的透射光呈現如其峰值波長為 400nm 以下的藍紫色，能夠提高紫外區域中之透光性。紫外區域（尤其 i 射線（365nm））中之透射性比以往的遮光材更優異，因此光硬化或光溶解充分進行至膜底部，從而能夠提高靈敏度。

在微晶尺寸未達 10nm 之情況下，粒子表面容易氧化，遮光性降低。在微晶尺寸超過 60nm 之情況下，作為著色膜時的透射峰值向長波長位移而紫外區域中之透光性降低，並且可見區域中之遮光性降低。

【0173】 關於微晶尺寸，例如藉由如下方法來求出。

能夠依據將 CuKα 射線設為 X 射線源時的 X 射線衍射光譜中之源自（111）面之 X 射線衍射峰的半值寬來計算。

例如，在含有氮化鋯、氧化鋯和/或氮氧化鋯之二氧化鋯化合物粒子的、將 CuKα 射線設為 X 射線源時的 X 射線衍射光譜中，在氮化鋯的情況下，在衍射角 2θ=33.5～34.0°附近觀察到源自（111）面之峰值。在氧化鋯的情

況下，在衍射角 2θ=30.3°附近觀察到源自（011）面之峰值，並在衍射角 2θ=28.2°附近觀察到源自（-111）面之峰值。在氮氧化鋯的情況下，在 2θ=33.4°附近觀察到源自（211）面之峰值。然後，依據該等 X 射線衍射峰的半值寬，並藉由下述式（4）所示之謝樂公式，能夠計算出微晶尺寸。

微晶尺寸（nm）=$K\lambda/\beta\cos\theta$　　（4）

$\beta=\sqrt{(\beta_e^2-\beta_O^2)}$　　（5）

式（4）中，K 表示常數 0.9。λ 表示 0.15406（nm）。β 為上述式（5）所表示之值。θ 如上所述。式（5）中，β_e 表示衍射峰的半值寬。β_O 表示半值寬的校正值（0.12°）。其中，β、β_e 及 β_O 以弧度進行計算。

關於 X 射線衍射光譜，將 X 射線源作為 CuKα 射線，並藉由廣角 X 射線衍射法進行測量。

作為 X 射線衍射裝置，例如能夠使用 Rigaku Corporation 製 RU-200R。關於測量條件，輸出設為 50kV/200mA，狹縫系統設為 1°-1°-0.15mm-0.45mm，測量步長（2θ）設為 0.02°，掃描速度設為 2°/分鐘。

又，作為上述 X 射線衍射峰的值，例如可以舉出日本特開 2009-091205 號公報的[0027]～[0028]段落，該等內容被編入本說明書中。

【0174】　作為將微晶尺寸設在上述範圍內之方法，例如可以舉出在藉由氣相反應而合成粒子時，調整晶體生長條件之方法。例如，在熱電漿法中，藉由調整將粒子氣化之後的冷卻時間及冷卻速度，能夠容易將微晶尺寸調整到上述範圍內。

【0175】　作為用作黑色著色劑之無機顏料，例如可以舉出日本特開 2017-222559 號公報、國際公開第 2019/130772 號公報、國際公開第 2019/05

9359 號公報及日本特開 2009-091205 號公報的錯，該等內容被編入本說明書中。

【0176】 ·用作黑色著色劑之有機顏料

作為用作黑色著色劑之有機顏料，只要為具有遮光性且含有有機化合物之粒子，則並無特別限制，但是能夠使用公知的有機顏料。

在本發明中，作為有機顏料，例如可以舉出雙苯并呋喃酮化合物、次甲基偶氮化合物、苝化合物及偶氮系化合物，雙苯并呋喃酮化合物或苝化合物為較佳。

【0177】 作為雙苯并呋喃酮化合物，可以舉出日本特表 2010-534726 號公報、日本特表 2012-515233 號公報及日本特表 2012-515234 號公報中所記載之化合物。雙苯并呋喃酮化合物能夠作為 BASF 公司製的“Irgaphor Black”（產品名稱）而獲得。

作為苝化合物，可以舉出日本特開昭 62-001753 號公報及日本特公昭 63-026784 號公報中所記載之化合物。苝化合物能夠作為 C.I.顏料黑（Pigment Black）21、30、31、32、33 及 34 而獲得。

【0178】 ·黑色染料

作為黑色染料，能夠使用單獨顯現黑色之染料，例如能夠使用吡唑偶氮化合物、吡咯亞甲基化合物、苯胺偶氮化合物、三苯甲烷化合物、蒽醌化合物、亞苄基化合物、氧雜菁化合物、吡唑并三唑偶氮化合物、吡啶酮偶氮化合物、花青化合物、啡噻𠯿化合物及吡咯并吡唑甲亞胺化合物。

又，作為黑色染料，能夠參照日本特開昭 64-090403 號公報、日本特開昭 64-091102 號公報、日本特開平 1-094301 號公報、日本特開平 6-011614

號公報、日本專利 2592207 號公報、美國專利 4808501 號說明書、美國專利 5667920 號說明書、美國專利 505950 號說明書、美國專利 5667920 號說明書、日本特開平 5-333207 號公報、日本特開平 6-035183 號公報、日本特開平 6-051115 號公報及日本特開平 6-194828 號公報等中所記載的化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0179】 作為該等黑色染料的具體例，可以舉出在溶劑黑 27～47 的比色指數（C.I.）中規定之染料，在溶劑黑 27、29 或 34 的 C.I.中規定之染料為較佳。

又，作為該等黑色染料的市售品，可以舉出 Spilon Black MH、Black BH（以上為 Hodogaya Chemical Co.,Ltd.製）、VALIFAST Black 3804、3810、3820、3830（以上為 ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.製）、Savinyl Black RLSN（以上為 Clariant Chemicals 製）、KAYASET Black K-R、K-BL（以上為 Nippon Kayaku CO.,LTD.製）等染料。

【0180】 又，作為黑色染料，可以使用色素多聚體。作為色素多聚體，可以舉出日本特開 2011-213925 號公報及日本特開 2013-041097 號公報中所記載之化合物。又，可以使用在分子內具有聚合性之聚合性染料，作為市售品，例如可以舉出 Wako Pure Chemical Industries,LTD.製 RDW 系列。

進而，如上所述，亦可以組合複數種單獨時具有除了黑色以外的顏色之染料，並將其用作黑色染料。作為該等著色染料，例如除了 R（紅）、G（綠）及 B（藍）等彩色系染料（彩色染料）以外，亦能夠使用日本特開 2014-042375 的[0027]～[0200]段落中所記載的染料。

【0181】 （白色著色劑）

作為白色著色劑，可以舉出選自包括白色顏料及白色染料之群組中的1種以上，從耐候性等觀點考慮，白色顏料為較佳。

作為白色顏料，例如可以舉出氧化鈦、鈦酸鍶、鈦酸鋇、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋁、硫酸鋇、二氧化矽、滑石、雲母、氫氧化鋁、矽酸鈣、矽酸鋁、中空樹脂粒子及硫化鋅。白色顏料為具有鈦原子之粒子為較佳，氧化鈦為更佳。作為氧化鈦，亦能夠較佳地使用“氧化鈦 物性與應用技術 清野學著 1991年6月25日發行 技報堂出版發行”中所記載的氧化鈦。

又，作為白色顏料，能夠使用C.I.顏料白（Pigment White）1、3、6、16、18、21。

【0182】 ＜紅外線吸收劑＞

紅外線吸收劑表示在紅外區域（較佳為波長650～1300nm）的波長區域中具有吸收之化合物。作為紅外線吸收劑，在波長675～900nm的波長區域中具有極大吸收之化合物為較佳。

作為具有該種分光特性之著色劑，例如可以舉出吡咯并吡咯化合物、銅化合物、花青化合物、酞菁化合物、亞銨（iminium）化合物、硫醇錯合物系化合物、過渡金屬氧化物系化合物、方酸菁（squarylium）化合物、萘酞菁化合物、夸特銳烯（quaterrylene）化合物、二硫醇金屬錯合物系化合物及克酮鎓（croconium）化合物。

關於酞菁化合物、萘酞菁化合物、亞銨化合物、花青化合物、方酸菁化合物及克酮鎓化合物，可以使用日本特開2010-111750號公報的[0010]～[0081]段落中所揭示的化合物，該內容被編入本說明書中。花青化合物例如

能夠參閱“功能性色素，大河原信/鬆岡賢/北尾悌次郎/平嶋恆亮·著，Kodansha Scientific Ltd.”，該內容被編入本申請說明書中。

【0183】 作為具有上述分光特性之著色劑，亦能夠使用日本特開平07-164729號公報的[0004]～[0016]段落中所揭示的化合物和/或日本特開2002-146254號公報的[0027]～[0062]段落中所揭示的化合物、日本特開2011-164583號公報的[0034]～[0067]段落中所揭示的由含有Cu和/或P之氧化物的微晶構成且數量平均凝聚粒徑為5～200nm的近紅外線吸收粒子。

【0184】 作為在波長675～900nm的波長區域中具有極大吸收波長之化合物，選自包括花青化合物、吡咯并吡咯化合物、方酸菁化合物、酞菁化合物及萘酞菁化合物之群組中的至少1種為較佳。

又，紅外線吸收劑為在25℃的水中溶解1質量%以上的化合物為較佳，在25℃的水中溶解10質量%以上的化合物為更佳。藉由使用該等化合物來改善耐溶劑性。

關於吡咯并吡咯化合物，能夠參閱日本特開2010-222557號公報的[0049]～[0062]段落，該內容被編入本說明書中。關於花青化合物及方酸菁化合物，能夠參閱國際公開第2014/088063號公報的[0022]～[0063]段落、國際公開第2014/030628號公報的[0053]～[0118]段落、日本特開2014-059550號公報的[0028]～[0074]段落、國際公開第2012/169447號公報的[0013]～[0091]段落、日本特開2015-176046號公報的[0019]～[0033]段落、日本特開2014-063144號公報的[0053]～[0099]段落、日本特開2014-052431號公報的[0085]～[0150]段落、日本特開2014-044301號公報的[0076]～[0124]段落、日本特開2012-008532號公報的[0045]～[0078]段落、日本特開2015-17210

2 號公報的[0027]～[0067]段落、日本特開 2015-172004 號公報的[0029]～[0067]段落、日本特開 2015-040895 號公報的[0029]～[0085]段落、日本特開 2014-126642 號公報的[0022]～[0036]段落、日本特開 2014-148567 號公報的[0011]～[0017]段落、日本特開 2015-157893 號公報的[0010]～[0025]段落、日本特開 2014-095007 號公報的[0013]～[0026]段落、日本特開 2014-80487 號公報的[0013]～[0047]段落及日本特開 2013-227403 號公報的[0007]～[0028]段落，該內容被編入本說明書中。

【0185】〔樹脂〕

本發明的組成物可以含有樹脂。

樹脂例如以使顏料等粒子分散於組成物中之用途及黏合劑的用途進行調配。再者，將主要用於使顏料等粒子分散之樹脂亦稱為分散劑。其中，上述分散劑不包含氟原子及矽原子中的任一個。

樹脂用途為一例，亦能夠以除了該種用途以外的目的使用樹脂。

【0186】 樹脂的重量平均分子量（Mw）為 2000～2000000 為較佳。上限為 1000000 以下為更佳，500000 以下為進一步較佳。下限為 3000 以上為更佳，5000 以上為進一步較佳。

【0187】 作為樹脂，可以舉出（甲基）丙烯酸樹脂、環氧樹脂、烯-硫醇樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚芳酯樹脂、聚碸樹脂、聚醚碸樹脂、聚伸苯樹脂（polyphenylene resin）、聚芳醚膦氧化物樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、環烯烴樹脂、聚酯樹脂、苯乙烯樹脂。可以從該等樹脂中單獨使用 1 種，亦可以混合使用 2 種以上。作為環烯烴樹脂，從提高耐熱性的觀點考慮，降莰烯樹脂為較佳。作為降莰烯樹

脂的市售品，例如可以舉出 JSR Corporation 製之 ARTON 系列（例如，ARTON F4520）。作為環氧樹脂，例如可以舉出作為酚化合物的縮水甘油醚化物之環氧樹脂、作為各種酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚化物之環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族系環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、縮水甘油酯系環氧樹脂、縮水甘油胺系環氧樹脂、將鹵化酚類進行縮水甘油基化而獲得之環氧樹脂、含有環氧基之矽化合物與除此以外的矽化合物的縮合物及具有環氧基之聚合性不飽和化合物與除此以外的其他聚合性不飽和化合物的共聚物。又，關於環氧樹脂，亦能夠使用 Marproof G-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758（NOF CORPORATION 製、含有環氧基之聚合物）等。又，關於樹脂，亦能夠使用國際公開第 2016/088645 號的實施例中所記載的樹脂。又，在樹脂在側鏈上含有乙烯性不飽和基、尤其含有（甲基）丙烯醯基之情況下，主鏈與乙烯性不飽和基經由含有脂環構造之 2 價的連接基鍵結亦較佳。

【0188】 ＜鹼可溶性樹脂＞

本發明的硬化性組成物包含鹼可溶性樹脂為較佳。藉由本發明的硬化性組成物包含鹼可溶性樹脂，提高樹脂組成物的顯影性，在使用本發明的硬化性組成物並藉由光微影法形成圖案時，能夠有效地抑制顯影殘渣的產生等。作為鹼可溶性樹脂，可以舉出具有酸基之樹脂。作為酸基，可以舉出羧基、磷酸基、磺酸基及酚性羥基等，羧基為較佳。鹼可溶性樹脂所具有之酸基可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。再者，鹼可溶性樹脂亦能夠用作分散劑。

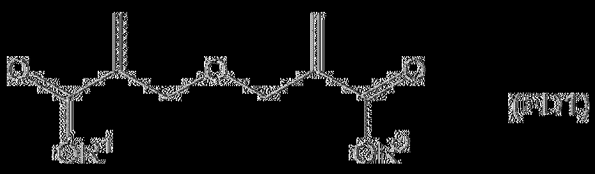
【0189】 鹼可溶性樹脂包含在側鏈上具有酸基之重複單元為較佳，在

樹脂的所有重複單元中包含 5～70 莫耳%之在側鏈上具有酸基之重複單元為更佳。在側鏈上具有酸基之重複單元的含量的上限為 50 莫耳%以下為較佳，30 莫耳%以下為更佳。在側鏈上具有酸基之重複單元的含量的下限為 10 莫耳%以上為較佳，20 莫耳%以上為更佳。

[0190] 鹼可溶性樹脂為具有聚合性基之鹼可溶性樹脂亦較佳。作為聚合性基，可以舉出（甲基）烯丙基（表示烯丙基及甲基烯丙基這兩者）、（甲基）丙烯醯基等。具有聚合性基之鹼可溶性樹脂為包含在側鏈上具有聚合性基之重複單元和在側鏈上具有酸基之重複單元之樹脂為較佳。

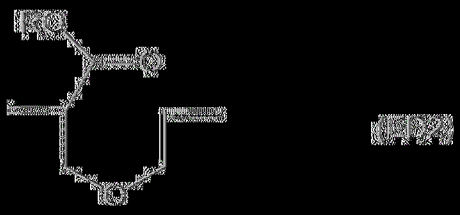
[0191] 鹼可溶性樹脂包含源自包含下述式（ED1）所表示之化合物和/或下述式（ED2）所表示之化合物（以下，亦有時將該等化合物稱為“醚二聚物”。）之單體成分之重複單元亦較佳。

[0192] [化學式 17]



[0193] 式（ED1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或可以具有取代基的碳數 1～25 的烴基。

[0194] [化學式 18]



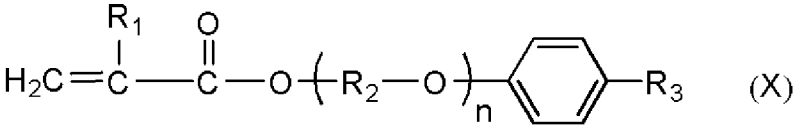
[0195] 式（ED2）中，R 表示氫原子或碳數 1～30 的有機基團。關於式（ED2）的詳細內容，能夠參閱日本特開 2010-168539 號公報的記載。

該內容被編入本說明書中。

【0196】 作為醚二聚體的具體例，例如能夠參閱日本特開 2013-029760 號公報的 0317 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

【0197】 鹼可溶性樹脂包含源自下述式（X）所表示之化合物之重複單元亦較佳。

【0198】 [化學式 19]



(X)

【0199】 式（X）中，R_1 表示氫原子或甲基，R_2 表示碳數 2～10 的伸烷基，R_3 表示可以包含氫原子或苯環的碳數 1～20 的烷基。n 表示 1～15 的整數。

【0200】 關於鹼可溶性樹脂，能夠參閱日本特開 2012-208494 號公報的 0558～0571 段落（對應之美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的 0685～0700 段落）的記載、日本特開 2012-198408 號公報的 0076～0099 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

【0201】 樹脂（尤其，鹼可溶性樹脂）的酸值為 10～500mgKOH/g 為較佳。下限為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。上限為 400mgKOH/g 以下為較佳，300mgKOH/g 以下為更佳，200mgKOH/g 以下為進一步較佳，100mgKOH/g 以下為特佳。

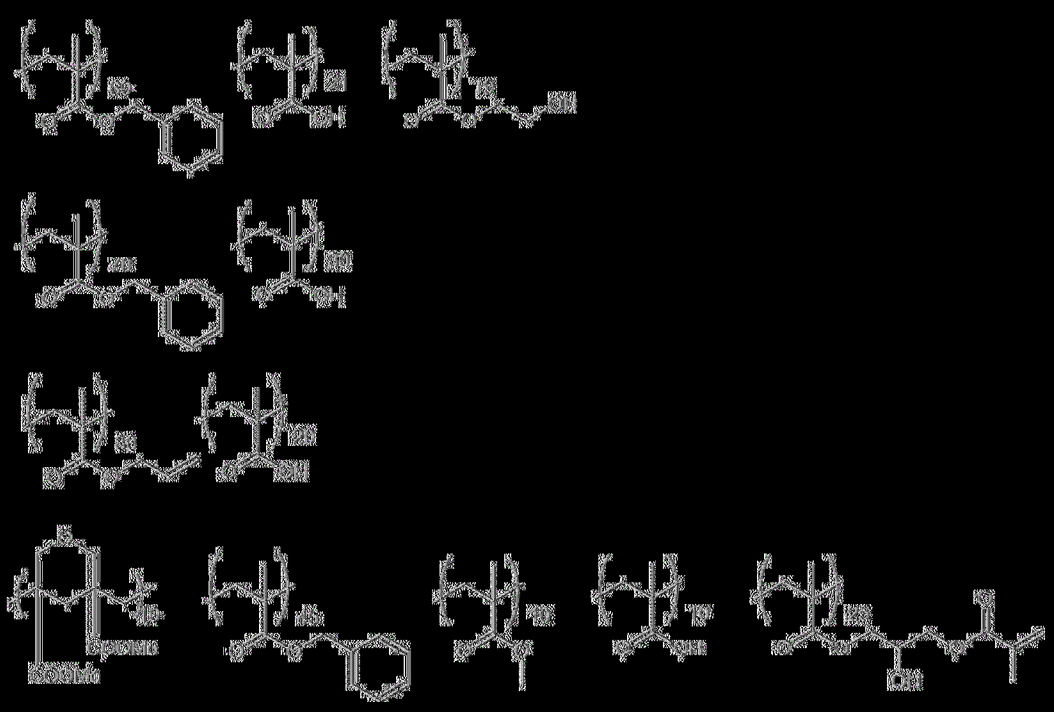
樹脂（尤其，鹼可溶性樹脂）的乙烯性不飽和鍵當量（表示聚合性化合物中的乙烯性不飽和基的數量除以聚合性化合物的分子量（g/mol）而獲得之值）為 0.4～2.5mmol/g 為較佳。下限為 1.0mmol/g 為較佳，1.2mmol/g

為更佳。上限為 2.3mmol/g 為較佳，2.0mmol/g 為更佳。

尤其，在本發明的硬化性組成物包含酸值為 10～100mgKOH/g 且乙烯性不飽和鍵當量為 1.0～2.0mmol/g 之樹脂之情況下，能夠更加抑制耐濕試驗後的剝離的產生。

[0202] 作為鹼可溶性樹脂的具體例，例如可以舉出下述結構的樹脂等。以下的結構式中，Mc 表示甲基。

[0203] [化學式 20]



[0204] 本發明的硬化性組成物包含具有鹼基之樹脂亦較佳。作為鹼基，可以舉出胺基及銨鹽基等。具有鹼基之樹脂除了鹼基以外，亦可以進一步具有酸基。再者，在具有鹼基之樹脂進一步具有酸基之情況下，該種樹脂亦為鹼可溶性樹脂。

[0205] 作為具有鹼基之樹脂，可以舉出具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂為包含具有三級胺基之重複單元及具有四級銨鹽基之重複單元之樹脂為較佳。又，具有三級胺基和四級

銨鹽基之樹脂可以進一步包含具有酸基之重複單元。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂具有嵌段結構亦較佳。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂為其胺值為 10～250mgKOH/g 且四級銨鹽值為 10～90mgKOH/g 者為較佳，胺值為 50～200mgKOH/g 且四級銨鹽值為 10～50mgKOH/g 者為更佳。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂的重量平均分子量（Mw）為 3000～300000 為較佳，5000～30000 為更佳。關於具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂，能夠使具有三級胺基之乙烯性不飽和單體、具有四級銨鹽基之乙烯性不飽和單體及依據需要的其他乙烯性不飽和單體共聚來製造。關於具有三級胺基之乙烯性不飽和單體、具有四級銨鹽基之乙烯性不飽和單體，可以舉出國際公開第 2018/230486 號的 0150～0170 段落中所記載者，該內容被編入本說明書中。又，可以同時使用日本特開 2018-87939 號公報的 0079～0160 段落中所記載的具有酸基之樹脂。

【0206】 又，作為具有鹼基之樹脂，在主鏈上包含氮原子之樹脂亦較佳。在主鏈上包含氮原子之樹脂（以下，亦稱為寡聚亞胺系樹脂）包含選自聚（低級伸烷基亞胺）系重複單元、聚烯丙基胺系重複單元、聚二烯丙基胺系重複單元、間二甲苯二胺-環氧氯丙烷縮聚物系重複單元及聚乙烯胺系重複單元之至少 1 種具有氮原子之重複單元為較佳。又，作為寡聚亞胺系樹脂，具有如下重複單元之樹脂為較佳，亦即，包含具有 pKa14 以下的官能基之部分結構 X 之重複單元及具有包含原子數 40～10000 的寡聚物鏈或聚合物鏈 Y 之側鏈之重複單元。寡聚亞胺系樹脂可以進一步包含具有酸基之重複單元。關於寡聚亞胺系樹脂，能夠參閱日本特開 2012-255128 號公報的 0102～0166 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

【0207】 本發明的硬化性組成物亦能夠包含作為分散劑的樹脂，包含作為分散劑的樹脂為較佳。關於分散劑，可以舉出酸性分散劑（酸性樹脂）及鹼性分散劑（鹼性樹脂）。在此，酸性分散劑（酸性樹脂）表示酸基的量多於鹼基的量之樹脂。在將酸基的量與鹼基的量的合計量設為 100 莫耳%時，酸性分散劑（酸性樹脂）中的酸基的量佔 70 莫耳%以上之樹脂為較佳，實質上僅由酸基構成之樹脂為更佳。酸性分散劑（酸性樹脂）所具有之酸基為羧基為較佳。又，鹼性分散劑（鹼性樹脂）表示鹼基的量多於酸基的量之樹脂。在將酸基的量與鹼基的量的合計量設為 100 莫耳%時，鹼性分散劑（鹼性樹脂）中的鹼基的量超過 50 莫耳%之樹脂為較佳。作為分散劑，具有鹼基之樹脂為較佳，鹼性分散劑為更佳。

【0208】 作為用作分散劑之樹脂，可以舉出上述具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂、寡聚亞胺系樹脂等。又，用作分散劑之樹脂為接枝樹脂亦較佳。作為接枝樹脂，可以舉出包含具有接枝鏈之重複單元之樹脂。接枝樹脂可以進一步包含具有酸基之重複單元。關於接枝樹脂的詳細內容，能夠參閱日本特開 2012-255128 號公報的 0025～0094 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

為了提高接枝鏈與溶劑的相互作用性，從而提高色材等的分散性，接枝鏈為含有選自包括聚酯結構、聚醚結構及聚（甲基）丙烯酸酯結構之群組中的至少 1 種之接枝鏈為較佳，含有聚酯結構及聚醚結構中的至少一種之接枝鏈為更佳。

【0209】 又，用作分散劑之樹脂為包含具有酸基之重複單元之樹脂亦較佳。又，用作分散劑之樹脂為在核心部中鍵結有複數個聚合物鏈之結構

的樹脂亦較佳。作為該種樹脂，例如可以舉出樹枝狀聚合物（包含星型聚合物）。又，作為樹枝狀聚合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-043962 號公報的 0196～0209 段落中所記載之高分子化合物 C-1～C-31 等。又，亦能夠將上述鹼可溶性樹脂用作分散劑。

【0210】 分散劑亦能夠作為市售品而獲得，作為該種具體例，可以舉出 Disperbyk-111（BYK-Chemie GmbH 公司製）及 Solsperse76500（Lubrizol Japan Limited.製）等。又，亦能夠使用日本特開 2014-130338 號公報的 0041～0130 段落中所記載之分散劑，該內容被編入本說明書中。

【0211】 使用日本特開 2019-078878 號公報中所記載的分散劑亦較佳。

【0212】 樹脂的含量在硬化性組成物的總固體成分中為 1～50 質量%為較佳。下限為 5 質量%以上為較佳，7 質量%以上為更佳。上限為 40 質量%以下為較佳，30 質量%以下為更佳。

【0213】 又，在本發明的硬化性組成物含有鹼可溶性樹脂之情況下，鹼可溶性樹脂的含量在硬化性組成物的總固體成分中為 1～50 質量%為較佳。下限為 5 質量%以上為較佳，7 質量%以上為更佳。上限為 40 質量%以下為較佳，30 質量%以下為更佳。又，硬化性組成物中所包含之樹脂中之鹼可溶性樹脂的含量為 50～100 質量%為較佳，75～100 質量%為更佳，90～100 質量%為進一步較佳。

【0214】 又，在本發明的硬化性組成物含有作為分散劑的樹脂之情況下，作為分散劑的樹脂的含量在硬化性組成物的總固體成分中為 0.1～40 質量%為較佳。上限為 20 質量%以下為較佳，10 質量%以下為進一步較佳。

下限為 0.5 質量%以上為較佳，1 質量%以上為進一步較佳。

【0215】 本發明的硬化性組成物可以僅包含 1 種樹脂，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0216】 ＜聚合生成物＞

組成物例如可以含有在改質無機粒子之製造方法中所說明之、在包覆層形成步驟中不會被吸入包覆層的聚合物中而聚合生成之聚合生成物（樹脂）作為上述樹脂的其他樹脂。

關於上述聚合生成物，除了不會作為包覆層的聚合物而被吸入的觀點以外，與作為改質無機粒子的包覆層所含有之聚合物所說明之聚合物相同。

組成物中之上述聚合生成物的含量相對於組成物的總固體成分為 0～20 質量%為較佳，0～10 質量%為更佳，0～5 質量%為進一步較佳。

【0217】〔聚合起始劑〕

本發明的組成物可以含有聚合起始劑。

作為聚合起始劑，例如能夠使用公知的聚合起始劑。作為聚合起始劑，例如可以舉出光聚合起始劑及熱聚合起始劑等，光聚合起始劑為較佳。

聚合起始劑的含量相對於組成物的總固體成分為 0.5～20 質量%為較佳，1.0～10 質量%為更佳，1.5～8 質量%為進一步較佳。

聚合起始劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。在同時使用 2 種以上的聚合起始劑之情況下，合計含量在上述範圍內為較佳。

【0218】 ＜熱聚合起始劑＞

作為熱聚合起始劑，例如可以舉出 2,2’-偶氮雙異丁腈（AIBN）、3-羧

基丙腈、偶氮雙丙二腈及二甲基-（2,2’）-偶氮雙（2-丙酸甲酯）[V-601]等偶氮化合物以及過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯及過硫酸鉀等有機過氧化物。

作為熱聚合起始劑的具體例，可以舉出加藤清視著“紫外線硬化系統”（綜合技術中心有限公司發行：1989 年）的第 65～148 頁中所記載之聚合起始劑。

【0219】 ＜光聚合起始劑＞

作為光聚合起始劑，並無特別限制，能夠從公知的光聚合起始劑中適當選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之化合物為較佳。光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。

【0220】 作為光聚合起始劑，可以舉出鹵化烴衍生物（例如，具有三哄骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物等）、醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、α-羥基酮化合物及 α-胺基酮化合物。從曝光靈敏度的觀點考慮，光聚合起始劑為三鹵甲基三哄化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、環戊二烯-苯-鐵錯合物、鹵甲基噁二唑化合物或 3-芳基取代香豆素化合物為較佳，選自肟化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物及醯基膦化合物之化合物為更佳，肟化合物為進一步較佳。作為光聚合起始劑，可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的[0065]～[0111]段落、日本專利第 6301489 號公報中所記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0221】 作為 α-羥基酮化合物的市售品，可以舉出 Omnirad184、Omnirad1173、Omnirad2959、Omnirad127（以上為 IGM Resins B.V.公司製）等（依序為舊 BASF 公司製、Irgacure184、Irgacure1173、Irgacure2959、Irgacure127）。作為 α-胺基酮化合物的市售品，可以舉出 Omnirad907、Omnirad369、Omnirad369E 及 Omnirad379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製）等（依序為舊 BASF 公司製、Irgacure907、Irgacure369、Irgacure369E、Irgacure379EG）。作為醯基膦化合物的市售品，可以舉出 Omnirad819、OmniradTPO（以上為 IGM Resins B.V.公司製）等（依序為舊 BASF 公司製、Irgacure819、IrgacureTPO）。

【0222】 作為肟化合物，可以舉出日本特開 2001-233842 號公報中所記載的化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載的化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.1653-1660）中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.156-162）中所記載的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年、pp.202-232）中所記載的化合物、日本特開 2000-066385 號公報中所記載的化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載的化合物、日本特表 2004-534797 號公報中所記載的化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物、日本特開 2017-019766 號公報中所記載的化合物、日本專利第 6065596 號公報中所記載的化合物、國際公開第 2015/152153 號中所記載的化合物、國際公開第 2017/051680 號中所記載的化合物、日本特開 2017-198865 號公報中所記載的化合物、國際公開第 2017/164127 號的[0025]～[0038]段落中所記載的化合物、國際公開第 2013/167515 號中所記載的化合物、

國際公開第 2019/088055 號中所記載的化合物。作為肟化合物的具體例，可以舉出 3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮。作為市售品，可以舉出 IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04（以上為 BASF 公司製）、TR-PBG-304（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製）、Adeka Optomer N-1919（ADEKA CORPORATION 製、日本特開 2012-014052 號公報中所記載的光聚合起始劑 2）。又，作為肟化合物，使用沒有著色性之化合物及透明性高且不易變色之化合物亦較佳。作為市售品，可以舉出 ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831、NCI-930（以上為 ADEKA CORPORATION 製）。

【0223】 在本發明中，作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有茀環之肟化合物。作為具有茀環之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2014-137466 號公報中所記載的化合物。

【0224】 又，作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有咔唑環的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出國際公開第 2013/083505 號中所記載的化合物。

【0225】 在本發明中，作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為具有氟原子之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2010-262028 號公報中所記載的化合物、日本特表 2014-500852 號公報中所記載的化合物 24、36～40、日本特開 2013-164471 號公報中所記載的化合物（C

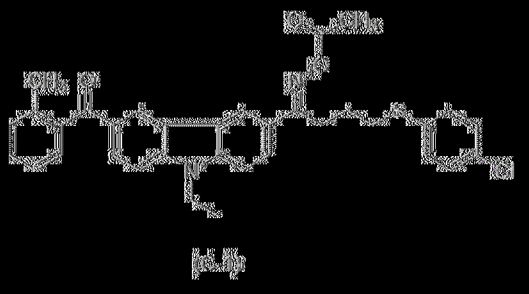
-3）。

【0226】 在本發明中，作為光聚合起始劑，能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物設為二聚體亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-114249 號公報的[0031]～[0047]段落、日本特開 2014-137466 號公報的[0008]～[0012]段落、[0070]～[0079]段落中所記載之化合物、日本專利 4223071 號公報的[0007]～[0025]段落中所記載之化合物及 ADEKA ARKLS NCI-831（ADEKA CORPORATION 製）。

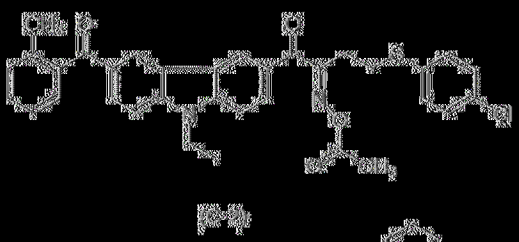
【0227】 作為本發明中之光聚合起始劑，亦能夠使用具有苯并呋喃骨架之肟化合物。作為具體例，可以舉出國際公開第 2015/036910 號中所記載之 OE-01～OE-75。

【0228】 以下示出本發明中較佳地使用之肟化合物的具體例，但是本發明並不限定於該等。

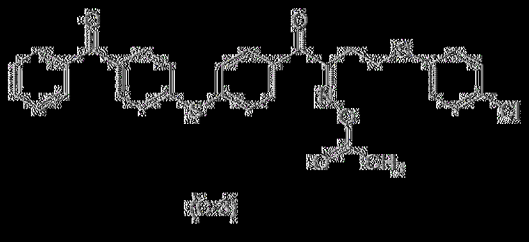
【0229】 [化學式 21]



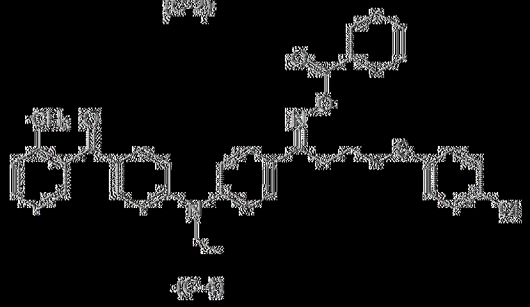
(I-1)



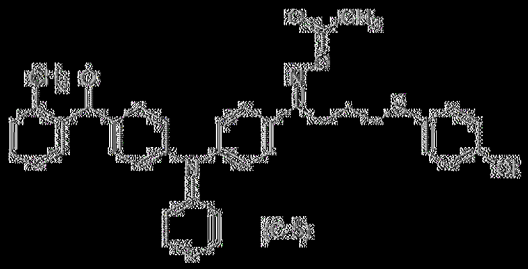
(I-2)



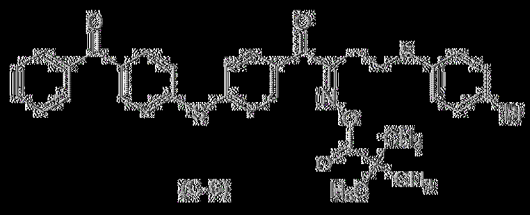
(I-3)



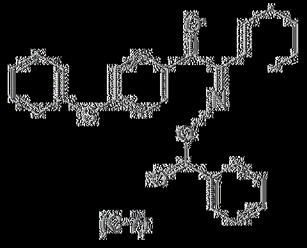
(I-4)



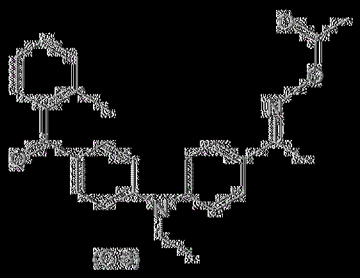
(I-5)



(I-6)

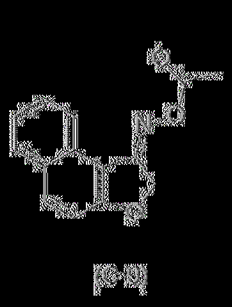


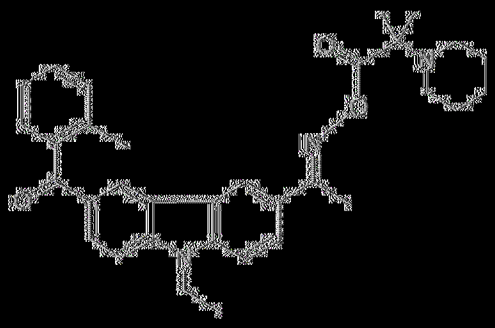
(I-7)

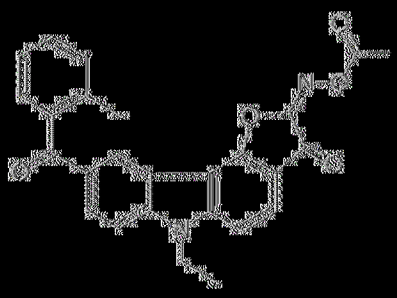


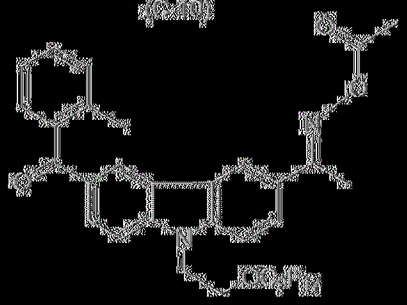
(I-8)

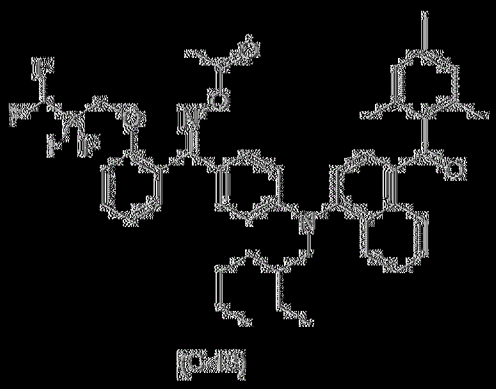
[0230] 化學式 22]

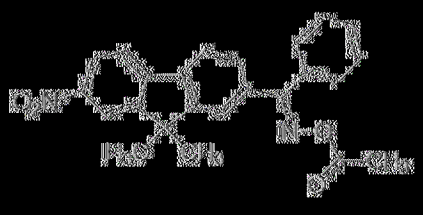


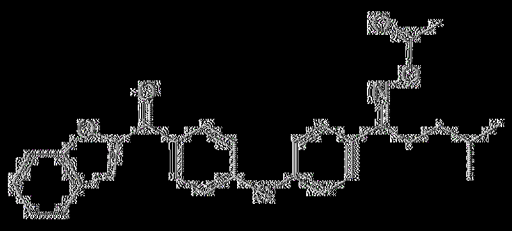


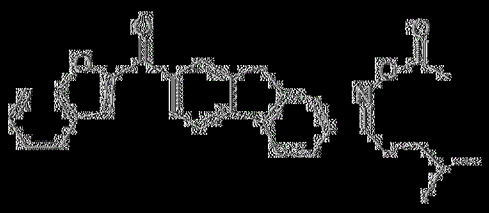












[0231] 此化合物為在波長350～500nm的範圍內具有極大吸收波長之化合物為較佳，在波長360～480nm的範圍內具有極大吸收波長之化合物為更佳。又，從靈敏度的觀點上考慮，此化合物在波長365nm或波長405nm下之莫耳吸光係數高為較佳，1000～300000為更佳，2000～300000為進一步較佳，5000～200000為特佳。關於化合物的莫耳吸光係數，能夠使用公

知的方法進行測量。例如，用分光光度計（Varian 公司製 Cary-5 分光光度計（spectrophotometer）），並使用乙酸乙酯溶劑，以 0.01g/L 的濃度進行測量為較佳。

【0232】 作為光聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用該種光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可以獲得良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性降低而在溶劑等中的溶解性提高，變得難以經時析出，從而能夠提高組成物的經時穩定性。作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，例如可以舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的[0407]～[0412]段落、國際公開第 2017/033680 號的[0039]～[0055]段落中所記載之肟化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中所記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中所記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的[0007]段落中所記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的[0020]～[0033]段落中所記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的[0017]～[0026]段落中所記載之光聚合起始劑（A）。

【0233】 光聚合起始劑包含肟化合物及 α-胺基酮化合物亦較佳。藉由同時使用兩者，提高顯影性，從而容易形成矩形性優異之圖案。在同時使用肟化合物及 α-胺基酮化合物之情況下，α-胺基酮化合物相對於肟化合物 100 質量份為 50～600 質量份為較佳，150～400 質量份為更佳。

【0234】 光聚合起始劑的含量相對於組成物的總固體成分為 0.1～40

質量%為較佳，0.5～30 質量%為更佳，1～20 質量%為進一步較佳。組成物可以僅包含 1 種光聚合起始劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0235】〔聚合抑制劑〕

組成物可以含有聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，例如能夠使用公知的聚合抑制劑。作為聚合抑制劑，例如可以舉出酚系聚合抑制劑（例如，對甲氧苯酚、2,5-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、4,4’-硫代雙（3-甲基-6-第三丁基苯酚）、2,2’-亞甲基雙（4-甲基-6-第三丁基苯酚）、4-甲氧基萘酚等）；氫醌系聚合抑制劑（例如，氫醌、2,6-二-第三丁基對苯二酚等）；醌系聚合抑制劑（例如，苯醌等）；自由基系聚合抑制劑（例如，2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基等）；硝基苯系聚合抑制劑（例如，硝基苯、4-硝基甲苯等）；及啡噻𠯿系聚合抑制劑（例如，啡噻𠯿、2-甲氧基啡噻𠯿等）。

其中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，酚系聚合抑制劑或自由基系聚合抑制劑為較佳。

【0236】 聚合抑制劑的含量相對於組成物的總固體成分為 0.0001～0.5 質量%為較佳，0.001～0.2 質量%為更佳，0.008～0.05 質量%為進一步較佳。聚合抑制劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。在同時使用 2 種以上的聚合抑制劑之情況下，合計含量在上述範圍內為較佳。

又，聚合抑制劑的含量與組成物中的聚合性化合物的含量之比（聚合抑制劑的含量/聚合性化合物的含量（質量比））為 0.00005～0.02 為較佳，0.

0001～0.005 為更佳。

【0237】〔溶劑〕

本發明的組成物含有溶劑為較佳。作為溶劑，有機溶劑為較佳。作為有機溶劑，可以舉出酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑。關於該等的詳細內容，能夠參閱國際公開第 2015/166779 號的[0223]段落，該內容被編入本說明書中。又，亦能夠較佳地使用環狀烷基所取代之酯系溶劑及環狀烷基所取代之酮系溶劑。作為有機溶劑的具體例，可以舉出聚乙二醇單甲基醚、二氯甲烷、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、乙酸環己酯、環戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚及丙二醇單甲醚乙酸酯。其中，關於作為有機溶劑的芳香族烴類（苯、甲苯、二甲苯及乙基苯等），有時因環境方面等原因而減少為較佳（例如，相對於有機溶劑總量，亦能夠設為 50 質量 ppm（parts per million：百萬分率）以下，亦能夠設為 10 質量 ppm 以下，亦能夠設為 1 質量 ppm 以下）。

【0238】 在本發明中，使用金屬含量少的有機溶劑為較佳，例如有機溶劑的金屬含量為 10 質量 ppb（parts per billion：十億分率）以下為較佳。依據需要，亦可以使用質量 ppt（parts per trillion）級別的有機溶劑，該種有機溶劑例如由 TOYO Gosei Co.,Ltd.所提供（化學工業日報，2015 年 11 月 13 日）。

【0239】 作為從有機溶劑中去除金屬等雜質之方法，例如能夠舉出使用蒸餾（分子蒸餾和薄膜蒸餾等）或過濾器之過濾。作為用於過濾之過濾

器的過濾器孔徑，10μm 以下為較佳，5μm 以下為更佳，3μm 以下為進一步較佳。下限為 1nm 以上為較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。

【0240】 有機溶劑可以包含異構物（原子數相同但結構不同之化合物）。又，異構物可以僅包含 1 種，亦可以包含複數種。

【0241】 有機溶劑中的過氧化物的含有率為0.8mmol/L以下為較佳，實質上不含有過氧化物為更佳。

【0242】 溶劑的含量相對於組成物的總量為 10～97 質量%為較佳。下限為 30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為特佳，60 質量%以上為更進一步較佳，70 質量%以上為最佳。上限為 96 質量%以下為更佳，95 質量%以下為進一步較佳。組成物可以僅包含 1 種溶劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0243】〔其他任意成分〕

組成物可以進一步含有除了上述成分以外的其他任意成分。

例如可以舉出除了上述以外的粒子成分、紫外線吸收劑、矽烷偶合劑、界面活性劑、增感劑、共增感劑、交聯劑、硬化促進劑、熱硬化促進劑、增塑劑、稀釋劑及感脂化劑等，進而可以依據需要加入對基板表面的密接促進劑及其他助劑類（例如，導電性粒子、填充劑、消泡劑、阻燃劑、調平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、界面張力調整劑及鏈轉移劑等）等公知的添加劑。

關於該等成分，例如能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的[0183]～

[0228]段落（對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的[0237]～[0309]段落）、日本特開 2008-250074 號公報的[0101]～[0102]段落、[0103]～[0104]段落、[0107]～[0109]段落及日本特開 2013-195480 號公報的[0159]～[0184]段落等的記載，該等內容被編入本申請說明書中。

作為界面活性劑，例如可以舉出含有氟原子之界面活性劑及不含有氟原子的界面活性劑，不含有氟原子的界面活性劑為較佳，從反射率更加優異之觀點考慮，矽酮系界面活性劑為更佳。

【0244】 作為本發明的組成物的另一個較佳態樣，可以舉出如下內容：組成物含有改質無機粒子和聚合性化合物，改質無機粒子含有無機粒子和包覆無機粒子的一部分或全部之包覆層，包覆層含有選自包括羧酸基、磺酸基、磷酸基、硝酸基、酚性羥基及酸酐基之群組中的至少 1 種和疏水基。

關於上述組成物中所包含之各成分，與上述各成分的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0245】〔組成物之製造方法〕

關於組成物，首先製造改質無機粒子的分散液，將所獲得之組成物進一步與其他成分進行混合而作為組成物為較佳。

又，在組成物含有色材之情況下，製造含有色材之組成物（分散液），將所獲得之組成物進一步與其他成分進行混合而作為組成物為較佳。

關於組成物，混合色材、樹脂及溶劑來製備為較佳。又，上述組成物進一步含有聚合抑制劑亦較佳。

【0246】 關於上述組成物，能夠藉由公知的混合方法（例如使用攪拌機、均質儀、高壓乳化裝置、濕式粉碎機或濕式分散機等之混合方法）混

合上述各成分來製備。

【0247】 在製備組成物時，可以一次性調配各成分，亦可以將各成分分別溶解或分散於溶劑中之後依序調配。又，調配時的投入順序及作業條件並無特別限制。

【0248】 關於組成物，為了去除異物及減少缺陷等，用過濾器過濾為較佳。作為過濾器，例如只要為一直以來用於過濾用途等之過濾器，則能夠無特別限制地使用。例如可以舉出基於 PTFE（聚四氟乙烯）等氟樹脂、尼龍等聚胺系樹脂以及聚乙烯及聚丙烯（PP）等聚烯烴樹脂（包含高密度、超高分子量）等之過濾器。其中，聚丙烯（包含高密度聚丙烯）或尼龍為較佳。

過濾器的孔徑為 0.1～7.0μm 為較佳，0.2～2.5μm 為更佳，0.2～1.5μm 為進一步較佳，0.3～0.7μm 為特佳。若設在該範圍內，則能夠抑制顏料（包含黑色顏料）的過濾堵塞，並且能夠可靠地去除顏料中所包含之雜質及凝聚物等微細的異物。

在使用過濾器時，可以組合不同之過濾器。此時，藉由第 1 過濾器的過濾可以僅進行 1 次，亦可以進行 2 次以上。在組合不同之過濾器來進行 2 次以上的過濾之情況下，與第 1 次過濾的孔徑相比，第 2 次之後的孔徑相同或更大為較佳。又，可以在上述範圍內組合不同孔徑的第 1 過濾器。此處的孔徑能夠參照過濾器廠商的標稱值。作為市售的過濾器，例如能夠從由 NIHON PALL LTD.、Toyo Roshi Kaisha,LTD.、Nihon Entegris K.K.（原 Mykrolis Corpration）及 KITZ MICROFILTER CORPORATION 等提供之各種過濾器中選擇。

第2過濾器能夠使用由與上述第1過濾器相同的材料等形成之過濾器。第 2 過濾器的孔徑為 0.2～10.0μm 為較佳，0.2～7.0μm 為更佳，0.3～6.0μm 為進一步較佳。

組成物不包含金屬、含有鹵之金屬鹽、酸、鹼等雜質為較佳。該等材料中所包含之雜質的含量為 1 質量 ppm 以下為較佳，1 質量 ppb 以下為更佳，100 質量 ppt 以下為進一步較佳，10 質量 ppt 以下為特佳，實質上不包含（測量裝置的檢測極限以下）為最佳。

再者，關於上述雜質，能夠藉由電感耦合等離子體質譜儀（Yokogawa Electric Corporation 製，Agilent 7500cs 型）進行測量。

【0249】 [硬化膜之製造]

將使用本發明的組成物而形成之組成物層硬化，從而可以獲得硬化膜（包括圖案狀的硬化膜）。

硬化膜之製造方法並無特別限制，包括以下步驟為較佳。

·組成物層形成步驟

·曝光步驟

·顯影步驟

以下，對各步驟進行說明。

【0250】〔組成物層形成步驟〕

在組成物層形成步驟中，在曝光之前，在支撐體等上塗佈組成物而形成組成物的層（組成物層）。作為支撐體，例如能夠使用在基板（例如矽基板）上設置有 CCD（Charge Coupled Device：電荷耦合元件）或 CMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor：互補型金屬氧化膜半導體）等

攝像元件（受光元件）之固體攝像元件用基板。又，依據需要，可以在支撐體上設置下塗層以改善與上部層的密接、防止物質的擴散及基板表面的平坦化等。

【0251】 作為在支撐體上的組成物的適用方法，例如能夠適用狹縫塗佈法、噴墨法、旋轉塗佈法、流延塗佈法、輥塗法及網版印刷法等各種塗佈方法。組成物層的膜厚為 0.1～10μm 為較佳，0.2～5μm 為更佳，0.2～3μm 為進一步較佳。關於塗佈於支撐體上之組成物層的乾燥（預烘烤），例如可以用加熱板、烘箱等以 50～140℃的溫度進行 10～300 秒鐘。

【0252】〔曝光步驟〕

在曝光步驟中，對在組成物層形成步驟中形成之組成物層照射光化射線或放射線來進行曝光，以使經光照射的組成物層硬化。

作為光照射的方法，經由具有圖案狀的開口部之光罩進行光照射為較佳。

關於曝光，藉由放射線的照射來進行為較佳。在曝光時能夠使用之放射線為 g 射線、h 射線或 i 射線等紫外線為較佳，光源為高壓水銀燈為較佳。照射強度為 5～1500mJ/cm^2 為較佳，10～1000mJ/cm^2 為更佳。

再者，在組成物含有熱聚合起始劑之情況下，可以在上述曝光步驟中對組成物層進行加熱。作為加熱溫度，並無特別限制，80～250℃為較佳。又，加熱時間為 30～300 秒鐘為較佳。

再者，在曝光步驟中對組成物層進行加熱之情況下，可以兼作後述後加熱步驟。換言之，在曝光步驟中對組成物層進行加熱之情況下，硬化膜之製造方法可以不包括後加熱步驟。

【0253】〔顯影步驟〕

顯影步驟為對曝光後的上述組成物層進行顯影而形成硬化膜之步驟。藉由本步驟，溶出曝光步驟中之未照射光部分的組成物層，僅留下光硬化之部分，從而可以獲得圖案狀的硬化膜。

在顯影步驟中所使用之顯影液的種類並無特別限制，不會引起基底的攝像元件及電路等的損傷的鹼顯影液為較佳。

作為顯影溫度，例如為 20～30℃。

作為顯影時間，例如為 20～90 秒鐘。為了更良好地去除殘渣，近年來亦有時實施 120～180 秒鐘。進而，為了更加提高殘渣去除性，有時亦反覆進行數次每隔 60 秒鐘甩去顯影液，進一步重新供給顯影液之步驟。

【0254】 鹼顯影液為將鹼性化合物在水中溶解至濃度成為 0.001～10 質量%（較佳為 0.01～5 質量%）而製備之鹼性水溶液為較佳。

關於鹼性化合物，例如可以舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、膽鹼、吡咯、哌啶及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯（其中，有機鹼為較佳。）。

再者，在用作鹼顯影液之情況下，通常在顯影後用水實施清洗處理。

【0255】〔後烘烤〕

曝光步驟之後，進行加熱處理（後烘烤）為較佳。後烘烤為用於完全硬化的顯影後的加熱處理。其加熱溫度為 240℃以下為較佳，220℃以下為更佳。下限並無特別限制，若考慮高效且有效的處理，則 50℃以上為較佳，

100°C以上為更佳。

關於後烘烤，可以使用加熱板、流烘箱（熱風循環式乾燥機）及高頻加熱機等加熱機構，以連續式或分批進行。

【0256】 上述後烘烤在低氧濃度的氣氛下進行為較佳。其氧濃度為 19 體積%以下為較佳，15 體積%以下為更佳，10 體積%以下為進一步較佳，7 體積%以下為特佳，3 體積%以下為最佳。下限並無特別限制，但是 10 體積 ppm 以上為較佳。

【0257】 又，可以變更為基於上述加熱之後烘烤，並藉由 UV（紫外線）照射而完成硬化。

此時，上述組成物進一步含有 UV 硬化劑為較佳。UV 硬化劑為能夠在比為了基於通常的 i 射線曝光之微影步驟而添加之聚合起始劑的曝光波長亦即 365nm 短波的波長下硬化之 UV 硬化劑為較佳。作為 UV 硬化劑，例如可以舉出 Ciba IRGACURE 2959（產品名稱）。在進行 UV 照射之情況下，組成物層為在 340nm 以下的波長下硬化之材料為較佳。波長的下限值並無特別限制，但是 220nm 以上為較佳。又，UV 照射的曝光量為 100～5000mJ 為較佳，300～4000mJ 為更佳，800～3500mJ 為進一步較佳。為了更有效地進行低溫硬化，該 UV 硬化步驟在曝光步驟之後進行為較佳。曝光光源使用無臭氧水銀燈為較佳。

【0258】 [硬化膜的物性及硬化膜的用途]

〔硬化膜的物性〕

在具有優異之遮光性之觀點而言，使用本發明的組成物（尤其，含有黑色色材之本發明的組成物）而形成之硬化膜在 400～1100nm 的波長區域

中之每 1.5μm 膜厚的光學濃度（OD：Optical Density）為 2.5 以上為較佳，3.0 以上為更佳。再者，上限值並無特別限制，通常 10 以下為較佳。上述硬化膜能夠較佳地用作遮光膜。

再者，在本說明書中，在 400～1100nm 的波長區域中之每 1.5μm 膜厚的光學濃度為 2.5 以上表示在波長 400～1100nm 的整個區域中，每 1.5μm 膜厚的光學濃度為 2.5 以上。

再者，在本說明書中，作為硬化膜的光學濃度的測量方法，首先在玻璃基板上形成硬化膜，使用分光光度計 U-4100（產品名稱、Hitachi High-Technologies Corporation.製）積分球型受光單元進行測量，亦測量所測量部位的膜厚，並計算出每規定膜厚的光學濃度。

硬化膜的膜厚例如為 0.1～4.0μm 為較佳，1.0～2.5μm 為更佳。又，依據用途，硬化膜可以為比該範圍更薄的膜，亦可以為比該範圍更厚的膜。

又，在將硬化膜用作光衰減膜之情況下，可以作為比上述範圍更薄的膜（例如 0.1～0.5μm）而調整遮光性。此時，400～1200nm 的波長區域中之每 1.0μm 膜厚的光學濃度為 0.1～1.5 為較佳，0.2～1.0 為更佳。

【0259】 硬化膜的反射率未達 8%為較佳，未達 6%為更佳，未達 4%為進一步較佳。下限為 0%以上為較佳。

關於反射率，使用 JASCO Corporation 製分光器 V7200（產品名稱）V AR 單元，以角度 5°的入射角入射波長 400～1100nm 的光，並藉由所獲得之反射光譜來求出。具體而言，將在波長 400～1100nm 的範圍內示出最大反射率之波長的光的反射率設為硬化膜的反射率。

【0260】 又，上述硬化膜適於個人計算機、平板電腦、移動電話、智

能手機及數位相機等可攜式機器；多功能打印機及掃描儀等 OA（Office Automation：辦公室自動化）機器；監視攝影機、條碼讀取器及自動櫃員機（ATM：automated teller machine）、高速相機及具有使用臉部辨識或生物辨識之本人辨識功能之機器等產業用機器；車載用相機機器；內窺鏡、膠囊內窺鏡及導管等醫療用相機設備；以及活體感測器、生物感測器（Biosensor）、軍事偵查用相機、立體地圖用相機、氣象及海洋觀測相機、陸地資源偵查相機以及宇宙的天文及深空目標用勘探相機等航天機器；等中所使用之光學濾波器及模組的遮光構件及遮光膜，進而適於防反射構件以及防反射膜。

【0261】 上述硬化膜亦能夠用於微型 LED（Light Emitting Diode：發光二極體）及微型 OLED（Organic Light Emitting Diode：有機發光二極體）等用途。上述硬化膜除了微型 LED 及微型 OLED 中所使用之光學濾波器及光學薄膜以外，亦適於賦予遮光功能或防反射功能之構件。

作為微型 LED 及微型 OLED，例如可以舉出日本特表 2015-500562 號公報及日本特表 2014-533890 號公報中所記載之例。

【0262】 上述硬化膜作為用於量子點感測器及量子點固體攝像元件之光學及光學膜亦較佳。又，適合作為賦予遮光功能及防反射功能之構件。作為量子點感測器及量子點固體攝像元件，例如可以舉出美國專利申請公開第 2012/37789 號說明書及國際公開第 2008/131313 號中所記載之例。

【0263】〔遮光膜、光學元件以及固體攝像元件及固體攝像裝置〕

本發明的硬化膜用作所謂的遮光膜亦較佳。該等遮光膜用於固體攝像元件亦較佳。

如上所述，使用本發明的遮光性組成物而形成之硬化膜的遮光性及低反射性優異。

再者，遮光膜為本發明的硬化膜中之較佳用途之一，本發明的遮光膜之製造同樣藉由作為上述硬化膜之製造方法所說明之方法來進行。具體而言，在基板上塗佈組成物而形成組成物層，並進行曝光及顯影，從而能夠製造遮光膜。

【0264】 本發明亦包括光學元件的發明。本發明的光學元件為具有上述硬化膜（遮光膜）之光學元件。作為光學元件，例如可以舉出用於相機、雙筒望遠鏡、顯微鏡及半導體曝光裝置等光學機器之光學元件。

其中，作為上述光學元件，例如搭載於相機等之固體攝像元件為較佳。

【0265】 又，本發明的固體攝像元件為含有上述本發明的硬化膜（遮光膜）之固體攝像元件。

作為本發明的固體攝像元件含有硬化膜（遮光膜）之形態，例如可以舉出在基板上具有由構成固體攝像元件（CCD 影像感測器、CMOS 影像感測器等）的受光區域之複數個光二極體及多晶矽等構成之受光元件，並在支撐體的受光元件形成面側（例如除了受光部以外的部分和/或調整顏色用像素等）或形成面的相反一側具有硬化膜之形態。

又，在將硬化膜用作光衰減膜之情況下，例如，若將光衰減膜配置成一部分光在通過光衰減膜之後入射到受光元件，則能夠改善固體攝像元件的動態範圍。

固體攝像裝置具備上述固體攝像元件。

【0266】 參照圖 1～圖 2，對固體攝像裝置及固體攝像元件的結構例

進行說明。再者，在圖 1～圖 2 中，為了明確各部，無視厚度和/或寬度的相互比率而誇大表示局部。

圖 1 係表示含有本發明的固體攝像元件之固體攝像裝置的結構例之概略剖面圖。

如圖 1 所示，固體攝像裝置 100 具備矩形狀的固體攝像元件 101、保持在固體攝像元件 101 的上方且密封該固體攝像元件 101 之透明的蓋玻璃 103。進而，在該蓋玻璃 103 上隔著間隔物 104 重疊設置有透鏡層 111。透鏡層 111 由支撐體 113 和透鏡材料 112 構成。透鏡層 111 可以為支撐體 113 和透鏡材料 112 形成為一體之結構。若透鏡層 111 的周緣區域入射有雜散光，則因光的擴散而在透鏡材料 112 的聚光效果被減弱，到達攝像部 102 之光減少。又，亦發生由雜散光引起之雜訊的產生。因此，在該透鏡層 111 的周緣區域設置遮光膜 114 而進行遮光。本發明的硬化膜亦能夠用作上述遮光膜 114。

【0267】 固體攝像元件 101 對成像於成為其受光面之攝像部 102 之光學像進行光電轉換，並作為圖像訊號而輸出。該固體攝像元件 101 具備積層有 2 片基板之積層基板 105。積層基板 105 包括同尺寸的矩形狀的晶片基板 106 及電路基板 107，在晶片基板 106 的背面積層有電路基板 107。

【0268】 作為用作晶片基板 106 之基板的材料，例如能夠使用公知的材料。

【0269】 在晶片基板 106 的表面中央部設置有攝像部 102。又，在攝像部 102 的周緣區域設置有遮光膜 115。藉由遮光膜 115 遮蔽入射到該周緣區域之雜散光，能夠防止來自該周緣區域內的電路的暗電流（雜訊）的產

生。本發明的硬化膜用作遮光膜 115 為較佳。

【0270】 在晶片基板 106 的表面邊緣部設置有複數個電極墊 108。電極墊 108 經由設置於晶片基板 106 的表面上之未圖示的訊號線（亦可以為接合線）與攝像部 102 電連接。

【0271】 在電路基板 107 的背面，在各電極墊 108 的大致下方位置分別設置有外部連接端子 109。各外部連接端子 109 經由垂直貫通積層基板 105 之貫通電極 110 分別與電極墊 108 連接。又，各外部連接端子 109 經由未圖示的配線與控制固體攝像元件 101 的驅動之控制電路及對從固體攝像元件 101 輸出之攝像訊號實施圖像處理之圖像處理電路等連接。

【0272】 在圖 2 中示出攝像部 102 的概略剖面圖。如圖 2 所示，攝像部 102 由受光元件 201、濾色器 202、微透鏡 203 等設置於基板 204 上之各部構成。濾色器 202 具有藍色像素 205b、紅色像素 205r、綠色像素 205g 及黑矩陣 205bm。本發明的硬化膜可以用作黑矩陣 205bm。

【0273】 作為基板 204 的材料，例如能夠使用與前述晶片基板 106 相同的材料。在基板 204 的表層上形成有 p 孔層 206。在該 p 孔層 206 內，以正方格子狀排列形成有由 n 型層構成且藉由光電轉換生成訊號電荷並蓄積之受光元件 201。

【0274】 在受光元件 201 的一側，經由 p 孔層 206 的表層的讀出柵極部 207 形成有由 n 型層構成之垂直傳輸路徑 208。又，在受光元件 201 的另一側，經由由 p 型層構成之元件分離區域 209 形成有屬於相鄰像素之垂直傳輸路徑 208。讀出柵極部 207 為用於將蓄積在受光元件 201 的訊號電荷讀出至垂直傳輸路徑 208 的通道區域。

【0275】 在基板 204 的表面上形成有由 ONO（Oxide-Nitride-Oxide：氧化物-氮化物-氧化物）膜構成之柵極絕緣膜 210。在該柵極絕緣膜 210 上，以覆蓋垂直傳輸路徑 208、讀出柵極部 207 及元件分離區域 209 的大致正上方之方式形成有由多晶矽或非晶質矽構成之垂直傳輸電極 211。垂直傳輸電極 211 作為驅動垂直傳輸路徑 208 來進行電荷傳輸之驅動電極和驅動讀出柵極部 207 來進行訊號電荷的讀出之讀出電極而發揮功能。訊號電荷在從垂直傳輸路徑 208 依序傳輸至未圖示的水平傳輸路徑及輸出部（浮動擴散放大器）之後，作為電壓訊號而輸出。

【0276】 在垂直傳輸電極 211 上，以覆蓋其表面之方式形成有遮光膜 212。遮光膜 212 在受光元件 201 的正上方位置具有開口部，對其以外的區域進行遮光。本發明的硬化膜可以用作遮光膜 212。

在遮光膜 212 上設置有透明的中間層，該中間層由如下構成：由 BPSG（borophospho silicate glass：硼磷矽玻璃）構成之絕緣膜 213、由 P-SiN 構成之絕緣膜（鈍化膜）214、由透明樹脂等構成之平坦化膜 215。濾色器 202 形成於中間層上。

【0277】〔圖像顯示裝置〕

本發明的圖像顯示裝置具備本發明的硬化膜。

作為圖像顯示裝置具有硬化膜之形態，例如可以舉出硬化膜被包含於黑矩陣中且含有該等黑矩陣之濾色器用於圖像顯示裝置之形態。

接著，對黑矩陣及含有黑矩陣之濾色器進行說明，進而作為圖像顯示裝置的具體例，對含有該等濾色器之液晶顯示裝置進行說明。

【0278】 ＜黑矩陣＞

本發明的硬化膜被包含於黑矩陣中亦較佳。黑矩陣有時被包含於濾色器、固體攝像元件及液晶顯示裝置等圖像顯示裝置中。

作為黑矩陣，例如可以舉出以上所說明者；設置於液晶顯示裝置等圖像顯示裝置的周緣部之黑色的邊緣；紅、藍及綠的像素之間的格子狀和/或直線狀的黑色的部分；用於 TFT（thin film transistor：薄膜電晶體）遮光的點狀和/或線狀的黑色圖案。關於該黑矩陣的定義，例如在菅野泰平著，“液晶顯示器製造裝置用語辭典”，第 2 版，NIKKAN KOGYO SHIMBUN,LTD.，1996 年，64 頁中有記載。

為了提高顯示對比度，並且在使用薄膜電晶體（TFT）之主動矩陣驅動方式的液晶顯示裝置時為了防止由光的漏電流引起之畫質下降，黑矩陣具有高遮光性（以光學濃度 OD 計為 3 以上）為較佳。

【0279】 作為黑矩陣之製造方法，例如能夠藉由與上述硬化膜之製造方法相同的方法來製造。具體而言，在基板上塗佈組成物而形成組成物層，並進行曝光及顯影，從而能夠製造圖案狀的硬化膜（黑矩陣）。再者，用作黑矩陣之硬化膜的膜厚為 0.1～4.0μm 為較佳。

【0280】 上述基板的材料對可見光（波長 400～800nm）具有 80%以上的透射率為較佳。作為該等材料，例如可以舉出鈉鈣玻璃、無鹼玻璃、石英玻璃及硼矽玻璃等玻璃；聚酯系樹脂及聚烯烴系樹脂等塑膠；等，從耐藥品性及耐熱性的觀點考慮，無鹼玻璃或石英玻璃等為較佳。

【0281】 ＜濾色器＞

本發明的硬化膜被包含於濾色器中亦較佳。

作為濾色器含有硬化膜之形態，例如可以舉出具備基板和上述黑矩陣

之濾色器。亦即，能夠例示出具備在形成於基板上之上述黑矩陣的開口部形成之紅色、綠色及藍色的著色像素之濾色器。

【0282】 關於含有黑矩陣（硬化膜）之濾色器，例如能夠藉由以下方法來製造。

首先，在形成於基板上之圖案狀的黑矩陣的開口部形成含有與濾色器的各著色像素對應之顏料之組成物的組成物層。再者，作為各顏色用組成物，例如能夠使用公知的組成物，在本說明書中所說明之組成物中，使用將黑色色材代替為與各像素對應之著色劑之組成物為較佳。

接著，經由具有與黑矩陣的開口部對應之圖案之光罩對組成物層進行曝光。接著，藉由顯影處理去除未曝光部之後，進行烘烤，從而能夠在黑矩陣的開口部形成著色像素。例如只要使用含有紅色、綠色及藍色顏料之各顏色用組成物進行一系列操作，則能夠製造具有紅色、綠色及藍色像素之濾色器。

【0283】 ＜液晶顯示裝置＞

本發明的硬化膜被包含於液晶顯示裝置中亦較佳。作為液晶顯示裝置含有硬化膜之形態，例如可以舉出含有包括已說明之黑矩陣（硬化膜）之濾色器之形態。

【0284】 作為本實施形態之液晶顯示裝置，例如可以舉出具備對向配置之一對基板和封入該等基板之間之液晶化合物之形態。作為上述基板，例如如作為黑矩陣用的基板已說明。

【0285】 作為上述液晶顯示裝置的具體形態，例如可以舉出從使用者側依序包括偏振片/基板/濾色器/透明電極層/配向膜/液晶層/配向膜/透明電

極層/TFT（Thin Film Transistor：薄膜電晶體）元件/基板/偏振片/背光單元之積層體。

【0286】 再者，作為液晶顯示裝置，例如可以舉出“電子顯示器件（佐佐木 昭夫著，Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1990 年發行）”、“顯示器件（伊吹順章著，Sangyo Tosho Publishing Co.,Ltd.1989 年發行）”等中所記載之液晶顯示裝置。又，例如可以舉出“下一代液晶顯示技術（內田龍男編著，Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1994 年發行）”中所記載之液晶顯示裝置。

【0287】〔紅外線感測器〕

本發明的硬化膜被包含於紅外線感測器中亦較佳。

使用圖 3 對上述實施態樣之紅外線感測器進行說明。圖 3 係表示具備本發明的硬化膜之紅外線感測器的結構例之概略剖面圖。圖 3 所示之紅外線感測器 300 具備固體攝像元件 310。

設置於固體攝像元件 310 上之攝像區域將紅外線吸收過濾器 311 和本發明的實施形態之濾色器 312 組合而構成。

紅外線吸收過濾器 311 為透射可見光區域的光（例如波長 400～700nm 的光）且遮蔽紅外區域的光（例如波長 800～1300nm 的光，較佳為波長 900～1200nm 的光，更佳為波長 900～1000nm 的光）之膜，作為著色劑，能夠使用含有紅外線吸收劑（紅外線吸收劑的形態如上述說明。）之硬化膜。

濾色器 312 為形成有透射及吸收可見光區域中之特定波長的光之像素之濾色器，例如使用形成有紅色（R）、綠色（G）、藍色（B）的像素之濾色器等，其形態如上述說明。

在紅外線透射過濾器 313 與固體攝像元件 310 之間，配置有能夠透射紅外線透射過濾器 313 之波長的光之樹脂膜 314（例如透明樹脂膜等）。

紅外線透射過濾器 313 為具有可見光遮蔽性且使特定波長的紅外線透射之過濾器，並能夠使用含有吸收可見光區域的光之著色劑（例如苝化合物和/或雙苯并呋喃酮化合物等）及紅外線吸收劑（例如吡咯并吡咯化合物、酞菁化合物、萘酞菁化合物及聚次甲基化合物等）之本發明的硬化膜。紅外線透射過濾器 313 例如遮蔽波長 400～830nm 的光且透射波長 900～1300 nm 的光為較佳。

在濾色器 312 及紅外線透射濾波器 313 的入射光 hν 側配置有微透鏡 315。以覆蓋微透鏡 315 之方式形成有平坦化膜 316。

在圖 3 所示之形態中，配置有樹脂膜 314，但是可以形成紅外線透射過濾器 313 來代替樹脂膜 314。亦即，可以在固體攝像元件 310 上形成紅外線透射過濾器 313。

又，在圖 3 所示之形態中，濾色器 312 的膜厚與紅外線透射過濾器 313 的膜厚相同，但是兩者的膜厚可以不同。

又，在圖 3 所示之形態中，濾色器 312 設置於比紅外線吸收過濾器 311 更靠入射光 hν 側的位置，但是亦可以調換紅外線吸收過濾器 311 和濾色器 312 的順序，以將紅外線吸收過濾器 311 設置於比濾色器 312 更靠入射光 hν 側的位置。

又，在圖 3 所示之形態中，相鄰積層有紅外線吸收過濾器 311 和濾色器 312，但是兩個過濾器無需一定要相鄰，亦可以在兩個過濾器之間設置其他層。本發明的硬化膜除了能夠用作紅外線吸收過濾器 311 的表面的端部

和/或側面等的遮光膜以外，若用於紅外線感測器的裝置內壁，則還能夠防止內部反射和/或對受光部的未預期的光入射，從而提高靈敏度。

依據該紅外線感測器，由於能夠同時獲取圖像資訊，因此能夠進行辨識檢測動作之對象之動作感測等。又，依據該紅外線感測器，能夠獲取距離資訊，因此能夠進行包含 3D 資訊之圖像的攝影等。進而，該紅外線感測器亦能夠用作生物辨識感測器。

【0288】 接著，對適用上述紅外線感測器之固體攝像裝置進行說明。

上述固體攝像裝置含有透鏡光學系統、固體攝像元件、紅外發光二極體等。再者，關於固體攝像裝置的各結構，能夠參閱日本特開 2011-233983 號公報的 0032～0036 段落，該內容被編入本申請說明書中。

【0289】〔頭燈單元〕

本發明的硬化膜作為遮光膜被包含於汽車等車輛用燈具的頭燈單元中亦較佳。作為遮光膜，被包含於頭燈單元中之本發明的硬化膜以圖案狀形成，以遮蔽從光源射出之光的至少一部分為較佳。

使用圖 4 及圖 5 對上述實施態樣之頭燈單元進行說明。圖 4 係表示頭燈單元的結構例之示意圖，圖 5 係表示頭燈單元的遮光部的結構例之示意性立體圖。

如圖 4 所示，頭燈單元 10 具有光源 12、遮光部 14、透鏡 16，依序配置有光源 12、遮光部 14 及透鏡 16。

如圖 5 所示，遮光部 14 具有基體 20 和遮光膜 22。

在遮光膜 22 中形成有用於以特定的形狀照射從光源 12 射出之光的圖案狀的開口部 23。由遮光膜 22 的開口部 23 的形狀確定從透鏡 16 照射之配

光圖案。透鏡 16 為投射通過遮光部 14 之來自光源 12 的光 L 者。只要能夠從光源 12 照射特定的配光圖案，則不一定需要透鏡 16。透鏡 16 為依據光 L 的照射距離及照射範圍而適當確定者。

又，基體 20 只要能夠保持遮光膜 22，則其結構並無特別限定，但是不會因光源 12 的熱等而變形者為較佳，例如由玻璃構成。

在圖 5 中示出配光圖案的一例，但是並不限定於此。

又，光源 12 亦不限定於 1 個，例如可以配置成列狀，亦可以配置成矩陣狀。在設置複數個光源之情況下，例如可以為對 1 個光源 12 設置 1 個遮光部 14 之結構。此時，複數個遮光部 14 的各遮光膜 22 可以全部為相同的圖案，亦可以為分別不同之圖案。

【0290】　對基於遮光膜 22 的圖案之配光圖案進行說明。

圖 6 係表示基於頭燈單元之配光圖案的一例之示意圖，圖 7 係表示基於頭燈單元之配光圖案的另一例之示意圖。再者，圖 6 所示之配光圖案 30 和圖 7 所示之配光圖案 32 均表示被照射光之區域。又，圖 6 所示之區域 31 及圖 7 所示之區域 31 均表示在未設置有遮光膜 22 之情況下由光源 12（參照圖 4）照射之照射區域。

例如，如圖 6 所示之配光圖案 30，因遮光膜 22 的圖案，光的強度在邊緣 30a 急劇下降。例如，圖 6 所示之配光圖案 30 成為靠左行駛時不會向對向車照射光的圖案。

又，如圖 7 所示之配光圖案 32，亦能夠設為將圖 6 所示之配光圖案 30 的一部分切除之圖案。此時，亦與圖 6 所示之配光圖案 30 同樣地，光的強度在邊緣 32a 急劇下降，例如成為靠左行駛時不會向對向車照射光之圖案。

進而，光的強度在缺口部 33 亦急劇下降。因此，在與缺口部 33 對應之區域，例如能夠標示表示道路為轉彎、上坡、下坡等狀態之標誌。從而，能夠提高夜間行駛時的安全性。

【0291】 再者，遮光部 14 並不限定於固定並配置於光源 12 與透鏡 16 之間，亦能夠設為藉由未圖示的驅動機構，依據需要設置於光源 12 與透鏡 16 之間而獲得特定的配光圖案之結構。

又，亦可以由遮光部 14 構成能夠遮蔽來自光源 12 的光之遮光構件。此時，亦能夠設為藉由未圖示的驅動機構，依據需要設置於光源 12 與透鏡 16 之間而獲得特定的配光圖案之結構。

[實施例]

【0292】 以下，依據實施例對本發明進行更詳細的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理步驟等只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當變更。藉此，本發明的範圍不應被以下所示之實施例做限定性解釋。再者，關於無機粒子的粒徑，藉由使用上述 TEM 之方法進行了測量。

【0293】 [改質無機粒子分散液之製造]

〔S-1 之製造〕

向 THRULYA 4110（JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製、固體成分 20 質量%、異丙醇溶劑、中空二氧化矽溶膠、平均一次粒徑 60nm）（100g）中混合 KBM-503（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷）（4g）、10 質量%蟻酸水溶液（0.5g）及水（1g），從而獲得了混合液。將所獲得之混合液在 60℃下攪拌了 3 小時。進而，使用旋轉蒸

發器，將混合液中的溶劑替換成 1-甲氧基-2-丙醇。確認混合液的固體成分濃度，並用所需量的 1-甲氧基-2-丙醇進一步進行稀釋，從而獲得了固體成分 20 質量%的無機粒子分散液 PS-1（用甲基丙烯酸基進行表面修飾之中空二氧化矽的分散液）。

接著，向 3 口燒瓶中加入在上述中所獲得之無機粒子分散液 PS-1（30.0g）、X-22-2404（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、單末端甲基丙烯酸改質矽油、1.8g）、衣康酸酐（0.4g）及 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯、28.2g），並將燒瓶中的內容物在氮氣氛下升溫至 80℃。向所獲得之燒瓶中添加聚合起始劑 V-601（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation.製、0.01g），並攪拌了 3 小時。進而，向該燒瓶中添加 V-601（0.02g），並攪拌了 2 小時。之後，將燒瓶中的內容物進行微過濾，並向所獲得之過濾物中添加 1-甲氧基-2-丙醇以使固體成分成為 20 質量%，從而獲得了 S-1（固體成分 20 質量%、31.5g）。

【0294】〔S-2 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將衣康酸酐變更為甲基丙烯酸，除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-2（固體成分 20 質量%）。

【0295】〔S-3 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將衣康酸酐變更為乙烯基苯酚，除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-3（固體成分 20 質量%）。

【0296】〔S-4 之製造〕

在 THRULYA 4110（JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製、固體成分 20 質量%、異丙醇溶劑、中空氧化矽溶膠、平均一次粒徑 60nm）（150g）中

混合 KP-983（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製、矽烷偶合劑）（9g）、X-12-967C（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製、3-三甲氧基矽基丙基琥珀酸酐）（1g），並將其設為混合液。向所獲得之混合液中加入 28 質量%氨水溶液以使氨相對於上述 THRULYA 4110（100g）成為 400 質量 ppm，並在 40℃下攪拌了 5 小時。之後，向所獲得之混合液中添加 1-甲氧基-2-丙醇以使固體成分成為 20 質量%，從而獲得了 S-4（固體成分 20 質量%）。

【0297】〔S-5 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）67g，除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-5（固體成分 20 質量%）。

【0298】〔S-6 之製造〕

在上述〔S-2 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（67g），除此以外，藉由與 S-2 相同的方法獲得了 S-6（固體成分 20 質量%）。

【0299】〔S-7 之製造〕

在上述〔S-3 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（67g），除此以外，藉由與 S-3 相同的方法獲得了 S-7（固體成分 20 質量%）。

【0300】〔S-8 之製造〕

在上述〔S-4 之製造〕中，將 THRULYA 4110（150g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（100g），除此以外，藉由與 S-4 相同的方法獲得了 S-8（固體成分 20 質量%）。

【0301】〔S-9 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（67g），並將 X-22-2404（1.8g）變更為甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙基（1.8g），除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-9（固體成分 20 質量%）。

【0302】 [比較用分散液之製造]

〔C-1 之製造〕

使用 THRULYA 4110（JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製、固體成分 20 質量%、異丙醇溶劑、中空氧化矽溶膠、平均一次粒徑 60nm）作為 C-1。

【0303】〔C-2 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 X-22-2404（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、單末端甲基丙烯酸改質矽油、1.8g）及衣康酸酐（0.4g）變更為 X-22-2404（2.0g），除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 C-2。

【0304】〔C-3 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 X-22-2404（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、單末端甲基丙烯酸改質矽油、1.8g）及衣康酸酐（0.4g）變更為衣康酸

酐（2.0g），除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 C-3。

[0305] 〔C-4 之製造〕

藉由日本特開 2016-161926 號公報的實施例 8（C1）中所記載的方法獲得了 C-4。

[0306] [色材分散液之製造]

將表 1 中所記載的各成分混合並攪拌之後，加入直徑 0.3mm 的二氧化鋯珠 230 質量份，使用塗料攪拌器進行 5 小時的分散處理，並藉由過濾分離珠子，從而獲得了表 1 中所記載的各色材分散液。在表 1 中的各成分中，由縮寫或標記表示之成分的詳細內容如下。

[0307] 〔溶劑〕

·PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

·乙酸乙酯

·環戊酮

[0308] 〔樹脂〕

·B-1：下述樹脂（重量平均分子量 1.1 萬、酸值 32mgKOH/g（式中，Me 表示甲基。））

[0309] [化學式 23]

[0310] ·B-4：下述樹脂（重量平均分子量 2.1 萬、酸值 36mgKOH/g）

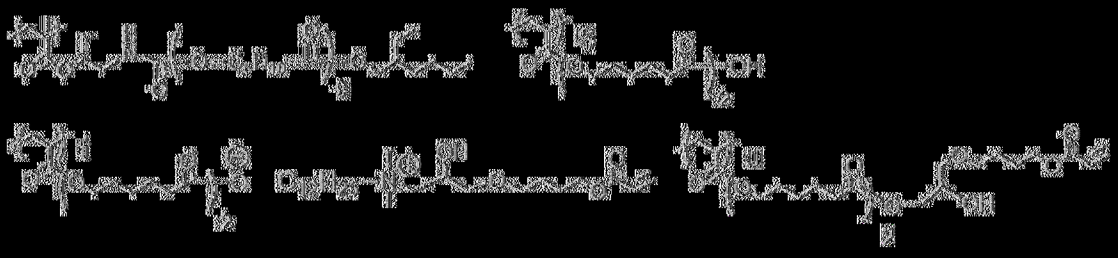
[0311] [化學式 24]

a/b/c/d/e=30/4/35/4/24(mol%)
x=8 y=12

[0312] ·B-5：下述樹脂（重量平均分子量 2.1 万、酸值 85mgKOH/g、乙烯性不飽和鍵當量為 0.7mmol/g、具有接枝鏈之樹脂）

在下述式中，在各重複單元上標注之數字及 r～u 表示各重複單元的莫耳%。

[0313] [化學式 25]



[0314] ·B-6：Solsperse 36000（Lubrizol 公司製）

·B-7：國際公開第 2020/203080 號的[0352]段落中所記載的 B-10

·B-8：SOLSPERSE20000（Lubrizol 公司製、胺值 32mgKOH/g）

[0315] 〔色材〕

·鈦黑：Mitsubishi Materials Corporation 製、13M-T

·碳黑：Mitsubishi Chemical Corporation 製、#2300

·含有鋯之氮化鈦：國際公開第 2020/203080 號公報的[0324]段落中所記載的 Zr-4 亦即被氮化鈦包覆之氮化鈦

·含有鈦之氮化鈦：日本特開 2020-180036 號公報的＜實施例 1＞的

含有鈦之氮化鈦粉末構成之黑色顏料

·經表面處理之氮化鈦：申明日本特開 2020-019691 號公報的＜實施例1＞的矽烷化合物進行表面處理之氮化鈦構成之黑色顏料

·Irgaphor Black：Irgaphor Black S0100CF（BASF 公司製）

·Pigment Green36

·Pigment Yellow 150

·Pigment Red 254

·Pigment Yellow 139

·Pigment Blue 15:6

·Pigment Violet 23

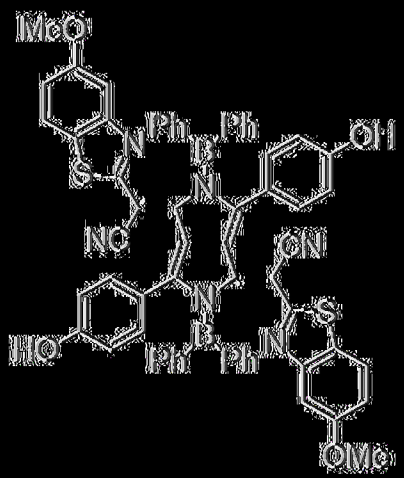
·Pigment Blue 16

·Pigment Red 122

·Pigment Yellow 150

·SIR 顏料：下述化合物（式中，Ph 表示苯基，Me 表示甲基。）

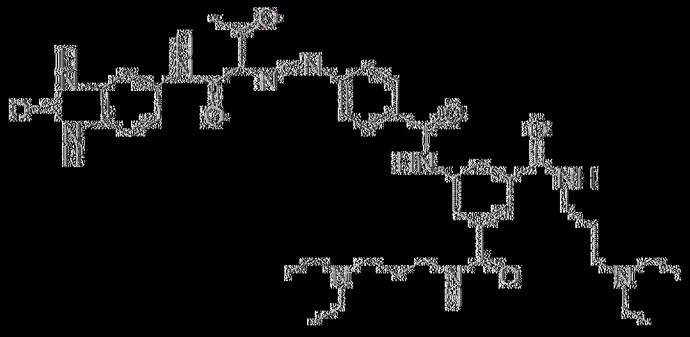
[0316] [化學式 26]



[0317] 〔顏料衍生物〕

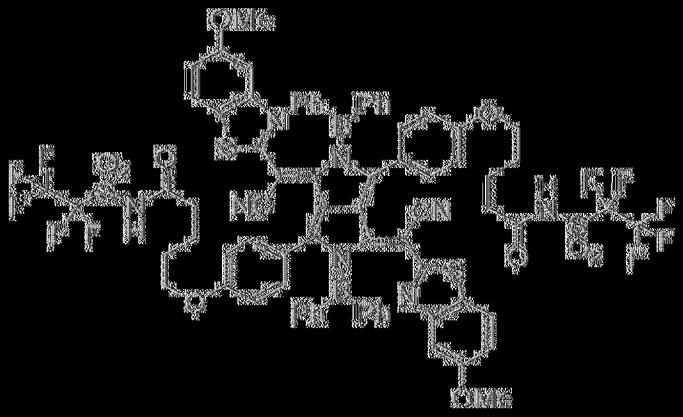
·X-1：下述化合物

[0318] [化學式 27]



[0319] 式 X-2：下述化合物（式中，Ph 表示苯基，Me 表示甲基。）

[0320] [化學式 28]



[0321] 在表 1 中，各原料中之各含量的記載表示質量%。

【0322】 [表 1]

		溶劑		色材		顏料衍生物	樹脂	
Green-1	種類	PGMEA		Pigment Green 36	Pigment Yellow 150		B-4	B-1
	含量	79.9		8.0	6.5		4.5	1.1
Green-2	種類	PGMEA		Pigment Green 36			B-4	B-1
	含量	84.6		9.8			4.5	1.1
Red-1	種類	PGMEA		Pigment Red 254	Pigment Yellow 139	X-1	B-5	B-1
	含量	81.7		8.0	3.3	1.0	1.6	4.4
Blue-1	種類	PGMEA		Pigment Blue 15:6	Pigment Violet 23		B-1	B-6
	含量	82.5		10.1	2.3		2.1	3.0
Cyan-1	種類	PGMEA		Pigment Blue 16		X-1	B-4	
	含量	77.6		14.0		1.4	7.0	
Magenta-1	種類	PGMEA		Pigment Red 122		X-1	B-5	
	含量	69.6		19.0		1.9	9.5	
Yellow-1	種類	PGMEA		Pigment Yellow 150		X-1	B-4	
	含量	74.4		16.0		1.6	8.0	
Black-1	種類	PGMEA	環戊酮	鈦黑			B-5	B-6
	含量	27.0	41.4	24.3			5.3	2.0
Black-2	種類	PGMEA	乙酸丁酯	碳黑			B-7	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-3	種類	PGMEA	環戊酮	含有鋁之氮化鋯			B-5	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-4	種類	PGMEA	乙酸丁酯	Irgaphor Black			B-8	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-5	種類	PGMEA	環戊酮	含有釔之氮化鋯			B-5	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-6	種類	PGMEA	環戊酮	經表面處理之氮化鋯			B-5	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-7	種類	PGMEA	環戊酮	含有鋁之氮化鋯	氧化釩（V_2O_5）		B-5	
	含量	41.4	27.0	24.2	0.1		7.3	
Black-8	種類	PGMEA	環戊酮	含有鋁之氮化鋯	氧化鐵（Fe_2O_3）		B-5	
	含量	41.4	27.0	24.2	0.1		7.3	
SIR-1	種類	PGMEA		SIR 顏料		X-2	B-4	
	含量	86.4		7.0		0.5	6.1	

【0323】 [組成物的製備]

使用下述原料，以表 2～表 7 所示之配方進行混合，從而製備了實施例及比較例的組成物。

【0324】〔溶劑〕

·PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

【0325】〔樹脂（後添加樹脂）〕

·B-1：與上述 B-1 相同的樹脂

·B-2：卡多樹脂 V-259ME（NIPPON STEEL CORPORATION.製）

·B-5：與上述 B-5 相同的樹脂

[0326]〔聚合性化合物〕

·M-1：NK Ester A-TMMT（4 官能丙烯酸酯、Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.製）

·M-2：ARONIX TO-2349（酸改質多官能丙烯酸酯、TOAGOSEICO.,LTD.製）

·M-3：Ogsol EA-0300（含芴丙烯酸酯、Osaka Gas Chemicals Co.,LTD.製）

[0327]〔聚合起始劑〕

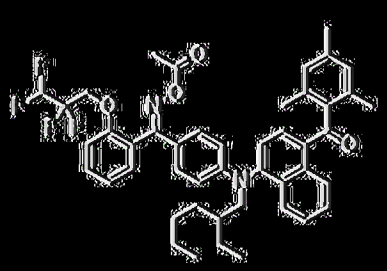
·Ini-1：IRGACURE OXE01（BASF 公司製）

·Ini-2：下述化合物

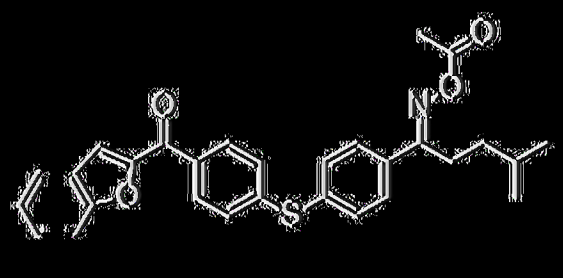
·Ini-3：下述化合物

·Ini-4：NCI-831（ADEKA CORPORATION 製）

[0328]［化學式 29］



Ini-2

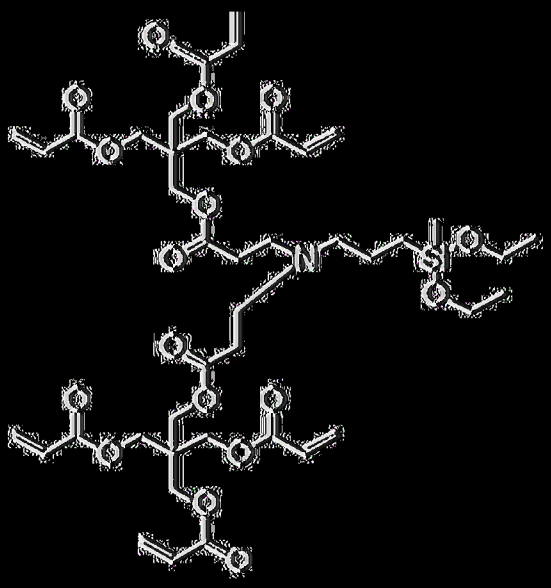


Ini-3

[0329]〔密接劑〕

·M-5：下述化合物

[0330] 作爲式 30]



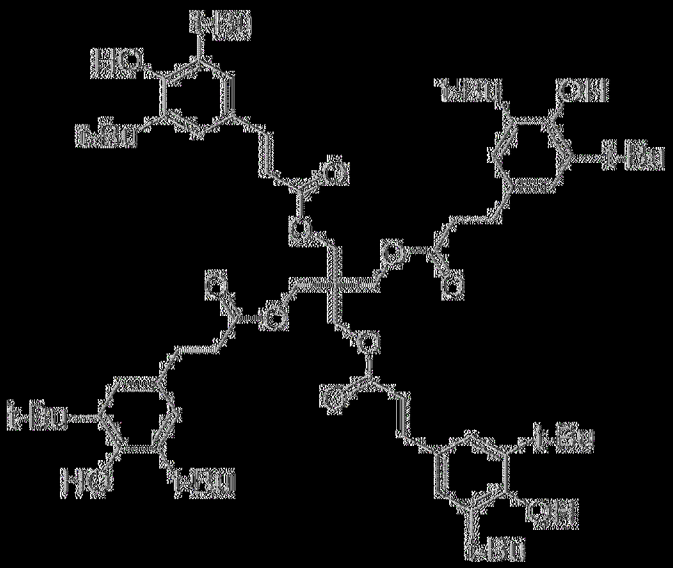
[0331] ·M-6：KBM-5103（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）

[0332] 〔聚合抑制劑〕

·A-1：對甲氧基苯酚

·A-2：下述化合物（式中，tBu表示第三丁基。）

[0333] 作爲式 31]

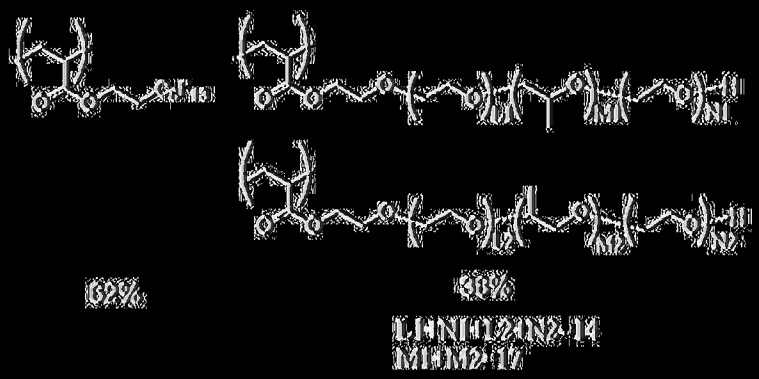


[0334] 〔界面活性劑〕

·W-1：下述界面活性劑（在各重複單元上標註之數字或文字表示各重

複甲氧的莫耳比，重量平均分子量1.5万）

[0335] [化學式32]



[0336] ·W-2：下述界面活性劑（重量平均分子量3000、式中，n表示1以上的整數。）

[0337] [化學式33]

[0338] ·W-3：KF6000（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）

·W-4：F-2122（DOW TORAY CO., LTD.製）

[0339] 〔環氧化合物〕

·E-1：EHPE 3150（含有環氧基之化合物、Daicel Corporation.製）

[0340] 〔改質無機粒子分散液或比較用分散液〕

·S-1～S-9：下述S-1～S-9的改質無機粒子分散液

·C-1～C-4：下述C-1～C-4的比較用分散液

[0341] 〔色材分散液〕

使用了表1所示之各色材分散液。

[0342] [評價]

〔反射率（低反射性）的評價〕

＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞

藉由旋塗法將在上述中所獲得之實施例 1 的組成物塗佈於玻璃基板上，從而製作了厚度 1.5μm 的組成物層。在 100℃下進行了 120 秒鐘的預烘烤之後，使用 UX-1000SM-EH04（USHIO INC.製），並用高壓水銀燈（燈功率 50mW/cm^2）以 500mJ/cm^2 的曝光量對基板的整個表面進行了曝光。在 220℃下對曝光後的基板進行 300 秒鐘的後烘烤，從而獲得了使用了實施例 1 的組成物之附遮光膜的基板。

又，按照表 2～表 7 變更了組成物，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作了附遮光膜的基板。

【0343】 ＜反射率的評價＞

使用 JASCO Corporation 製分光器 V7200（產品名稱）VAR 單元對在上述＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞中所獲得之附遮光膜的基板以角度 5°的入射角入射波長 350～1200nm 的光，並依據所獲得之反射光譜對各波長的反射率進行了評價。具體而言，以在波長 400～1100nm 的範圍內示出最大反射率之波長的光的反射率為評價的基準，按照下述類別進行了評價。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：反射率未達 1%

B：反射率為 1%以上且未達 3%

C：反射率為 3%以上且未達 5%

D：反射率為 5%以上

【0344】〔放置時的圖案形狀的評價〕

藉由電漿 CVD（chemical vapor deposition：化學氣相沉積）法，在矽晶圓上形成氧化矽層。接著，藉由乾式蝕刻法對該氧化矽層進行圖案化，從而將由氧化矽構成之分隔壁（寬度 100nm、厚度 500nm）以 1.0μm 間隔形成為格子狀。矽晶圓上的分隔壁的開口的尺寸（矽晶圓上由分隔壁劃分之區域）縱為 1.0μm，橫為 1.0μm。

接著，藉由旋塗法將各實施例及各比較例的組成物以製膜後的膜厚成為 0.8μm 的方式塗佈於上述中所製作之矽晶圓上，接著使用加熱板在 90℃下加熱 2 分鐘之後，在室溫下靜置了（放置）24 小時。接著，使用 i 線步進機曝光裝置 FPA-3000i5+（Canon Inc.製），經由具有 1.0μm 的島形圖案之遮罩，以 50～2000mJ/cm^2 的曝光量進行了曝光。接著，使用氫氧化四甲基銨（TMAH）0.3%水溶液，在 23℃下進行了 60 秒鐘的旋覆浸沒顯影。之後，用旋轉噴淋器進行沖洗，進一步用純水進行水洗之後，使用加熱板在 220℃下加熱 5 分鐘，從而在由分隔壁劃分之區域中形成了濾色器。

在上述中所獲得之分隔壁內埋入之濾色器的島形圖案中，使用聚焦離子束（FIB）來製作在分隔壁內埋入有濾色器之部分的截面樣本，用掃描式電子顯微鏡（SEM）（S-4800H、Hitachi High-Technologies Corporation.製）進行觀察，測量濾色器截面的錐角，並依據以下基準對圖案形狀的精度進行了評價。濾色器截面的錐角越接近 90 度，表示圖案形狀的精度越高。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：濾色器截面的錐角為 88 度以上且 90 度以下

B：濾色器截面的錐角為 85 度以上且未達 88 度

C：濾色器截面的錐角為 75 度以上且未達 85 度

D：濾色器截面的錐角未達 75 度

【0345】〔放置時的殘渣抑制性的評價〕

在上述〔放置時的圖案形狀的評價〕中所獲得之濾色器的島形圖案中，用掃描式電子顯微鏡（SEM）（S-4800H、Hitachi High-Technologies Corporation.製）觀察在分隔壁內未埋入有濾色器的圖案（非圖像部）的殘渣，從而進行了評價。評價基準如下。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：在非圖像部中未觀察到殘渣

B：在非圖像部中觀察到未達 0.01μm 的殘渣

C：在非圖像部中觀察到 0.01μm 以上且未達 0.05μm 的殘渣

D：在非圖像部中觀察到 0.05μm 以上的殘渣

【0346】〔保存穩定性（黏度）的評價〕

在各實施例及各比較例中，分別用 RE-85L（Toki Sangyo Co.,Ltd 製）測量了靜置處理前的組成物的黏度（mPa·s）。上述測量後，將組成物在 45℃、遮光下、3 天的條件下靜置（靜置處理）之後，用 RE-85L（Toki Sangyo Co.,Ltd 製）測量了靜置處理後的組成物的黏度（mPa·s）。

依據上述靜置前後的黏度差的絕對值（ΔVis），按照下述評價基準對保存穩定性進行了評價。黏度差（ΔVis）的數值越小，組成物的保存穩定性（黏度）越良好。再者，關於上述黏度測量，均在控制在溫度 22±5℃、濕度 60±20%之實驗室中，在將組成物的溫度調整到 25℃之狀態下進行了測量。

若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：ΔVis 為 0.5mPa·s 以下

B：ΔVis 超過 0.5mPa·s 且 1.0mPa·s 以下

C：ΔVis 超過 1.0mPa·s 且 2.0mPa·s 以下

D：ΔVis 超過 2.0mPa·s

【0347】〔保存穩定性（反射率）的評價〕

藉由與上述＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞相同的步驟，使用靜置處理前的組成物來製作附遮光膜的基板，並測量了反射率。

另一方面，將組成物在 45℃、遮光下、3 天的條件下靜置（靜置處理）之後，使用靜置處理後的組成物的上層的液體來製作附遮光膜的基板，除此以外，藉由與＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞相同的步驟製作附遮光膜的基板，並測量了反射率。

計算出上述靜置前後的反射率之差的絕對值 ΔR，按照下述評價基準進行了評價。可以說 ΔR 越小，反射率越不易發生變化，因此較佳。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：ΔR 為 0.5%以下

B：ΔR 超過 0.5%且 1%以下

C：ΔR 超過 1%且 3%以下

D：ΔR 超過 3%

【0348】 將評價結果示於表 2～表 7 中。

在表 2～表 7 中，各記載如下所示。

“改質無機粒子的含量（質量%）”表示相對於組成物的總固體成分之改質無機粒子的含量。

關於“疏水基”中之“A”或“B”的記載，在“A”之情況下，表示疏水基為包含矽原子之基團，在“B”之情況下，表示疏水基為包含氟原子之基團。

關於“特定基團”中之“A”或“B”的記載，在“A”之情況下，表示特定基團為藉由鹼的作用而極性增大之基團，在“B”之情況下，表示特定基團為藉由鹼的作用而形成鹽之基團。

【0349】 [表 2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
聚合起始劑	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
界面活性劑	W-2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
改質無機粒子分散液	S-1	10.00												
	S-2		10.00											
	S-3			10.00										
	S-4				10.00									
	S-5					10.00								
	S-6						10.00							
	S-7							10.00						
	S-8								10.00					
	S-9									10.00				
比較用分散液	C-1										10.00			
	C-2											10.00		
	C-3												10.00	
	C-4													10.00
色材分散液	Black-1	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
無機粒子	粒徑（nm）	55	58	57	60	47	47	47	47	47	60	55	55	42
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	B	-	A	-	甲基丙烯醯基
	特定基團	A 酸酐基	B 羧酸基	B 酚性羥基	A 酸酐基	A 酸酐基	B 羧酸基	B 酚性羥基	A 酸酐基	A 酸酐基	-	-	A 酸酐基	-
評價結果	反射率	A	A	A	A	A	A	A	A	B	D	B	D	D
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	A	D
	放置時的圖案形狀	B	B	B	A	B	B	B	A	A	D	D	A	D
	保存穩定性（黏度）	A	B	B	A	A	B	B	A	A	C	B	D	C
	保存穩定性（反射率）	A	B	A	A	A	B	A	A	A	C	B	D	C

【0350】 [表 3]

		實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	比較例 5
溶劑	PGMEA	14.71	18.71	20.31	21.91	26.86	39.01	35.01	30.01	26.81	14.71	30.86	30.86
後添加樹脂	B-1	0.15	1.15	1.55	1.95	1.95	4.75	3.75	2.75	1.95	0.15	3.25	3.25
	B-5												
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70	5.40	7.10	7.10	7.10	7.10	2.70	5.40	5.40
	M-2												
	M-3												
聚合起始劑	Ini-1												
	Ini-2												
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	2.20	3.30	3.30	3.30	3.30	1.10	2.20	2.20
	Ini-4												
環氧化合物	E-1												
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2												
界面活性劑	W-1												
	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
	W-3												
	W-4												
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	5.00	3.00	1.00	10.00	10.00	15.00	21.00	25.00	10.00	5.00	
比較用分散液	C-4												5.00
色材分散液	Black-1	48.00	48.00	48.00	48.00	36.00	24.00	24.00	24.00	24.00			
	Black-2	23.00	23.00	23.00	23.00	17.25	11.50	11.50	11.50	11.50	71.00	53.25	53.25
	Black-3												
	Black-4												
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	3.5	2.1	0.7	7.0	7.0	10.4	14.5	17.3	7.0	3.5	-
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	42
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	甲基丙烯醯基
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	-
評價結果	反射率	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	A	D
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	D
	放置時的圖案形狀	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	D
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C

【0351】 [表 4]

		實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 32
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
	B-5												
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70			2.70	2.70	2.70	2.10	2.55	2.55
	M-2					2.70							
	M-3						2.70						
聚合起始劑	Ini-1							1.10					
	Ini-2								1.10				
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10				1.10	1.10	1.10
	Ini-4									1.10			
環氧化合物	E-1										0.60		
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.30	
	A-2												0.30
界面活性劑	W-1												
	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
	W-3												
	W-4												
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
比較用分散液	C-4												
色材分散液	Black-1	48.00	48.00			48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00
	Black-2					23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
	Black-3	23.00		71.00									
	Black-4		23.00		71.00								
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0352】 [表 5]

		實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36	實施例 37	實施例 38	實施例 39	實施例 40	實施例 41	實施例 42	實施例 43	實施例 44
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	35.11	35.11	33.86	33.86
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15		0.15	0.15		0.15				
	B-2											2.00	2.00
	B-5				0.15					3.75	3.75		
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70	0.90	2.70	2.55	2.70	5.40	5.40	2.70	2.70
	M-2					0.90							
	M-3					0.90							
聚合起始劑	Ini-1						0.35						
	Ini-2												
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	0.40	1.10	1.10	2.20	2.20		
	Ini-4						0.35					1.10	1.10
環氧化合物	E-1									1.35	1.35		
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	1.65	1.65		
	M-6											0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.15	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							0.15					
界面活性劑	W-1	0.042											
	W-2				0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042			
	W-3		0.042								0.042	0.042	0.042
	W-4			0.042									
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	5.00	15.00	15.00	10.00	10.00
比較用分散液	C-4								5.00				
色材分散液	Black-1	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	24.00			
	Black-2	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	11.50			
	Black-3										35.50	50.00	
	Black-4												50.00
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	3.5	10.5	10.5	8.4	8.4
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	45	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0353】 [表 6]

		實施例 45	實施例 46	實施例 47	實施例 48	實施例 49	實施例 50	實施例 51	實施例 52
溶劑	PGMEA	35.61	24.61	35.61	28.11	49.16	49.16	45.16	14.16
後添加樹脂	B-1	0.10	0.10	0.10	1.60	2.00	2.00	2.00	2.00
聚合性化合物	M-1	1.80	1.80	1.80	1.80	3.60	3.60	3.60	3.60
聚合起始劑	Ini-1								
	Ini-2								
	Ini-3	0.75	0.75	0.75	0.75	1.50	1.50	1.50	1.50
	Ini-4								
環氧化合物	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
界面活性劑	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
改質無機粒子分散液	S-8	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
	C-4								
色材分散液	Green-1	54.00							
	Green-2		65.00						
	Red-1			54.00					
	Blue-1				60.00				
	Cyan-1					36.00			
	Magenta-1						36.00		
	Yellow-1							40.00	
	SIR-1								71.00
改質無機粒子	含量（質量%）	9.8	10.4	10.5	9.2	8.9	7.6	7.9	8.1
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	B	B	B	B	B	B	B	B
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A

【0354】 [表 7]

		實施例 53	實施例 54	實施例 55	實施例 56
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15	0.15
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70
聚合起始劑	Ini-1				
	Ini-2				
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10
	Ini-4				
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002
界面活性劑	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	10.00	10.00	10.00
	C-4				
色材分散液	Black-5	71.00			
	Black-6		71.00		
	Black-7			71.00	
	Black-8				71.00
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	A	A	A	A
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A

【0355】 [結果]

依據表 2～表 7 的結果，確認到本發明的組成物能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜。

依據實施例 1～實施例 8 與實施例 9 的比較，確認到在疏水基含有包含矽原子之基團之情況下，反射率更加優異。

依據實施例 10～實施例 12 及實施例 14～實施例 18 與實施例 13 的比較，確認到在改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 1.0～20.0 質量%之情況下，反射率更加優異，依據實施例 10～實施例 11 及實施例 14～實施例 17 與實施例 18 的比較，確認到在改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 2.5～16.0 質量%之情況下，反射率降低時的顯影殘渣抑制性更加優異。

依據實施例 8 及實施例 34～實施例 35 與實施例 33 的比較，確認到在界面活性劑為不含有氟原子的界面活性劑（例如，矽酮系界面活性劑）之情況下，反射率更加優異。

依據實施例 4 及實施例 8～實施例 9 與實施例 1～實施例 3 及實施例 5～實施例 7 的比較，確認到在改質無機粒子之製造方法為上述製造方法 A 之情況下，放置時的圖案形狀更加優異。

依據實施例 1、實施例 4～實施例 5 及實施例 8～實施例 9 與實施例 2～實施例 3 及實施例 6～實施例 7 的比較，確認到在特定基團為藉由鹼的作用而極性增大之基團之情況下，保存穩定性（黏度）更加優異。

依據實施例 1 及實施例 3～實施例 5 與實施例 2 及實施例 6 的比較，確認到在特定基團為藉由鹼的作用而極性增大之基團或除了羧酸基以外的藉

由鹼的作用而形成鹽之基團之情況下，保存穩定性（反射率）更加優異。

依據實施例 8、實施例 19、實施例 20、實施例 23 及實施例 45～實施例 52 與實施例 24 及實施例 44 的比較等，確認到在色材包含選自包括彩色著色劑及無機顏料的黑色著色劑之群組中的至少 1 種之情況下，放置時的圖案形狀更加優異，依據實施例 8 及實施例 23 與實施例 19、實施例 20 及實施例 45～實施例 52 的比較等，確認到在色材包含除了碳黑以外的無機顏料的黑色著色劑之情況下，放置時的圖案形狀更加優異。

【符號說明】

【0356】

10:頭燈單元

12:光源

14:遮光部

16:透鏡

20:基體

22:遮光膜

23:開口部

30:配光圖案

30a:邊緣

31:區域

32:配光圖案

32a:邊緣

33:缺口部

100:固體攝像裝置

101:固體攝像元件

102:攝像部

103:蓋玻璃

104:間隔物

105:積層基板

106:晶片基板

107:電路基板

108:電極墊

109:外部連接端子

110:貫通電極

111:透鏡層

112:透鏡材料

113:支撐體

114,115:遮光膜

201:受光元件

202:濾色器

203:微透鏡

204:基板

205b:藍色像素

205r:紅色像素

205g:綠色像素

205bm:黑矩陣

206:p 孔層

207:讀出柵極部

208:垂直傳輸路徑

209:元件分離區域

210:柵極絕緣膜

211:垂直傳輸電極

212:遮光膜

213,214:絕緣膜

215:平坦化膜

300:紅外線感測器

310:固體攝像元件

311:紅外線吸收過濾器

312:濾色器

313:紅外線透射濾波器

314:樹脂膜

315:微透鏡

316:平坦化膜

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種組成物，其係含有改質無機粒子和聚合性化合物，

前述改質無機粒子含有無機粒子和包覆前述無機粒子的一部分或全部之包覆層，

前述包覆層含有選自包括藉由鹼的作用而形成鹽之基團及藉由鹼的作用而極性增大之基團之群組中的至少 1 個特定基團和疏水基。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之組成物，其中

前述特定基團為羧酸基或羧酸酐基。

【請求項 3】

一種組成物，其係含有改質無機粒子和聚合性化合物，

前述改質無機粒子含有無機粒子和包覆前述無機粒子的一部分或全部之包覆層，

前述包覆層含有選自包括羧酸基、磺酸基、磷酸基、硝酸基、酚性羥基及酸酐基之群組中的至少 1 種和疏水基。

【請求項 4】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其中

前述無機粒子的粒徑未達 100nm。

【請求項 5】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其係進一步含有色材。

【請求項 6】

如請求項 5 所述之組成物，其中

前述色材為黑色著色劑。

【請求項 7】

如請求項 5 所述之組成物，其中

前述色材為無機顏料。

【請求項 8】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其係進一步含有樹脂及聚合起始劑。

【請求項 9】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其係進一步含有樹脂、聚合起始劑及色材，

前述改質無機粒子、前述樹脂、前述聚合起始劑及前述聚合性化合物的合計含量與前述色材的含量的質量比為 0.01～2.00。

【請求項 10】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其中

前述改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 1.0～20.0 質量%。

【請求項 11】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其中

前述無機粒子含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦及氧化鋁之群組中的至少 1 種。

【請求項 12】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其中

前述疏水基含有選自包括氟原子及矽原子之群組中的至少 1 種。

【請求項 13】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之組成物，其中

前述疏水基為二烷基矽氧烷基或氟烷基。

【請求項 14】

一種硬化膜，其係使用請求項 1 至請求項 13 之任一項所述之組成物而形成。

【請求項 15】

一種濾色器，其係含有請求項 14 所述之硬化膜。

【請求項 16】

一種遮光膜，其係含有請求項 14 所述之硬化膜。

【請求項 17】

一種光學元件，其係含有請求項 14 所述之硬化膜。

【請求項 18】

一種固體攝像元件，其係含有請求項 14 所述之硬化膜。

【請求項 19】

一種頭燈單元，其係車輛用燈具的頭燈單元，該頭燈單元具有：

光源；及

遮光部，遮蔽從前述光源射出之光的至少一部分，

前述遮光部含有請求項 14 所述之硬化膜。

【發明圖式】

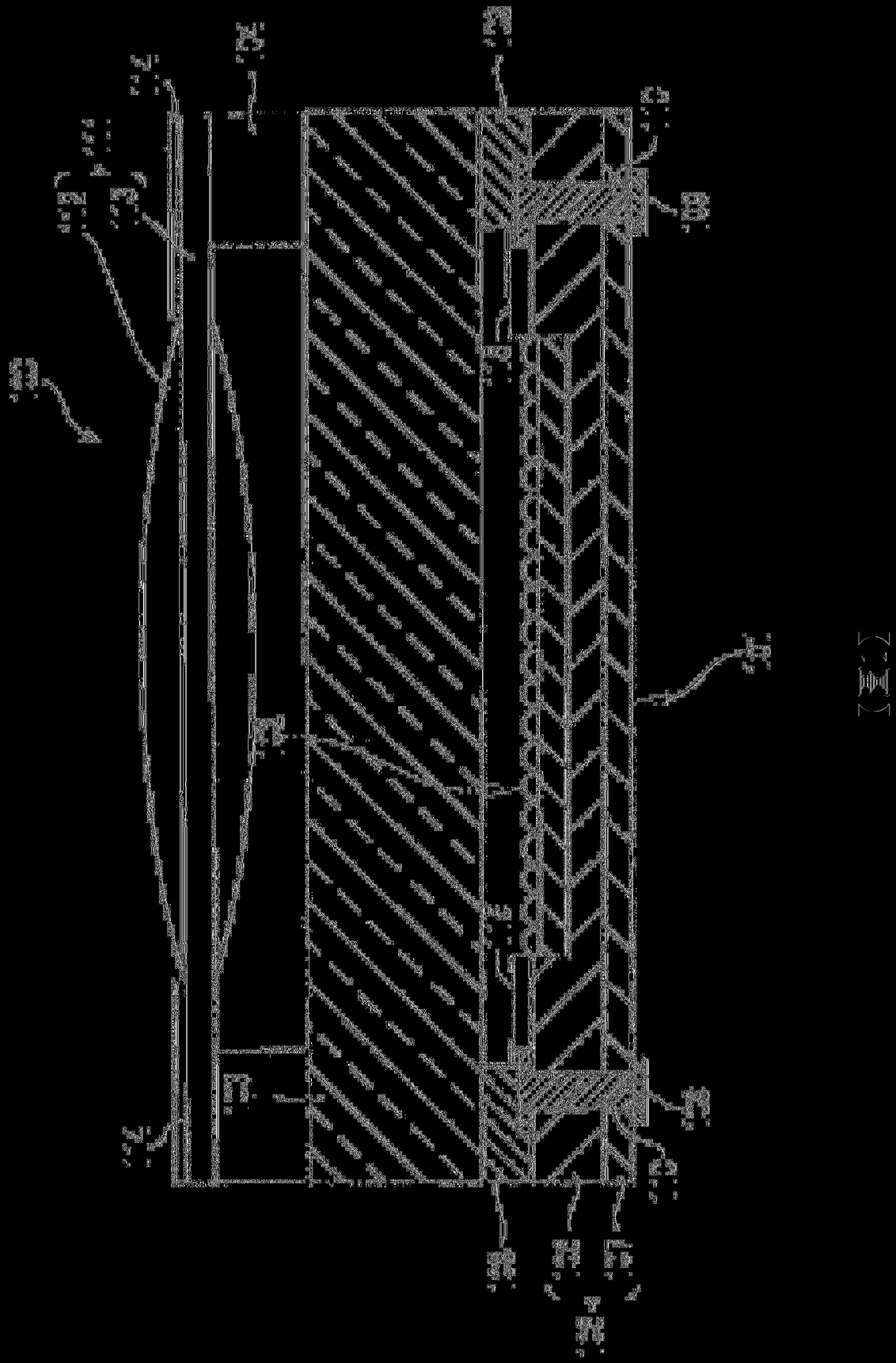


圖 1

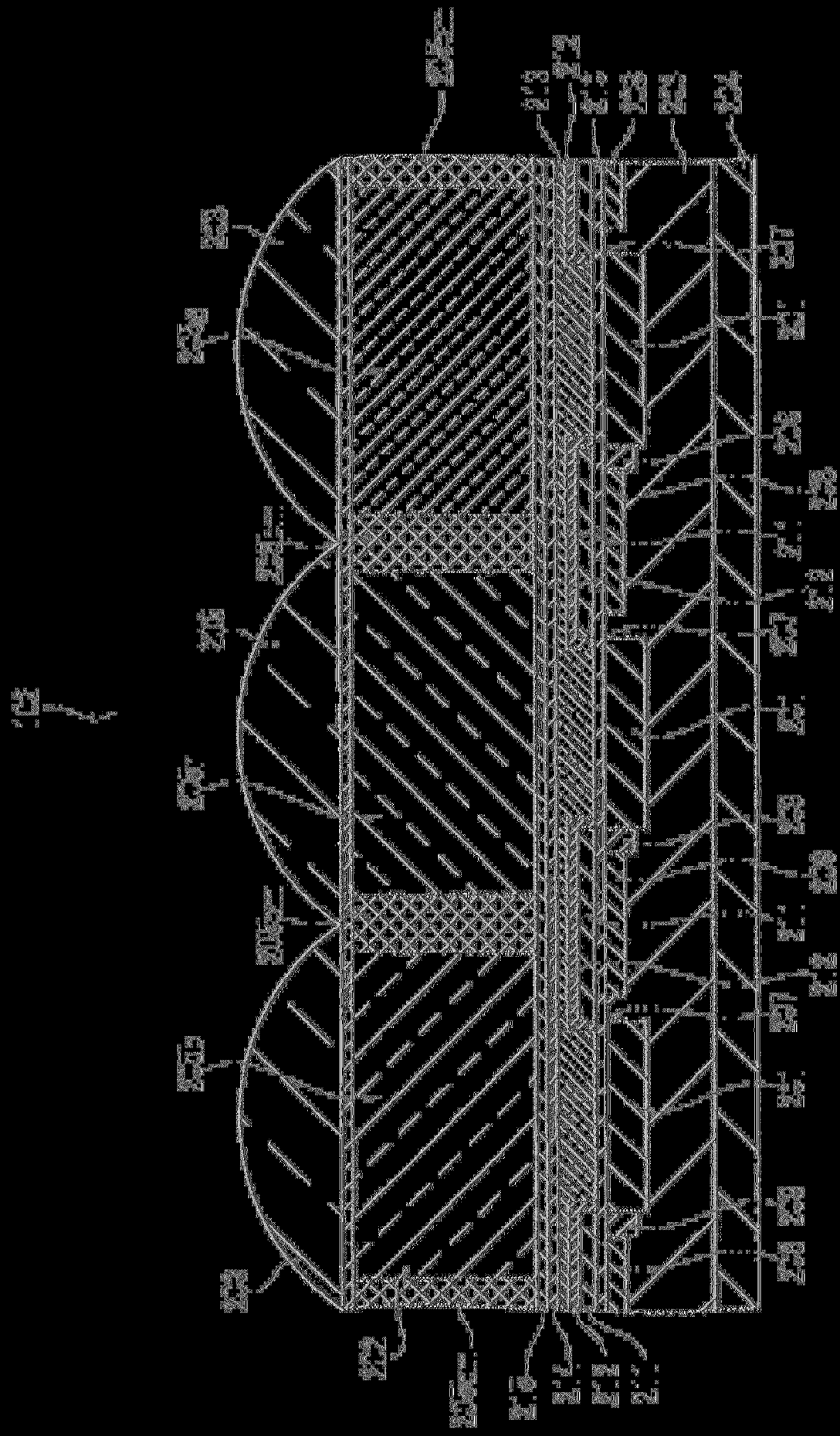


圖 2

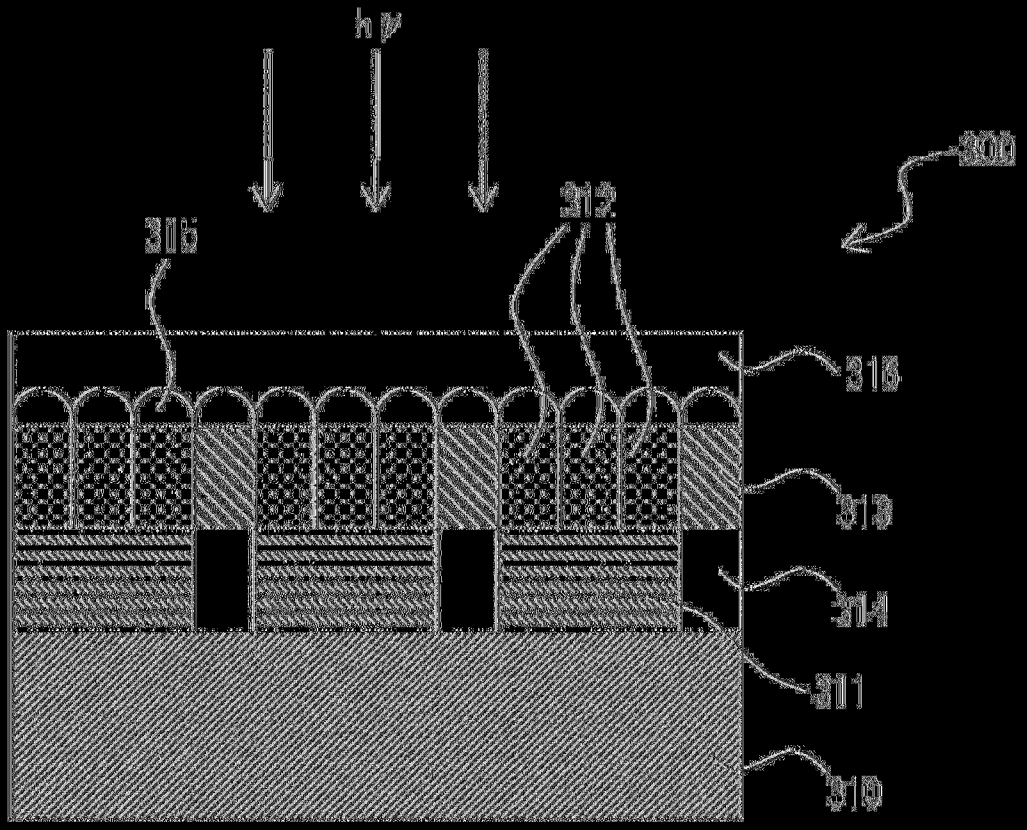


圖3

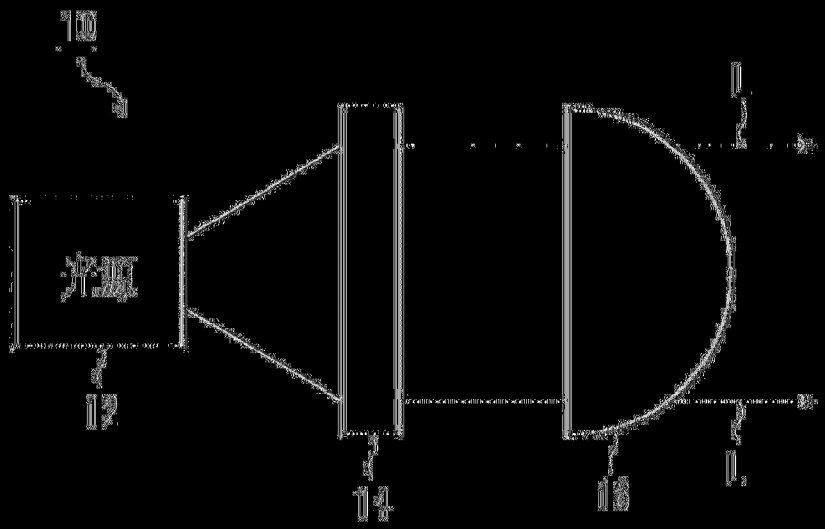


圖4

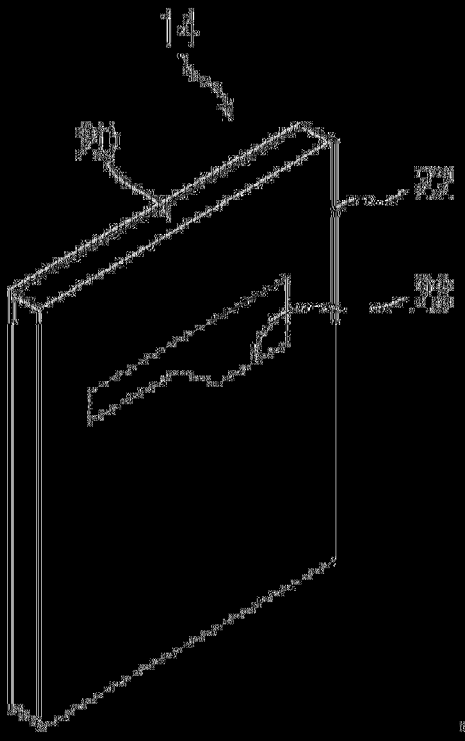


圖5

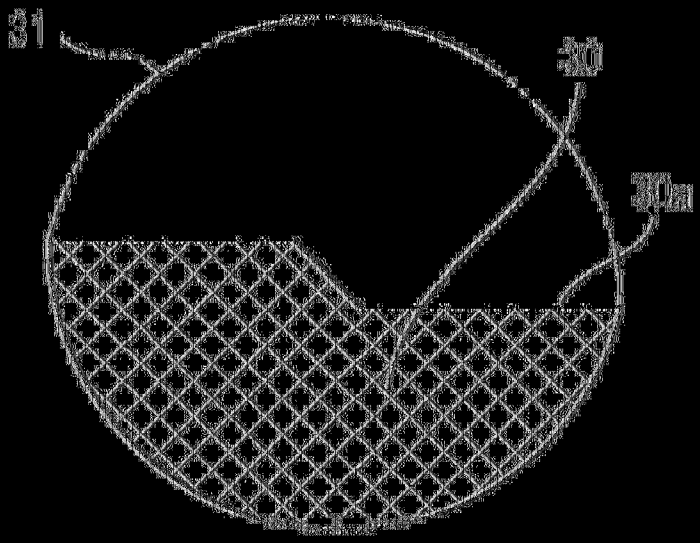


圖6

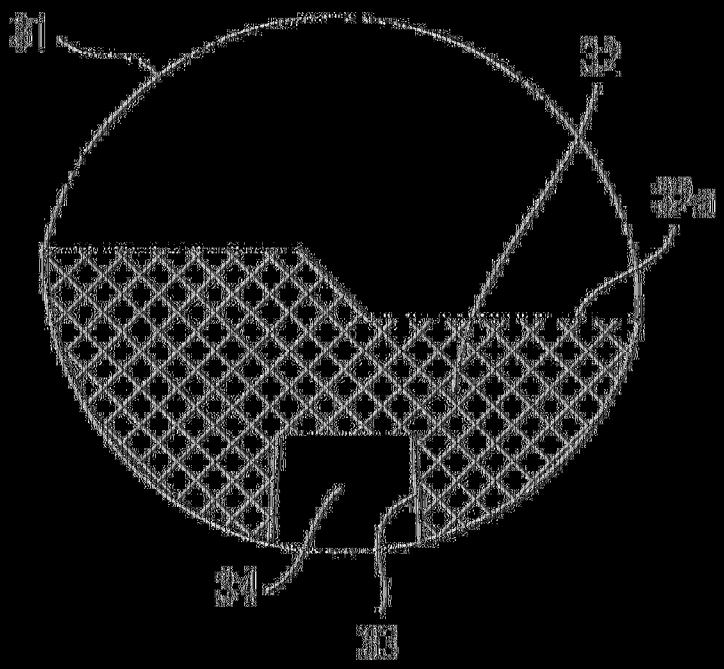


圖1

【發明說明書】

【中文發明名稱】組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件、頭燈單元

【英文發明名稱】COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, LIGHT SHIELDING FILM, OPTICAL ELEMENT, SOLID STATE IMAGING DEVICE, HEADLIGHT UNIT

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種組成物、硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。

【先前技術】

【0002】 為了遮蔽著色像素之間的光並提高對比度等，液晶顯示裝置中所使用之濾色器具備稱為黑矩陣之遮光膜。

又，目前，在行動電話及 PDA（Personal Digital Assistant：個人數字助理）等電子機器的行動終端中搭載有小型且薄型的攝像單元。為了防止產生雜訊及提高畫質等，在 CCD（Charge Coupled Device：電荷耦合元件）影像感測器及 CMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor：互補型金屬氧化膜半導體）影像感測器等固體攝像元件中設置有遮光膜。

【0003】 例如，在專利文獻 1 中，揭示有將藉由在分子內具有反應性（甲基）丙烯醯基之矽烷偶合劑進行了表面處理之二氧化矽等作為成分之遮光膜用黑色樹脂組成物。

【0004】 [專利文獻 1]日本特開 2016-161926 號公報

【發明內容】

【0005】 本發明人等對在專利文獻 1 中所記載的經表面處理之二氧化矽等進行探討之結果，發現了含有上述二氧化矽之組成物在放置時（靜置規定時間之後）的顯影殘渣抑制性及使用上述組成物而獲得之硬化膜的低反射性中的至少一者差。再者，上述放置時的顯影殘渣抑制性表示如下內容：使用組成物而形成組成物層，在將該組成物層靜置規定時間之後，實施了曝光及顯影處理時，抑制所產生之顯影殘渣。

【0006】 因此，本發明的課題為提供一種能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜之組成物。又，本發明的課題還為提供一種硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。

【0007】 本發明人進行苦心探討之結果，發現藉由以下結構能夠解決上述課題，並完成了本發明。

【0008】 〔1〕一種組成物，其係含有改質無機粒子和聚合性化合物，

上述改質無機粒子含有無機粒子和包覆上述無機粒子的一部分或全部之包覆層，

上述包覆層含有選自包括藉由鹼的作用而形成鹽之基團及藉由鹼的作用而極性增大之基團之群組中的至少 1 個特定基團和疏水基。

〔2〕如〔1〕所述之組成物，其中，上述特定基團為羧酸基或羧酸酐基。

〔3〕一種組成物，其係含有改質無機粒子和聚合性化合物，

上述改質無機粒子含有無機粒子和包覆上述無機粒子的一部分或全部

之包覆層，

上述包覆層含有選自包括羧酸基、磺酸基、磷酸基、硝酸基、酚性羥基及酸酐基之群組中的至少 1 種和疏水基。

〔4〕如〔1〕至〔3〕之任一項所述之組成物，其中，上述無機粒子的粒徑未達 100nm。

〔5〕如〔1〕至〔4〕之任一項所述之組成物，其係進一步含有色材。

〔6〕如〔5〕所述之組成物，其中，上述色材為黑色著色劑。

〔7〕如〔5〕或〔6〕所述之組成物，其中，上述色材為無機顏料。

〔8〕如〔1〕至〔7〕之任一項所述之組成物，其係進一步含有樹脂及聚合起始劑。

〔9〕如〔1〕至〔8〕之任一項所述之組成物，其係進一步含有樹脂、聚合起始劑及色材，

上述改質無機粒子、上述樹脂、上述聚合起始劑及上述聚合性化合物的合計含量與上述色材的含量的質量比為 0.01～2.00。

〔10〕如〔1〕至〔9〕之任一項所述之組成物，其中，上述改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 1.0～20.0 質量%。

〔11〕如〔1〕至〔10〕之任一項所述之組成物，其中，上述無機粒子含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦及氧化鋁之群組中的至少 1 種。

〔12〕如〔1〕至〔11〕之任一項所述之組成物，其中，上述疏水基含有選自包括氟原子及矽原子之群組中的至少 1 種。

〔13〕如〔1〕至〔12〕之任一項所述之組成物，其中，上述疏水基為二烷基矽氧烷基或氟烷基。

〔14〕一種硬化膜，其係使用〔1〕至〔13〕之任一項所述之組成物而形成。

〔15〕一種濾色器，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔16〕一種遮光膜，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔17〕一種光學元件，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔18〕一種固體攝像元件，其係含有〔14〕所述之硬化膜。

〔19〕一種頭燈單元，其係車輛用燈具的頭燈單元，該頭燈單元具有：

光源；及

遮光部，遮蔽從上述光源射出之光的至少一部分，

上述遮光部含有〔14〕所述之硬化膜。

[發明效果]

【0009】 依據本發明，能夠提供一種能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜之組成物。又，本發明還能夠提供一種硬化膜、濾色器、遮光膜、光學元件、固體攝像元件及頭燈單元。

【圖式簡單說明】

【0010】 圖 1 係表示固體攝像裝置的結構例之概略剖面圖。

圖 2 係放大表示圖 1 所示之固體攝像裝置所具備之攝像部之概略剖面圖。

圖 3 係表示紅外線感測器的結構例之概略剖面圖。

圖 4 係表示頭燈單元的結構例之示意圖。

圖 5 係表示頭燈單元的遮光部的結構例之示意性立體圖。

圖 6 係表示基於頭燈單元之配光圖案的一例之示意圖。

圖 7 係表示基於頭燈單元之配光圖案的另一例之示意圖。

【實施方式】

【0011】 以下，對本發明進行詳細說明。

以下記載之構成要件的說明有時依據本發明的代表性實施態樣而完成，但本發明並不限於該等實施態樣。

再者，在本說明書中，使用“～”所表示之數值範圍是指將“～”前後所記載之數值作為下限值及上限值而含有之範圍。

【0012】 又，在本說明書中之基團（原子團）的表述中，未記載經取代及未經取代的表述還包括不含有取代基的基團和含有取代基之基團。例如，“烷基”不僅包括不含有取代基的烷基（未經取代的烷基），而且還包括含有取代基之烷基（取代烷基）。

【0013】 又，本說明書中之“光化射線”或“放射線”例如表示遠紫外線、極紫外線（EUV：Extreme ultraviolet lithography）、X 射線及電子束等。又，本說明書中之“光”表示光化射線及放射線。除非另有特別說明，則本說明書中之“曝光”不僅包括基於遠紫外線、X 射線及 EUV 光等之曝光，還包括基於電子束及離子束等粒子束之描畫。

【0014】 又，本說明書中之“（甲基）丙烯酸酯”表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。本說明書中之“（甲基）丙烯酸”表示丙烯酸及甲基丙烯酸。本說明書中之“（甲基）丙烯醯基”表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基。本說明書中之“（甲基）丙烯醯胺”表示丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺。本說明書中之“單體”

與“monomer：單體”的含義相同。

【0015】 本說明書中之“ppm”表示“parts-per-million（10^{-6}）：百萬分率”，“ppb”表示“parts-per-billion（10^{-9}）：十億分率”，“ppt”表示“parts-per-trillion（10^{-12}）：兆分率”。

【0016】 又，本說明書中之“重量平均分子量（Mw）”為基於 GPC（Gel Permeation Chromatography：凝膠滲透層析）法之聚苯乙烯換算值。

本說明書中之“GPC 法”表示如下方法：使用 HLC-8020GPC（TOSOH CORPORATION 製）作為測量機器，使用 TSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000（TOSOH CORPORATION 製，4.6mmID×15cm）作為管柱，使用 THF（四氫呋喃）作為洗提液。

【0017】 除非另有特別說明，則本說明書中所表述之 2 價的基團（例如，-COO-）的鍵結方向並無限制。例如，在由“X-Y-Z”構成之式所表示之化合物中的 Y 為-COO-時，上述化合物可以為“X-O-CO-Z”，亦可以為“X-CO-O-Z”。

【0018】 [組成物]

作為本發明的組成物的一個較佳態樣，含有改質無機粒子及聚合性化合物。可以舉出如下內容：改質無機粒子含有無機粒子和包覆無機粒子的一部分或全部之包覆層，包覆層含有選自包括藉由鹼的作用而形成鹽之基團（以下，亦稱為“特定基團 A”。）及藉由鹼的作用而極性增大之基團（以下，亦稱為“特定基團 B”。）之群組中的至少 1 個特定基團和疏水基。

【0019】 在使用了上述結構的組成物之情況下，可以解決本發明的課題之機制並不明確，本發明人等推測如下。

改質無機粒子被具有特定基團之包覆層覆蓋，因此對由組成物形成硬化膜時所使用的顯影液之親和性優異。因此，推測本發明的組成物在放置後不易殘留源自改質無機粒子的殘渣，從而放置時的顯影殘渣抑制性優異。

又，在由組成物形成硬化膜之情況下，具有疏水基之改質無機粒子容易偏在於硬化膜的表面上，從而能夠在硬化膜的表面上形成適當的凹凸。因此，推測使用本發明的組成物而獲得之硬化膜能夠使照射到表面上之光散射，從而低反射性亦優異。

以下，將可以獲得組成物在放置時的顯影殘渣抑制性優異及由組成物形成之硬化膜的低反射性優異中的至少一者效果的情況亦稱為本發明的效果優異。

以下，對本發明的組成物所含有之成分進行說明。

【0020】〔改質無機粒子〕

本發明的組成物含有改質無機粒子。

改質無機粒子具有無機粒子和包覆上述無機粒子的一部分或全部之包覆層。

【0021】 ＜無機粒子＞

從硬化膜的各性能及操作性的平衡優異之觀點考慮，無機粒子的粒徑為 200nm 以下為較佳，未達 100nm 為更佳，10～90nm 為進一步較佳，20～80nm 為特佳，30～70nm 為最佳。

再者，“粒徑”表示藉由以下方法進行測量之粒子的平均一次粒徑。關於平均一次粒徑，能夠使用穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Micros

cope，TEM）進行測量。作為穿透式電子顯微鏡，例如能夠使用 Hitachi High-Technologies Corporation.製的穿透式顯微鏡 HT7700。

測出使用穿透式電子顯微鏡所獲得之粒子像的最大長度（Dmax：在粒子圖像的輪廓上的 2 點中之最大長度）及最大垂直長度（DV-max：以與最大長度平行的2條直線夾住圖像時，垂直連結2條直線之間之最短的長度），將其相乘平均值（Dmax×DV-max）$^{1/2}$ 作為粒徑。藉由該方法測量 100 個粒子的粒徑，將其算術平均值作為粒子的平均一次粒徑。

【0022】 作為無機粒子的形狀，例如可以舉出纖維狀、針狀、板狀、球狀、四壺狀及氣球狀，球狀為較佳。

無機粒子可以為單分散粒子，亦可以為凝聚粒子。

【0023】 無機粒子可以為中空粒子，亦可以為實心粒子。其中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，無機粒子為中空粒子為較佳。

中空粒子是指在粒子的內部存在空洞之粒子。中空粒子可以為粒子由內部的空洞及包圍空洞之外殼構成之結構。又，中空粒子亦可以為在粒子的內部存在複數個空洞之結構。

中空粒子的孔隙率為 3%以上為較佳。上限並無特別限制，但是未達 100%為較佳，90%以下為更佳。

【0024】 認為中空粒子在內部具有空洞，相較於不具有中空結構的粒子，比重小，因此在使用組成物而形成之硬化膜中，中空粒子浮出表面而更加提高偏在於遮光膜表面上之效果。

又，關於中空粒子，相較於不具有中空結構的無機粒子，無機粒子自身的折射率低。例如，在由二氧化矽構成中空粒子時，中空二氧化矽粒子

由於具有折射率低的空氣（折射率=1.0），因此中空二氧化矽粒子自身的折射率成為 1.2～1.4，相較於通常的二氧化矽（折射率=1.6），顯著變低。因此，認為藉由使用含有中空粒子之組成物而形成遮光膜，折射率低的中空粒子偏在於遮光膜的表面上，可以獲得 AR（Anti-Reflection：防反射）型的低反射效果，從而提高遮光膜的低反射性。

作為中空粒子，例如可以舉出日本特開 2001-233611 號公報及日本專利第 3272111 號公報中所記載之中空二氧化矽粒子以及 THRULYA 4110（產品名稱、JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製）。

【0025】 實心粒子是指在粒子的內部實質上不存在空洞的粒子。

具體而言，實心粒子的孔隙率未達 3%為較佳。

作為實心粒子，例如可以舉出 IPA-ST-L（產品名稱、Nissan Chemical Corporation 製）。

【0026】 作為無機粒子，可以使用複數個無機粒子以鏈狀連接之粒子凝聚體亦即念珠狀無機粒子。作為念珠狀無機粒子，藉由含有金屬氧化物的無機粒子接合粒徑為 5～50nm 的複數個球狀膠體無機粒子而獲得者為較佳。

作為念珠狀無機粒子，例如可以舉出日本專利第 4328935 號公報及日本特開 2013-253145 號公報中所記載之氧化矽溶膠，念珠狀膠體無機粒子為較佳。

【0027】 無機粒子為除了黑色以外的顏色為較佳。無機粒子可以具有紅色、藍色、黃色、綠色、紫色、橙色或白色等顏色，亦可以為無色。其中，無機粒子為白色或無色為較佳。

【0028】 作為無機粒子，例如可以舉出無機氧化物、無機氮化物、無機碳化物、碳酸鹽、硫酸鹽、矽酸鹽、磷酸鹽及該等中的 2 種以上的複合化物，無機氧化物、無機氮化物或碳酸鹽為較佳，無機氧化物為更佳。再者，無機粒子至少含有矽為較佳。

【0029】 作為無機粒子，例如可以舉出二氧化矽（Silicon dioxide）、二氧化鈦（titanium dioxide）、氧化鋁（Aluminum oxide）、雲母化合物、氧化鋅、氧化鋯石、氧化錫、鈦酸鉀、鈦酸鍶、硼酸鋁、氧化鎂、硼酸鎂、氫氧化鋁、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鈦、鹼性硫酸鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鈣、硫酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、磷酸鈣、氮化矽、氮化鈦、氮化鋁、碳化矽、碳化鈦及硫化鋅。

其中，含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁、雲母化合物、玻璃、鈦酸鉀、鈦酸鍶、硼酸鋁、氧化鎂、碳酸鈣、碳酸鎂、矽酸鈣、矽酸鎂、磷酸鈣及硫酸鈣之群組中的至少 1 種為較佳，含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁及碳酸鈣之群組中的至少 1 種為更佳，含有選自包括二氧化矽、二氧化鈦及氧化鋁之群組中的至少 1 種為進一步較佳，含有二氧化矽為特佳。

【0030】 無機粒子的折射率為 1.10～1.40 為較佳，1.15～1.35 為更佳。

【0031】 無機粒子可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。

在無機粒子含有二氧化矽（Silicon dioxide）之情況下，二氧化矽（Silicon dioxide）的含量相對於無機粒子的總質量為 75～100 質量%為較佳，90～100 質量%為更佳，99～100 質量%為進一步較佳。

【0032】 ＜包覆層＞

包覆層具有特定基團（選自包括特定基團 A 及特定基團 B 之群組中的至少 1 個基團）和疏水基。

包覆層為包覆上述無機粒子的一部分或全部之層。亦即，基於包覆層之無機粒子的包覆可以包覆無機粒子的整個表面，亦可以僅包覆無機粒子的一部分的表面。基於上述包覆層之無機粒子的包覆率相對於無機粒子的總表面積為 10%以上為較佳，30%以上為更佳，50%以上為進一步較佳。上限相對於無機粒子的總表面積為 100%以下為較佳，80%以下為更佳。

包覆層可以直接配置於無機粒子的表面上，亦可以在與無機粒子之間隔著其他層而配置。

【0033】 作為特定基團，從後述實施例一欄中的保存穩定性（黏度）的評價更加優異之觀點考慮，特定基團 B（藉由鹼的作用而極性增大之基團）為較佳。

又，作為特定基團，從後述實施例一欄中的保存穩定性（反射率）的評價更加優異之觀點考慮，特定基團 B（藉由鹼的作用而極性增大之基團）或除了羧酸基以外的藉由鹼的作用而形成鹽之基團為較佳。

【0034】（疏水基）

作為疏水基，只要為顯示疏水性之基團，則並無特別限制。

作為疏水基，例如可以舉出含有矽原子之基團、含有氟原子之基團、可以含有取代基的烷基、可以含有取代基的芳基、（甲基）丙烯醯基、環氧丙氧基及胺基。

其中，疏水基含有選自包括氟原子及矽原子之群組中的至少 1 種為較

佳，含有矽原子為更佳。

作為含有矽原子之基團，矽氧烷基或甲矽烷基為較佳，矽氧烷基為更佳，二烷基矽氧烷基為進一步較佳。含有矽原子之基團可以為鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

作為含有氟原子之基團，氟烷基為較佳，全氟烷基為更佳。含有氟原子之基團可以為鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

【0035】 再者，在為了製作改質無機粒子而使用了矽烷偶合劑之情況下，上述中之矽原子不包含源自與無機粒子直接鍵結之水解性甲矽烷基之矽。

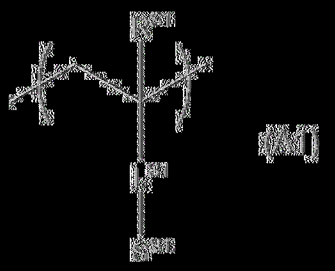
例如，即使在使 3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷的三甲氧基甲矽烷基與二氧化矽進行反應來製作具有甲基丙烯醯基之改質二氧化矽之情況下，源自與二氧化矽進行反應之上述三甲氧基甲矽烷基之矽原子亦不對應於包覆層所具有之矽原子。

【0036】 作為疏水基，後述式（A1）所表示之重複單元中所包含之基團（較佳為，式（A1）中之 S^{S1} 所表示之基團）為較佳。換言之，包覆層含有包含式（A1）所表示之重複單元之聚合物為較佳。

包覆層可以局部包含上述聚合物，包覆層亦可以為上述聚合物其本身。上述聚合物的含量相對於包覆層的總質量為 10～100 質量%為較佳，70～100 質量%為更佳，95～100 質量%為進一步較佳。

【0037】 將上述聚合物所含有之式（A1）所表示之重複單元示於以下。

【0038】 [化學式 1]



(A1)

[0039] 式（A1）中，R^{S1}表示可以含有取代基的烷基或氫原子。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述烷基的碳數為1～10為較佳，1～3為更佳。在上述烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數量亦計入而獲得之碳數。

其中，R^{S1}為氫原子或甲基為較佳。

[0040] 式（A1）中，L^{S1}表示單鍵或2價的連結基。

作為上述2價的連結基，例如可以舉出醚基（-O-）、羰基（-CO-）、酯基（-COO-）、硫醚基（-S-）、$-SO_2-$、$-NR^N-$（R^N表示氫原子或烷基）、2價的烴基（伸烷基、伸烯基（例：-CH=CH-）或伸炔基（例：-C≡C-等）及伸芳基）、$-SiR^{SX}_2-$（R^{SX}表示氫原子或取代基）以及組合該等而獲得之基團。

如果可以，上述2價的連結基可以具有取代基，上述2價的連結基的取代基可以為後述S^{S1}所表示之基團，亦可以為局部含有後述S^{S1}所表示之基團之基團。

其中，上述2價的連結基為組合選自包括醯胺基及伸烷基（較佳為碳數1～10的伸烷基）之群組中的基團而獲得之基團為較佳。

[0041] 其中，上述2價的連結基為*A-CO-O-*B或*A-CO-O-伸烷基-*B所表示之基團為較佳。

*B 表示與式（A1）中的 S^{S1} 的鍵結位置，*A 表示與*B 相反的一側的鍵結位置。

上述伸烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述伸烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。上述伸烷基為直鏈狀為較佳。

上述伸烷基的碳數為 1～10 為較佳，1～3 為更佳。在上述伸烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數量亦計入而獲得之碳數。上述伸烷基為未經取代為較佳。

【0042】 S^{S1} 表示疏水基。

上述疏水基含有矽原子或氟原子為較佳。

作為上述疏水基，未經取代的烷基、氟烷基或後述式（SS1）所表示之基團為較佳，氟烷基或後述式（SS1）所表示之基團為更佳，二烷基矽氧烷基或氟烷基為進一步較佳。

【0043】 S^{S1} 所表示之上述未經取代的烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述未經取代的烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述未經取代的烷基的碳數為 1～10 為較佳，1～5 為更佳。

【0044】 S^{S1} 所表示之上述氟烷基的烷基部分可以為直鏈狀及支鏈狀。又，上述烷基部分可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述烷基部分的碳數為 1～15 為較佳，1～10 為更佳。

上述烷基部分不含有除了氟原子以外的取代基亦較佳。

上述氟烷基所具有之氟原子的數量為 1～30 個為較佳，5～20 個為更佳。

上述烷基其整體或一部分成為全氟烷基亦較佳。

[0045] 作為 S^{S1}，式（SS1）所表示之基團為較佳。

$$*\text{-}L^{S2}\text{-}O\text{-}SiR^{S2}{}_3 \quad \text{（SS1）}$$

式（SS1）中，R^{S2}表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。*表示鍵結位置。

上述烴基的碳數為 1～20 為較佳，1～10 為更佳，1～5 為進一步較佳。在上述烴基含有取代基之情況下，在此所述之碳數是計取代基中能夠存在之碳原子的數量亦計入而獲得之碳數。

上述烴基為烷基為較佳。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

存在複數個之 R^{S2}可以分別相同，亦可以不同。

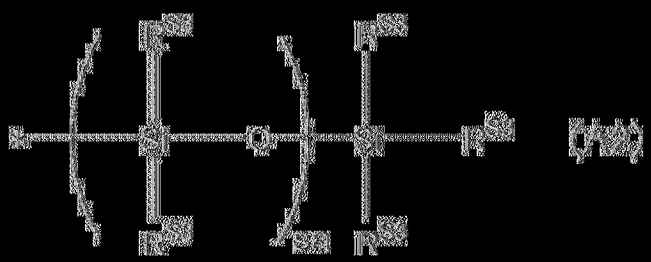
[0046] L^{S2}表示單鍵或 2 價的連結基。

作為 L^{S2}中之 2 價的連結基，例如可以同樣地舉出以式（A1）中的 L^{S1}中之 2 價的連結基為例而舉出之基團。

又，L^{S2}中之 2 價的連結基可以含有 1 個以上（例如 1～1000 個）的 $SiR^{S2}{}_2O$。再者，上述 $SiR^{S2}{}_2O$中之 R^{S2}與上述 R^{S2}相同。

[0047] 作為 S^{S1}，式（A2）所表示之基團為更佳。

[0048] [化學式 2]



【0049】 式（A2）中，*表示鍵結位置。sa 表示 1～1000 的整數。R^{S3} 分別獨立地表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基或後述式（A3）所表示之基團。

式（A2）中，存在複數個之 R^{S3} 可以分別相同，亦可以不同。

作為能夠由 R^{S3} 表示之上述烴基，例如可以舉出能夠由上述 R^{S2} 表示之可以具有取代基的烴基。

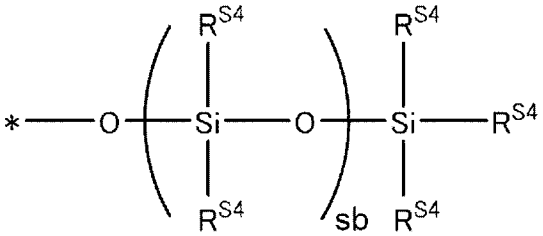
其中，式（A2）中的與右端的 Si 鍵結之 R^{S3} 分別獨立地為上述烴基為較佳。

在式（A2）中的 sa 為 1 的情況下，“-（-SiR^{S3}_2-O-）$_{sa}$-”中的 R^{S3} 分別獨立地為後述式（A3）所表示之基團為較佳。

在“-（-SiR^{S3}_2-O-）$_{sa}$-”中的存在“2×sa”個之 R^{S3} 中，作為式（A3）所表示之基團之 R^{S3} 的數量為 0～1000 個為較佳，0～10 個為更佳，0～2 個為進一步較佳。

將式（A3）所表示之基團示於以下。

【0050】 [化學式 3]



(A3)

【0051】 式（A3）中，*表示鍵結位置。sb 表示 0～300 的整數。R^{S4} 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。

式（A3）中，存在複數個之 R^{S4} 可以分別相同，亦可以不同。

作為能夠由 R^{S4} 表示之上述烴基，例如可以舉出能夠由上述 R^{S2} 表示之

可以具有取代基的烴基。

【0052】 含有式（A1）所表示之重複單元之聚合物可以含有除了式（A1）所表示之重複單元以外的其他重複單元。

作為上述其他重複單元，源自（甲基）丙烯酸之重複單元或不含有矽原子的重複單元為較佳。

上述其他重複單元的分子量為 86～1000 為較佳，100～500 為更佳。

【0053】 在包覆層所含有之聚合物中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，式（A1）所表示之重複單元的含量相對於所有重複單元為 10～100 質量%為較佳，60～100 質量%為更佳，90～100 質量%為進一步較佳。

【0054】（特定基團）

作為特定基團 A（藉由鹼的作用而形成鹽之基團），只要為與鹼形成鹽之基團，則並無特別限制。作為特定基團 A，例如可以舉出酸基，羧酸基、磺酸基、磷酸基、硝酸基或酚性羥基為較佳，羧酸基或酚性羥基為更佳。

【0055】 特定基團 B（藉由鹼的作用而極性增大之基團）表示藉由鹼的作用進行分解等以形成極性基而極性增大之基團。

作為特定基團 B，例如可以舉出內酯基、羧酸酯基（-COO-）、羧酸酐基等酸酐基（-C（O）OC（O）-）、酸醯亞胺基（-NHCONH-）、羧酸硫酯基（-COS-）、碳酸酯基（-OC（O）O-）、硫酸酯基（-OSO_2O-）及磺酸酯基（-SO_2O-）。

其中，羧酸酯基或酸酐基為較佳，羧酸酐基為更佳。

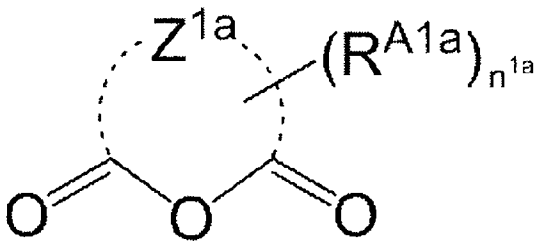
羧酸酐基可以為鏈狀及環狀中的任一種，環狀為較佳。

作為環狀的羧酸酐基的環，5～7 員環為較佳，5 員環或 6 員環為更佳，

5 員環為進一步較佳。

【0056】 作為特定基團 B，從式（P-1）所表示之化合物去除 1 個或 2 個氫原子而獲得之基團為較佳，從式（P-1）所表示之化合物去除 1 個氫原子而獲得之基團為更佳。

【0057】 [化學式 4]



P - 1

【0058】 式（P-1）中，R^{A1a} 表示取代基。n^{1a} 表示 0 以上的整數。Z^{1a} 表示形成包含式中的-C（=O）-O-C（=O）-之環之 2 價的基團。

【0059】 作為 R^{A1a} 所表示之取代基，例如可以舉出烷基。

【0060】 Z^{1a} 表示形成包含-C（=O）-O-C（=O）-之環之 2 價的基團。

作為 Z^{1a}，伸烷基、伸烯基或組合該等而獲得之基團為較佳，伸烷基或伸烯基為更佳。

上述伸烷基或烯基的碳數為 1～10 為較佳，2～5 為更佳，2～3 為進一步較佳。

【0061】 n^{1a} 表示 0 以上的整數。作為 n^{1a}，0～4 的整數為較佳，0～2 的整數為更佳，0～1 為進一步較佳。

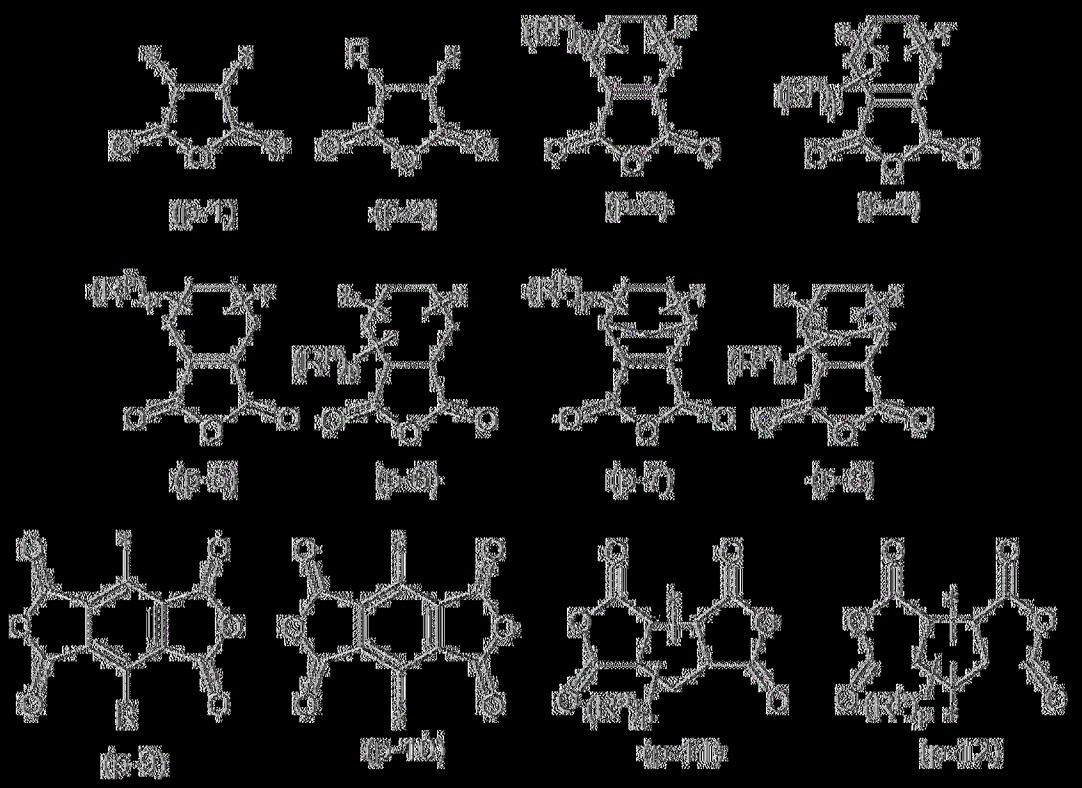
在 n^{1a} 表示 2 以上的整數之情況下，存在複數個之 R^{A1a} 可以相同，亦可以不同。又，存在複數個之 R^{A1a} 可以相互鍵結而形成環，但是不相互鍵結而形成環為較佳。

【0062】 作為含有特定基團 B 之基團，式（p-1）～（p-12）中的任

一個所表示之基團為較佳。

再者，R 分別獨立地表示氫原子或取代基。RP 分別獨立地表示取代基，p 分別獨立地表示 0～9 的整數。*表示鍵結位置。

[0063] [化學式 5]



[0064] 包覆層可以含有包含具有特定基團之重複單元之聚合物。

作為具有特定基團之重複單元，含有選自包括式（D）～（F）所表示之重複單元之群組中的至少 1 種為較佳，含有式（E）或（F）所表示之重複單元為更佳。

[0065] [化學式 6]

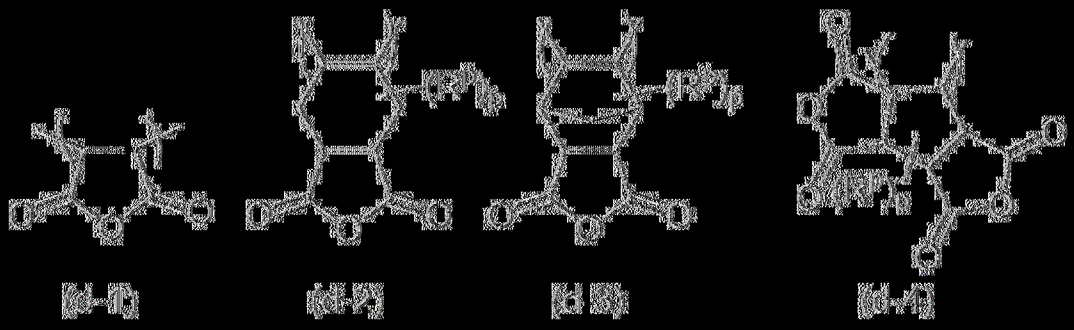
[0066] 式（D）中，“cyclic”表示導入了酸解基之環狀基。

作為酸解基，特定基團 B 所具有之酸解基為較佳。

環狀基中所包含之原子數並無特別限制。

[0067] 作為式（D）所表示之重複單元，式（d-1）～（d-4）中的任一個所表示之重複單元為較佳。R^P 分別獨立地表示取代基，p 分別獨立地表示 0～4 的整數。

[0068] [化學式 7]



[0069] [化學式 8]

[0070] 式（E）中，Rc 分別獨立地表示氫原子或有機基團。

作為有機基團，可以舉出可以含有取代基的烷基、環烷基、芳基、芳烷基及烯基。

“cyclic”表示導入了酸解基之環狀基。

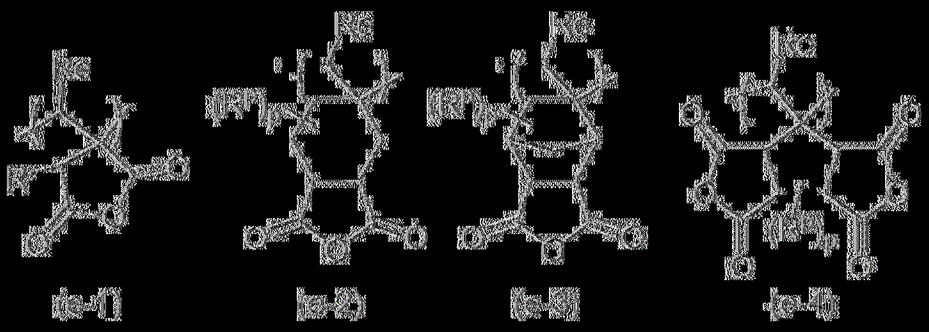
作為酸解基，特定基團 B 所具有之酸解基為較佳。

環狀基中所包含之原子數並無特別限制。

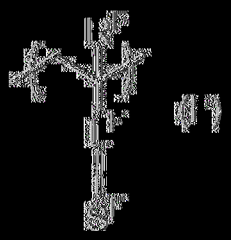
[0071] 作為式（E）所表示之重複單元，式（e-1）～（e-4）中的任一個所表示之重複單元為較佳。R 表示氫原子或取代基。R^P 分別獨立地表示取代基，p 分別獨立地表示 0～8 的整數。Rc 分別獨立地表示氫原子或

有機基團。

[0072] [化學式 9]



[0073] [化學式 10]



[0074] 式（F）中，R^F表示可以含有取代基的烷基或氫原子。

上述烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。

上述烷基的碳數為 1～10 為較佳，1～3 為更佳。在上述烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數目亦計入而獲得之碳數。

其中，R^F為氫原子或甲基為較佳。

[0075] 式（F）中，L^F表示單鍵或 2 價的連結基。

作為上述 2 價的連結基，例如可以舉出醚基（-O-）、羰基（-CO-）、酯基（-COO-）、硫醚基（-S-）、-SO_2-、-NR^N-（R^N表示氫原子或烷基）、2 價的烴基（伸烷基、伸烯基（例：-CH=CH-）、伸炔基（例：-C≡C-等）及伸芳基）以及組合該等而獲得之基團。

其中，上述2價的連結基為組合選自由羰基及伸烷基（較佳為碳數1～10的伸烷基）之群組中的基團而獲得之基團為較佳。

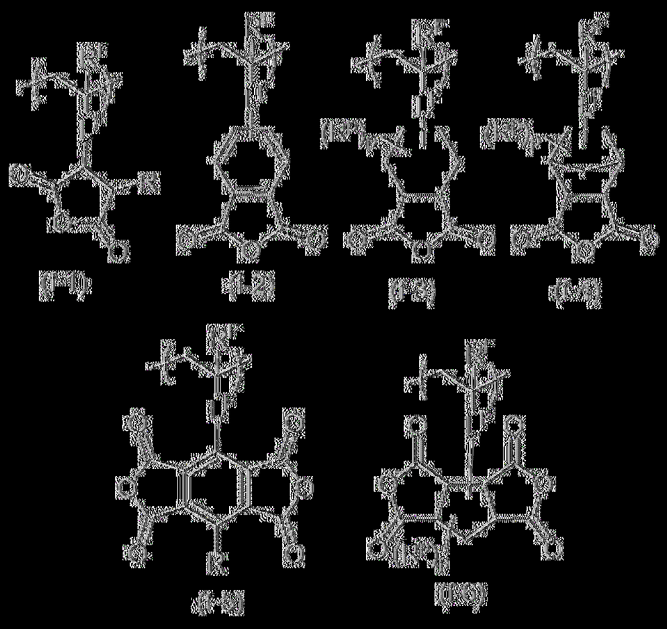
上述伸烷基可以為直鏈狀及支鏈狀中的任一種。又，上述伸烷基可以整體為環狀結構，亦可以局部含有環狀結構。上述伸烷基為直鏈狀為較佳。

上述伸烷基的碳數為1～10為較佳，1～3為更佳。在上述伸烷基含有取代基之情況下，在此所述之較佳的碳數是指取代基中能夠存在之碳原子的數量亦計入而獲得之碳數。上述伸烷基為未經取代為較佳。

[0076] S^F表示酸酐基。作為上述酸酐基，特定基團B所具有之酸酐基為較佳。

[0077] 作為式（F）所表示之重複單元，式（f1）～（f6）中的任一個所表示之重複單元為較佳。R^F分別獨立地表示可以含有取代基的烷基或氟原子。R^P分別獨立地表示取代基，p分別獨立地表示0～8的整數。Rc分別獨立地表示氟原子或有機基團。L^F表示單鍵或2價的連結基。R表示氟原子或取代基。

[0078] [化學式11]



【0079】 作為用於形成具有特定基團之重複單元的單體，例如可以舉出衣康酸酐、順丁烯二酸酐、烯丙基琥珀酸酐、（2-甲基-2-丙烯基）琥珀酸酐、2-辛烯基琥珀酸酐、2,3-二甲基順丁烯二酸酐、2-十二烯-1-基琥珀酸酐、5-（2,5-二氧四氫呋喃基）-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐、雙環[2.2.2]辛-5-烯-2,3-二羧酸酐、2-丁烯-1-基琥珀酸酐、1-環己烯-1,2-二羧酸酐、檸康酸酐、5-降莰烯-2,3-二羧酸酐、苯基順丁烯二酸酐及順-4-環己烯-1,2-二羧酸酐。

其中，作為上述單體，衣康酸酐、順丁烯二酸酐或烯丙基琥珀酸酐為較佳。

【0080】 包覆層所含有之聚合物實質上不含有具有水解性甲矽烷基之重複單元為較佳。

實質上不含有上述重複單元表示在包覆層所含有之聚合物中，具有水解性甲矽烷基之重複單元的含量相對於所有重複單元為 1.0 質量%以下，0.1 質量%以下為較佳。上限為 0 質量%為較佳。

【0081】 ＜改質無機粒子的特徵＞

從本發明的效果更加優異之觀點考慮，改質無機粒子的粒徑（數量平均粒徑）為 1～500nm 為較佳，20～200nm 為更佳，30～160nm 為進一步較佳，30～100nm 為特佳。

關於上述改質無機粒子的粒徑，能夠藉由與使用 TEM 等進行測量之上述無機粒子的粒徑（數量平均粒徑）相同的方法來測量。

【0082】 在改質無機粒子中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，包覆層的含量相對於改質無機粒子的總質量為 2 質量%以上為較佳，6 質量%以上為更佳，8 質量%以上為進一步較佳。上限相對於改質無機粒子的總

質量為 30 質量%以下為較佳，20 質量%以下為更佳，15 質量%以下為進一步較佳。

【0083】 改質無機粒子可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。其中，改質無機粒子單獨使用 1 種或混合使用 2 種為較佳。

在使用 2 種以上的改質無機粒子之情況下，合計含量在下述範圍內為較佳。

改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 0.1～30.0 質量%為較佳，0.5～20.0 質量%為更佳，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，1.0～20.0 質量%為進一步較佳，2.5～16.0 質量%為特佳。

本說明書中之組成物的“固體成分”表示形成硬化膜之成分，在組成物含有溶劑（有機溶劑、水等）之情況下，表示除了溶劑以外的所有成分。又，只要為形成硬化膜之成分，則液體狀的成分亦視為固體成分。

【0084】 ＜改質無機粒子之製造方法＞

作為改質無機粒子之製造方法，並無特別限制，例如可以舉出以下之製造方法 A。

可以舉出改質無機粒子之製造方法 A，該方法包括如下步驟：使含有無機粒子及包覆無機粒子且包含乙烯性不飽和基之包覆前驅物層之改質無機粒子前驅物中之包覆前驅物層的上述乙烯性不飽和基、後述式（1b）所表示之化合物中之乙烯性不飽和基、含有上述特定基團且具有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）中之乙烯性不飽和基進行聚合，以將含有聚合物之包覆層形成於無機粒子的表面上，從而包覆無機粒子之步驟（包覆層形成步驟）。

[0085] 上述改質無機粒子之製造方法A中之改質無機粒子前驅物含有無機粒子和包覆無機粒子之包覆前驅物層。

作為改質無機粒子前驅物中之無機粒子，例如可以舉出以改質無機粒子的無機粒子為例而舉出之無機粒子。

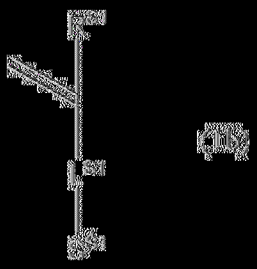
改質無機粒子前驅物中之包覆前驅物層含有乙烯性不飽和基（例如，（甲基）丙烯醯基、乙烯基及苯乙烯基等）。

改質無機粒子前驅物可以購買市售品來使用，亦可以進行製造來使用。

作為製造改質無機粒子前驅物之方法，例如可以舉出如下方法：使含有乙烯性不飽和基之矽烷偶合劑（例如，3-甲基丙烯醯氧基丙基-三甲氧基矽烷等）與無機粒子進行反應以在無機粒子的表面上形成包覆前驅物層，從而製造改質無機粒子前驅物。

[0086] 將式（1b）所表示之化合物示於以下。

[0087] [化學式12]



[0088] 式（1b）中，R^{S1}表示可以含有取代基的烷基或氫原子。

L^{S1}表示單鍵或2價的連結基。

S^{S1}表示含有SiR^{S2}_2O之基團。

R^{S2}表示可以含有取代基的碳數1～20的烷基。

存在複數個之R^{S2}可以分別相同，亦可以不同。

式（1b）中的各符號所表示之基團分別與式（A1）中的對應之符號所表示之基團相同。

亦即，式（1b）所表示之化合物為相當於式（A1）所表示之重複單元之單體。

【0089】 包覆層形成步驟為如下步驟：使上述改質無機粒子前驅物的包覆前驅物層中之乙烯性不飽和基、式（1b）所表示之化合物中之乙烯性不飽和基（較佳為，式（1b）所表示之化合物中之、式（1b）中明確表示之乙烯性不飽和基）、含有特定基團且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）中之乙烯性不飽和基進行聚合（通常為自由基聚合），以將含有聚合物之包覆層形成於無機粒子的表面上，從而包覆無機粒子。

在實施包覆層形成步驟時，在聚合體系中，除了式（1b）所表示之化合物及含有特定基團 A 且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）以外，亦可以存在其他含有乙烯性不飽和基之化合物（以下，亦稱為“其他化合物”。）。

上述其他化合物為不含有矽原子的化合物為較佳。

作為上述其他化合物，（甲基）丙烯酸系化合物為較佳。上述其他化合物的分子量為 86～1000 為較佳，100～700 為更佳。

在實施包覆層形成步驟時的聚合體系中，式（1b）所表示之化合物及含有特定基團且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）的合計含量相對於式（1b）所表示之化合物、含有特定基團且含有乙烯性不飽和基之化合物（較佳為，式（P-1）所表示之化合物）及其

他化合物（較佳為，不含有矽原子的化合物）的合計含量為 10～100 質量%為較佳，60～100 質量%為更佳，90～100 質量%為進一步較佳。

【0090】 在包覆層形成步驟之後，實施純化處理為較佳，在該純化處理中，將在包覆層形成步驟中不會被吸入包覆層的聚合物中而聚合生成之聚合生成物的一部分或全部與所獲得之改質無機粒子進行分離。

作為純化處理，例如可以舉出如下處理：將實施了包覆層形成步驟之溶液進行過濾（較佳為微過濾）而獲得改質無機粒子作為過濾物，並將上述聚合生成物分離至濾液中之處理。

作為純化處理，除此以外，亦可以舉出如下處理：對實施了包覆層形成步驟之溶液進行遠心分離，從而分離成含有上述聚合生成物之上清液和含有改質無機粒子之沉澱物之處理。

在實施上述過濾和/或上述遠心分離時，可以對實施了包覆層形成步驟之溶液實施用於有效地進行純化處理的處理（例如，添加適當的溶劑和/或蒸餾去除溶劑的一部分等）。

【0091】 又，亦可以不實施純化處理而使實施了包覆層形成步驟之溶液的溶劑蒸發，從而獲得在表面上附著有上述聚合生成物之狀態的改質無機粒子。

【0092】 所獲得之改質無機粒子可以直接與其他原料進行混合而用於組成物之製造中。又，亦可以使改質無機粒子再次分散於另一溶劑中，將所獲得之分散液用於組成物之製造中，以使其與其他原料進行混合。

亦可以將實施了包覆層形成步驟之含有改質無機粒子之溶液直接與其他原料進行混合而用於組成物之製造中。

【0093】 又，作為改質無機粒子之製造方法，亦可以舉出以下之製造方法 B。

亦可以舉出改質無機粒子之製造方法 B，該方法包括如下步驟：使含有疏水基之矽烷偶合劑和含有特定基團之矽烷偶合劑與無機粒子進行反應，以將包覆層形成於無機粒子的表面上，從而包覆無機粒子之步驟（包覆層形成步驟 B）。

再者，藉由上述製造方法 B 所獲得之改質無機粒子對應於用至少包含含有疏水基之矽烷偶合劑和含有特定基團之矽烷偶合劑之矽烷偶合劑進行表面修飾之無機粒子。

【0094】 作為無機粒子，例如可以舉出以改質無機粒子的無機粒子為例而舉出之無機粒子。

作為含有疏水基之矽烷偶合劑，例如可以舉出含有上述式（A1）中之 S^{S1} 所表示之基團之矽烷偶合劑。

【0095】 作為含有特定基團之矽烷偶合劑，式（2b）所表示之化合物為較佳。

S^{S2}-L^{S2}-Si（X）$_a$（Y）$_b$ （2b）

式（2b）中，X 表示羥基或-OR^{S3}。R^{S3} 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。Y 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。L^{S2} 表示單鍵或 2 價的連結基。S^{S2} 表示特定基團。a 表示 1～3 的整數。b 表示 0～2 的整數。其中，a+b 為 3。

【0096】 X 表示羥基或-OR^{S3}。

R^{S3} 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。

作為 R^{S3}，可以含有取代基的碳數 1～10 的烴基為較佳，未經取代的碳數 1～10 的烴基為更佳，未經取代的碳數 1～5 的烴基為進一步較佳，甲基或乙基為特佳。

存在複數個之 R^{S3} 可以分別相同，亦可以不同。

【0097】 Y 表示可以含有取代基的碳數 1～20 的烴基。

Y 與 R^{S3} 的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0098】 L^{S2} 表示單鍵或 2 價的連結基。

其中，作為 L^{S2}，可以含有取代基的伸烷基為較佳。

可以含有取代基的伸烷基的碳數為 1～20 為較佳，1～10 為更佳，1～5 為進一步較佳。

上述伸烷基可以為直鏈狀、支鏈狀及環狀中的任一種。

【0099】 S^{S2} 表示特定基團。

作為 S^{S2} 所表示之特定基團，與上述包覆層所具有之特定基團的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0100】 a 表示 1～3 的整數。作為 a，2～3 為較佳，3 為更佳。

b 表示 0～2 的整數。作為 b，0～1 為較佳，0 為更佳。

其中，a+b 為 3。

【0101】 除了上述含有疏水基之矽烷偶合劑和上述含有特定基團之矽烷偶合劑以外，亦可以進一步使用其他矽烷偶合劑。

作為其他矽烷偶合劑，可以舉出不含有疏水基及特定基團 A 或特定基團 B 而含有胺基、芳基或環氧基之矽烷偶合劑。

【0102】 本發明的組成物除了上述改質無機粒子以外，亦可以具有其

他改質無機粒子或其他無機粒子。

作為其他改質無機粒子，例如只要為除了上述改質無機粒子以外的改質無機粒子，則並無特別限制，但是可以舉出不具有特定基團而具有疏水基之改質無機粒子、不具有疏水基而具有特定基團之改質無機粒子以及疏水基、特定基團 A 及特定基團 B 均不具有的改質無機粒子。

作為其他改質無機粒子所含有之無機粒子，可以舉出上述改質無機粒子所具有之無機粒子。

【0103】 在包覆層形成步驟 B 之後，實施將所獲得之改質無機粒子進行分離之上述純化處理為較佳。

【0104】〔聚合性化合物〕

本發明的組成物含有聚合性化合物。

在本說明書中，“聚合性化合物”表示能夠在後述聚合起始劑等的作用下進行聚合的有機化合物（例如，含有乙烯性不飽和基之有機化合物）。

在本發明的組成物含有溶劑之情況下，聚合性化合物溶解於溶劑中而存在為較佳。

【0105】 聚合性化合物可以為低分子的聚合性化合物，亦可以為高分子的聚合性化合物。

作為低分子的聚合性化合物，例如可以舉出後述聚合性低分子化合物。

作為高分子的聚合性化合物，例如可以舉出為後述樹脂且含有在聚合起始劑的作用下進行聚合之基團（乙烯性不飽和基等）之樹脂。

聚合性化合物的含量（低分子的聚合性化合物和高分子的聚合性化合

物的合計含量）相對於組成物的總固體成分為 10～90 質量%為較佳。

其中，在本發明的組成物不含有後述色材的情況下，聚合性化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 50～90 質量%為較佳，65～85 質量%為更佳。

又，在本發明的組成物含有後述色材之情況下，聚合性化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 15～55 質量%為較佳，20～50 質量%為更佳。

又，聚合性化合物的含量相對於組成物的所有非著色有機固體成分為 20～95 質量%為較佳，50～90 質量%為更佳，70～88 質量%為進一步較佳。

非著色有機固體成分是指為固體成分且為非著色性有機成分。例如，上述無機粒子不對應於有機成分而不包含於非著色有機固體成分中。

又，即使為有機成分，用作色材或著色劑之成分（有機顏料等）亦為著色性成分，因此不包含於非著色有機固體成分中。

作為非著色有機固體成分，例如可以舉出聚合性化合物、為後述樹脂且不含有在聚合起始劑的作用下進行聚合之基團（乙烯性不飽和基等）的樹脂、聚合起始劑、界面活性劑及聚合抑制劑。

【0106】〔聚合性低分子化合物〕

聚合性低分子化合物為聚合性化合物的一形態。

組成物中之聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 5～60 質量%為較佳。

其中，在本發明的組成物不含有後述色材的情況下，聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 20～50 質量%為較佳，25～40 質

量%為更佳。

又，在本發明的組成物含有後述色材之情況下，聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的總固體成分為 7～30 質量%為較佳，10～20 質量%為更佳。

又，聚合性低分子化合物的含量相對於組成物的所有非著色有機固體成分為 10～70 質量%為較佳，20～60 質量%為更佳，30～50 質量%為進一步較佳。

聚合性低分子化合物可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。在使用 2 種以上的聚合性低分子化合物之情況下，合計含量在上述範圍內為較佳。

聚合性低分子化合物的分子量（或重量平均分子量）並無特別限制，2500 以下為較佳。下限為 100 以上為較佳。

【0107】 聚合性低分子化合物為含有乙烯性不飽和基（含有乙烯性不飽和鍵之基團）之化合物為較佳。

亦即，本發明的組成物含有包含乙烯性不飽和基之低分子化合物作為聚合性低分子化合物為較佳。

聚合性低分子化合物為含有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為較佳，含有 2 個以上之化合物為更佳，含有 3 個以上之化合物為進一步較佳，含有 4 個以上之化合物為特佳。上限例如為 15 個以下。作為乙烯性不飽和基，例如可以舉出乙烯基、（甲基）烯丙基及（甲基）丙烯醯基。

【0108】 作為聚合性低分子化合物，例如能夠援用日本特開 2008-260927 號公報的[0050]段落及日本特開 2015-68893 號公報的[0040]段落中所

記載之化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0109】 聚合性低分子化合物例如可以為單體、預聚物、低聚物及該等混合物以及該等多聚體等化學形態中的任一種。

聚合性低分子化合物為 3～15 官能的（甲基）丙烯酸酯化合物為較佳，3～6 官能的（甲基）丙烯酸酯化合物為更佳。

【0110】 聚合性低分子化合物為含有 1 個以上的乙烯性不飽和基且在常壓下具有 100℃以上的沸點之化合物亦較佳。例如，能夠援用日本特開 2013-29760 號公報的[0227]段落及日本特開 2008-292970 號公報的[0254]～[0257]段落中所記載的化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0111】 聚合性低分子化合物為雙新戊四醇三丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD D-330；Nippon Kayaku CO.,LTD.製）、雙新戊四醇四丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD D-320；Nippon Kayaku CO.,LTD.製）、雙新戊四醇五（甲基）丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD D-310；Nippon Kayaku CO.,LTD.製）、雙新戊四醇六（甲基）丙烯酸酯（作為市售品，例如 KAYARAD DPHA；Nippon Kayaku CO.,LTD.製，A-DPH-12E；Shin-Nakamura Chemical CO.,LTD 製）及該等（甲基）丙烯醯基介導乙二醇殘基或丙二醇殘基之結構（例如，由 Sartomer company Inc.市售之 SR454、SR499）為較佳。亦能夠使用該等寡聚物類型。又，可以使用 NK Ester A-TMMT（新戊四醇四丙烯酸酯，Shin Nakamura Chemical Co.,LTD.製）、KAYARAD RP-1040、KAYARAD DPEA-12LT、KAYARAD DPHA LT、KAYARAD RP-3060 及 KAYARAD DPEA-12（均為產品名稱、Nippon Kayaku CO.,LTD.製）。又，作為聚合性低分子化合物，可以使用在化合物中具有

（甲基）丙烯醯基和胺甲酸乙酯鍵這兩者之胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯系化合物，例如可以使用 KAYARAD DPHA-40H（產品名稱、Nippon Kayaku CO.,LTD.製）。

以下示出較佳的聚合性低分子化合物的態樣。

【0112】 聚合性低分子化合物可以具有羧酸基、磺酸基及磷酸基等酸基。含有酸基之聚合性低分子化合物為脂肪族聚羥基化合物與不飽和羧酸的酯為較佳，使非芳香族羧酸酐與脂肪族聚羥基化合物的未反應的羥基進行反應以使其具有酸基之聚合性低分子化合物為更佳，在該酯中，脂肪族聚羥基化合物為新戊四醇和/或雙新戊四醇之化合物為進一步較佳。作為市售品，例如可以舉出 TOAGOSEICO.,LTD.製之 ARONIX TO-2349、M-305、M-510 及 M-520。

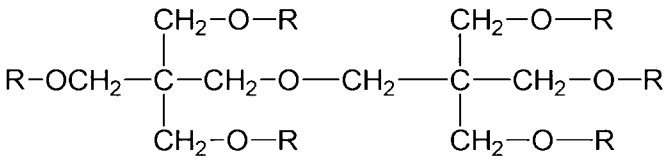
【0113】 含有酸基之聚合性低分子化合物的酸值為 0.1～40mgKOH/g 為較佳，5～30mgKOH/g 為更佳。只要聚合性低分子化合物的酸值為 0.1 mgKOH/g 以上，則顯影溶解特性良好，只要為 40mgKOH/g 以下，則在製造和/或處理方面係有利的。進而，光聚合性能良好且硬化性優異。

【0114】 聚合性低分子化合物為含有己內酯結構之化合物亦為較佳態樣。

作為含有己內酯結構之化合物，例如只要在分子內含有己內酯結構，則並無特別限制，例如可以舉出使三羥甲基乙烷、二三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、二三羥甲基丙烷、新戊四醇、雙新戊四醇、三新戊四醇、甘油、雙甘油及三羥甲基三聚氰胺等多元醇與（甲基）丙烯酸及 ε-己內酯進行酯化而獲得之、ε-己內酯改質多官能（甲基）丙烯酸酯。其中，含有下述式（Z

-1）所表示之己內酯結構之化合物為較佳。

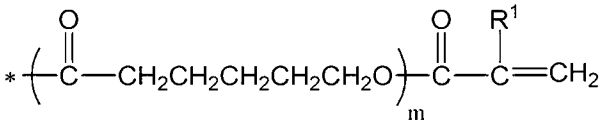
【0115】 [化學式 13]



(Z-1)

【0116】 式（Z-1）中，6 個 R 全部為下述式（Z-2）所表示之基團或者 6 個 R 中的 1～5 個為下述式（Z-2）所表示之基團，剩餘為下述式（Z-3）所表示之基團。

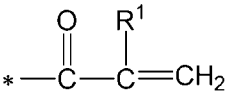
【0117】 [化學式 14]



(Z-2)

【0118】 式（Z-2）中，R^1 表示氫原子或甲基，m 表示 1 或 2 的整數，*表示鍵結位置。

【0119】 [化學式 15]



(Z-3)

【0120】 式（Z-3）中，R^1 表示氫原子或甲基，“*”表示鍵結位置。

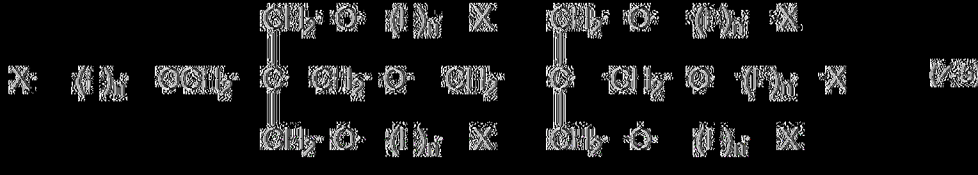
【0121】 含有己內酯結構之聚合性低分子化合物例如由 Nippon Kayaku CO.,LTD.作為 KAYARAD DPCA 系列而市售，可以舉出 DPCA-20（上述式（Z-1）～（Z-3）中，m=1，式（Z-2）所表示之基團的數量=2，R^1 全部為氫原子之化合物）、DPCA-30（上述式（Z-1）～（Z-3）中，m=1，式（Z-2）所表示之基團的數量=3，R^1 全部為氫原子之化合物）、DPCA-60（上述式（Z-1）～（Z-3）中，m=1，式（Z-2）所表示之基團的數量=6，R^1 全

部為氫原子之化合物）、DPCA-120（上述式（Ｚ-1）～（Ｚ-3）中，m=2，式（Ｚ-2）所表示之基團的數目=6，R[1]全部為氫原子之化合物）。又，作為含有上述內酯結構之聚合性低分子化合物的市售品，例如亦可以舉出TOAGOSEI CO.,LTD.製M-350（商品名稱）（三(甲基)丙烯酸-2-羥乙基異氰尿酸酯）。

[0122] 聚合性低分子化合物亦能夠使用下述式（Ｚ-4）或式（Ｚ-5）所表示之化合物。

[0123] [化學式16]

（Ｚ-4）



（Ｚ-5）

[0124] 式（Ｚ-4）及式（Ｚ-5）中，E表示-（（CH_2）$_y$$CH_2O$）-或（（$CH_2$）$_y$CH（$CH_3$）O）-，y表示0～10的整數，X表示（甲基）丙烯醯基、氫原子或羧酸基。

式（Ｚ-4）中，（甲基）丙烯醯基的合計為3個或4個，m表示0～10的整數，各m的合計為0～40的整數。

式（Ｚ-5）中，（甲基）丙烯醯基的合計為5個或6個，n表示0～10的整數，各n的合計為0～60的整數。

[0125] 式（Ｚ-4）中，m為0～6的整數為較佳，0～4的整數為更佳。

又，各m的合計為2～40的整數為較佳，2～16的整數為更佳，4～8

的整數為進一步較佳。

式（Z-5）中，n 為 0～6 的整數為較佳，0～4 的整數為更佳。

又，各 n 的合計為 3～60 的整數為較佳，3～24 的整數為更佳，6～12 的整數為進一步較佳。

又，式（Z-4）或式（Z-5）中的-（（CH_2）$_y$$CH_2O$）-或-（（$CH_2$）$_y$CH（$CH_3$）O）-為氧原子側的末端與 X 鍵結之形態為較佳。

【0126】 式（Z-4）或式（Z-5）所表示之化合物可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。尤其，式（Z-5）中，6 個 X 全部為丙烯醯基之形態、式（Z-5）中 6 個 X 全部為丙烯醯基的化合物與 6 個 X 中的至少 1 個為氫原子的化合物的混合物之態樣為較佳。作為該種結構，能夠更加提高顯影性。

【0127】 又，式（Z-4）或式（Z-5）所表示之化合物在聚合性低分子化合物中之總含量為 20 質量%以上為較佳，50 質量%以上為更佳。

在式（Z-4）或式（Z-5）所表示之化合物中，新戊四醇衍生物和/或雙新戊四醇衍生物為更佳。

【0128】 又，聚合性低分子化合物可以含有卡多骨架。

含有卡多骨架之聚合性低分子化合物為含有 9,9-二芳基芴骨架之聚合性低分子化合物為較佳。

作為含有卡多骨架之聚合性低分子化合物，例如可以舉出 Oncoat EX 系列（NAGASE & CO.,LTD 製）及 Ogsol（Osaka Gas Chemicals Co.,LTD.製）。

聚合性低分子化合物為含有異三聚氰酸骨架作為中心核之化合物亦較

佳。作為該種聚合性低分子化合物，例如可以舉出 NK EsterA-9300（Shin Nakamura Chemical Co.,LTD.製）。

聚合性低分子化合物的乙烯性不飽和基的含量（表示聚合性低分子化合物中的乙烯性不飽和基的數量除以聚合性低分子化合物的分子量（g/mol）而獲得之值）為 5.0mmol/g 以上為較佳。上限為 20.0mmol/g 以下為較佳。

【0129】〔色材〕

本發明的組成物含有色材為較佳。

再者，色材為與上述無機粒子不同之材料。

作為色材，例如可以舉出彩色著色劑、無彩色著色劑及紅外線吸收劑。在本發明中，彩色著色劑表示除了白色著色劑及黑色著色劑以外的著色劑。彩色著色劑為在波長 400nm 以上且未達 650nm 的範圍內具有吸收之著色劑為較佳。

色材包含選自包括彩色著色劑及無彩色著色劑之群組中的至少 1 種為較佳，包含選自包括彩色著色劑及黑色著色劑之群組中的至少 1 種為更佳，從放置時的圖案形狀更加優異之觀點考慮，包含選自包括有機顏料的彩色著色劑及無機顏料的黑色著色劑之群組中的至少 1 種為進一步較佳，包含除了碳黑以外的無機顏料的黑色著色劑為特佳。

【0130】 色材可以單獨使用 1 種，亦可以使用 2 種以上。

色材的含量相對於組成物的總固體成分為 30～80 質量%為較佳。作為下限值，從分色性更加優異之觀點考慮，40 質量%以上為更佳，44 質量%以上為進一步較佳，48 質量%以上為特佳。作為上限值，從更加提高圖案形狀的精度之觀點考慮，未達 70 質量%為更佳，65 質量%以下為進一步較

佳。在包含 2 種以上的色材之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0131】 在組成物中，從分色更加優異之觀點考慮，色材的含量與改質無機粒子的含量的質量比（色材的含量/改質無機粒子的含量）的下限值為 1 以上為較佳，2 以上為更佳，3 以上為進一步較佳，5 以上為特佳。從透射率更加優異之觀點考慮，上限值為 16 以下為較佳，14 以下為更佳，13 以下為進一步較佳，12 以下為特佳。尤其，只要上述質量比在 2～14 的範圍內，則能夠更加抑制耐濕試驗後的剝離的產生。

【0132】 改質無機粒子、樹脂、聚合起始劑及聚合性化合物的合計含量與色材的含量的質量比（改質無機粒子、樹脂、聚合起始劑及聚合性化合物的合計含量/色材的含量）為 0.01～2.00 為較佳，0.10～1.80 為更佳，0.20～1.00 為進一步較佳。

【0133】 ＜彩色著色劑＞

作為彩色著色劑，可以舉出紅色著色劑、綠色著色劑、藍色著色劑、黃色著色劑、紫色著色劑及橙色著色劑。彩色著色劑可以為顏料，亦可以為染料。亦可以同時使用顏料和染料。又，顏料可以為無機顏料及有機顏料中的任一種，無機顏料為較佳。

又，在顏料中，亦能夠使用無機顏料或有機-無機顏料的一部分經有機發色團取代之材料。藉由無機顏料或有機-無機顏料經有機發色團取代，能夠容易進行色相設計。

【0134】 顏料的平均一次粒徑為 1～200nm 為較佳。下限為 5nm 以上為更佳，10nm 以上為進一步較佳。上限為 180nm 以下為更佳，150nm 以下為進一步較佳，100nm 以下為特佳。只要顏料的平均一次粒徑在上述範

圍內，則組成物中之顏料的分散穩定性良好。再者，在本發明中，顏料的一次粒徑能夠依據藉由透射型電子顯微鏡觀察顏料的一次粒子而獲得之圖像照片求出。具體而言，求出顏料的一次粒子的投影面積，並計算出與此對應之等效圓直徑作為顏料的一次粒徑。又，本發明中之平均一次粒徑為針對 400 個顏料的一次粒子的一次粒徑的算術平均值。又，顏料的一次粒子是指沒有凝聚的獨立之粒子。

【0135】 彩色著色劑為包含顏料者為較佳。

彩色著色劑中之顏料的含量為 50 質量%以上為較佳，70 質量%以上為更佳，80 質量%以上為進一步較佳，90 質量%以上為特佳。上限為 100 質量%以下為較佳。

作為顏料，可以舉出以下所示者。

【0136】 比色指數（C.I.）顏料黃（Pigment Yellow）1、2、3、4、5、6、10、11、12、13、14、15、16、17、18、20、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、42、43、53、55、60、61、62、63、65、73、74、77、81、83、86、93、94、95、97、98、100、101、104、106、108、109、110、113、114、115、116、117、118、119、120、123、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、161、162、164、166、167、168、169、170、171、172、173、174、175、176、177、179、180、181、182、185、187、188、193、194、199、213、214、215、228、231、232（次甲基系）、233（喹啉系）、234（胺基酮系）、235（胺基酮系）、236（胺基酮系）等（以上為黃色顏料）、

C.I.顏料橙（Pigment Orange）2、5、13、16、17:1、31、34、36、38、

43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、71及73等（以上為橙色顏料）；

C.I.顏料紅（Pigment Red）1、2、3、4、5、6、7、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、52:1、52:2、53:1、57:1、60:1、63:1、66、67、81:1、81:2、81:3、83、88、90、105、112、119、122、123、144、146、149、150、155、166、168、169、170、171、172、175、176、177、178、179、184、185、187、188、190、200、202、206、207、208、209、210、216、220、224、226、242、246、254、255、264、269、270、272、279、294（□山□星系，Organo Ultramarine、藍紅（Bluish Red））、295（偶氮系）、296（偶氮系）、297（胺基酮系）等（以上為紅色顏料）；

C.I.顏料綠（Pigment Green）7、10、36、37、58、59、62、63、64（酞菁系）、65（酞菁系）、66（酞菁系）等（以上為綠色顏料）；

C.I.顏料紫（Pigment Violet）1、19、23、27、32、37、42、60（三芳基甲烷系）及61（□山□星系）等（以上為紫色顏料）；

C.I.顏料藍（Pigment Blue）1、2、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、22、29、60、64、66、79、80、87（單偶氮系）及88（次甲基系）等（以上為藍色顏料）。

【0137】 又，作為綠色顏料，能夠使用1分子中的鹵素原子數為平均10～14個、溴原子數為平均8～12個、氯原子數為平均2～5個之鹵化鋅酞菁顏料。作為具體例，可以舉出國際公開第2015/118720號中所記載的化合物。又，作為綠色顏料，亦能夠使用具有中國專利申請第106909027號說

明書中所記載的化合物、國際公開第 2012/102395 號中所記載的磷酸酯作為配位體之酞菁化合物等。

【0138】 又，作為藍色顏料，亦能夠使用具有磷原子之鋁酞菁化合物。作為具體例，可以舉出日本特開 2012-247591 號公報的[0022]～[0030]段落、日本特開 2011-157478 號公報的[0047]段落中所記載的化合物。

【0139】 又，作為黃色顏料，亦能夠使用日本特開 2008-074985 號公報中所記載之顏料、日本特開 2008-074987 號公報中所記載之化合物、日本特開 2013-061622 號公報中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2013-181015 號公報中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2014-085565 號公報中所記載之著色劑、日本特開 2016-145282 號公報中所記載之顏料、日本特開 2017-201003 號公報中所記載之顏料、日本特開 2017-197719 號公報中所記載之顏料、日本特開 2017-171912 號公報的[0011]～[0062]段落、[0137]～[0276]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-171913 號公報的[0010]～[0062]段落、[0138]～[0295]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-171914 號公報的[0011]～[0062]段落、[0139]～[0190]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-171915 號公報的[0010]～[0065]段落、[0142]～[0222]段落中所記載之顏料、日本特開 2017-197640 號公報中所記載之喹啉黃化合物、日本特開 2018-040835 號公報中所記載之喹啉黃系顏料、日本特開 2018-203798 號公報中所記載之顏料、日本特開 2018-062578 號公報中所記載之顏料、日本特開 2018-155881 號公報中所記載之喹啉黃系黃色顏料、日本特開 2018-062644 號公報中所記載之化合物、日本專利 6432077 號公報中所記載之喹啉黃化合物及日本專利 6443711 號公報中所記載之顏料。

【0140】 又，作為黃色顏料，亦能夠使用日本特開 2018-062644 號公報中所記載的化合物。該化合物亦能夠用作顏料衍生物。

【0141】 作為紅色顏料，亦能夠使用日本特開 2017-201384 號公報中所記載的結構中至少 1 個溴原子所取代之二酮吡咯并吡咯化合物、日本專利第 6248838 號的[0016]～[0022]段落中所記載的二酮吡咯并吡咯化合物、國際公開第 2012/102399 號中所記載的二酮吡咯并吡咯化合物、國際公開第 2012/117965 號中所記載的二酮吡咯并吡咯化合物、日本特開 2012-229344 號公報中所記載的萘酚偶氮化合物等。又，作為紅色顏料，亦能夠使用具有芳香族環基與二酮吡咯并吡咯骨架鍵結而成之結構之化合物，該芳香族環基為對芳香環導入了鍵結有氧原子、硫原子或氮原子的基團而獲得。

【0142】 又，作為紅色顏料，亦能夠使用日本專利第 6516119 號及日本專利第 6525101 號中所記載的化合物。該化合物亦能夠用作顏料衍生物。

【0143】 在本發明中，作為彩色著色劑，亦能夠使用染料。作為染料，並無特別限制，能夠使用公知的染料。例如可以舉出吡唑偶氮系、苯胺基偶氮系、三芳基甲烷系、蒽醌系、蒽吡啶酮系、苯亞甲基系、氧雜菁系、吡唑并三唑偶氮系、吡啶酮偶氮系、花青系、啡噻吩系、吡咯并吡咯甲亞胺系、□□□系、酞菁系、苯并吡喃系、靛藍系及吡咯亞甲基系等染料。又，亦能夠較佳地使用日本特開 2012-158649 號公報中所記載的噻唑化合物、日本特開 2011-184493 號公報中所記載的偶氮化合物、日本特開 2011-145540 號公報中所記載的偶氮化合物。又，作為黃色染料，例如亦能夠使用日本特開 2013-054339 號公報的[0011]～[0034]段落中所記載的喹啉黃化合物及日本特開 2014-026228 號公報的[0013]～[0058]段落中所記載的喹啉黃化合

物。

【0144】 ＜無彩色著色劑＞

作為無彩色著色劑，例如可以舉出黑色著色劑及白色著色劑，黑色著色劑為較佳。

【0145】（黑色著色劑）

作為黑色著色劑，可以舉出選自包括黑色顏料及黑色染料之群組中的 1 種以上。

又，可以組合複數種無法單獨用作黑色著色劑的著色劑以調整成整體變為黑色，並將其作為黑色著色劑。

例如，亦可以組合複數種單獨時具有除了黑色以外的顏色之顏料，並將其用作黑色顏料。同樣地，亦可以組合複數種單獨時具有除了黑色以外的顏色之染料，並將其作為黑色染料，亦可以組合單獨時具有除了黑色以外的顏色之顏料和單獨時具有除了黑色以外的顏色之染料，並將其用作黑色染料。

【0146】 在本說明書中，黑色著色劑表示在波長 400～700nm 的所有範圍內具有吸收之色材。

更具體而言，例如，符合以下所說明之評價基準 Z 之黑色著色劑為較佳。

首先，製備含有色材、透明的樹脂基質（丙烯酸樹脂等）及溶劑且相對於總固體成分之色材的含量為 60 質量%之組成物。將所獲得之組成物以乾燥後的硬化膜的膜厚成為 1μm 的方式塗佈於玻璃基板上，從而形成硬化膜。使用分光光度計（Hitachi,LTD.製 UV-3600 等）評價乾燥後的硬化膜的

遮光性。只要乾燥後的硬化膜的波長 400～700nm 下的透射率的最大值未達 10%，則能夠判斷上述色材為符合評價基準 Z 之黑色著色劑。在評價基準 Z 中，黑色著色劑的乾燥後的硬化膜在波長 400～700nm 下的透射率的最大值未達 8%為更佳，未達 5%為進一步較佳。

【0147】 ·黑色顏料

作為黑色顏料，能夠使用各種公知的黑色顏料。黑色顏料可以為無機顏料，亦可以為有機顏料。

從遮光膜的耐光性更加優異之觀點考慮，黑色著色劑為黑色顏料為較佳，無機顏料為更佳。

【0148】 作為黑色顏料，單獨顯現黑色之顏料為較佳，單獨顯現黑色且吸收紅外線之顏料為更佳。

其中，吸收紅外線之黑色顏料例如在紅外區域（較佳為波長 650～1300nm）的波長區域中具有吸收。在波長 675～900nm 的波長區域中具有極大吸收波長之黑色顏料亦較佳。

【0149】 黑色顏料的粒徑並無特別限制，從操作性與組成物的經時穩定性（黑色顏料不沉降）之間的平衡更加優異之觀點考慮，5～100nm 為較佳，5～50nm 為更佳，5～30nm 為進一步較佳。

【0150】 再者，在本說明書中，黑色顏料的粒徑表示藉由以下方法進行測量之粒子的平均一次粒徑。關於平均一次粒徑，能夠使用穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope，TEM）進行測量。作為穿透式電子顯微鏡，例如能夠使用 Hitachi High-Technologies Corporation.製的穿透式顯微鏡 HT7700。

測出使用穿透式電子顯微鏡所獲得之粒子像的最大長度（Dmax：在粒子圖像的輪廓上的2點中之最大長度）及最大垂直長度（DV-max：以與最大長度平行的2條直線夾住圖像時，垂直連結2條直線之間之最短的長度），將其相乘平均值（Dmax×DV-max）$^{1/2}$作為粒徑。藉由該方法測量100個粒子的粒徑，將其算術平均值作為粒子的平均一次粒徑。

【0151】 ·用作黑色著色劑之無機顏料

作為用作黑色著色劑之無機顏料，只要為具有遮光性且含有無機化合物之粒子，則並無特別限制，但是能夠使用公知的無機顏料。

從遮光膜的低反射性及遮光性更加優異之觀點考慮，作為黑色著色劑，無機顏料為較佳。

【0152】 作為無機顏料，可以舉出含有選自包括鈦（Ti）及鋯（Zr）等第4族的金屬元素、釩（V）及鈮（Nb）等第5族的金屬元素、釔（Y）、鋁（Al）、鈷（Co）、鉻（Cr）、銅（Cu）、錳（Mn）、釕（Ru）、鐵（Fe）、鎳（Ni）、錫（Sn）以及銀（Ag）之群組中的1種或2種以上的金屬元素之、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物。

其中，含有選自包括鈦（Ti）、鋯（Zr）、釩（V）、釔（Y）、鋁（Al）及鐵（Fe））之群組中的1種或2種以上的金屬元素之、金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物為較佳。亦即，無機顏料可以含有 2 種以上的金屬原子。

作為上述金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物，可以進一步使用混合有其他金屬原子之粒子。作為上述，例如能夠使用進一步含有選自週期表13～17族元素之原子（較佳為氧原子和/或硫原子）之含金屬氮化物粒

子。

又，上述金屬氧化物、金屬氮化物及金屬氮氧化物可以被無機物和/或有機物包覆。

作為上述無機物，可以舉出上述無機顏料中所包含之金屬原子。

作為上述有機物，可以舉出具有上述疏水基之有機物，矽烷化合物為較佳。

【0153】 作為上述金屬氮化物、金屬氧化物或金屬氮氧化物之製造方法，只要為可以獲得具有所需物性之黑色顏料者，則並無特別限制，能夠使用氣相反應法等公知之製造方法。作為氣相反應法，可以舉出電爐法及熱電漿法等，但是從雜質的混入少、粒徑容易均勻且生產性高的觀點考慮，熱電漿法為較佳。

可以對上述金屬氮化物、金屬氧化物或金屬氮氧化物實施表面修飾處理。例如，可以用同時具有矽基和烷基之表面處理劑實施表面修飾處理。作為該等無機粒子，可以舉出“KTP-09”系列（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製）。

【0154】 作為無機顏料，例如亦可以舉出含有釔之氮化鋯。

在組成物包含含有釔之氮化鋯之情況下，能夠在保持 i 射線透射率的同時，提高可見光遮光性。

從能夠抑制波長 550nm（可見光）下之遮光性的降低之觀點考慮，含有釔之氮化鋯的粒徑（平均一次粒徑）為 10～100nm 為較佳。關於含有釔之氮化鋯粉末的平均一次粒徑，能夠依據比表面積的測量值，並藉由球形換算進行測量。

再者，鈰以固溶之狀態包含於氮化鋯粉末中。

在將含有鈰之氮化鋯粉末的濃度設為 50ppm 的分散液時的分光透射光譜中，在將波長 550nm 的透光率設為 X1 且將波長 365nm 的透光率設為 X2 時，X1 為 7.5%以下為較佳，6.5%以下為更佳。X2 為 25%以上為較佳，26%以上為更佳。

X2 與 X1 之比（X2/X1）為 3.5 以上為較佳，4.0 以上為更佳。

【0155】 從能夠抑制波長 550nm（可見光）下之遮光性的降低之觀點考慮，鈰的含量相對於氮化鋯及鈰的合計質量為 1.0～12.0 質量%為較佳，2.0～11.0 質量%為更佳。關於上述含量，能夠藉由 ICP 發射光譜分析法進行測量。

【0156】 作為含有鈰之氮化鋯及其製造方法，例如可以舉出日本特開 2020-180036 號公報中所記載者，該等內容被編入本說明書中。

【0157】 作為無機顏料，例如亦可以舉出含有鋁之氮化鋯。

作為含有鋁之鋯，被氧化鋁包覆之氮化鋯為較佳。藉由由氧化鋁包覆氮化鋯來提高耐濕性。

被氧化鋁包覆之氮化鋯的體積電阻率為 $1\times10^{6}\Omega\cdot cm$ 以上為較佳，$1\times10^{7}\Omega\cdot cm$ 以上為更佳。

關於被氧化鋁包覆之氮化鋯的體積電阻率，以如下方式求出。

將被氧化鋁包覆之氮化鋯加入壓力容器中並以 5～10MPa 進行壓縮而形成壓坯，並用數位三用電表測量該壓坯的電阻值。然後，藉由將所獲得之電阻值乘以壓坯的厚度及裝置形狀和以壓坯的厚度為基礎參照之電阻率校正係數（RCF），從而可以獲得粉體的體積電阻率（Ω·cm）。

氧化鋁的包覆量相對於氮化鋯 100 質量%為 1.5～9 質量%為較佳，3～7 質量%為更佳。

被氧化鋁包覆之氮化鋯的等電點為 5.7 以上為較佳，5.8 以上為更佳。

“被氧化鋁包覆之氮化鋯的等電點”表示在使分散有被氧化鋁包覆之氮化鋯之分散液的 pH 發生變化時，每 1 個的電荷整體變為零，即使向分散液施加電壓，粉末亦不會移動的 pH。

換言之，關於如氮化鋯粉末的無機氮化物粉末，若 pH 改變，則 zeta 電位發生很大變化，在某一特定的 pH 下表面電位（zeta 電位）變為零，從而具有不顯示任何電泳的等電點。再者，“zeta 電位”表示在分散液中，在作為具有相反極性的電荷之離子被吸引到具有某一極性的電荷之粉末周圍而形成之電雙重結構之電雙層中開始出現液體流動之滑動面的電位。關於該 zeta 電位，例如使用 Dispersion Technorogy 公司製的 zeta 電位計（型號：DT1202）如下進行測量。本裝置使用膠體振動電流法進行測量。將上述分散液加入容器中並用一對電極夾持，向該等電極施加規定的電壓以使分散液中的粉末移動。其結果，產生帶電粒子和其周圍的相對離子的極化，並產生稱為膠體振動電位之電場，從而能夠作為電流進行檢測。該電流成為膠體振動電流。依據所測量之膠體振動電流，並使用 Smoluchowski 的公式和連結總理論來求出 zeta 電位。然後，zeta 電位變為零時的 pH 為上述粉末的等電點。

【0158】 被氧化鋁包覆之氮化鋯的 L^*值為 13 以下為較佳。

“被氧化鋁包覆之氮化鋯的 L^*值”為 CIE1976$L^*a^*b^*$色空間（測量用光源 C：色溫 6774K）中之亮度指數。上述 CIE1976$L^*a^*b^*$色空間為國際照明委

員會（CIE）在 1976 年確定為轉換 CIEXYZ 彩色系統，並且彩色系統內的一定距離在任何顏色的區域中均大致知覺地具有等步差之色空間。又，亮度指數 L^*值、a^*值及 b^*值為由 CIE1976$L^*a^*b^*$色空間內的卡氏座標系統確定之量，並且由式（1）～（3）表示。

$$L^*=116（Y/Y_0）^{1/3}-16 \quad （1）$$

$$a^*=500[（X/X_0）^{1/3}-（Y/Y_0）^{1/3}] \quad （2）$$

$$b^*=200[（Y/Y_0）^{1/3}-（Z/Z_0）^{1/3}] \quad （3）$$

其中，X/X_0、Y/Y_0、Z/Z_0＞0.008856，X、Y、Z 為物體顏色的三刺激值。又，X_0、Y_0、Z_0為照射物體顏色之光源的三刺激值，並基準化為 Y_0=100。又，關於被氧化鋁包覆之氮化鋯的亮度指數 L^*值，例如使用 NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.製的分光色差計（型號：SE7700）來求出。在 L^*值為 13 以下之情況下，黑度充足，作為黑色顏料，可以獲得規定的色調。

【0159】 作為被氧化鋁包覆之氮化鋯的 BET 比表面積，20m^2/g 以上為較佳。上限為 1000m^2/g 以下為較佳。

關於 BET 比表面積，例如使用 SIBATA SCIENTIFIC TECHNOLOGY LTD.製的比表面積測量裝置（型號：SA1100），使已知吸附佔有面積之氣體分子（例如，氮氣等）吸附於上述粉末（黑色顏料）的表面上，並依據其吸附量來求出。其中，藉由針對吸附於被氧化鋁包覆之氮化鋯的表面上之氣體分子從第 1 層的吸附轉移到多層吸附之過程的資訊，適用 BET 的公式（在一定溫度下為吸附平衡狀態時，表示吸附平衡壓力與該壓力下的吸附量的關係之式），可以測量僅 1 層的氣體分子的量，從而能夠測量準確的比表

面積。在 BET 比表面積為 20m^2/g 以上之情況下，能夠抑制著色力（發色力）的降低。

【0160】 作為被氧化鋁包覆之氮化鋯及其製造方法，例如可以舉出日本特開 2020-158377 號公報中所記載者，該等內容被編入本說明書中。

【0161】 其中，從能夠抑制在形成遮光膜時的底切的產生的觀點考慮，選自包括鈦、釩、鋯、鈮及鐵之群組中的 1 種以上的金屬的氮化物或氮氧化物為更佳。又，從遮光膜的耐濕性更加優異之觀點考慮，選自包括鈦、釩、鋯及鐵之群組中的 1 種以上的金屬的氮氧化物為進一步較佳，氮氧化鋯或氮氧化鈦（鈦黑）為特佳。

【0162】 鈦黑為含有氮氧化鈦之黑色粒子。

為了提高分散性、抑制凝聚性等，鈦黑能夠依據需要進行表面修飾。鈦黑能夠由氧化矽、氧化鈦、氧化鍺、氧化鋁、氧化鎂或氧化鋯包覆，並且亦能夠用如示於日本特開 2007-302836 號公報中之撥水性物質進行處理。

【0163】 作為鈦黑之製造方法，可以舉出在還元氣氛下對二氧化鈦與金屬鈦的混合體進行加熱而還元之方法（日本特開昭 49-5432 號公報）、在含有氫之還元氣氛下對在四氯化鈦的高溫水解中所獲得之超微細二氧化鈦進行還元之方法（日本特開昭 57-205322 號公報）、在氨存在下對二氧化鈦或氫氧化鈦進行高溫還元之方法（日本特開昭 60-65069 號公報、日本特開昭 61-201610 號公報）及使釩化合物附著於二氧化鈦或氫氧化鈦上，並在氨存在下進行高溫還元之方法（日本特開昭 61-201610 號公報）。

【0164】 鈦黑的粒徑並無特別限制，10～45nm 為較佳，12～20nm

為更佳。鈦黑的比表面積並無特別限制，為了使用撥水化劑進行表面處理之後的撥水性成為規定性能，藉由 BET（Brunauer，Emmett，Teller：布魯諾爾、艾米特、泰勒）法進行測量之值為 5～150m^2/g 為較佳，20～100m^2/g 為更佳。

【0165】 作為鈦黑，例如可以舉出鈦黑 10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T（產品名稱、Mitsubishi Materials Corporation 製）、Tilack D（產品名稱、Ako Kasei Co.,Ltd.製）及 MT-150A（產品名稱、TAYCA CORPORATION 製）。

【0166】 組成物含有鈦黑作為含有鈦黑及 Si 原子之被分散體亦較佳。在該形態中，在組成物中含有鈦黑作為被分散體。以質量換算計，被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比（Si/Ti）為 0.05～0.5 為較佳，0.07～0.4 為更佳。其中，上述被分散體包含鈦黑為一次粒子的狀態者及鈦黑為凝聚體（二次粒子）的狀態者這兩者。

又，只要被分散體的 Si/Ti 為規定值以上，則在藉由光微影等對使用了被分散體之組成物層進行圖案化時，殘渣不易殘留於去除部中，只要被分散體的 Si/Ti 為規定值以下，則遮光能力容易變得良好。

【0167】 為了變更被分散體的 Si/Ti（例如設為 0.05 以上），能夠利用如下方法。首先，藉由使用分散機將氧化鈦和二氧化矽粒子進行分散而獲得分散物，在高溫（例如，850～1000℃）下對該混合物進行還元處理，從而能夠獲得以鈦黑粒子為主成分且含有 Si 和 Ti 之被分散體。關於調整了 Si/Ti 之鈦黑，例如能夠藉由日本特開 2008-266045 公報的[0005]段落及[0016]～[0021]段落中所記載的方法來製作。

再者，關於被分散體中的 Si 原子與 Ti 原子的含有比（Si/Ti），例如能夠使用國際公開第 2011/049090 號公報的[0054]～[0056]段落中所記載的方法（2-1）或方法（2-3）來測量。

【0168】 在含有鈦黑及Si原子之被分散體中，鈦黑能夠使用上述者。又，在該被分散體中，為了調整分散性、著色性等，可以將鈦黑與由選自 Cu、Fe、Mn、V 及 Ni 等之複數種金屬的複合氧化物、氧化鈷、氧化鐵、碳黑以及苯胺黑等構成之黑色顏料的 1 種或 2 種以上組合而同時用作被分散體。此時，由鈦黑構成之被分散體佔所有被分散體中的 50 質量%以上為較佳。

【0169】 作為無機顏料，亦可以舉出碳黑。

作為碳黑，例如可以舉出爐黑、槽黑、熱黑、乙炔黑及燈黑。

作為碳黑，可以使用藉由油爐法等公知的方法所製造之碳黑，亦可以使用市售品。作為碳黑的市售品的具體例，可以舉出 C.I.顏料黑 1 等有機顏料及 C.I.顏料黑 7 等無機顏料。

【0170】 作為碳黑，經表面處理之碳黑為較佳。藉由表面處理，能夠對碳黑的粒子表面狀態進行改質，從而能夠提高組成物中的分散穩定性。作為表面處理，可以舉出基於樹脂之包覆處理、導入酸基之表面處理及基於矽烷偶合劑之表面處理。

【0171】 作為碳黑，經基於樹脂之包覆處理之碳黑為較佳。藉由由絕緣性樹脂包覆碳黑的粒子表面，能夠提高遮光膜的遮光性及絕緣性。又，藉由漏電流的減少等，能夠提高圖像顯示裝置的可靠性等。因此，將遮光膜用於要求絕緣性之用途中之情況等為較佳。

作為包覆樹脂，可以舉出環氧樹脂、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、酚醛清漆樹脂、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、聚胺酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、烷基苯樹脂、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸丁二酯及改質聚伸苯醚。

從遮光膜的遮光性及絕緣性更加優異之觀點考慮，包覆樹脂的含量相對於碳黑及包覆樹脂的合計為 0.1～40 質量%為較佳，0.5～30 質量%為更佳。

【0172】 無機顏料的微晶尺寸為 10nm 以上為較佳，20nm 以上為更佳。上限為 60nm 以下為較佳，50nm 以下為更佳，40nm 以下為進一步較佳。

藉由將無機顏料的微晶尺寸設在上述範圍內，著色膜的透射光呈現如其峰值波長為 400nm 以下的藍紫色，能夠提高紫外區域中之透光性。紫外區域（尤其 i 射線（365nm））中之透射性比以往的遮光材更優異，因此光硬化或光溶解充分進行至膜底部，從而能夠提高靈敏度。

在微晶尺寸未達 10nm 之情況下，粒子表面容易氧化，遮光性降低。在微晶尺寸超過 60nm 之情況下，作為著色膜時的透射峰值向長波長位移而紫外區域中之透光性降低，並且可見區域中之遮光性降低。

【0173】 關於微晶尺寸，例如藉由如下方法來求出。

能夠依據將 CuKα 射線設為 X 射線源時的 X 射線衍射光譜中之源自（111）面之 X 射線衍射峰的半值寬來計算。

例如，在含有氮化鋯、氧化鋯和/或氮氧化鋯之二氧化鋯化合物粒子的、將 CuKα 射線設為 X 射線源時的 X 射線衍射光譜中，在氮化鋯的情況下，在衍射角 2θ=33.5～34.0°附近觀察到源自（111）面之峰值。在氧化鋯的情

況下，在衍射角 2θ=30.3°附近觀察到源自（011）面之峰值，並在衍射角 2θ=28.2°附近觀察到源自（-111）面之峰值。在氮氧化鋯的情況下，在衍射角 2θ=33.4°附近觀察到源自（211）面之峰值。然後，依據該等 X 射線衍射峰的半值寬，並藉由下述式（4）所示之謝樂公式，能夠計算出微晶尺寸。

微晶尺寸（nm）=Kλ/βcosθ　　（4）

$\beta=\sqrt{(\beta_e^2-\beta_O^2)}$　　（5）

式（4）中，K 表示常數 0.9。λ 表示 0.15406（nm）。β 為上述式（5）所表示之值。θ 如上所述。式（5）中，β_e 表示衍射峰的半值寬。β_O 表示半值寬的校正值（0.12°）。其中，β、β_e 及 β_O 以弧度進行計算。

關於 X 射線衍射光譜，將 X 射線源作為 CuKα 射線，並藉由廣角 X 射線衍射法進行測量。

作為 X 射線衍射裝置，例如能夠使用 Rigaku Corporation 製 RU-200R。關於測量條件，輸出設為 50kV/200mA，狹縫系統設為 1°-1°-0.15mm-0.45mm，測量步長（2θ）設為 0.02°，掃描速度設為 2°/分鐘。

又，作為上述 X 射線衍射峰的值，例如可以舉出日本特開 2009-091205 號公報的[0027]～[0028]段落，該等內容被編入本說明書中。

【0174】 作為將微晶尺寸設在上述範圍內之方法，例如可以舉出在藉由氣相反應而合成粒子時，調整晶體生長條件之方法。例如，在熱電漿法中，藉由調整將粒子氣化之後的冷卻時間及冷卻速度，能夠容易將微晶尺寸調整到上述範圍內。

【0175】 作為用作黑色著色劑之無機顏料，例如可以舉出日本特開 2017-222559 號公報、國際公開第 2019/130772 號公報、國際公開第 2019/05

9359 號公報及日本特開 2009-091205 號公報的錯，該等內容被編入本說明書中。

【0176】 ·用作黑色著色劑之有機顏料

作為用作黑色著色劑之有機顏料，只要為具有遮光性且含有有機化合物之粒子，則並無特別限制，但是能夠使用公知的有機顏料。

在本發明中，作為有機顏料，例如可以舉出雙苯并呋喃酮化合物、次甲基偶氮化合物、苝化合物及偶氮系化合物，雙苯并呋喃酮化合物或苝化合物為較佳。

【0177】 作為雙苯并呋喃酮化合物，可以舉出日本特表 2010-534726 號公報、日本特表 2012-515233 號公報及日本特表 2012-515234 號公報中所記載之化合物。雙苯并呋喃酮化合物能夠作為 BASF 公司製的“Irgaphor Black”（產品名稱）而獲得。

作為苝化合物，可以舉出日本特開昭 62-001753 號公報及日本特公昭 63-026784 號公報中所記載之化合物。苝化合物能夠作為 C.I.顏料黑（Pigment Black）21、30、31、32、33 及 34 而獲得。

【0178】 ·黑色染料

作為黑色染料，能夠使用單獨顯現黑色之染料，例如能夠使用吡唑偶氮化合物、吡咯亞甲基化合物、苯胺偶氮化合物、三苯甲烷化合物、蒽醌化合物、亞苄基化合物、氧雜菁化合物、吡唑并三唑偶氮化合物、吡啶酮偶氮化合物、花青化合物、啡噻𠯿化合物及吡咯并吡唑甲亞胺化合物。

又，作為黑色染料，能夠參照日本特開昭 64-090403 號公報、日本特開昭 64-091102 號公報、日本特開平 1-094301 號公報、日本特開平 6-011614

號公報、日本專利 2592207 號公報、美國專利 4808501 號說明書、美國專利 5667920 號說明書、美國專利 505950 號說明書、美國專利 5667920 號說明書、日本特開平 5-333207 號公報、日本特開平 6-035183 號公報、日本特開平 6-051115 號公報及日本特開平 6-194828 號公報等中所記載的化合物，該等內容被編入本說明書中。

【0179】 作為該等黑色染料的具體例，可以舉出在溶劑黑 27～47 的比色指數（C.I.）中規定之染料，在溶劑黑 27、29 或 34 的 C.I.中規定之染料為較佳。

又，作為該等黑色染料的市售品，可以舉出 Spilon Black MH、Black BH（以上為 Hodogaya Chemical Co.,Ltd.製）、VALIFAST Black 3804、3810、3820、3830（以上為 ORIENT CHEMICAL INDUSTRIES CO.,LTD.製）、Savinyl Black RLSN（以上為 Clariant Chemicals 製）、KAYASET Black K-R、K-BL（以上為 Nippon Kayaku CO.,LTD.製）等染料。

【0180】 又，作為黑色染料，可以使用色素多聚體。作為色素多聚體，可以舉出日本特開 2011-213925 號公報及日本特開 2013-041097 號公報中所記載之化合物。又，可以使用在分子內具有聚合性之聚合性染料，作為市售品，例如可以舉出 Wako Pure Chemical Industries,LTD.製 RDW 系列。

進而，如上所述，亦可以組合複數種單獨時具有除了黑色以外的顏色之染料，並將其用作黑色染料。作為該等著色染料，例如除了 R（紅）、G（綠）及 B（藍）等彩色系染料（彩色染料）以外，亦能夠使用日本特開 2014-042375 的[0027]～[0200]段落中所記載的染料。

【0181】（白色著色劑）

作為白色著色劑，可以舉出選自包括白色顏料及白色染料之群組中的1種以上，從耐候性等觀點考慮，白色顏料為較佳。

作為白色顏料，例如可以舉出氧化鈦、鈦酸鍶、鈦酸鋇、氧化鋅、氧化鎂、氧化鋯、氧化鋁、硫酸鋇、二氧化矽、滑石、雲母、氫氧化鋁、矽酸鈣、矽酸鋁、中空樹脂粒子及硫化鋅。白色顏料為具有鈦原子之粒子為較佳，氧化鈦為更佳。作為氧化鈦，亦能夠較佳地使用“氧化鈦 物性與應用技術 清野學著 1991年6月25日發行 技報堂出版發行”中所記載的氧化鈦。

又，作為白色顏料，能夠使用C.I.顏料白（Pigment White）1、3、6、16、18、21。

【0182】 ＜紅外線吸收劑＞

紅外線吸收劑表示在紅外區域（較佳為波長650～1300nm）的波長區域中具有吸收之化合物。作為紅外線吸收劑，在波長675～900nm的波長區域中具有極大吸收之化合物為較佳。

作為具有該種分光特性之著色劑，例如可以舉出吡咯并吡咯化合物、銅化合物、花青化合物、酞菁化合物、亞銨（iminium）化合物、硫醇錯合物系化合物、過渡金屬氧化物系化合物、方酸菁（squarylium）化合物、萘酞菁化合物、夸特銳烯（quaterrylene）化合物、二硫醇金屬錯合物系化合物及克酮鎓（croconium）化合物。

關於酞菁化合物、萘酞菁化合物、亞銨化合物、花青化合物、方酸菁化合物及克酮鎓化合物，可以使用日本特開2010-111750號公報的[0010]～[0081]段落中所揭示的化合物，該內容被編入本說明書中。花青化合物例如

能夠參閱“功能性色素，大河原信/鬆岡賢/北尾悌次郎/平嶋恆亮·著，Kodansha Scientific Ltd.”，該內容被編入本申請說明書中。

【0183】 作為具有上述分光特性之著色劑，亦能夠使用日本特開平07-164729號公報的[0004]～[0016]段落中所揭示的化合物和/或日本特開2002-146254號公報的[0027]～[0062]段落中所揭示的化合物、日本特開2011-164583號公報的[0034]～[0067]段落中所揭示的由含有Cu和/或P之氧化物的微晶構成且數量平均凝聚粒徑為5～200nm的近紅外線吸收粒子。

【0184】 作為在波長675～900nm的波長區域中具有極大吸收波長之化合物，選自包括花青化合物、吡咯并吡咯化合物、方酸菁化合物、酞菁化合物及萘酞菁化合物之群組中的至少1種為較佳。

又，紅外線吸收劑為在25℃的水中溶解1質量%以上的化合物為較佳，在25℃的水中溶解10質量%以上的化合物為更佳。藉由使用該等化合物來改善耐溶劑性。

關於吡咯并吡咯化合物，能夠參閱日本特開2010-222557號公報的[0049]～[0062]段落，該內容被編入本說明書中。關於花青化合物及方酸菁化合物，能夠參閱國際公開第2014/088063號公報的[0022]～[0063]段落、國際公開第2014/030628號公報的[0053]～[0118]段落、日本特開2014-059550號公報的[0028]～[0074]段落、國際公開第2012/169447號公報的[0013]～[0091]段落、日本特開2015-176046號公報的[0019]～[0033]段落、日本特開2014-063144號公報的[0053]～[0099]段落、日本特開2014-052431號公報的[0085]～[0150]段落、日本特開2014-044301號公報的[0076]～[0124]段落、日本特開2012-008532號公報的[0045]～[0078]段落、日本特開2015-17210

2 號公報的[0027]～[0067]段落、日本特開 2015-172004 號公報的[0029]～[0067]段落、日本特開 2015-040895 號公報的[0029]～[0085]段落、日本特開 2014-126642 號公報的[0022]～[0036]段落、日本特開 2014-148567 號公報的[0011]～[0017]段落、日本特開 2015-157893 號公報的[0010]～[0025]段落、日本特開 2014-095007 號公報的[0013]～[0026]段落、日本特開 2014-80487 號公報的[0013]～[0047]段落及日本特開 2013-227403 號公報的[0007]～[0028]段落，該內容被編入本說明書中。

【0185】〔樹脂〕

本發明的組成物可以含有樹脂。

樹脂例如以使顏料等粒子分散於組成物中之用途及黏合劑的用途進行調配。再者，將主要用於使顏料等粒子分散之樹脂亦稱為分散劑。其中，上述分散劑不包含氟原子及矽原子中的任一個。

樹脂用途為一例，亦能夠以除了該種用途以外的目的使用樹脂。

【0186】 樹脂的重量平均分子量（Mw）為 2000～2000000 為較佳。上限為 1000000 以下為更佳，500000 以下為進一步較佳。下限為 3000 以上為更佳，5000 以上為進一步較佳。

【0187】 作為樹脂，可以舉出（甲基）丙烯酸樹脂、環氧樹脂、烯-硫醇樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚醚樹脂、聚芳酯樹脂、聚碸樹脂、聚醚碸樹脂、聚伸苯樹脂（polyphenylene resin）、聚芳醚膦氧化物樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚烯烴樹脂、環烯烴樹脂、聚酯樹脂、苯乙烯樹脂。可以從該等樹脂中單獨使用 1 種，亦可以混合使用 2 種以上。作為環烯烴樹脂，從提高耐熱性的觀點考慮，降莰烯樹脂為較佳。作為降莰烯樹

脂的市售品，例如可以舉出 JSR Corporation 製之 ARTON 系列（例如，ARTON F4520）。作為環氧樹脂，例如可以舉出作為酚化合物的縮水甘油醚化物之環氧樹脂、作為各種酚醛清漆樹脂的縮水甘油醚化物之環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、脂肪族系環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、縮水甘油酯系環氧樹脂、縮水甘油胺系環氧樹脂、將鹵化酚類進行縮水甘油基化而獲得之環氧樹脂、含有環氧基之矽化合物與除此以外的矽化合物的縮合物及具有環氧基之聚合性不飽和化合物與除此以外的其他聚合性不飽和化合物的共聚物。又，關於環氧樹脂，亦能夠使用 Marproof G-0150M、G-0105SA、G-0130SP、G-0250SP、G-1005S、G-1005SA、G-1010S、G-2050M、G-01100、G-01758（NOF CORPORATION 製、含有環氧基之聚合物）等。又，關於樹脂，亦能夠使用國際公開第 2016/088645 號的實施例中所記載的樹脂。又，在樹脂在側鏈上含有乙烯性不飽和基、尤其含有（甲基）丙烯醯基之情況下，主鏈與乙烯性不飽和基經由含有脂環構造之 2 價的連接基鍵結亦較佳。

【0188】 ＜鹼可溶性樹脂＞

本發明的硬化性組成物包含鹼可溶性樹脂為較佳。藉由本發明的硬化性組成物包含鹼可溶性樹脂，提高樹脂組成物的顯影性，在使用本發明的硬化性組成物並藉由光微影法形成圖案時，能夠有效地抑制顯影殘渣的產生等。作為鹼可溶性樹脂，可以舉出具有酸基之樹脂。作為酸基，可以舉出羧基、磷酸基、磺酸基及酚性羥基等，羧基為較佳。鹼可溶性樹脂所具有之酸基可以僅為 1 種，亦可以為 2 種以上。再者，鹼可溶性樹脂亦能夠用作分散劑。

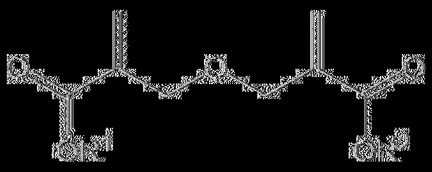
【0189】 鹼可溶性樹脂包含在側鏈上具有酸基之重複單元為較佳，在

樹脂的所有重複單元中包含 5～70 莫耳%之在側鏈上具有酸基之重複單元為更佳。在側鏈上具有酸基之重複單元的含量的上限為 50 莫耳%以下為較佳，30 莫耳%以下為更佳。在側鏈上具有酸基之重複單元的含量的下限為 10 莫耳%以上為較佳，20 莫耳%以上為更佳。

[0190] 鹼可溶性樹脂為具有聚合性基之鹼可溶性樹脂亦較佳。作為聚合性基，可以舉出（甲基）烯丙基（表示烯丙基及甲基烯丙基這兩者）、（甲基）丙烯醯基等。具有聚合性基之鹼可溶性樹脂為包含在側鏈上具有聚合性基之重複單元和在側鏈上具有酸基之重複單元之樹脂為較佳。

[0191] 鹼可溶性樹脂包含源自包含下述式（ED1）所表示之化合物和/或下述式（ED2）所表示之化合物（以下，亦有時將該等化合物稱為“醚二聚物”。）之單體成分之重複單元亦較佳。

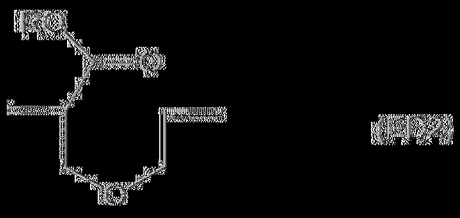
[0192] [化學式 17]



(ED1)

[0193] 式（ED1）中，R^1 及 R^2 分別獨立地表示氫原子或可以具有取代基的碳數 1～25 的烴基。

[0194] [化學式 18]



(ED2)

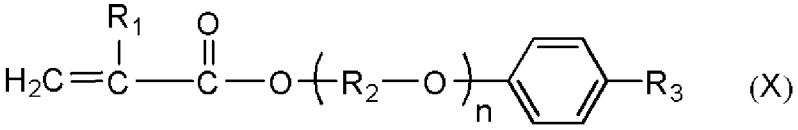
[0195] 式（ED2）中，R 表示氫原子或碳數 1～30 的有機基團。關於式（ED2）的詳細內容，能夠參閱日本特開 2010-168539 號公報的記載。

該內容被編入本說明書中。

【0196】 作為醚二聚體的具體例，例如能夠參閱日本特開 2013-029760 號公報的 0317 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

【0197】 鹼可溶性樹脂包含源自下述式（X）所表示之化合物之重複單元亦較佳。

【0198】 [化學式 19]



(X)

【0199】 式（X）中，R_1 表示氫原子或甲基，R_2 表示碳數 2～10 的伸烷基，R_3 表示可以包含氫原子或苯環的碳數 1～20 的烷基。n 表示 1～15 的整數。

【0200】 關於鹼可溶性樹脂，能夠參閱日本特開 2012-208494 號公報的 0558～0571 段落（對應之美國專利申請公開第 2012/0235099 號說明書的 0685～0700 段落）的記載、日本特開 2012-198408 號公報的 0076～0099 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

【0201】 樹脂（尤其，鹼可溶性樹脂）的酸值為 10～500mgKOH/g 為較佳。下限為 30mgKOH/g 以上為較佳，50mgKOH/g 以上為更佳，70mgKOH/g 以上為進一步較佳。上限為 400mgKOH/g 以下為較佳，300mgKOH/g 以下為更佳，200mgKOH/g 以下為進一步較佳，100mgKOH/g 以下為特佳。

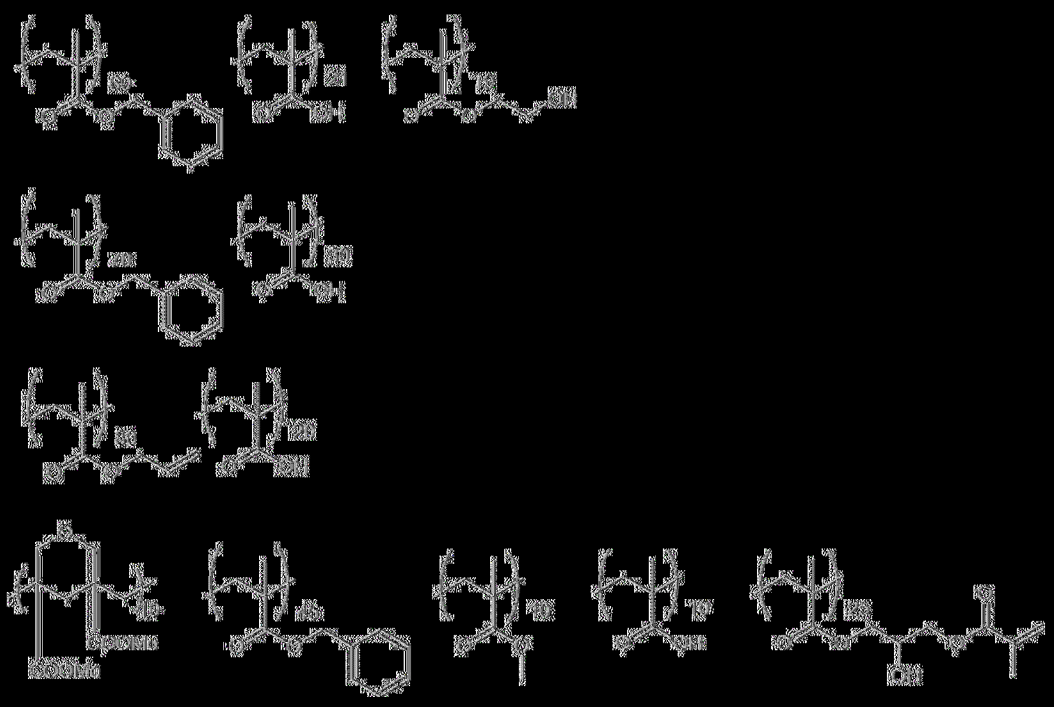
樹脂（尤其，鹼可溶性樹脂）的乙烯性不飽和鍵當量（表示聚合性化合物中的乙烯性不飽和基的數量除以聚合性化合物的分子量（g/mol）而獲得之值）為 0.4～2.5mmol/g 為較佳。下限為 1.0mmol/g 為較佳，1.2mmol/g

為更佳。上限為 2.3mmol/g 為較佳，2.0mmol/g 為更佳。

尤其，在本發明的硬化性組成物包含酸值為 10～100mgKOH/g 且乙烯性不飽和鍵當量為 1.0～2.0mmol/g 之樹脂之情況下，能夠更加抑制耐濕試驗後的剝離的產生。

[0202] 作為鹼可溶性樹脂的具體例，例如可以舉出下述結構的樹脂等。以下的結構式中，Mc 表示甲基。

[0203] [化學式 20]



[0204] 本發明的硬化性組成物包含具有鹼基之樹脂亦較佳。作為鹼基，可以舉出胺基及銨鹽基等。具有鹼基之樹脂除了鹼基以外，亦可以進一步具有酸基。再者，在具有鹼基之樹脂進一步具有酸基之情況下，該種樹脂亦為鹼可溶性樹脂。

[0205] 作為具有鹼基之樹脂，可以舉出具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂為包含具有三級胺基之重複單元及具有四級銨鹽基之重複單元之樹脂為較佳。又，具有三級胺基和四級

銨鹽基之樹脂可以進一步包含具有酸基之重複單元。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂具有嵌段結構亦較佳。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂為其胺值為 10～250mgKOH/g 且四級銨鹽值為 10～90mgKOH/g 者為較佳，胺值為 50～200mgKOH/g 且四級銨鹽值為 10～50mgKOH/g 者為更佳。具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂的重量平均分子量（Mw）為 3000～300000 為較佳，5000～30000 為更佳。關於具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂，能夠使具有三級胺基之乙烯性不飽和單體、具有四級銨鹽基之乙烯性不飽和單體及依據需要的其他乙烯性不飽和單體共聚來製造。關於具有三級胺基之乙烯性不飽和單體、具有四級銨鹽基之乙烯性不飽和單體，可以舉出國際公開第 2018/230486 號的 0150～0170 段落中所記載者，該內容被編入本說明書中。又，可以同時使用日本特開 2018-87939 號公報的 0079～0160 段落中所記載的具有酸基之樹脂。

【0206】 又，作為具有鹼基之樹脂，在主鏈上包含氮原子之樹脂亦較佳。在主鏈上包含氮原子之樹脂（以下，亦稱為寡聚亞胺系樹脂）包含選自聚（低級伸烷基亞胺）系重複單元、聚烯丙基胺系重複單元、聚二烯丙基胺系重複單元、間二甲苯二胺-環氧氯丙烷縮聚物系重複單元及聚乙烯胺系重複單元之至少 1 種具有氮原子之重複單元為較佳。又，作為寡聚亞胺系樹脂，具有如下重複單元之樹脂為較佳，亦即，包含具有 pKa14 以下的官能基之部分結構 X 之重複單元及具有包含原子數 40～10000 的寡聚物鏈或聚合物鏈 Y 之側鏈之重複單元。寡聚亞胺系樹脂可以進一步包含具有酸基之重複單元。關於寡聚亞胺系樹脂，能夠參閱日本特開 2012-255128 號公報的 0102～0166 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

【0207】 本發明的硬化性組成物亦能夠包含作為分散劑的樹脂，包含作為分散劑的樹脂為較佳。關於分散劑，可以舉出酸性分散劑（酸性樹脂）及鹼性分散劑（鹼性樹脂）。在此，酸性分散劑（酸性樹脂）表示酸基的量多於鹼基的量之樹脂。在將酸基的量與鹼基的量的合計量設為 100 莫耳%時，酸性分散劑（酸性樹脂）中的酸基的量佔 70 莫耳%以上之樹脂為較佳，實質上僅由酸基構成之樹脂為更佳。酸性分散劑（酸性樹脂）所具有之酸基為羧基為較佳。又，鹼性分散劑（鹼性樹脂）表示鹼基的量多於酸基的量之樹脂。在將酸基的量與鹼基的量的合計量設為 100 莫耳%時，鹼性分散劑（鹼性樹脂）中的鹼基的量超過 50 莫耳%之樹脂為較佳。作為分散劑，具有鹼基之樹脂為較佳，鹼性分散劑為更佳。

【0208】 作為用作分散劑之樹脂，可以舉出上述具有三級胺基和四級銨鹽基之樹脂、寡聚亞胺系樹脂等。又，用作分散劑之樹脂為接枝樹脂亦較佳。作為接枝樹脂，可以舉出包含具有接枝鏈之重複單元之樹脂。接枝樹脂可以進一步包含具有酸基之重複單元。關於接枝樹脂的詳細內容，能夠參閱日本特開 2012-255128 號公報的 0025～0094 段落的記載，該內容被編入本說明書中。

為了提高接枝鏈與溶劑的相互作用性，從而提高色材等的分散性，接枝鏈為含有選自包括聚酯結構、聚醚結構及聚（甲基）丙烯酸酯結構之群組中的至少 1 種之接枝鏈為較佳，含有聚酯結構及聚醚結構中的至少一種之接枝鏈為更佳。

【0209】 又，用作分散劑之樹脂為包含具有酸基之重複單元之樹脂亦較佳。又，用作分散劑之樹脂為在核心部中鍵結有複數個聚合物鏈之結構

的樹脂亦較佳。作為該種樹脂，例如可以舉出樹枝狀聚合物（包含星型聚合物）。又，作為樹枝狀聚合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-043962 號公報的 0196～0209 段落中所記載之高分子化合物 C-1～C-31 等。又，亦能夠將上述鹼可溶性樹脂用作分散劑。

【0210】 分散劑亦能夠作為市售品而獲得，作為該種具體例，可以舉出 Disperbyk-111（BYK-Chemie GmbH 公司製）及 Solsperse76500（Lubrizol Japan Limited.製）等。又，亦能夠使用日本特開 2014-130338 號公報的 0041～0130 段落中所記載之分散劑，該內容被編入本說明書中。

【0211】 使用日本特開 2019-078878 號公報中所記載的分散劑亦較佳。

【0212】 樹脂的含量在硬化性組成物的總固體成分中為 1～50 質量%為較佳。下限為 5 質量%以上為較佳，7 質量%以上為更佳。上限為 40 質量%以下為較佳，30 質量%以下為更佳。

【0213】 又，在本發明的硬化性組成物含有鹼可溶性樹脂之情況下，鹼可溶性樹脂的含量在硬化性組成物的總固體成分中為 1～50 質量%為較佳。下限為 5 質量%以上為較佳，7 質量%以上為更佳。上限為 40 質量%以下為較佳，30 質量%以下為更佳。又，硬化性組成物中所包含之樹脂中之鹼可溶性樹脂的含量為 50～100 質量%為較佳，75～100 質量%為更佳，90～100 質量%為進一步較佳。

【0214】 又，在本發明的硬化性組成物含有作為分散劑的樹脂之情況下，作為分散劑的樹脂的含量在硬化性組成物的總固體成分中為 0.1～40 質量%為較佳。上限為 20 質量%以下為較佳，10 質量%以下為進一步較佳。

下限為 0.5 質量%以上為較佳，1 質量%以上為進一步較佳。

【0215】 本發明的硬化性組成物可以僅包含 1 種樹脂，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0216】 ＜聚合生成物＞

組成物例如可以含有在改質無機粒子之製造方法中所說明之、在包覆層形成步驟中不會被吸入包覆層的聚合物中而聚合生成之聚合生成物（樹脂）作為上述樹脂的其他樹脂。

關於上述聚合生成物，除了不會作為包覆層的聚合物而被吸入的觀點以外，與作為改質無機粒子的包覆層所含有之聚合物所說明之聚合物相同。

組成物中之上述聚合生成物的含量相對於組成物的總固體成分為 0～20 質量%為較佳，0～10 質量%為更佳，0～5 質量%為進一步較佳。

【0217】〔聚合起始劑〕

本發明的組成物可以含有聚合起始劑。

作為聚合起始劑，例如能夠使用公知的聚合起始劑。作為聚合起始劑，例如可以舉出光聚合起始劑及熱聚合起始劑等，光聚合起始劑為較佳。

聚合起始劑的含量相對於組成物的總固體成分為 0.5～20 質量%為較佳，1.0～10 質量%為更佳，1.5～8 質量%為進一步較佳。

聚合起始劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。在同時使用 2 種以上的聚合起始劑之情況下，合計含量在上述範圍內為較佳。

【0218】 ＜熱聚合起始劑＞

作為熱聚合起始劑，例如可以舉出 2,2’-偶氮雙異丁腈（AIBN）、3-羧

基丙腈、偶氮雙丙二腈及二甲基-（2,2’）-偶氮雙（2-丙酸甲酯）[V-601]等偶氮化合物以及過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯及過硫酸鉀等有機過氧化物。

作為熱聚合起始劑的具體例，可以舉出加藤清視著“紫外線硬化系統”（綜合技術中心有限公司發行：1989 年）的第 65～148 頁中所記載之聚合起始劑。

【0219】 ＜光聚合起始劑＞

作為光聚合起始劑，並無特別限制，能夠從公知的光聚合起始劑中適當選擇。例如，對紫外線區域至可見區域的光線具有感光性之化合物為較佳。光聚合起始劑為光自由基聚合起始劑為較佳。

【0220】 作為光聚合起始劑，可以舉出鹵化烴衍生物（例如，具有三哄骨架之化合物、具有噁二唑骨架之化合物等）、醯基膦化合物、六芳基雙咪唑、肟化合物、有機過氧化物、硫化合物、酮化合物、芳香族鎓鹽、α-羥基酮化合物及 α-胺基酮化合物。從曝光靈敏度的觀點考慮，光聚合起始劑為三鹵甲基三哄化合物、苄基二甲基縮酮化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物、醯基膦化合物、氧化膦化合物、茂金屬化合物、肟化合物、三芳基咪唑二聚物、鎓化合物、苯并噻唑化合物、二苯甲酮化合物、苯乙酮化合物、環戊二烯-苯-鐵錯合物、鹵甲基噁二唑化合物或 3-芳基取代香豆素化合物為較佳，選自肟化合物、α-羥基酮化合物、α-胺基酮化合物及醯基膦化合物之化合物為更佳，肟化合物為進一步較佳。作為光聚合起始劑，可以舉出日本特開 2014-130173 號公報的[0065]～[0111]段落、日本專利第 6301489 號公報中所記載之化合物，該內容被編入本說明書中。

【0221】 作為 α-羥基酮化合物的市售品，可以舉出 Omnirad184、Omnirad1173、Omnirad2959、Omnirad127（以上為 IGM Resins B.V.公司製）等（依序為舊 BASF 公司製、Irgacure184、Irgacure1173、Irgacure2959、Irgacure127）。作為 α-胺基酮化合物的市售品，可以舉出 Omnirad907、Omnirad369、Omnirad369E 及 Omnirad379EG（以上為 IGM Resins B.V.公司製）等（依序為舊 BASF 公司製、Irgacure907、Irgacure369、Irgacure369E、Irgacure379EG）。作為醯基膦化合物的市售品，可以舉出 Omnirad819、OmniradTPO（以上為 IGM Resins B.V.公司製）等（依序為舊 BASF 公司製、Irgacure819、IrgacureTPO）。

【0222】 作為肟化合物，可以舉出日本特開 2001-233842 號公報中所記載的化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載的化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.1653-1660）中所記載的化合物、J.C.S.Perkin II（1979 年、pp.156-162）中所記載的化合物、Journal of Photopolymer Science and Technology（1995 年、pp.202-232）中所記載的化合物、日本特開 2000-066385 號公報中所記載的化合物、日本特開 2000-080068 號公報中所記載的化合物、日本特表 2004-534797 號公報中所記載的化合物、日本特開 2006-342166 號公報中所記載的化合物、日本特開 2017-019766 號公報中所記載的化合物、日本專利第 6065596 號公報中所記載的化合物、國際公開第 2015/152153 號中所記載的化合物、國際公開第 2017/051680 號中所記載的化合物、日本特開 2017-198865 號公報中所記載的化合物、國際公開第 2017/164127 號的[0025]～[0038]段落中所記載的化合物、國際公開第 2013/167515 號中所記載的化合物、

國際公開第 2019/088055 號中所記載的化合物。作為肟化合物的具體例，可以舉出 3-苯甲醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-乙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、3-丙醯氧基亞胺基丁烷-2-酮、2-乙醯氧基亞胺基戊烷-3-酮、2-乙醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、2-苯甲醯氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮、3-（4-甲苯磺醯氧基）亞胺基丁烷-2-酮及 2-乙氧基羰氧基亞胺基-1-苯基丙烷-1-酮。作為市售品，可以舉出 IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02、IRGACURE-OXE03、IRGACURE-OXE04（以上為 BASF 公司製）、TR-PBG-304（Changzhou Tronly New Electronic Materials CO.,LTD.製）、Adeka Optomer N-1919（ADEKA CORPORATION 製、日本特開 2012-014052 號公報中所記載的光聚合起始劑 2）。又，作為肟化合物，使用沒有著色性之化合物及透明性高且不易變色之化合物亦較佳。作為市售品，可以舉出 ADEKA ARKLS NCI-730、NCI-831、NCI-930（以上為 ADEKA CORPORATION 製）。

【0223】 在本發明中，作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有茀環之肟化合物。作為具有茀環之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2014-137466 號公報中所記載的化合物。

【0224】 又，作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有咔唑環的至少 1 個苯環成為萘環之骨架之肟化合物。作為該種肟化合物的具體例，可以舉出國際公開第 2013/083505 號中所記載的化合物。

【0225】 在本發明中，作為光聚合起始劑，亦能夠使用具有氟原子之肟化合物。作為具有氟原子之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2010-262028 號公報中所記載的化合物、日本特表 2014-500852 號公報中所記載的化合物 24、36～40、日本特開 2013-164471 號公報中所記載的化合物（C

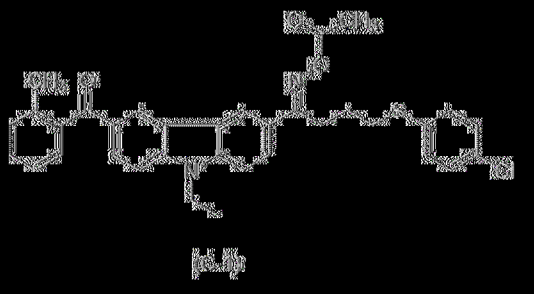
-3）。

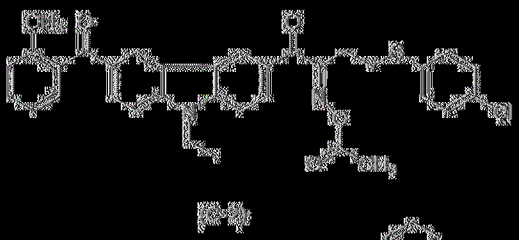
【0226】 在本發明中，作為光聚合起始劑，能夠使用具有硝基之肟化合物。具有硝基之肟化合物設為二聚體亦較佳。作為具有硝基之肟化合物的具體例，可以舉出日本特開 2013-114249 號公報的[0031]～[0047]段落、日本特開 2014-137466 號公報的[0008]～[0012]段落、[0070]～[0079]段落中所記載之化合物、日本專利 4223071 號公報的[0007]～[0025]段落中所記載之化合物及 ADEKA ARKLS NCI-831（ADEKA CORPORATION 製）。

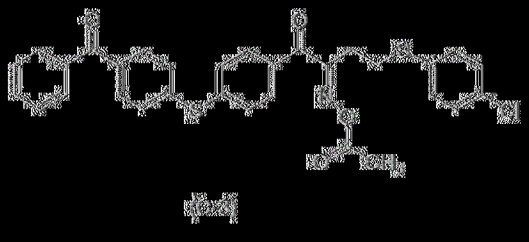
【0227】 作為本發明中之光聚合起始劑，亦能夠使用具有苯并呋喃骨架之肟化合物。作為具體例，可以舉出國際公開第 2015/036910 號中所記載之 OE-01～OE-75。

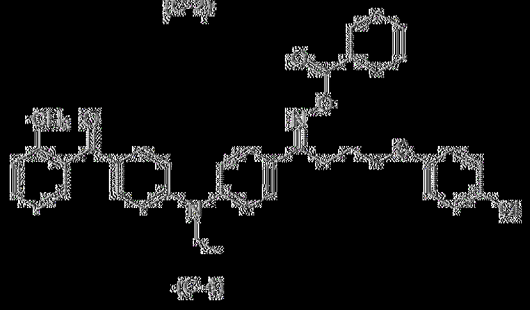
【0228】 以下示出本發明中較佳地使用之肟化合物的具體例，但是本發明並不限定於該等。

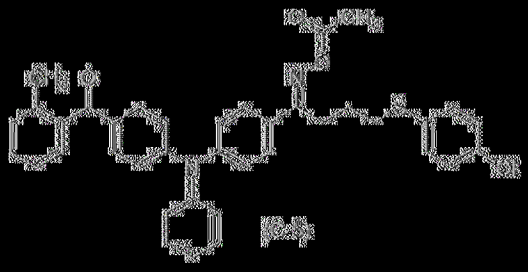
【0229】 [化學式 21]

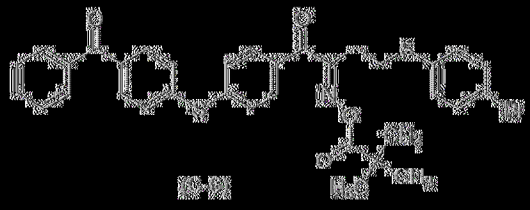


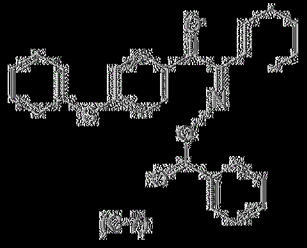


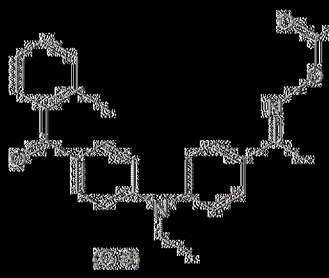




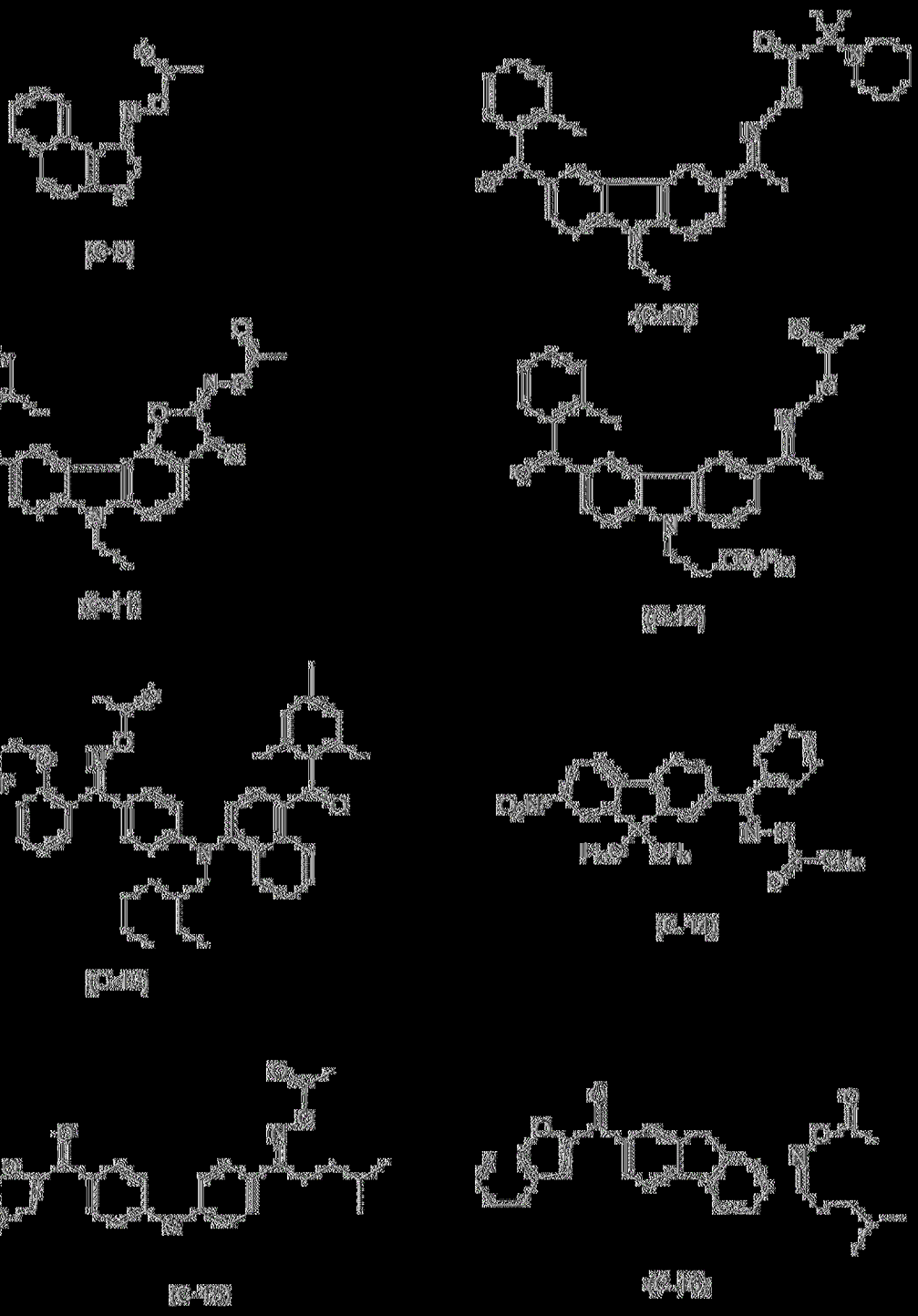








[0230] 化學式 22



[0231] 肟化合物為在波長350～500nm的範圍內具有極大吸收波長之化合物為較佳，在波長360～480nm的範圍內具有極大吸收波長之化合物為更佳。又，從靈敏度的觀點來考慮，肟化合物在波長365nm或波長405nm下之莫耳吸光係數高為較佳，1000～300000為更佳，2000～300000為進一步較佳，5000～200000為特佳。關於化合物的莫耳吸光係數，能夠使用公

知的方法進行測量。例如，用分光光度計（Varian 公司製 Cary-5 分光光度計（spectrophotometer）），並使用乙酸乙酯溶劑，以 0.01g/L 的濃度進行測量為較佳。

【0232】 作為光聚合起始劑，可以使用 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑。藉由使用該種光自由基聚合起始劑，從光自由基聚合起始劑的 1 分子產生 2 個以上的自由基，因此可以獲得良好的靈敏度。又，在使用非對稱結構的化合物之情況下，結晶性降低而在溶劑等中的溶解性提高，變得難以經時析出，從而能夠提高組成物的經時穩定性。作為 2 官能或 3 官能以上的光自由基聚合起始劑的具體例，例如可以舉出日本特表 2010-527339 號公報、日本特表 2011-524436 號公報、國際公開第 2015/004565 號、日本特表 2016-532675 號公報的[0407]～[0412]段落、國際公開第 2017/033680 號的[0039]～[0055]段落中所記載之肟化合物的二聚體、日本特表 2013-522445 號公報中所記載之化合物（E）及化合物（G）、國際公開第 2016/034963 號中所記載之 Cmpd1～7、日本特表 2017-523465 號公報的[0007]段落中所記載之肟酯類光起始劑、日本特開 2017-167399 號公報的[0020]～[0033]段落中所記載之光起始劑、日本特開 2017-151342 號公報的[0017]～[0026]段落中所記載之光聚合起始劑（A）。

【0233】 光聚合起始劑包含肟化合物及 α-胺基酮化合物亦較佳。藉由同時使用兩者，提高顯影性，從而容易形成矩形性優異之圖案。在同時使用肟化合物及 α-胺基酮化合物之情況下，α-胺基酮化合物相對於肟化合物 100 質量份為 50～600 質量份為較佳，150～400 質量份為更佳。

【0234】 光聚合起始劑的含量相對於組成物的總固體成分為 0.1～40

質量%為較佳，0.5～30 質量%為更佳，1～20 質量%為進一步較佳。組成物可以僅包含 1 種光聚合起始劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0235】〔聚合抑制劑〕

組成物可以含有聚合抑制劑。

作為聚合抑制劑，例如能夠使用公知的聚合抑制劑。作為聚合抑制劑，例如可以舉出酚系聚合抑制劑（例如，對甲氧苯酚、2,5-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、4,4’-硫代雙（3-甲基-6-第三丁基苯酚）、2,2’-亞甲基雙（4-甲基-6-第三丁基苯酚）、4-甲氧基萘酚等）；氫醌系聚合抑制劑（例如，氫醌、2,6-二-第三丁基對苯二酚等）；醌系聚合抑制劑（例如，苯醌等）；自由基系聚合抑制劑（例如，2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧自由基等）；硝基苯系聚合抑制劑（例如，硝基苯、4-硝基甲苯等）；及啡噻𠯿系聚合抑制劑（例如，啡噻𠯿、2-甲氧基啡噻𠯿等）。

其中，從本發明的效果更加優異之觀點考慮，酚系聚合抑制劑或自由基系聚合抑制劑為較佳。

【0236】 聚合抑制劑的含量相對於組成物的總固體成分為 0.0001～0.5 質量%為較佳，0.001～0.2 質量%為更佳，0.008～0.05 質量%為進一步較佳。聚合抑制劑可以單獨使用 1 種，亦可以同時使用 2 種以上。在同時使用 2 種以上的聚合抑制劑之情況下，合計含量在上述範圍內為較佳。

又，聚合抑制劑的含量與組成物中的聚合性化合物的含量之比（聚合抑制劑的含量/聚合性化合物的含量（質量比））為 0.00005～0.02 為較佳，0.

0001～0.005 為更佳。

【0237】〔溶劑〕

本發明的組成物含有溶劑為較佳。作為溶劑，有機溶劑為較佳。作為有機溶劑，可以舉出酯系溶劑、酮系溶劑、醇系溶劑、醯胺系溶劑、醚系溶劑及烴系溶劑。關於該等的詳細內容，能夠參閱國際公開第 2015/166779 號的[0223]段落，該內容被編入本說明書中。又，亦能夠較佳地使用環狀烷基所取代之酯系溶劑及環狀烷基所取代之酮系溶劑。作為有機溶劑的具體例，可以舉出聚乙二醇單甲基醚、二氯甲烷、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乙基賽路蘇乙酸酯、乳酸乙酯、二乙二醇二甲醚、乙酸丁酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-庚酮、環己酮、乙酸環己酯、環戊酮、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚及丙二醇單甲醚乙酸酯。其中，關於作為有機溶劑的芳香族烴類（苯、甲苯、二甲苯及乙基苯等），有時因環境方面等原因而減少為較佳（例如，相對於有機溶劑總量，亦能夠設為 50 質量 ppm（parts per million：百萬分率）以下，亦能夠設為 10 質量 ppm 以下，亦能夠設為 1 質量 ppm 以下）。

【0238】 在本發明中，使用金屬含量少的有機溶劑為較佳，例如有機溶劑的金屬含量為 10 質量 ppb（parts per billion：十億分率）以下為較佳。依據需要，亦可以使用質量 ppt（parts per trillion）級別的有機溶劑，該種有機溶劑例如由 TOYO Gosei Co.,Ltd.所提供（化學工業日報，2015 年 11 月 13 日）。

【0239】 作為從有機溶劑中去除金屬等雜質之方法，例如能夠舉出使用蒸餾（分子蒸餾和薄膜蒸餾等）或過濾器之過濾。作為用於過濾之過濾

器的過濾器孔徑，10μm 以下為較佳，5μm 以下為更佳，3μm 以下為進一步較佳。下限為 1nm 以上為較佳。過濾器的材質為聚四氟乙烯、聚乙烯或尼龍為較佳。

【0240】 有機溶劑可以包含異構物（原子數相同但結構不同之化合物）。又，異構物可以僅包含 1 種，亦可以包含複數種。

【0241】 有機溶劑中的過氧化物的含有率為0.8mmol/L以下為較佳，實質上不含有過氧化物為更佳。

【0242】 溶劑的含量相對於組成物的總量為 10～97 質量%為較佳。下限為 30 質量%以上為更佳，40 質量%以上為進一步較佳，50 質量%以上為特佳，60 質量%以上為更進一步較佳，70 質量%以上為最佳。上限為 96 質量%以下為更佳，95 質量%以下為進一步較佳。組成物可以僅包含 1 種溶劑，亦可以包含 2 種以上。在包含 2 種以上之情況下，它們的合計量在上述範圍內為較佳。

【0243】〔其他任意成分〕

組成物可以進一步含有除了上述成分以外的其他任意成分。

例如可以舉出除了上述以外的粒子成分、紫外線吸收劑、矽烷偶合劑、界面活性劑、增感劑、共增感劑、交聯劑、硬化促進劑、熱硬化促進劑、增塑劑、稀釋劑及感脂化劑等，進而可以依據需要加入對基板表面的密接促進劑及其他助劑類（例如，導電性粒子、填充劑、消泡劑、阻燃劑、調平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、界面張力調整劑及鏈轉移劑等）等公知的添加劑。

關於該等成分，例如能夠參閱日本特開 2012-003225 號公報的[0183]～

[0228]段落（對應之美國專利申請公開第 2013/0034812 號說明書的[0237]～[0309]段落）、日本特開 2008-250074 號公報的[0101]～[0102]段落、[0103]～[0104]段落、[0107]～[0109]段落及日本特開 2013-195480 號公報的[0159]～[0184]段落等的記載，該等內容被編入本申請說明書中。

作為界面活性劑，例如可以舉出含有氟原子之界面活性劑及不含有氟原子的界面活性劑，不含有氟原子的界面活性劑為較佳，從反射率更加優異之觀點考慮，矽酮系界面活性劑為更佳。

【0244】 作為本發明的組成物的另一個較佳態樣，可以舉出如下內容：組成物含有改質無機粒子和聚合性化合物，改質無機粒子含有無機粒子和包覆無機粒子的一部分或全部之包覆層，包覆層含有選自包括羧酸基、磺酸基、磷酸基、硝酸基、酚性羥基及酸酐基之群組中的至少 1 種和疏水基。

關於上述組成物中所包含之各成分，與上述各成分的含義相同，較佳範圍亦相同。

【0245】〔組成物之製造方法〕

關於組成物，首先製造改質無機粒子的分散液，將所獲得之組成物進一步與其他成分進行混合而作為組成物為較佳。

又，在組成物含有色材之情況下，製造含有色材之組成物（分散液），將所獲得之組成物進一步與其他成分進行混合而作為組成物為較佳。

關於組成物，混合色材、樹脂及溶劑來製備為較佳。又，上述組成物進一步含有聚合抑制劑亦較佳。

【0246】 關於上述組成物，能夠藉由公知的混合方法（例如使用攪拌機、均質儀、高壓乳化裝置、濕式粉碎機或濕式分散機等之混合方法）混

合上述各成分來製備。

【0247】 在製備組成物時，可以一次性調配各成分，亦可以將各成分分別溶解或分散於溶劑中之後依序調配。又，調配時的投入順序及作業條件並無特別限制。

【0248】 關於組成物，為了去除異物及減少缺陷等，用過濾器過濾為較佳。作為過濾器，例如只要為一直以來用於過濾用途等之過濾器，則能夠無特別限制地使用。例如可以舉出基於 PTFE（聚四氟乙烯）等氟樹脂、尼龍等聚胺系樹脂以及聚乙烯及聚丙烯（PP）等聚烯烴樹脂（包含高密度、超高分子量）等之過濾器。其中，聚丙烯（包含高密度聚丙烯）或尼龍為較佳。

過濾器的孔徑為 0.1～7.0μm 為較佳，0.2～2.5μm 為更佳，0.2～1.5μm 為進一步較佳，0.3～0.7μm 為特佳。若設在該範圍內，則能夠抑制顏料（包含黑色顏料）的過濾堵塞，並且能夠可靠地去除顏料中所包含之雜質及凝聚物等微細的異物。

在使用過濾器時，可以組合不同之過濾器。此時，藉由第 1 過濾器的過濾可以僅進行 1 次，亦可以進行 2 次以上。在組合不同之過濾器來進行 2 次以上的過濾之情況下，與第 1 次過濾的孔徑相比，第 2 次之後的孔徑相同或更大為較佳。又，可以在上述範圍內組合不同孔徑的第 1 過濾器。此處的孔徑能夠參照過濾器廠商的標稱值。作為市售的過濾器，例如能夠從由 NIHON PALL LTD.、Toyo Roshi Kaisha,LTD.、Nihon Entegris K.K.（原 Mykrolis Corpration）及 KITZ MICROFILTER CORPORATION 等提供之各種過濾器中選擇。

第2過濾器能夠使用由與上述第1過濾器相同的材料等形成之過濾器。第 2 過濾器的孔徑為 0.2～10.0μm 為較佳，0.2～7.0μm 為更佳，0.3～6.0μm 為進一步較佳。

組成物不包含金屬、含有鹵之金屬鹽、酸、鹼等雜質為較佳。該等材料中所包含之雜質的含量為 1 質量 ppm 以下為較佳，1 質量 ppb 以下為更佳，100 質量 ppt 以下為進一步較佳，10 質量 ppt 以下為特佳，實質上不包含（測量裝置的檢測極限以下）為最佳。

再者，關於上述雜質，能夠藉由電感耦合等離子體質譜儀（Yokogawa Electric Corporation 製，Agilent 7500cs 型）進行測量。

【0249】 [硬化膜之製造]

將使用本發明的組成物而形成之組成物層硬化，從而可以獲得硬化膜（包括圖案狀的硬化膜）。

硬化膜之製造方法並無特別限制，包括以下步驟為較佳。

·組成物層形成步驟

·曝光步驟

·顯影步驟

以下，對各步驟進行說明。

【0250】〔組成物層形成步驟〕

在組成物層形成步驟中，在曝光之前，在支撐體等上塗佈組成物而形成組成物的層（組成物層）。作為支撐體，例如能夠使用在基板（例如矽基板）上設置有 CCD（Charge Coupled Device：電荷耦合元件）或 CMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor：互補型金屬氧化膜半導體）等

攝像元件（受光元件）之固體攝像元件用基板。又，依據需要，可以在支撐體上設置下塗層以改善與上部層的密接、防止物質的擴散及基板表面的平坦化等。

【0251】 作為在支撐體上的組成物的適用方法，例如能夠適用狹縫塗佈法、噴墨法、旋轉塗佈法、流延塗佈法、輥塗法及網版印刷法等各種塗佈方法。組成物層的膜厚為 0.1～10μm 為較佳，0.2～5μm 為更佳，0.2～3μm 為進一步較佳。關於塗佈於支撐體上之組成物層的乾燥（預烘烤），例如可以用加熱板、烘箱等以 50～140℃的溫度進行 10～300 秒鐘。

【0252】〔曝光步驟〕

在曝光步驟中，對在組成物層形成步驟中形成之組成物層照射光化射線或放射線來進行曝光，以使經光照射的組成物層硬化。

作為光照射的方法，經由具有圖案狀的開口部之光罩進行光照射為較佳。

關於曝光，藉由放射線的照射來進行為較佳。在曝光時能夠使用之放射線為 g 射線、h 射線或 i 射線等紫外線為較佳，光源為高壓水銀燈為較佳。照射強度為 5～1500mJ/cm^2 為較佳，10～1000mJ/cm^2 為更佳。

再者，在組成物含有熱聚合起始劑之情況下，可以在上述曝光步驟中對組成物層進行加熱。作為加熱溫度，並無特別限制，80～250℃為較佳。又，加熱時間為 30～300 秒鐘為較佳。

再者，在曝光步驟中對組成物層進行加熱之情況下，可以兼作後述後加熱步驟。換言之，在曝光步驟中對組成物層進行加熱之情況下，硬化膜之製造方法可以不包括後加熱步驟。

【0253】〔顯影步驟〕

顯影步驟為對曝光後的上述組成物層進行顯影而形成硬化膜之步驟。藉由本步驟，溶出曝光步驟中之未照射光部分的組成物層，僅留下光硬化之部分，從而可以獲得圖案狀的硬化膜。

在顯影步驟中所使用之顯影液的種類並無特別限制，不會引起基底的攝像元件及電路等的損傷的鹼顯影液為較佳。

作為顯影溫度，例如為 20～30℃。

作為顯影時間，例如為 20～90 秒鐘。為了更良好地去除殘渣，近年來亦有時實施 120～180 秒鐘。進而，為了更加提高殘渣去除性，有時亦反覆進行數次每隔 60 秒鐘甩去顯影液，進一步重新供給顯影液之步驟。

【0254】 鹼顯影液為將鹼性化合物在水中溶解至濃度成為 0.001～10 質量%（較佳為 0.01～5 質量%）而製備之鹼性水溶液為較佳。

關於鹼性化合物，例如可以舉出氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙胺、二乙胺、二甲基乙醇胺、氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨、氫氧化四丙基銨、氫氧化四丁基銨、氫氧化苄基三甲基銨、膽鹼、吡咯、哌啶及 1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯（其中，有機鹼為較佳。）。

再者，在用作鹼顯影液之情況下，通常在顯影後用水實施清洗處理。

【0255】〔後烘烤〕

曝光步驟之後，進行加熱處理（後烘烤）為較佳。後烘烤為用於完全硬化的顯影後的加熱處理。其加熱溫度為 240℃以下為較佳，220℃以下為更佳。下限並無特別限制，若考慮高效且有效的處理，則 50℃以上為較佳，

100°C以上為更佳。

關於後烘烤，可以使用加熱板、流烘箱（熱風循環式乾燥機）及高頻加熱機等加熱機構，以連續式或分批進行。

【0256】 上述後烘烤在低氧濃度的氣氛下進行為較佳。其氧濃度為 19 體積%以下為較佳，15 體積%以下為更佳，10 體積%以下為進一步較佳，7 體積%以下為特佳，3 體積%以下為最佳。下限並無特別限制，但是 10 體積 ppm 以上為較佳。

【0257】 又，可以變更為基於上述加熱之後烘烤，並藉由 UV（紫外線）照射而完成硬化。

此時，上述組成物進一步含有 UV 硬化劑為較佳。UV 硬化劑為能夠在比為了基於通常的 i 射線曝光之微影步驟而添加之聚合起始劑的曝光波長亦即 365nm 短波的波長下硬化之 UV 硬化劑為較佳。作為 UV 硬化劑，例如可以舉出 Ciba IRGACURE 2959（產品名稱）。在進行 UV 照射之情況下，組成物層為在 340nm 以下的波長下硬化之材料為較佳。波長的下限值並無特別限制，但是 220nm 以上為較佳。又，UV 照射的曝光量為 100～5000mJ 為較佳，300～4000mJ 為更佳，800～3500mJ 為進一步較佳。為了更有效地進行低溫硬化，該 UV 硬化步驟在曝光步驟之後進行為較佳。曝光光源使用無臭氧水銀燈為較佳。

【0258】 [硬化膜的物性及硬化膜的用途]

〔硬化膜的物性〕

在具有優異之遮光性之觀點而言，使用本發明的組成物（尤其，含有黑色色材之本發明的組成物）而形成之硬化膜在 400～1100nm 的波長區域

中之每 1.5μm 膜厚的光學濃度（OD：Optical Density）為 2.5 以上為較佳，3.0 以上為更佳。再者，上限值並無特別限制，通常 10 以下為較佳。上述硬化膜能夠較佳地用作遮光膜。

再者，在本說明書中，在 400～1100nm 的波長區域中之每 1.5μm 膜厚的光學濃度為 2.5 以上表示在波長 400～1100nm 的整個區域中，每 1.5μm 膜厚的光學濃度為 2.5 以上。

再者，在本說明書中，作為硬化膜的光學濃度的測量方法，首先在玻璃基板上形成硬化膜，使用分光光度計 U-4100（產品名稱、Hitachi High-Technologies Corporation.製）積分球型受光單元進行測量，亦測量所測量部位的膜厚，並計算出每規定膜厚的光學濃度。

硬化膜的膜厚例如為 0.1～4.0μm 為較佳，1.0～2.5μm 為更佳。又，依據用途，硬化膜可以為比該範圍更薄的膜，亦可以為比該範圍更厚的膜。

又，在將硬化膜用作光衰減膜之情況下，可以作為比上述範圍更薄的膜（例如 0.1～0.5μm）而調整遮光性。此時，400～1200nm 的波長區域中之每 1.0μm 膜厚的光學濃度為 0.1～1.5 為較佳，0.2～1.0 為更佳。

【0259】 硬化膜的反射率未達 8%為較佳，未達 6%為更佳，未達 4%為進一步較佳。下限為 0%以上為較佳。

關於反射率，使用 JASCO Corporation 製分光器 V7200（產品名稱）VAR 單元，以角度 5°的入射角入射波長 400～1100nm 的光，並藉由所獲得之反射光譜來求出。具體而言，將在波長 400～1100nm 的範圍內示出最大反射率之波長的光的反射率設為硬化膜的反射率。

【0260】 又，上述硬化膜適於個人計算機、平板電腦、移動電話、智

能手機及數位相機等可攜式機器；多功能打印機及掃描儀等 OA（Office Automation：辦公室自動化）機器；監視攝影機、條碼讀取器及自動櫃員機（ATM：automated teller machine）、高速相機及具有使用臉部辨識或生物辨識之本人辨識功能之機器等產業用機器；車載用相機機器；內窺鏡、膠囊內窺鏡及導管等醫療用相機設備；以及活體感測器、生物感測器（Biosensor）、軍事偵查用相機、立體地圖用相機、氣象及海洋觀測相機、陸地資源偵查相機以及宇宙的天文及深空目標用勘探相機等航天機器；等中所使用之光學濾波器及模組的遮光構件及遮光膜，進而適於防反射構件以及防反射膜。

【0261】 上述硬化膜亦能夠用於微型 LED（Light Emitting Diode：發光二極體）及微型 OLED（Organic Light Emitting Diode：有機發光二極體）等用途。上述硬化膜除了微型 LED 及微型 OLED 中所使用之光學濾波器及光學薄膜以外，亦適於賦予遮光功能或防反射功能之構件。

作為微型 LED 及微型 OLED，例如可以舉出日本特表 2015-500562 號公報及日本特表 2014-533890 號公報中所記載之例。

【0262】 上述硬化膜作為用於量子點感測器及量子點固體攝像元件之光學及光學膜亦較佳。又，適合作為賦予遮光功能及防反射功能之構件。作為量子點感測器及量子點固體攝像元件，例如可以舉出美國專利申請公開第 2012/37789 號說明書及國際公開第 2008/131313 號中所記載之例。

【0263】〔遮光膜、光學元件以及固體攝像元件及固體攝像裝置〕

本發明的硬化膜用作所謂的遮光膜亦較佳。該等遮光膜用於固體攝像元件亦較佳。

如上所述，使用本發明的遮光性組成物而形成之硬化膜的遮光性及低反射性優異。

再者，遮光膜為本發明的硬化膜中之較佳用途之一，本發明的遮光膜之製造同樣藉由作為上述硬化膜之製造方法所說明之方法來進行。具體而言，在基板上塗佈組成物而形成組成物層，並進行曝光及顯影，從而能夠製造遮光膜。

【0264】 本發明亦包括光學元件的發明。本發明的光學元件為具有上述硬化膜（遮光膜）之光學元件。作為光學元件，例如可以舉出用於相機、雙筒望遠鏡、顯微鏡及半導體曝光裝置等光學機器之光學元件。

其中，作為上述光學元件，例如搭載於相機等之固體攝像元件為較佳。

【0265】 又，本發明的固體攝像元件為含有上述本發明的硬化膜（遮光膜）之固體攝像元件。

作為本發明的固體攝像元件含有硬化膜（遮光膜）之形態，例如可以舉出在基板上具有由構成固體攝像元件（CCD 影像感測器、CMOS 影像感測器等）的受光區域之複數個光二極體及多晶矽等構成之受光元件，並在支撐體的受光元件形成面側（例如除了受光部以外的部分和/或調整顏色用像素等）或形成面的相反一側具有硬化膜之形態。

又，在將硬化膜用作光衰減膜之情況下，例如，若將光衰減膜配置成一部分光在通過光衰減膜之後入射到受光元件，則能夠改善固體攝像元件的動態範圍。

固體攝像裝置具備上述固體攝像元件。

【0266】 參照圖 1～圖 2，對固體攝像裝置及固體攝像元件的結構例

進行說明。再者，在圖 1～圖 2 中，為了明確各部，無視厚度和/或寬度的相互比率而誇大表示局部。

圖 1 係表示含有本發明的固體攝像元件之固體攝像裝置的結構例之概略剖面圖。

如圖 1 所示，固體攝像裝置 100 具備矩形狀的固體攝像元件 101、保持在固體攝像元件 101 的上方且密封該固體攝像元件 101 之透明的蓋玻璃 103。進而，在該蓋玻璃 103 上隔著間隔物 104 重疊設置有透鏡層 111。透鏡層 111 由支撐體 113 和透鏡材料 112 構成。透鏡層 111 可以為支撐體 113 和透鏡材料 112 形成為一體之結構。若透鏡層 111 的周緣區域入射有雜散光，則因光的擴散而在透鏡材料 112 的聚光效果被減弱，到達攝像部 102 之光減少。又，亦發生由雜散光引起之雜訊的產生。因此，在該透鏡層 111 的周緣區域設置遮光膜 114 而進行遮光。本發明的硬化膜亦能夠用作上述遮光膜 114。

【0267】 固體攝像元件 101 對成像於成為其受光面之攝像部 102 之光學像進行光電轉換，並作為圖像訊號而輸出。該固體攝像元件 101 具備積層有 2 片基板之積層基板 105。積層基板 105 包括同尺寸的矩形狀的晶片基板 106 及電路基板 107，在晶片基板 106 的背面積層有電路基板 107。

【0268】 作為用作晶片基板 106 之基板的材料，例如能夠使用公知的材料。

【0269】 在晶片基板 106 的表面中央部設置有攝像部 102。又，在攝像部 102 的周緣區域設置有遮光膜 115。藉由遮光膜 115 遮蔽入射到該周緣區域之雜散光，能夠防止來自該周緣區域內的電路的暗電流（雜訊）的產

生。本發明的硬化膜用作遮光膜 115 為較佳。

【0270】 在晶片基板 106 的表面邊緣部設置有複數個電極墊 108。電極墊 108 經由設置於晶片基板 106 的表面上之未圖示的訊號線（亦可以為接合線）與攝像部 102 電連接。

【0271】 在電路基板 107 的背面，在各電極墊 108 的大致下方位置分別設置有外部連接端子 109。各外部連接端子 109 經由垂直貫通積層基板 105 之貫通電極 110 分別與電極墊 108 連接。又，各外部連接端子 109 經由未圖示的配線與控制固體攝像元件 101 的驅動之控制電路及對從固體攝像元件 101 輸出之攝像訊號實施圖像處理之圖像處理電路等連接。

【0272】 在圖 2 中示出攝像部 102 的概略剖面圖。如圖 2 所示，攝像部 102 由受光元件 201、濾色器 202、微透鏡 203 等設置於基板 204 上之各部構成。濾色器 202 具有藍色像素 205b、紅色像素 205r、綠色像素 205g 及黑矩陣 205bm。本發明的硬化膜可以用作黑矩陣 205bm。

【0273】 作為基板 204 的材料，例如能夠使用與前述晶片基板 106 相同的材料。在基板 204 的表層上形成有 p 孔層 206。在該 p 孔層 206 內，以正方格子狀排列形成有由 n 型層構成且藉由光電轉換生成訊號電荷並蓄積之受光元件 201。

【0274】 在受光元件 201 的一側，經由 p 孔層 206 的表層的讀出柵極部 207 形成有由 n 型層構成之垂直傳輸路徑 208。又，在受光元件 201 的另一側，經由由 p 型層構成之元件分離區域 209 形成有屬於相鄰像素之垂直傳輸路徑 208。讀出柵極部 207 為用於將蓄積在受光元件 201 的訊號電荷讀出至垂直傳輸路徑 208 的通道區域。

【0275】 在基板 204 的表面上形成有由 ONO（Oxide-Nitride-Oxide：氧化物-氮化物-氧化物）膜構成之柵極絕緣膜 210。在該柵極絕緣膜 210 上，以覆蓋垂直傳輸路徑 208、讀出柵極部 207 及元件分離區域 209 的大致正上方之方式形成有由多晶矽或非晶質矽構成之垂直傳輸電極 211。垂直傳輸電極 211 作為驅動垂直傳輸路徑 208 來進行電荷傳輸之驅動電極和驅動讀出柵極部 207 來進行訊號電荷的讀出之讀出電極而發揮功能。訊號電荷在從垂直傳輸路徑 208 依序傳輸至未圖示的水平傳輸路徑及輸出部（浮動擴散放大器）之後，作為電壓訊號而輸出。

【0276】 在垂直傳輸電極 211 上，以覆蓋其表面之方式形成有遮光膜 212。遮光膜 212 在受光元件 201 的正上方位置具有開口部，對其以外的區域進行遮光。本發明的硬化膜可以用作遮光膜 212。

在遮光膜 212 上設置有透明的中間層，該中間層由如下構成：由 BPSG（borophospho silicate glass：硼磷矽玻璃）構成之絕緣膜 213、由 P-SiN 構成之絕緣膜（鈍化膜）214、由透明樹脂等構成之平坦化膜 215。濾色器 202 形成於中間層上。

【0277】〔圖像顯示裝置〕

本發明的圖像顯示裝置具備本發明的硬化膜。

作為圖像顯示裝置具有硬化膜之形態，例如可以舉出硬化膜被包含於黑矩陣中且含有該等黑矩陣之濾色器用於圖像顯示裝置之形態。

接著，對黑矩陣及含有黑矩陣之濾色器進行說明，進而作為圖像顯示裝置的具體例，對含有該等濾色器之液晶顯示裝置進行說明。

【0278】 ＜黑矩陣＞

本發明的硬化膜被包含於黑矩陣中亦較佳。黑矩陣有時被包含於濾色器、固體攝像元件及液晶顯示裝置等圖像顯示裝置中。

作為黑矩陣，例如可以舉出以上所說明者；設置於液晶顯示裝置等圖像顯示裝置的周緣部之黑色的邊緣；紅、藍及綠的像素之間的格子狀和/或直線狀的黑色的部分；用於 TFT（thin film transistor：薄膜電晶體）遮光的點狀和/或線狀的黑色圖案。關於該黑矩陣的定義，例如在菅野泰平著，“液晶顯示器製造裝置用語辭典”，第 2 版，NIKKAN KOGYO SHIMBUN,LTD.，1996 年，64 頁中有記載。

為了提高顯示對比度，並且在使用薄膜電晶體（TFT）之主動矩陣驅動方式的液晶顯示裝置時為了防止由光的漏電流引起之畫質下降，黑矩陣具有高遮光性（以光學濃度 OD 計為 3 以上）為較佳。

【0279】 作為黑矩陣之製造方法，例如能夠藉由與上述硬化膜之製造方法相同的方法來製造。具體而言，在基板上塗佈組成物而形成組成物層，並進行曝光及顯影，從而能夠製造圖案狀的硬化膜（黑矩陣）。再者，用作黑矩陣之硬化膜的膜厚為 0.1～4.0μm 為較佳。

【0280】 上述基板的材料對可見光（波長 400～800nm）具有 80%以上的透射率為較佳。作為該等材料，例如可以舉出鈉鈣玻璃、無鹼玻璃、石英玻璃及硼矽玻璃等玻璃；聚酯系樹脂及聚烯烴系樹脂等塑膠；等，從耐藥品性及耐熱性的觀點考慮，無鹼玻璃或石英玻璃等為較佳。

【0281】 ＜濾色器＞

本發明的硬化膜被包含於濾色器中亦較佳。

作為濾色器含有硬化膜之形態，例如可以舉出具備基板和上述黑矩陣

之濾色器。亦即，能夠例示出具備在形成於基板上之上述黑矩陣的開口部形成之紅色、綠色及藍色的著色像素之濾色器。

【0282】 關於含有黑矩陣（硬化膜）之濾色器，例如能夠藉由以下方法來製造。

首先，在形成於基板上之圖案狀的黑矩陣的開口部形成含有與濾色器的各著色像素對應之顏料之組成物的組成物層。再者，作為各顏色用組成物，例如能夠使用公知的組成物，在本說明書中所說明之組成物中，使用將黑色色材代替為與各像素對應之著色劑之組成物為較佳。

接著，經由具有與黑矩陣的開口部對應之圖案之光罩對組成物層進行曝光。接著，藉由顯影處理去除未曝光部之後，進行烘烤，從而能夠在黑矩陣的開口部形成著色像素。例如只要使用含有紅色、綠色及藍色顏料之各顏色用組成物進行一系列操作，則能夠製造具有紅色、綠色及藍色像素之濾色器。

【0283】 ＜液晶顯示裝置＞

本發明的硬化膜被包含於液晶顯示裝置中亦較佳。作為液晶顯示裝置含有硬化膜之形態，例如可以舉出含有包括已說明之黑矩陣（硬化膜）之濾色器之形態。

【0284】 作為本實施形態之液晶顯示裝置，例如可以舉出具備對向配置之一對基板和封入該等基板之間之液晶化合物之形態。作為上述基板，例如如作為黑矩陣用的基板已說明。

【0285】 作為上述液晶顯示裝置的具體形態，例如可以舉出從使用者側依序包括偏振片/基板/濾色器/透明電極層/配向膜/液晶層/配向膜/透明電

極層/TFT（Thin Film Transistor：薄膜電晶體）元件/基板/偏振片/背光單元之積層體。

【0286】 再者，作為液晶顯示裝置，例如可以舉出“電子顯示器件（佐佐木 昭夫著，Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1990 年發行）”、“顯示器件（伊吹順章著，Sangyo Tosho Publishing Co.,Ltd.1989 年發行）”等中所記載之液晶顯示裝置。又，例如可以舉出“下一代液晶顯示技術（內田龍男編著，Kogyo Chosakai Publishing Co.,Ltd.1994 年發行）”中所記載之液晶顯示裝置。

【0287】〔紅外線感測器〕

本發明的硬化膜被包含於紅外線感測器中亦較佳。

使用圖 3 對上述實施態樣之紅外線感測器進行說明。圖 3 係表示具備本發明的硬化膜之紅外線感測器的結構例之概略剖面圖。圖 3 所示之紅外線感測器 300 具備固體攝像元件 310。

設置於固體攝像元件 310 上之攝像區域將紅外線吸收過濾器 311 和本發明的實施形態之濾色器 312 組合而構成。

紅外線吸收過濾器 311 為透射可見光區域的光（例如波長 400～700nm 的光）且遮蔽紅外區域的光（例如波長 800～1300nm 的光，較佳為波長 900～1200nm 的光，更佳為波長 900～1000nm 的光）之膜，作為著色劑，能夠使用含有紅外線吸收劑（紅外線吸收劑的形態如上述說明。）之硬化膜。

濾色器 312 為形成有透射及吸收可見光區域中之特定波長的光之像素之濾色器，例如使用形成有紅色（R）、綠色（G）、藍色（B）的像素之濾色器等，其形態如上述說明。

在紅外線透射過濾器 313 與固體攝像元件 310 之間，配置有能夠透射紅外線透射過濾器 313 之波長的光之樹脂膜 314（例如透明樹脂膜等）。

紅外線透射過濾器 313 為具有可見光遮蔽性且使特定波長的紅外線透射之過濾器，並能夠使用含有吸收可見光區域的光之著色劑（例如苝化合物和/或雙苯并呋喃酮化合物等）及紅外線吸收劑（例如吡咯并吡咯化合物、酞菁化合物、萘酞菁化合物及聚次甲基化合物等）之本發明的硬化膜。紅外線透射過濾器 313 例如遮蔽波長 400～830nm 的光且透射波長 900～1300 nm 的光為較佳。

在濾色器 312 及紅外線透射濾波器 313 的入射光 hv 側配置有微透鏡 315。以覆蓋微透鏡 315 之方式形成有平坦化膜 316。

在圖 3 所示之形態中，配置有樹脂膜 314，但是可以形成紅外線透射過濾器 313 來代替樹脂膜 314。亦即，可以在固體攝像元件 310 上形成紅外線透射過濾器 313。

又，在圖 3 所示之形態中，濾色器 312 的膜厚與紅外線透射過濾器 313 的膜厚相同，但是兩者的膜厚可以不同。

又，在圖 3 所示之形態中，濾色器 312 設置於比紅外線吸收過濾器 311 更靠入射光 hv 側的位置，但是亦可以調換紅外線吸收過濾器 311 和濾色器 312 的順序，以將紅外線吸收過濾器 311 設置於比濾色器 312 更靠入射光 hv 側的位置。

又，在圖 3 所示之形態中，相鄰積層有紅外線吸收過濾器 311 和濾色器 312，但是兩個過濾器無需一定要相鄰，亦可以在兩個過濾器之間設置其他層。本發明的硬化膜除了能夠用作紅外線吸收過濾器 311 的表面的端部

和/或側面等的遮光膜以外，若用於紅外線感測器的裝置內壁，則還能夠防止內部反射和/或對受光部的未預期的光入射，從而提高靈敏度。

依據該紅外線感測器，由於能夠同時獲取圖像資訊，因此能夠進行辨識檢測動作之對象之動作感測等。又，依據該紅外線感測器，能夠獲取距離資訊，因此能夠進行包含 3D 資訊之圖像的攝影等。進而，該紅外線感測器亦能夠用作生物辨識感測器。

【0288】 接著，對適用上述紅外線感測器之固體攝像裝置進行說明。

上述固體攝像裝置含有透鏡光學系統、固體攝像元件、紅外發光二極體等。再者，關於固體攝像裝置的各結構，能夠參閱日本特開 2011-233983 號公報的 0032～0036 段落，該內容被編入本申請說明書中。

【0289】〔頭燈單元〕

本發明的硬化膜作為遮光膜被包含於汽車等車輛用燈具的頭燈單元中亦較佳。作為遮光膜，被包含於頭燈單元中之本發明的硬化膜以圖案狀形成，以遮蔽從光源射出之光的至少一部分為較佳。

使用圖 4 及圖 5 對上述實施態樣之頭燈單元進行說明。圖 4 係表示頭燈單元的結構例之示意圖，圖 5 係表示頭燈單元的遮光部的結構例之示意性立體圖。

如圖 4 所示，頭燈單元 10 具有光源 12、遮光部 14、透鏡 16，依序配置有光源 12、遮光部 14 及透鏡 16。

如圖 5 所示，遮光部 14 具有基體 20 和遮光膜 22。

在遮光膜 22 中形成有用於以特定的形狀照射從光源 12 射出之光的圖案狀的開口部 23。由遮光膜 22 的開口部 23 的形狀確定從透鏡 16 照射之配

光圖案。透鏡 16 為投射通過遮光部 14 之來自光源 12 的光 L 者。只要能夠從光源 12 照射特定的配光圖案，則不一定需要透鏡 16。透鏡 16 為依據光 L 的照射距離及照射範圍而適當確定者。

又，基體 20 只要能夠保持遮光膜 22，則其結構並無特別限定，但是不會因光源 12 的熱等而變形者為較佳，例如由玻璃構成。

在圖 5 中示出配光圖案的一例，但是並不限定於此。

又，光源 12 亦不限定於 1 個，例如可以配置成列狀，亦可以配置成矩陣狀。在設置複數個光源之情況下，例如可以為對 1 個光源 12 設置 1 個遮光部 14 之結構。此時，複數個遮光部 14 的各遮光膜 22 可以全部為相同的圖案，亦可以為分別不同之圖案。

【0290】 對基於遮光膜 22 的圖案之配光圖案進行說明。

圖 6 係表示基於頭燈單元之配光圖案的一例之示意圖，圖 7 係表示基於頭燈單元之配光圖案的另一例之示意圖。再者，圖 6 所示之配光圖案 30 和圖 7 所示之配光圖案 32 均表示被照射光之區域。又，圖 6 所示之區域 31 及圖 7 所示之區域 31 均表示在未設置有遮光膜 22 之情況下由光源 12（參照圖 4）照射之照射區域。

例如，如圖 6 所示之配光圖案 30，因遮光膜 22 的圖案，光的強度在邊緣 30a 急劇下降。例如，圖 6 所示之配光圖案 30 成為靠左行駛時不會向對向車照射光的圖案。

又，如圖 7 所示之配光圖案 32，亦能夠設為將圖 6 所示之配光圖案 30 的一部分切除之圖案。此時，亦與圖 6 所示之配光圖案 30 同樣地，光的強度在邊緣 32a 急劇下降，例如成為靠左行駛時不會向對向車照射光之圖案。

進而，光的強度在缺口部 33 亦急劇下降。因此，在與缺口部 33 對應之區域 34，例如能夠標示表示道路為轉彎、上坡、下坡等狀態之標誌。從而，能夠提高夜間行駛時的安全性。

【0291】 再者，遮光部 14 並不限定於固定並配置於光源 12 與透鏡 16 之間，亦能夠設為藉由未圖示的驅動機構，依據需要設置於光源 12 與透鏡 16 之間而獲得特定的配光圖案之結構。

又，亦可以由遮光部 14 構成能夠遮蔽來自光源 12 的光之遮光構件。此時，亦能夠設為藉由未圖示的驅動機構，依據需要設置於光源 12 與透鏡 16 之間而獲得特定的配光圖案之結構。

[實施例]

【0292】 以下，依據實施例對本發明進行更詳細的說明。以下實施例所示之材料、使用量、比例、處理內容及處理步驟等只要不脫離本發明的主旨，則能夠適當變更。藉此，本發明的範圍不應被以下所示之實施例做限定性解釋。再者，關於無機粒子的粒徑，藉由使用上述 TEM 之方法進行了測量。

【0293】 [改質無機粒子分散液之製造]

〔S-1 之製造〕

向 THRULYA 4110（JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製、固體成分 20 質量%、異丙醇溶劑、中空二氧化矽溶膠、平均一次粒徑 60nm）（100g）中混合 KBM-503（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷）（4g）、10 質量%蟻酸水溶液（0.5g）及水（1g），從而獲得了混合液。將所獲得之混合液在 60℃下攪拌了 3 小時。進而，使用旋轉蒸

發器，將混合液中的溶劑替換成 1-甲氧基-2-丙醇。確認混合液的固體成分濃度，並用所需量的 1-甲氧基-2-丙醇進一步進行稀釋，從而獲得了固體成分 20 質量%的無機粒子分散液 PS-1（用甲基丙烯酸基進行表面修飾之中空二氧化矽的分散液）。

接著，向 3 口燒瓶中加入在上述中所獲得之無機粒子分散液 PS-1（30.0g）、X-22-2404（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、單末端甲基丙烯酸改質矽油、1.8g）、衣康酸酐（0.4g）及 PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯、28.2g），並將燒瓶中的內容物在氮氣氛下升溫至 80℃。向所獲得之燒瓶中添加聚合起始劑 V-601（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation.製、0.01g），並攪拌了 3 小時。進而，向該燒瓶中添加 V-601（0.02g），並攪拌了 2 小時。之後，將燒瓶中的內容物進行微過濾，並向所獲得之過濾物中添加 1-甲氧基-2-丙醇以使固體成分成為 20 質量%，從而獲得了 S-1（固體成分 20 質量%、31.5g）。

【0294】〔S-2 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將衣康酸酐變更為甲基丙烯酸，除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-2（固體成分 20 質量%）。

【0295】〔S-3 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將衣康酸酐變更為乙烯基苯酚，除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-3（固體成分 20 質量%）。

【0296】〔S-4 之製造〕

在 THRULYA 4110（JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製、固體成分 20 質量%、異丙醇溶劑、中空氧化矽溶膠、平均一次粒徑 60nm）（150g）中

混合 KP-983（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製、矽烷偶合劑）（9g）、X-12-967C（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製、3-三甲氧基矽基丙基琥珀酸酐）（1g），並將其設為混合液。向所獲得之混合液中加入 28 質量%氨水溶液以使氨相對於上述 THRULYA 4110（100g）成為 400 質量 ppm，並在 40℃下攪拌了 5 小時。之後，向所獲得之混合液中添加 1-甲氧基-2-丙醇以使固體成分成為 20 質量%，從而獲得了 S-4（固體成分 20 質量%）。

【0297】〔S-5 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）67g，除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-5（固體成分 20 質量%）。

【0298】〔S-6 之製造〕

在上述〔S-2 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（67g），除此以外，藉由與 S-2 相同的方法獲得了 S-6（固體成分 20 質量%）。

【0299】〔S-7 之製造〕

在上述〔S-3 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（67g），除此以外，藉由與 S-3 相同的方法獲得了 S-7（固體成分 20 質量%）。

【0300】〔S-8 之製造〕

在上述〔S-4 之製造〕中，將 THRULYA 4110（150g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（100g），除此以外，藉由與 S-4 相同的方法獲得了 S-8（固體成分 20 質量%）。

【0301】〔S-9 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 THRULYA 4110（100g）變更為 IPA-ST-L（Nissan Chemical Corporation 製、實心二氧化矽粒子的異丙醇分散液、固體成分濃度 30 質量%、平均一次粒徑 45nm）（67g），並將 X-22-2404（1.8g）變更為甲基丙烯酸 1,1,1,3,3,3-六氟異丙基（1.8g），除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 S-9（固體成分 20 質量%）。

【0302】 [比較用分散液之製造]

〔C-1 之製造〕

使用 THRULYA 4110（JGC Catalysts and Chemicals Ltd.製、固體成分 20 質量%、異丙醇溶劑、中空氧化矽溶膠、平均一次粒徑 60nm）作為 C-1。

【0303】〔C-2 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 X-22-2404（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、單末端甲基丙烯酸改質矽油、1.8g）及衣康酸酐（0.4g）變更為 X-22-2404（2.0g），除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 C-2。

【0304】〔C-3 之製造〕

在上述〔S-1 之製造〕中，將 X-22-2404（Shin-Etsu Chemical Co.,LTD.製、單末端甲基丙烯酸改質矽油、1.8g）及衣康酸酐（0.4g）變更為衣康酸

酐（2.0g），除此以外，藉由與 S-1 相同的方法獲得了 C-3。

[0305] 〔C-4之製造〕

藉由日本特開 2016-161926 號公報的實施例 8（C1）中所記載的方法獲得了 C-4。

[0306] [色材分散液之製造]

將表 1 中所記載的各成分混合並攪拌之後，加入直徑 0.3mm 的二氧化鋯珠 230 質量份，使用塗料攪拌器進行 5 小時的分散處理，並藉由過濾分離珠子，從而獲得了表 1 中所記載的各色材分散液。在表 1 中的各成分中，由縮寫或標記表示之成分的詳細內容如下。

[0307] 〔溶劑〕

·PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

·乙酸乙酯

·環戊酮

[0308] 〔樹脂〕

·B-1：下述樹脂（重量平均分子量 1.1 萬、酸值 32mgKOH/g（式中，Me 表示甲基。））

[0309] [化學式 23]

[0310] ·B-4：下述樹脂（重量平均分子量 2.1 萬、酸值 36mgKOH/g）

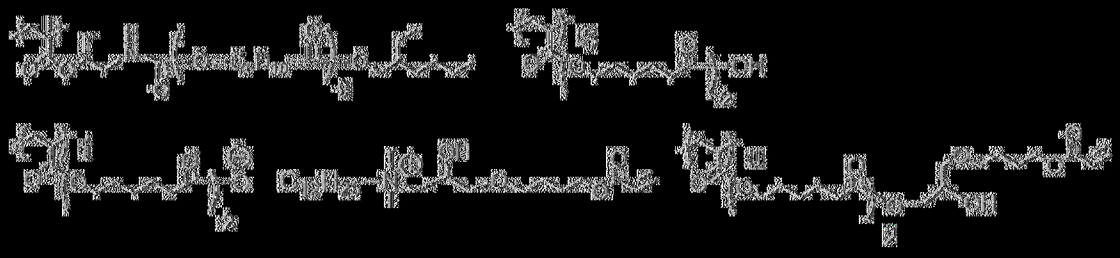
[0311] [化學式 24]

a/b/c/d/e=30/4/35/4/24(mol%)
x=48 y=12

[0312] ·B-5：下述樹脂（重量平均分子量2.1万、酸值85mgKOH/g、乙烯性不飽和鍵當量為0.7mmol/g、具有接枝鏈之樹脂）

在下述式中，在各重複單元上標注之數字及r～u表示各重複單元的莫耳%。

[0313] [化學式25]



[0314] ·B-6：Solsperse 36000（Lubrizol公司製）

·B-7：國際公開第2020/203080號的[0352]段落中所記載的B-10

·B-8：SOLSPERSE20000（Lubrizol公司製、胺值32mgKOH/g）

[0315] 〔色材〕

·鈦黑：Mitsubishi Materials Corporation製、13M-T

·碳黑：Mitsubishi Chemical Corporation製、#2300

·含有鈮之氮化鈦：國際公開第2020/203080號公報的[0324]段落中所記載的Nb-4亦即被氮化鈦包覆之氮化鈦

·含有鈦之氮化鈦：日本特開2020-180036號公報的＜實施例1＞的

含有鈦之氮化鉭粉末構成之黑色顏料

·經表面處理之氮化鉭：申明日本特開 2020-019691 號公報的＜實施例1＞的矽烷化合物進行表面處理之氮化鉭構成之黑色顏料

·Irgaphor Black：Irgaphor Black S0100CF（BASF 公司製）

·Pigment Green36

·Pigment Yellow 150

·Pigment Red 254

·Pigment Yellow 139

·Pigment Blue 15:6

·Pigment Violet 23

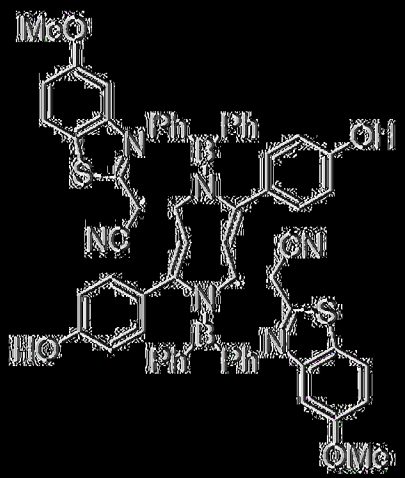
·Pigment Blue 16

·Pigment Red 122

·Pigment Yellow 150

·SIR 顏料：下述化合物（式中，Ph 表示苯基，Me 表示甲基。）

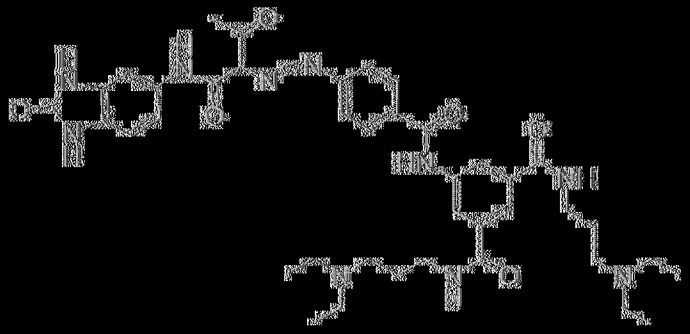
[0316] [化學式 26]



[0317] 〔顏料衍生物〕

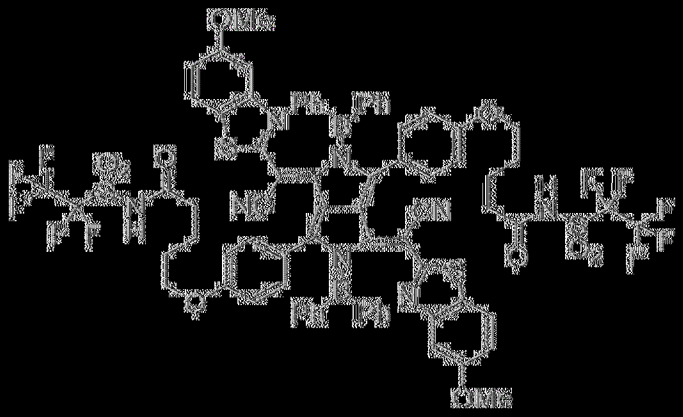
·X-1：下述化合物

[0318] 化學式 27



[0319] 式 X-2：下述化合物（式中，Ph 表示苯基，Me 表示甲基。）

[0320] 化學式 28



[0321] 在表 1 中，各原料中之各含量的記載表示質量%。

【0322】 [表 1]

		溶劑		色材		顏料衍生物	樹脂	
Green-1	種類	PGMEA		Pigment Green 36	Pigment Yellow 150		B-4	B-1
	含量	79.9		8.0	6.5		4.5	1.1
Green-2	種類	PGMEA		Pigment Green 36			B-4	B-1
	含量	84.6		9.8			4.5	1.1
Red-1	種類	PGMEA		Pigment Red 254	Pigment Yellow 139	X-1	B-5	B-1
	含量	81.7		8.0	3.3	1.0	1.6	4.4
Blue-1	種類	PGMEA		Pigment Blue 15:6	Pigment Violet 23		B-1	B-6
	含量	82.5		10.1	2.3		2.1	3.0
Cyan-1	種類	PGMEA		Pigment Blue 16		X-1	B-4	
	含量	77.6		14.0		1.4	7.0	
Magenta-1	種類	PGMEA		Pigment Red 122		X-1	B-5	
	含量	69.6		19.0		1.9	9.5	
Yellow-1	種類	PGMEA		Pigment Yellow 150		X-1	B-4	
	含量	74.4		16.0		1.6	8.0	
Black-1	種類	PGMEA	環戊酮	鈦黑			B-5	B-6
	含量	27.0	41.4	24.3			5.3	2.0
Black-2	種類	PGMEA	乙酸丁酯	碳黑			B-7	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-3	種類	PGMEA	環戊酮	含有鋁之氮化鋯			B-5	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-4	種類	PGMEA	乙酸丁酯	Irgaphor Black			B-8	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-5	種類	PGMEA	環戊酮	含有釔之氮化鋯			B-5	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-6	種類	PGMEA	環戊酮	經表面處理之氮化鋯			B-5	
	含量	41.4	27.0	24.3			7.3	
Black-7	種類	PGMEA	環戊酮	含有鋁之氮化鋯	氧化釩（V_2O_5）		B-5	
	含量	41.4	27.0	24.2	0.1		7.3	
Black-8	種類	PGMEA	環戊酮	含有鋁之氮化鋯	氧化鐵（Fe_2O_3）		B-5	
	含量	41.4	27.0	24.2	0.1		7.3	
SIR-1	種類	PGMEA		SIR 顏料		X-2	B-4	
	含量	86.4		7.0		0.5	6.1	

【0323】 [組成物的製備]

使用下述原料，以表 2～表 7 所示之配方進行混合，從而製備了實施例及比較例的組成物。

【0324】〔溶劑〕

·PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

【0325】〔樹脂（後添加樹脂）〕

·B-1：與上述B-1相同的樹脂

·B-2：卡多樹脂V-259ME（NIPPON STEEL CORPORATION.製）

·B-5：與上述B-5相同的樹脂

[0326] 〔聚合性化合物〕

·M-1：NK Ester A-TMMT（4官能丙烯酸酯、Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.製）

·M-2：ARONIX TO-2349（酸改質多官能丙烯酸酯、TOAGOSEICO.,LTD.製）

·M-3：Ogsol EA-0300（含芴丙烯酸酯、Osaka Gas Chemicals Co.,LTD.製）

[0327] 〔聚合起始劑〕

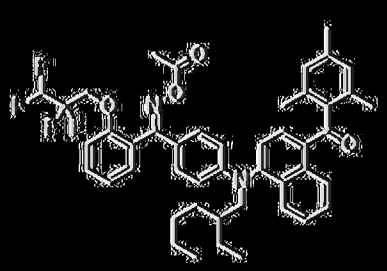
·Ini-1：IRGACURE OXE01（BASF公司製）

·Ini-2：下述化合物

·Ini-3：下述化合物

·Ini-4：NCI-831（ADEKA CORPORATION製）

[0328] 化學式29]



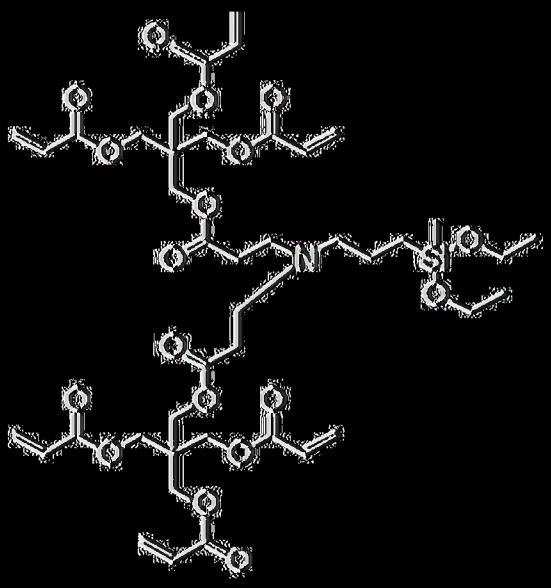
Ini-3

Ini-4

[0329] 〔密接劑〕

·M-5：下述化合物

[0330] [化學式30]



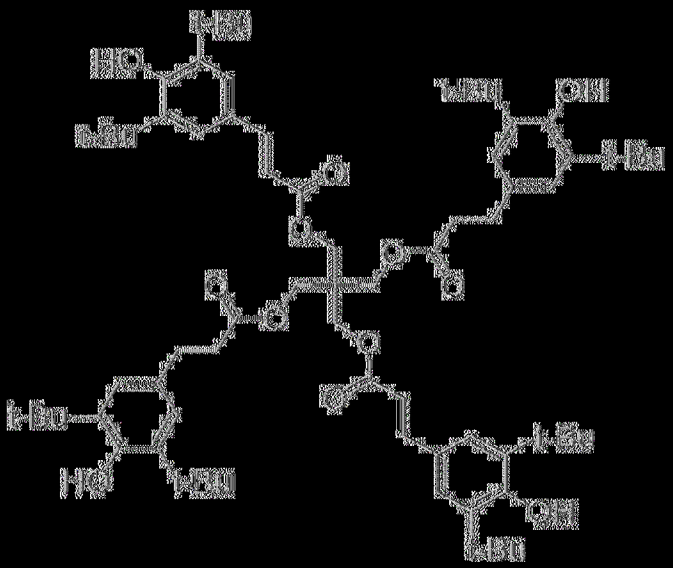
[0331] ・M-6：KBM-5103（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）

[0332] 〔聚合抑制劑〕

・A-1：對甲氧基苯酚

・A-2：下述化合物（式中，tBu表示第三丁基。）

[0333] [化學式31]

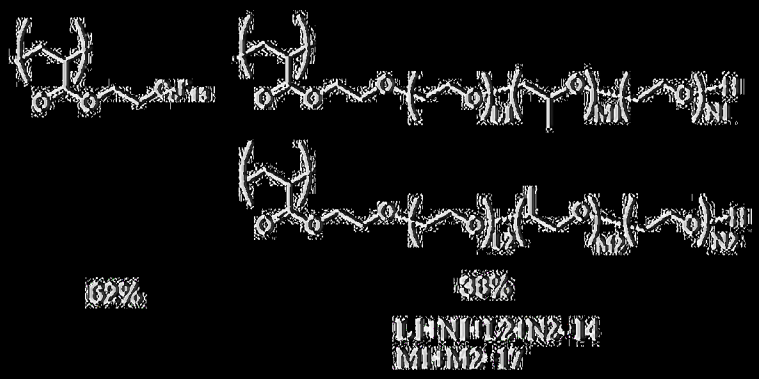


[0334] 〔界面活性劑〕

・W-1：下述界面活性劑（在各重複單元上標註之數字或文字表示各重

複甲氧的莫耳比，重量平均分子量1.5万）

[0335] [化學式32]



[0336] ·W-2：下述界面活性劑（重量平均分子量 3000、式中，n表示1以上的整數。）

[0337] [化學式33]

[0338] ·W-3：KF6000（Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.製）

·W-4：F-2122（DOW TORAY CO., LTD.製）

[0339] 〔環氧化合物〕

·E-1：EHPE 3150（含有環氧基之化合物、Daicel Corporation.製）

[0340] 〔改質無機粒子分散液或比較用分散液〕

·S-1～S-9：下述S-1～S-9的改質無機粒子分散液

·C-1～C-4：下述C-1～C-4的比較用分散液

[0341] 〔色材分散液〕

使用了表1所示之各色材分散液。

[0342] [評價]

〔反射率（低反射性）的評價〕

＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞

藉由旋塗法將在上述中所獲得之實施例 1 的組成物塗佈於玻璃基板上，從而製作了厚度 1.5μm 的組成物層。在 100℃下進行了 120 秒鐘的預烘烤之後，使用 UX-1000SM-EH04（USHIO INC.製），並用高壓水銀燈（燈功率 50mW/cm^2）以 500mJ/cm^2 的曝光量對基板的整個表面進行了曝光。在 220℃下對曝光後的基板進行 300 秒鐘的後烘烤，從而獲得了使用了實施例 1 的組成物之附遮光膜的基板。

又，按照表 2～表 7 變更了組成物，除此以外，以與實施例 1 相同的方式製作了附遮光膜的基板。

【0343】 ＜反射率的評價＞

使用 JASCO Corporation 製分光器 V7200（產品名稱）VAR 單元對在上述＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞中所獲得之附遮光膜的基板以角度 5°的入射角入射波長 350～1200nm 的光，並依據所獲得之反射光譜對各波長的反射率進行了評價。具體而言，以在波長 400～1100nm 的範圍內示出最大反射率之波長的光的反射率為評價的基準，按照下述類別進行了評價。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：反射率未達 1%

B：反射率為 1%以上且未達 3%

C：反射率為 3%以上且未達 5%

D：反射率為 5%以上

【0344】〔放置時的圖案形狀的評價〕

藉由電漿 CVD（chemical vapor deposition：化學氣相沉積）法，在矽晶圓上形成氧化矽層。接著，藉由乾式蝕刻法對該氧化矽層進行圖案化，從而將由氧化矽構成之分隔壁（寬度 100nm、厚度 500nm）以 1.0μm 間隔形成為格子狀。矽晶圓上的分隔壁的開口的尺寸（矽晶圓上由分隔壁劃分之區域）縱為 1.0μm，橫為 1.0μm。

接著，藉由旋塗法將各實施例及各比較例的組成物以製膜後的膜厚成為 0.8μm 的方式塗佈於上述中所製作之矽晶圓上，接著使用加熱板在 90℃下加熱 2 分鐘之後，在室溫下靜置了（放置）24 小時。接著，使用 i 線步進機曝光裝置 FPA-3000i5+（Canon Inc.製），經由具有 1.0μm 的島形圖案之遮罩，以 50～2000mJ/cm^2 的曝光量進行了曝光。接著，使用氫氧化四甲基銨（TMAH）0.3%水溶液，在 23℃下進行了 60 秒鐘的旋覆浸沒顯影。之後，用旋轉噴淋器進行沖洗，進一步用純水進行水洗之後，使用加熱板在 220℃下加熱 5 分鐘，從而在由分隔壁劃分之區域中形成了濾色器。

在上述中所獲得之分隔壁內埋入之濾色器的島形圖案中，使用聚焦離子束（FIB）來製作在分隔壁內埋入有濾色器之部分的截面樣本，用掃描式電子顯微鏡（SEM）（S-4800H、Hitachi High-Technologies Corporation.製）進行觀察，測量濾色器截面的錐角，並依據以下基準對圖案形狀的精度進行了評價。濾色器截面的錐角越接近 90 度，表示圖案形狀的精度越高。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：濾色器截面的錐角為 88 度以上且 90 度以下

B：濾色器截面的錐角為 85 度以上且未達 88 度

C：濾色器截面的錐角為 75 度以上且未達 85 度

D：濾色器截面的錐角未達 75 度

【0345】〔放置時的殘渣抑制性的評價〕

在上述〔放置時的圖案形狀的評價〕中所獲得之濾色器的島形圖案中，用掃描式電子顯微鏡（SEM）（S-4800H、Hitachi High-Technologies Corporation.製）觀察在分隔壁內未埋入有濾色器的圖案（非圖像部）的殘渣，從而進行了評價。評價基準如下。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：在非圖像部中未觀察到殘渣

B：在非圖像部中觀察到未達 0.01μm 的殘渣

C：在非圖像部中觀察到 0.01μm 以上且未達 0.05μm 的殘渣

D：在非圖像部中觀察到 0.05μm 以上的殘渣

【0346】〔保存穩定性（黏度）的評價〕

在各實施例及各比較例中，分別用 RE-85L（Toki Sangyo Co.,Ltd 製）測量了靜置處理前的組成物的黏度（mPa·s）。上述測量後，將組成物在 45℃、遮光下、3 天的條件下靜置（靜置處理）之後，用 RE-85L（Toki Sangyo Co.,Ltd 製）測量了靜置處理後的組成物的黏度（mPa·s）。

依據上述靜置前後的黏度差的絕對值（ΔVis），按照下述評價基準對保存穩定性進行了評價。黏度差（ΔVis）的數值越小，組成物的保存穩定性（黏度）越良好。再者，關於上述黏度測量，均在控制在溫度 22±5℃、濕度 60±20%之實驗室中，在將組成物的溫度調整到 25℃之狀態下進行了測量。

若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：ΔVis 為 0.5mPa·s 以下

B：ΔVis 超過 0.5mPa·s 且 1.0mPa·s 以下

C：ΔVis 超過 1.0mPa·s 且 2.0mPa·s 以下

D：ΔVis 超過 2.0mPa·s

【0347】〔保存穩定性（反射率）的評價〕

藉由與上述＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞相同的步驟，使用靜置處理前的組成物來製作附遮光膜的基板，並測量了反射率。

另一方面，將組成物在 45℃、遮光下、3 天的條件下靜置（靜置處理）之後，使用靜置處理後的組成物的上層的液體來製作附遮光膜的基板，除此以外，藉由與＜使用了組成物之附遮光膜的基板的製作＞相同的步驟製作附遮光膜的基板，並測量了反射率。

計算出上述靜置前後的反射率之差的絕對值 ΔR，按照下述評價基準進行了評價。可以說 ΔR 越小，反射率越不易發生變化，因此較佳。若評價為 A～C，則判斷為實際應用上沒有問題。

（評價基準）

A：ΔR 為 0.5%以下

B：ΔR 超過 0.5%且 1%以下

C：ΔR 超過 1%且 3%以下

D：ΔR 超過 3%

【0348】 將評價結果示於表 2～表 7 中。

在表 2～表 7 中，各記載如下所示。

“改質無機粒子的含量（質量%）”表示相對於組成物的總固體成分之改質無機粒子的含量。

關於“疏水基”中之“A”或“B”的記載，在“A”之情況下，表示疏水基為包含矽原子之基團，在“B”之情況下，表示疏水基為包含氟原子之基團。

關於“特定基團”中之“A”或“B”的記載，在“A”之情況下，表示特定基團為藉由鹼的作用而極性增大之基團，在“B”之情況下，表示特定基團為藉由鹼的作用而形成鹽之基團。

【0349】 [表 2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70	2.70
聚合起始劑	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
界面活性劑	W-2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
改質無機粒子分散液	S-1	10.00												
	S-2		10.00											
	S-3			10.00										
	S-4				10.00									
	S-5					10.00								
	S-6						10.00							
	S-7							10.00						
	S-8								10.00					
	S-9									10.00				
比較用分散液	C-1										10.00			
	C-2											10.00		
	C-3												10.00	
	C-4													10.00
色材分散液	Black-1	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00	71.00
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
無機粒子	粒徑（nm）	55	58	57	60	47	47	47	47	47	60	55	55	42
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	B	-	A	-	甲基丙烯醯基
	特定基團	A 酸酐基	B 羧酸基	B 酚性羥基	A 酸酐基	A 酸酐基	B 羧酸基	B 酚性羥基	A 酸酐基	A 酸酐基	-	-	A 酸酐基	-
評價結果	反射率	A	A	A	A	A	A	A	A	B	D	B	D	D
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D	D	A	D
	放置時的圖案形狀	B	B	B	A	B	B	B	A	A	D	D	A	D
	保存穩定性（黏度）	A	B	B	A	A	B	B	A	A	C	B	D	C
	保存穩定性（反射率）	A	B	A	A	A	B	A	A	A	C	B	D	C

【0350】 [表 3]

		實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	比較例 5
溶劑	PGMEA	14.71	18.71	20.31	21.91	26.86	39.01	35.01	30.01	26.81	14.71	30.86	30.86
後添加樹脂	B-1	0.15	1.15	1.55	1.95	1.95	4.75	3.75	2.75	1.95	0.15	3.25	3.25
	B-5												
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70	5.40	7.10	7.10	7.10	7.10	2.70	5.40	5.40
	M-2												
	M-3												
聚合起始劑	Ini-1												
	Ini-2												
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	2.20	3.30	3.30	3.30	3.30	1.10	2.20	2.20
	Ini-4												
環氧化合物	E-1												
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30		
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2												
界面活性劑	W-1												
	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
	W-3												
	W-4												
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	5.00	3.00	1.00	10.00	10.00	15.00	21.00	25.00	10.00	5.00	
比較用分散液	C-4												5.00
色材分散液	Black-1	48.00	48.00	48.00	48.00	36.00	24.00	24.00	24.00	24.00			
	Black-2	23.00	23.00	23.00	23.00	17.25	11.50	11.50	11.50	11.50	71.00	53.25	53.25
	Black-3												
	Black-4												
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	3.5	2.1	0.7	7.0	7.0	10.4	14.5	17.3	7.0	3.5	-
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	42
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	甲基丙烯醯基
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	-
評價結果	反射率	A	A	B	C	A	A	A	A	A	A	A	D
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	D
	放置時的圖案形狀	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	D
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C

【0351】 [表 4]

		實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 32
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
	B-5												
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70			2.70	2.70	2.70	2.10	2.55	2.55
	M-2					2.70							
	M-3						2.70						
聚合起始劑	Ini-1							1.10					
	Ini-2								1.10				
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10				1.10	1.10	1.10
	Ini-4									1.10			
環氧化合物	E-1										0.60		
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.30	
	A-2												0.30
界面活性劑	W-1												
	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
	W-3												
	W-4												
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
比較用分散液	C-4												
色材分散液	Black-1	48.00	48.00			48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00
	Black-2					23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
	Black-3	23.00		71.00									
	Black-4		23.00		71.00								
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0352】 [表 5]

		實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36	實施例 37	實施例 38	實施例 39	實施例 40	實施例 41	實施例 42	實施例 43	實施例 44
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	14.71	35.11	35.11	33.86	33.86
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15		0.15	0.15		0.15				
	B-2											2.00	2.00
	B-5				0.15					3.75	3.75		
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70	0.90	2.70	2.55	2.70	5.40	5.40	2.70	2.70
	M-2					0.90							
	M-3					0.90							
聚合起始劑	Ini-1						0.35						
	Ini-2												
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	0.40	1.10	1.10	2.20	2.20		
	Ini-4						0.35					1.10	1.10
環氧化合物	E-1									1.35	1.35		
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	1.65	1.65		
	M-6											0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.15	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							0.15					
界面活性劑	W-1	0.042											
	W-2				0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042			
	W-3		0.042								0.042	0.042	0.042
	W-4			0.042									
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	5.00	15.00	15.00	10.00	10.00
比較用分散液	C-4								5.00				
色材分散液	Black-1	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	48.00	24.00			
	Black-2	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	11.50			
	Black-3										35.50	50.00	
	Black-4												50.00
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	3.5	10.5	10.5	8.4	8.4
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	45	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

【0353】 [表 6]

		實施例 45	實施例 46	實施例 47	實施例 48	實施例 49	實施例 50	實施例 51	實施例 52
溶劑	PGMEA	35.61	24.61	35.61	28.11	49.16	49.16	45.16	14.16
後添加樹脂	B-1	0.10	0.10	0.10	1.60	2.00	2.00	2.00	2.00
聚合性化合物	M-1	1.80	1.80	1.80	1.80	3.60	3.60	3.60	3.60
聚合起始劑	Ini-1								
	Ini-2								
	Ini-3	0.75	0.75	0.75	0.75	1.50	1.50	1.50	1.50
	Ini-4								
環氧化合物	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
界面活性劑	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042	0.042
改質無機粒子分散液	S-8	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
	C-4								
色材分散液	Green-1	54.00							
	Green-2		65.00						
	Red-1			54.00					
	Blue-1				60.00				
	Cyan-1					36.00			
	Magenta-1						36.00		
	Yellow-1							40.00	
	SIR-1								71.00
改質無機粒子	含量（質量%）	9.8	10.4	10.5	9.2	8.9	7.6	7.9	8.1
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	B	B	B	B	B	B	B	B
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A	A	A	A	A

【0354】 [表 7]

		實施例 53	實施例 54	實施例 55	實施例 56
溶劑	PGMEA	14.71	14.71	14.71	14.71
後添加樹脂	B-1	0.15	0.15	0.15	0.15
聚合性化合物	M-1	2.70	2.70	2.70	2.70
聚合起始劑	Ini-1				
	Ini-2				
	Ini-3	1.10	1.10	1.10	1.10
	Ini-4				
密接劑	M-5	0.30	0.30	0.30	0.30
聚合抑制劑	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002
界面活性劑	W-2	0.042	0.042	0.042	0.042
改質無機粒子分散液	S-8	10.00	10.00	10.00	10.00
	C-4				
色材分散液	Black-5	71.00			
	Black-6		71.00		
	Black-7			71.00	
	Black-8				71.00
改質無機粒子	含量（質量%）	7.0	7.0	7.0	7.0
無機粒子	粒徑（nm）	47	47	47	47
包覆層	疏水基	A	A	A	A
	特定基團	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基	A 酸酐基
評價結果	反射率	A	A	A	A
	放置時的顯影殘渣抑制性	A	A	A	A
	放置時的圖案形狀	A	A	A	A
	保存穩定性（黏度）	A	A	A	A
	保存穩定性（反射率）	A	A	A	A

【0355】 [結果]

依據表 2～表 7 的結果，確認到本發明的組成物能夠形成放置時的顯影殘渣抑制性優異且低反射性優異之硬化膜。

依據實施例 1～實施例 8 與實施例 9 的比較，確認到在疏水基含有包含矽原子之基團之情況下，反射率更加優異。

依據實施例 10～實施例 12 及實施例 14～實施例 18 與實施例 13 的比較，確認到在改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 1.0～20.0 質量%之情況下，反射率更加優異，依據實施例 10～實施例 11 及實施例 14～實施例 17 與實施例 18 的比較，確認到在改質無機粒子的含量相對於組成物的總固體成分為 2.5～16.0 質量%之情況下，反射率降低時的顯影殘渣抑制性更加優異。

依據實施例 8 及實施例 34～實施例 35 與實施例 33 的比較，確認到在界面活性劑為不含有氟原子的界面活性劑（例如，矽酮系界面活性劑）之情況下，反射率更加優異。

依據實施例 4 及實施例 8～實施例 9 與實施例 1～實施例 3 及實施例 5～實施例 7 的比較，確認到在改質無機粒子之製造方法為上述製造方法 A 之情況下，放置時的圖案形狀更加優異。

依據實施例 1、實施例 4～實施例 5 及實施例 8～實施例 9 與實施例 2～實施例 3 及實施例 6～實施例 7 的比較，確認到在特定基團為藉由鹼的作用而極性增大之基團之情況下，保存穩定性（黏度）更加優異。

依據實施例 1 及實施例 3～實施例 5 與實施例 2 及實施例 6 的比較，確認到在特定基團為藉由鹼的作用而極性增大之基團或除了羧酸基以外的藉

由鹼的作用而形成鹽之基團之情況下，保存穩定性（反射率）更加優異。

依據實施例 8、實施例 19、實施例 20、實施例 23 及實施例 45～實施例 52 與實施例 24 及實施例 44 的比較等，確認到在色材包含選自包括彩色著色劑及無機顏料的黑色著色劑之群組中的至少 1 種之情況下，放置時的圖案形狀更加優異，依據實施例 8 及實施例 23 與實施例 19、實施例 20 及實施例 45～實施例 52 的比較等，確認到在色材包含除了碳黑以外的無機顏料的黑色著色劑之情況下，放置時的圖案形狀更加優異。

【符號說明】

【0356】

10:頭燈單元

12:光源

14:遮光部

16:透鏡

20:基體

22:遮光膜

23:開口部

30:配光圖案

30a:邊緣

31:區域

32:配光圖案

32a:邊緣

33:缺口部

100:固體攝像裝置

101:固體攝像元件

102:攝像部

103:蓋玻璃

104:間隔物

105:積層基板

106:晶片基板

107:電路基板

108:電極墊

109:外部連接端子

110:貫通電極

111:透鏡層

112:透鏡材料

113:支撐體

114,115:遮光膜

201:受光元件

202:濾色器

203:微透鏡

204:基板

205b:藍色像素

205r:紅色像素

205g:綠色像素

205bm:黑矩陣

206:p 孔層

207:讀出柵極部

208:垂直傳輸路徑

209:元件分離區域

210:柵極絕緣膜

211:垂直傳輸電極

212:遮光膜

213,214:絕緣膜

215:平坦化膜

300:紅外線感測器

310:固體攝像元件

311:紅外線吸收過濾器

312:濾色器

313:紅外線透射濾波器

314:樹脂膜

315:微透鏡

316:平坦化膜

hv:入射光

L:光

34:區域