(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 22 日(22.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/077171 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/080063

(22) 国際出願日: 2013 年 11 月 7 日(07.11.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-252633 2012 年 11 月 16 日(16.11.2012) JP
特願 2013-146905 2013 年 7 月 12 日(12.07.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中村　翔一(**NAKAMURA Shoichi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 高桑　英希(**TAKAKUWA Hideki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田　和人(**SHIMADA Kazuto**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小田原　修一, 外(**ODAHARA Shuichi** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　Ｍ０棟６Ｆ Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: WHITE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, WHITE CURED FILM, WHITE PATTERN, AND METHOD FOR PRODUCING WHITE PATTERN

(54) 発明の名称 : 白色感光性樹脂組成物、白色硬化膜、白色パターン、及びその製造方法

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide: a white photosensitive resin composition which is capable of forming a white cured film that has a fine pattern such as a hole pattern with a hole diameter of 50 μm or less and that is not susceptible to coloring such as yellowing even if heated (for example, at 265°C for 15 minutes); a white cured film; a white pattern; and a method for producing the white pattern. A white photosensitive resin composition of the present invention contains (A) a binder polymer, (B) a polymerizable monomer, (C) a polymerization initiator, (D) titanium dioxide particles having an average particle diameter of 100 nm or more, and (E) an anti-coloring agent.

(57) 要約: 本発明は、加熱（例えば、２６５℃１５分）しても黄変等の着色し難く、ホール径５０μｍ以下のホールパターン等の微細なパターンを有する白色硬化膜を形成し得る白色感光性樹脂組成物、白色硬化膜、白色パターン、及びその製造方法を提供することを目的とする。 本発明の白色感光性樹脂組成物は、（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）重合性モノマー、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子、及び（Ｅ）着色防止剤を含有する。

WO 2014/077171 A1

明　細　書

発明の名称 ：

白色感光性樹脂組成物、白色硬化膜、白色パターン、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、白色感光性樹脂組成物、これを用いた白色硬化膜、白色パターン、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板は、一般的に積層板に張り合わせた銅箔の不用な部分をエッチングにより除去して回路配線を形成したものであり、電子部品がはんだ付けにより所定の場所に配置されている。このようなプリント配線板の作製には、ソルダーレジスト膜が使用されている。すなわち、ソルダーレジスト膜は、電子部品をはんだ付けする際の回路の保護膜として使用される。ソルダーレジスト膜は、はんだ付けの際に、はんだが不必要な部分に付着するのを防止すると共に、回路導体が空気に直接曝されて、酸素や湿分と反応することを防止する。さらに、回路基板の永久保護膜としても機能する。そのため、密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などの諸特性が要求される。

特に、半田リフロー時の高温に晒されたり、または光が照射されたりしたときに、白色から変色し難いことが要求される。

例えば、特許文献１には、スレン系青色染料を用い、熱履歴による変色を抑えた硬化物が得られる白色感光性樹脂組成物が記載されているが、着色剤の添加が要求され、また、パターンの解像性に課題があった。

[0003] プリント配線板は、高密度化実現のため微細化（ファイン化）、多層化及びワンボード化の一途をたどっており、実装方式も、表面実装技術（ＳＭＴ）へと推移している。そのため、ソルダーレジスト膜も、ファイン化、高解像性、高精度、高信頼性の要求が高まっている。

このようなソルダーレジストのパターンを形成する技術として、微細なパ

ターンを正確に形成できるフォトレジスト法が主流となっており、特に、環境面の配慮等から、アルカリ現像型のフォトレジスト法が主流となっている。

例えば、特許文献２には、オキシムエステル系光重合開始剤を使用した白色感光性樹脂組成物が開示され、パターン潜像を正確に形成することができることが記載されているが、耐着色性について課題があった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１２－１５０４６１号公報

特許文献2：特開２００８－１３４６２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は上記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、加熱（例えば、２６５℃１５分）しても黄変等の着色し難く、ホール径５０μｍ以下のホールパターン等の微細なパターンを有する白色硬化膜を形成し得る白色感光性樹脂組成物、白色硬化膜、白色パターン、及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

＜１＞

（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）重合性モノマー、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子、及び（Ｅ）着色防止剤を含有する白色感光性樹脂組成物。

＜２＞

二酸化チタン（Ｄ）の平均粒径が１８０ｎｍ以上である、＜１＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜３＞

二酸化チタン（Ｄ）の含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中３５質量％以上である＜１＞又は＜２＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜４＞

上記着色防止剤（Ｅ）がフェノール化合物である、＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜５＞

上記着色防止剤（Ｅ）がフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するフェノール化合物である、＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜６＞

分散剤を更に含有し、バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中２４質量％以上４６質量％以下である＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜７＞

バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中３０質量％以上４６質量％以下である＜６＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜８＞

上記分散剤が、吸着部位を有する高分子分散剤である、＜６＞又は＜７＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜９＞

前記吸着部位が酸系吸着部位である、＜８＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜１０＞

前記酸系吸着部位がリン原子含有基またはカルボン酸基の少なくとも一方である、＜９＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜１１＞

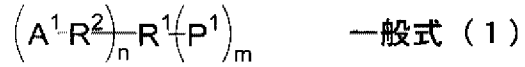
前記高分子分散剤が酸系吸着部位としてリン原子含有基を有する高分子分

散剤であり、前記高分子分散剤がソルスパース２６０００、３６０００、又は４１０００（いずれもルーブリゾール社製）である、＜１０＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜１２＞

前記高分子分散剤が下記一般式（１）で表される、＜８＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

[0007] [化1]



一般式（１）

[0008] 上記一般式（１）中、

R^1は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表し、R^2は単結合又は２価の連結基を表す。A^1は酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基を表す。ｎ個のA^1及びR^2は、それぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

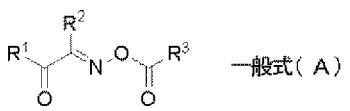
ｍは８以下の正の数、ｎは１～９を表し、ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

P^1はポリマー鎖を表す。ｍ個のP^1は、同一であっても、異なっていてもよい。

＜１３＞

重合開始剤（Ｃ）が、下記一般式（Ａ）で表されるオキシムエステル系化合物である、＜１＞～＜１２＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[0009] [化2]



一般式（Ａ）

[0010] 上記一般式（Ａ）中、

R^1、R^2及びR^3は、各々独立に、１価の置換基を表す。

＜１４＞

（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）重合性モノマー、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子、及び分散剤を含有し、バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中２４～４６質量％である、白色感光性樹脂組成物。

＜１５＞

バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中３０～４６質量％である、＜１４＞に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜１６＞

２６５℃１５分の加熱前後の色差ΔＥ＊ａｂが３以下の白色硬化膜を形成し得る、＜１＞～＜１５＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜１７＞

２６５℃１５分の加熱前後の色差ΔＥ＊ａｂが２以下の白色硬化膜を形成し得る、＜１＞～＜１６＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜１８＞

ホール径５０μｍ以下のホールパターンを有する白色硬化膜を形成し得る＜１＞～＜１７＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

＜１９＞

＜１＞～＜１８＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物を用いて形成された白色硬化膜。

＜２０＞

基板上に、＜１＞～＜１８＞のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物を塗布して白色膜を形成する工程と、前記白色膜をマスクを介して露光する工程と、露光後の前記白色膜を現像して白色パターンを形成する工程とを有する白色パターンの製造方法。

＜２１＞

＜２０＞に記載の製造方法により製造された白色パターン。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、加熱（例えば、２６５℃１５分）しても黄変等の着色し難く、ホール径５０μｍ以下のホールパターン等の微細なパターンを有する白色硬化膜を形成し得る白色感光性樹脂組成物、白色硬化膜、白色パターン、及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない基（原子団）と共に置換基を有する基（原子団）をも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

なお、本明細書において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタアクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタアクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”は、アクリロイル及びメタクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、質量平均分子量が２，０００以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に関与する基を言う。

[0013] ＜白色感光性樹脂組成物＞

本発明の白色感光性樹脂組成物は、（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）重合性モノマー、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子、及び（Ｅ）着色防止剤を含有する。これにより、例えば、２６

５℃１５分の加熱前後の色差ΔＥ＊ａｂが５以下であり、好ましくは３以下であり、かつホール径５０μｍ以下のホールパターンを有する白色硬化膜を形成し得る。

[0014] 本発明の白色感光性樹脂組成物は、加熱（例えば、２６５℃１５分）しても着色し難く、かつホール径５０μｍ以下（好ましくは４０μｍ以下、より好ましくは３０μｍ以下、さらに好ましくは２０μｍ以下）の微細なパターンを形成し得る白色硬化膜を形成することができる。このような微細なパターンを有する白色硬化膜を形成することができる性能を、以下、単に「解像性」ということもある。

本発明の白色感光性樹脂組成物は、２６５℃１５分の加熱前後の色差ΔＥ＊ａｂが５以下（３以下であることがより好ましく、２以下であることが更に好ましく、１以下であることが特に好ましい）の白色硬化膜を形成し得るものが好ましい。これにより白色硬化膜の黄変等の着色の防止を規定することができる。

本発明の白色感光性樹脂組成物は、膜厚４．０μｍの白色硬化膜を形成した時、該硬化膜の厚み方向に対する光透過率が、４００～７００ｎｍの波長領域全域に渡って５％未満となる組成物であることが好ましく、３％未満となる組成物であることがより好ましい。

すなわち、本発明の白色硬化膜は、膜厚４．０μｍにおいて、膜の厚み方向に対する光透過率が、４００～７００ｎｍの波長領域全域に渡って５％未満であることが好ましく、３％未満であることがより好ましい。

[0015] ［（Ａ）バインダーポリマー］

本発明の白色感光性樹脂組成物は、皮膜特性向上などの観点から、バインダーポリマーを含有する。

バインダーポリマーとしては線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような線状有機ポリマーとしては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像あるいは弱アルカリ水現像を可能とするために、水あるいは弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。線

状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水あるいは有機溶剤現像剤としての用途に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。このような線状有機ポリマーとしては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭５９－４４６１５号公報、特公昭５４－３４３２７号公報、特公昭５８－１２５７７号公報、特公昭５４－２５９５７号公報、特開昭５４－９２７２３号公報、特開昭５９－５３８３６号公報、特開昭５９－７１０４８号公報に記載されているもの、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独あるいは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独あるいは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解若しくはハーフエステル化若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、４－カルボキシルスチレン等があげられ、酸無水物を有するモノマーとしては、無水マレイン酸等が挙げられる。

また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体がある。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

[0016] 本発明において、バインダーポリマーとして、共重合体を用いる場合、共重合させる化合物として、先にあげたモノマー以外の他のモノマーを用いることもできる。他のモノマーの例としては、下記（１）～（１２）の化合物が挙げられる。

[0017] （１）２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

（２）アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸－２－クロロエチル、グリシジルアクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、ビニルアクリレート、２－フェニルビニルアクリレート、１－プロペニルアクリレート、アリルアクリレート、２－アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアクリレート等のアルキルアクリレート。

[0018] （３）メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸－２－クロロエチル、グリシジルメタクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、２－フェニルビニルメタクリレート、１－プロペニルメタクリレート、アリルメタクリレート、２－アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

（４）アクリルアミド、メタクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－エチルアクリルアミド、Ｎ－ヘキシルメタクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシルアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－ニトロフェニルアクリルアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルアクリルアミド、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリルアクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリルメタクリルアミド、アリルアクリルアミド、アリルメタクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

[0019] （５）エチルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル

類。

（６）ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

（７）スチレン、α－メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ｐ－アセトキシスチレン等のスチレン類。

（８）メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

（９）エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

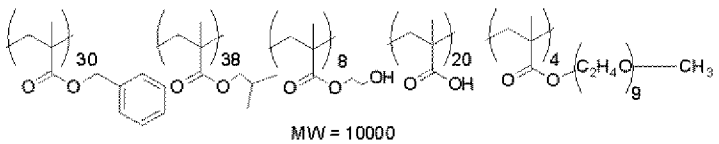
（１０）Ｎ－ビニルピロリドン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

（１１）マレイミド、Ｎ－アクリロイルアクリルアミド、Ｎ－アセチルメタクリルアミド、Ｎ－プロピオニルメタクリルアミド、Ｎ－（ｐ－クロロベンゾイル）メタクリルアミド等の不飽和イミド。

（１２）α位にヘテロ原子が結合したメタクリル酸系モノマー。例えば、特開２００２－３０９０５７号、特開２００２－３１１５６９号等の各公報に記載の化合物を挙げる事ができる。

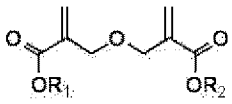
[0020] 本発明において、これらのモノマーは本発明の範囲内において特に制限なく組み合わせることによって、共重合体の合成に適用できる。例えば下記にこれらのモノマーを含む単量体成分を重合してなる共重合体の一例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル％である。

[0021] [化3]



[0022] 前記バインダーポリマーには、下記一般式（ＥＤ）で表される化合物（以下「エーテルダイマー」と称することもある。）の単量体成分を重合してなる繰り返し単位を含むことが好ましい。

[0023] [化4]



一般式（ＥＤ）

[0024] （式（ＥＤ）中、Ｒ$_1$及びＲ$_2$は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基を表す。）

[0025] これにより、本発明の白色感光性樹脂組成物は、例えば、２６５℃１５分等の加熱に対する耐着色性に優れる白色硬化膜を形成しうる。前記エーテルダイマーを示す前記一般式（ＥＤ）中、Ｒ^{1}及びＲ^{2}で表される置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、ｔ－アミル、ステアリル、ラウリル、２－エチルヘキシル等の直鎖状又は分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；シクロヘキシル、ｔ－ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、２－メチル－２－アダマンチル等の脂環式基；１－メトキシエチル、１－エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル、エチル、シクロヘキシル、ベンジル等のような酸や熱で脱離しにくい１級又は２級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0026] エーテルダイマーの具体例としては、特開２０１２－２０８４９４号の段落［０５６５］（対応する米国特許出願公開第２０１２／２３５０９９号明細書の［０６９４］）に記載のエーテルダイマーの具体例が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

エーテルダイマーの具体例としては、特に、ジメチル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジエチル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジシクロヘキシル－２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート、ジベン

ジルー２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビスー２－プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、１種のみ使用してもよいし、２種以上使用してもよい。また、前記一般式（ＥＤ）で示される化合物由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

［0027］ エーテルダイマーと共に共重合しうるその他の単量体としては、例えば、酸基を導入するための単量体、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体、エポキシ基を導入するための単量体、及び、これら以外の他の共重合可能な単量体が挙げられる。このような単量体は、１種のみを用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

［0028］ 酸基を導入するための単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー、Ｎ－ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられる。これらの中でも特に、（メタ）アクリル酸が好ましい。

また、酸基を導入するための単量体は、重合後に酸基を付与しうる単量体であってもよく、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する単量体、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有する単量体、２－イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有する単量体等が挙げられる。重合後に酸基を付与しうる単量体を用いる場合、重合後に酸基を付与する処理を行うことが要求され得る。重合後に酸基を付与する処理は、単量体の種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。水酸基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。エポキシ基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、Ｎ－メチルアミノ安息香酸、Ｎ－メチルアミノフェノール等のアミノ基と酸基を有する化合物を付加させか、又は、例えば（メタ）アクリル酸のような酸を付加させた後に生じた水酸基に、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物

を付加させる処理が挙げられる。イソシアネート基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、２－ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0029] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、酸基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、５～７０質量％が好ましく、より好ましくは１０～６０質量％である。

[0030] ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（またはｍ－、またはｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマー；等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行う必要がある。重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理は、用いるラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーの種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。（メタ）アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを用いる場合であれば、グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（またはｍ－、またはｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。無水マレイン酸や無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いる場合であれば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（またはｍ－、またはｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有するモノマーを用いる場合であれば、（メタ）アク

リル酸等の酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0031] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、５～７０質量％が好ましく、より好ましくは１０～６０質量％である。

[0032] エポキシ基を導入するための単量体としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、ｏ－（またはｍ－、またはｐ－）ビニルベンジルグリシジルエーテル等が挙げられる。

一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、エポキシ基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、５～７０質量％が好ましく、より好ましくは１０～６０質量％である。

[0033] 他の共重合可能な単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸メチル２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等のＮ－置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。

[0034] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、他の共重合可能な単量体を含む場合、その含有割合は特に制限されないが、９５質量％以下が好ましく、８５質量％以下であるのがより好ましい。

一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の重量平均分子量は、特に制限されないが、白色感光性樹脂組成物の粘度、及び該組成物により形成される塗膜の耐熱性の観点から、好ましくは２０００～２０００００、より好ましくは５０００～１０００００であり、更に好ましくは５０００～２００００である。

また、一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が酸基を有する場合には、酸価が、好ましくは３０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは５０～４００ｍｇＫＯＨ／ｇであるのがよい。

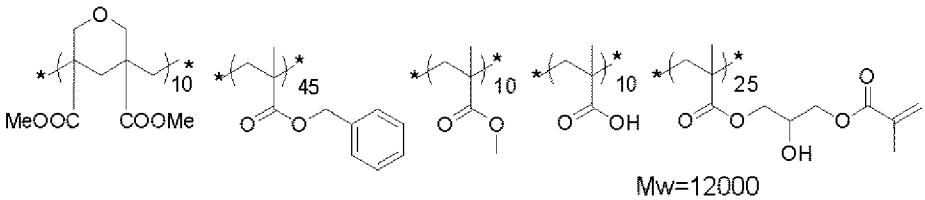
[0035] 一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体は、少なくとも、エーテルダイマーを含む前記の単量体を重合することにより、容易に得ることができる。このとき、重合と同時にエーテルダイマーの環化反応が進行してテトラヒドロピラン環構造が形成される。

一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の合成に適用される重合方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種重合方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。詳細には、例えば、特開２００４－３００２０４号公報に記載されるポリマー（ａ）の合成方法に準じて、一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を合成することができる。

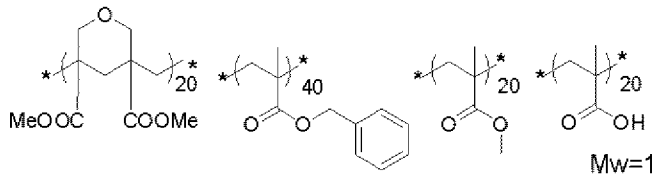
[0036] 以下、一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の例示化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル％である。

[0037]

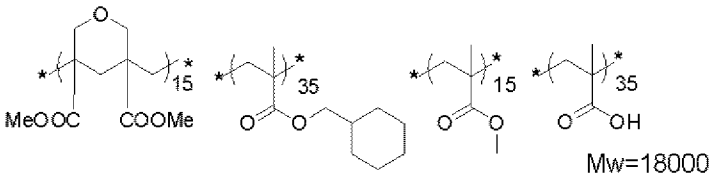
[化5]



Mw=12000

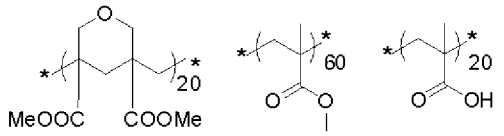


Mw=17000

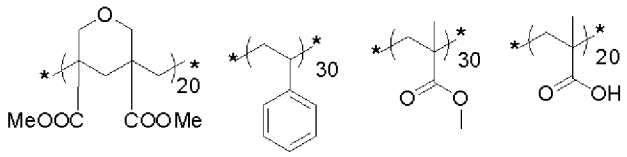


Mw=18000

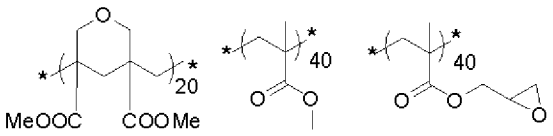
[0038] [化6]



Mw=18000



Mw=18000



Mw=19000

[0039] 本発明では特に、ジメチルー２，２’－［オキシビス（メチレン）］ビス－２－プロペノエート（以下「ＤＭ」と称する）、ベンジルメタクリレート（以下「ＢｚＭＡ」と称する）、メタクリル酸メチル（以下「ＭＭＡ」と称する）、メタクリル酸（以下「ＭＡＡ」と称する）、２－ヒドロキシプロピレングリコールジメタクリレート（以下「Ｘ」と称する）を共重合させた重

合体が好ましい。特に、ＤＭ：ＢｚＭＡ：ＭＭＡ：ＭＡＡ：Ｘのモル比が５～１５：４０～５０：５～１５：５～１５：２０～３０であることが好ましい。本発明で用いる共重合体を構成する成分の９５質量％以上がこれらの成分であることが好ましい。また、かかる重合体の重量平均分子量は９０００～２００００であることが好ましい。

本発明で用いる重合体は、重量平均分子量（ＧＰＣ法で測定されたポリスチレン換算値）が１０００～２×10^5であることが好ましく、２０００～１×10^5であることがより好ましく、５０００～５×10^4であることがさらに好ましい。

[0040] 本発明の白色感光性樹脂組成物で使用しうるバインダーポリマーの重量平均分子量（ＧＰＣ法で測定されたポリスチレン換算値）としては、好ましくは５，０００以上であり、更に好ましくは１万以上３０万以下の範囲であり、数平均分子量については好ましくは１，０００以上であり、更に好ましくは２，０００以上２５万以下の範囲である。分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は１以上が好ましく、更に好ましくは１．１以上１０以下の範囲である。

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

[0041] 本発明で用いうるバインダーポリマーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、２－メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール、１－メトキシ－２－プロピルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は２種以上混合して用いられる。

本発明の白色感光性樹脂組成物において用いうるバインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等公知の化合物が挙げられる。

[0042] 本発明の白色感光性樹脂組成物において、バインダーポリマーは、１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

バインダーポリマーの含有量は、白色感光性樹脂組成物の全固形分に対して、１質量％以上６０質量％以下であることが好ましく、３質量％以上５０質量％以下であることがより好ましく、５質量％以上４６質量％以下であることが更に好ましく、２０質量％以上４質量％以下であることがより更に好ましく、２４質量％以上４６質量％以下であることが特に好ましい。

[0043] [（Ｂ）重合性モノマー]

（Ｂ）重合性モノマーとして、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物を使用することが好ましく、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物を使用することがより好ましい。このような化合物は当該技術分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。

[0044] また、（Ｂ）重合性モノマーとしては、少なくとも１個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエ

チル）イソシアヌレート及びこれらの混合物を挙げることができ、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートであることが好ましい。

[0045] 中でも、重合性モノマー等としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、Ａ－ＴＭＭＴ；新中村化学工業株式会社製）、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３２０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては　ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ；日本化薬株式会社製）が好ましく、ペンタエリスリトールテトラアクリレートがより好ましい。

[0046] 重合性モノマー等としては、多官能モノマーであって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していても良い。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入しても良い。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0047] 本発明において、酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亞合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、アロニックスシリー

ズのＭ－３０５、Ｍ－５１０、Ｍ－５２０などが挙げられる。

酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、０．１～４０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇであり、特に好ましくは５～３０ｍｇ－ＫＯＨ／ｇである。異なる酸基の多官能モノマーを２種以上併用する場合、或いは酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸価が上記範囲に入るように調製することが必須である。

[0048] これらの重合性モノマーについて、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、白色感光性樹脂組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では１分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、２官能以上が好ましい。また、硬化膜の強度を高くするためには、３官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基（例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物）のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。

また、白色感光性樹脂組成物に含有される他の成分（例えば、重合開始剤、二酸化チタン粒子等）との相溶性、分散性に対しても、重合性モノマーの選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、２種以上の他の成分の併用により相溶性を向上させうることがある。また、基板などの硬質表面との密着性を向上させる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

[0049] 白色感光性樹脂組成物の全固形分に対して、（Ｂ）重合性モノマーの含有量は、１質量％～４０質量％の範囲であることが好ましく、３質量％～３５質量％の範囲であることがより好ましく、５質量％～３０質量％の範囲であることが更に好ましい。

この範囲内であると、着色を防ぎ、かつ硬化性が良好で好ましい。

[0050] ［（Ｃ）重合開始剤］

本発明の白色感光性樹脂組成物は、重合開始剤（Ｃ）を含有する。これに

より硬化性が向上される。

前記重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができる。

また、後述する放射線照射による露光工程における硬化を良好にする観点などから、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感放射線性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、前記重合開始剤は、約３００ｎｍ～８００ｎｍ（３３０ｎｍ～５００ｎｍがより好ましい。）の範囲内に少なくとも約５０の分子吸光係数を有する化合物を、少なくとも１種含有していることが好ましい。

[0051] 重合開始剤としては、オキシム系化合物であることが好ましく、オキシムエステル系化合物であることがより好ましい。

オキシム系開始剤の具体例としては、特開２００１－２３３８４２号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報記載の化合物を用いることができる。

[0052] 本発明で重合開始剤として好適に用いられるオキシム誘導体等のオキシム化合物としては、例えば、３－ベンゾイロキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイロキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン、及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンなどが挙げられる。

[0053] オキシムエステル化合物としては、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１６５３－１６６０、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年）ｐｐ．１５６－１６２、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐ

ｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年）ｐｐ．２０２－２３２、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ（２０１２年）ｐｐ．７２５－７３１、特開２０００－６６３８５号公報記載の化合物、特開２０００－８００６８号公報、特表２００４－５３４７９７号公報、特開２００６－３４２１６６号公報の各公報に記載の化合物等が挙げられる。

[0054] また上記記載以外のオキシムエステル化合物として、カルバゾールＮ位にオキシムが連結した特表２００９－５１９９０４号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許７６２６９５７号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開２０１０－１５０２５号公報及び米国特許公開２００９－２９２０３９号記載の化合物、国際公開特許２００９－１３１１８９号公報に記載のケトオキシム系化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許７５５６９１０号公報に記載の化合物、４０５ｎｍに吸収極大を有しｇ線光源に対して良好な感度を有する特開２００９－２２１１１４号公報記載の化合物などを用いてもよい。

[0055] さらに、特開２００７－２３１０００号公報、及び、特開２００７－３２２７４４号公報に記載される環状オキシム化合物も好適に用いることができる。環状オキシム化合物の中でも、特に特開２０１０－３２９８５号公報、特開２０１０－１８５０７２号公報に記載されるカルバゾール色素に縮環した環状オキシム化合物は、高い光吸収性を有し高感度化し得る。

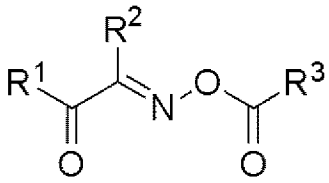
また、オキシム化合物の特定部位に不飽和結合を有する特開２００９－２４２４６９号公報に記載の化合物も、重合不活性ラジカルから活性ラジカルを再生することで高感度化を達成できる。

他にも、特開２００７－２６９７７９号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開２００９－１９１０６１号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物が挙げられる。

なかでも、重合開始剤（Ｃ）としては、下記一般式（Ａ）で表されるオキ

シムエステル系化合物であることが特に好ましい。

[0056] [化7]



一般式（Ａ）

[0057] 上記一般式（Ａ）中、

Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、各々独立に、１価の置換基を表す。

なお、オキシムのＮ－Ｏ結合が（Ｅ）体のオキシム化合物であっても、（Ｚ）体のオキシム化合物であっても、（Ｅ）体と（Ｚ）体との混合物であってもよい。

Ｒ[1]についての１価の置換基としては、特に制限はないが、アリール基、複素環基等が挙げられる。また、これらの基は１以上の更なる置換基を有していてもよい。

アリール基としては、炭素数６～３０のアリール基が好ましい。

複素環基としては、窒素原子、酸素原子、硫黄原子若しくはリン原子を含む、芳香族又は脂肪族の複素環が好ましい。

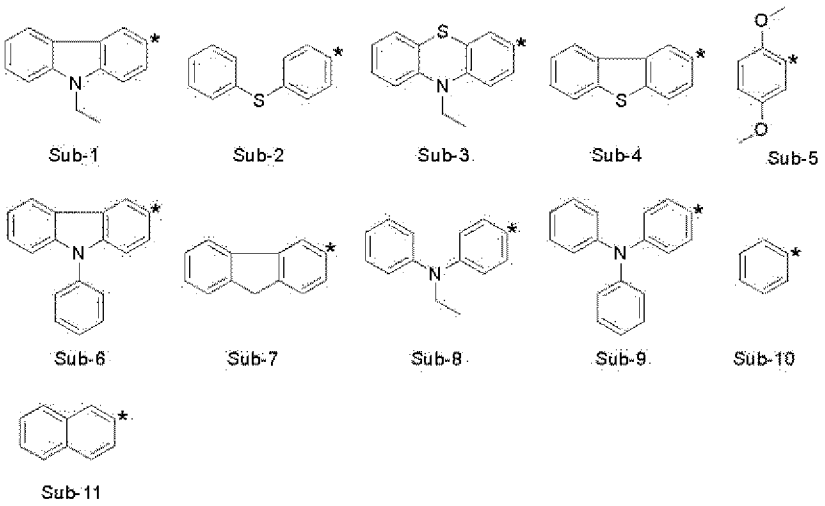
Ｒ[1]についてのアリール基、複素環基が有し得る更なる置換基としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、複素環基、ハロゲン原子等が挙げられる。

Ｒ[1]として、なかでも、特に好ましくは以下に示す構造Ｓｕｂ－１～Ｓｕｂ－１１である。

なお、以下に示される基において、「＊」は、前記一般式（Ａ）におけるカルボニル基Ｙとの結合位置を示し、各基は１以上の更なる置換基を有していてもよい。更なる置換基としては前述の通りである。

[0058]

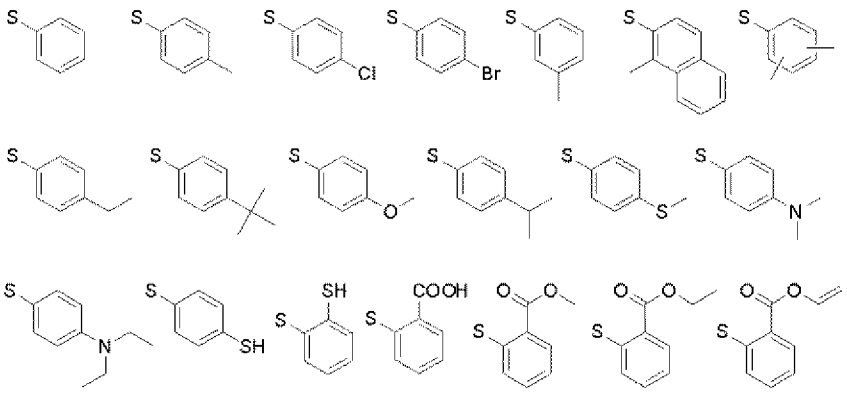
[化8]



[0059] R^2についての１価の置換基としては、特に制限はないが、アルキル基、シクロアルキル基、アルキニル基等が挙げられ、炭素数１～１２であることが好ましく、アルキル基であることがより好ましい。また、これらの基は１以上の更なる置換基を有していてもよい。

R^2についてのアルキル基、シクロアルキル基、アルキニル基が有し得る更なる置換基としてはヘキシル基、R^1についてのアリール基、複素環基が有し得る更なる置換基として前述した更なる置換基等が挙げられるが、アリールチオ基であることが好ましく、該更なる置換基としてのアリールチオ基が、感度を高め、加熱経時による着色を抑制する点から、置換又は無置換のフェニルチオ基であることがより好ましく、以下に示す構造であることが感度の点で更に好ましい。なお、Ｍｅはメチル基を表し、Ｅｔはエチル基を表す。

[0060] [化9]



[0061] R^3についての１価の置換基としては、特に制限はないが、アルキル基、アリール基等が挙げられる。また、これらの基は１以上の更なる置換基を有していてもよい。

R^3についてのアルキル基としては、R^2についての１価の置換基として前述したアルキル基が挙げられる。

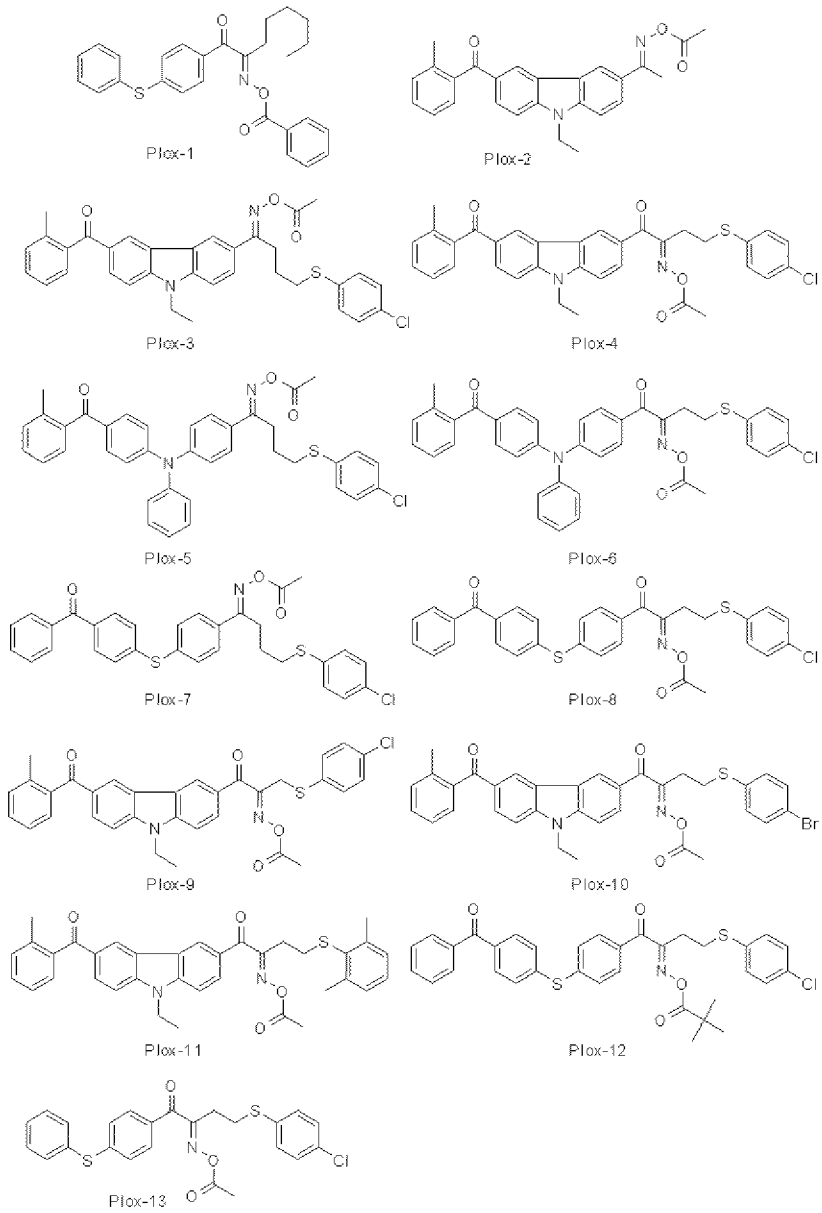
R^3についてのアリール基としては、R^1についての１価の置換基として前述したアリール基が挙げられる。

R^3についてのアルキル基、アリール基が有し得る更なる置換基としては、R^1についてのアリール基、複素環基が有し得る更なる置換基として前述した更なる置換基が挙げられる。

[0062] 好適に用いられるオキシム化合物の具体例（ＰＩｏｘ－１）～（ＰＩｏｘ－１３）を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0063]

[化10]



[0064] 市販品ではＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）が好適に用いられ、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦ社製）であることが特に好ましい。

オキシム化合物は、３５０ｎｍ～５００ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有するものであり、３６０ｎｍ～４８０ｎｍの波長領域に吸収波長を有するものであることが好ましく、３６５ｎｍ及び４５５ｎｍの吸光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、３６５ｎｍ又は４０５ｎｍにおけるモル吸光係数は、

感度の観点から、１，０００～３００，０００であることが好ましく、２，０００～３００，０００であることがより好ましく、５，０００～２００，０００であることが特に好ましい。

化合物のモル吸光係数測定は、公知の方法を用いることができるが、具体的には、例えば、紫外可視分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｒｙ－５ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0065] 本発明に用いられる重合開始剤は、必要に応じて２種以上を組み合わせて使用しても良い。

本発明の白色感光性樹脂組成物は、微細なパターンをシャープな形状で形成することが要求されるために、硬化性とともに未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。

このような観点からは、重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光機を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、重合開始剤の添加量も低く抑えることが要求されるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには（Ｃ）重合開始剤としては、オキシム化合物を用いることが最も好ましい。

[0066] 本発明の白色感光性樹脂組成物に含有される（Ｃ）重合開始剤の含有量（２種以上の場合は総含有量）は、白色感光性樹脂組成物の全固形分に対し０．１質量％以上４０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは０．５質量％以上２０質量％以下、更に好ましくは１質量％以上１５質量％以下であり、特に好ましくは３質量％以上９質量％以下である。この範囲とすることで、着色の問題を生じることなく、感度よく、良好な硬化性と、パターン形成性とが得られる。なお、本発明の白色感光性樹脂組成物は光が透過し難いため、通常の感光性樹脂組成物よりも多く重合開始剤を添加することが好ましい。

[0067] [（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子]

本発明における二酸化チタン粒子としては、化学式TiO_2で表すことができ、純度が７０％以上であることが好ましく、純度８０％以上であることがより好ましく、純度８５％以上であることが更に好ましい。一般式Ti_nO_{2n-1}（ｎは２～４の数を表す。）で表される低次酸化チタン、酸窒化チタン等は３０質量％以下であることが好ましく、２０質量％以下であることがより好ましく、１５質量％以下であることが更に好ましい。

本発明における二酸化チタン粒子は、平均粒径１００ｎｍ以上であれば特に制限はなく、例えば、市販の二酸化チタン粒子から適宜選択して用いることができる。

前記二酸化チタン粒子の平均粒径（数平均粒子径）は１００ｎｍ以上であるが、１８０ｎｍ以上であることが好ましい。二酸化チタン粒子の平均粒径が１００ｎｍ未満の場合には、反射率が低下する場合がある。

前記二酸化チタン粒子の平均粒径の上限としては特に制限はないが、１０００ｎｍ以下であることが好ましく、５００ｎｍ以下であることがより好ましい。

本発明における二酸化チタン粒子の平均粒径は、二酸化チタン粒子を含む混合液又は分散液を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで８０倍に希釈し、得られた希釈液について動的光散乱法を用いて測定することにより得られた値のことを言う。

この測定は、日機装株式会社製マイクロトラックＵＰＡ－ＥＸ１５０を用いて得られた数平均粒子径のこととする。

[0068] 本発明において二酸化チタン粒子の屈折率としては特に制限はないが、高屈折率を得る観点から、１．７５～２．７０であることが好ましく、１．９０～２．７０であることが更に好ましい。

また二酸化チタン粒子の比表面積は、１０m^2／ｇから４００m^2／ｇであることが好ましく、１０m^2／ｇから２００m^2／ｇであることが更に好ましく、１０m^2／ｇから１５０m^2／ｇであることがより更に好ましく、１０m^2

／ｇから４０ｍ^2／ｇであることが最も好ましい。

また二酸化チタン粒子の形状には特に制限はない。例えば、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状あるいは不定形状であることができる。

[0069] 本発明における二酸化チタン粒子は、有機化合物により表面処理されたものであってもよい。表面処理に用いる有機化合物の例には、ポリオール、アルカノールアミン、ステアリン酸、シランカップリング剤及びチタネートカップリング剤が含まれる。中でもシランカップリング剤が好ましい。また、本発明における二酸化チタン粒子は、Al（アルミニウム）,Si（ケイ素）及び有機物で処理されたものであることが好ましい。

表面処理は、１種単独の表面処理剤でも、２種類以上の表面処理剤を組み合わせて実施してもよい。

また二酸化チタン粒子の表面が、アルミニウム、ケイ素、ジルコニアなどの酸化物により覆われていることもまた好ましい。これにより、より耐候性が向上する。

[0070] 本発明における二酸化チタン粒子としては、市販されているものを好ましく用いることができる。

二酸化チタン粒子の市販物としては、例えば、石原産業株式会社製の商品名タイペークＲ－５５０、Ｒ－５８０、Ｒ－６３０、Ｒ－６７０、Ｒ－６８０、Ｒ－７８０、Ｒ－７８０－２、Ｒ－８２０、Ｒ－８３０、Ｒ－８５０、Ｒ－８５５、Ｒ－９３０、Ｒ－９８０、ＣＲ－５０、ＣＲ－５０－２、ＣＲ－５７、ＣＲ－５８、ＣＲ－５８－２、ＣＲ－６０、ＣＲ－６０－２、ＣＲ－６３、ＣＲ－６７、ＣＲ－Ｓｕｐｅｒ７０、ＣＲ－８０、ＣＲ－８５、ＣＲ－９０、ＣＲ－９０－２、ＣＲ－９３、ＣＲ－９５、ＣＲ－９５３、ＣＲ－９７、ＰＦ－７３６、ＰＦ－７３７、ＰＦ－７４２、ＰＦ－６９０、ＰＦ－６９１、ＰＦ－７１１、ＰＦ－７３９、ＰＦ－７４０、ＰＣ－３、Ｓ－３０５、ＣＲ－ＥＬ、ＰＴ－３０１、ＰＴ－４０１Ｍ、ＰＴ－５０１Ａ、ＰＴ－５０１Ｒ、堺化学工業株式会社製の商品名Ｒ－３Ｌ、Ｒ－５Ｎ、Ｒ－７Ｅ、Ｒ－１１Ｐ、Ｒ－２１、Ｒ－２５、Ｒ－３２、Ｒ－４２、Ｒ－４４、Ｒ－

４５Ｍ、Ｒ－６２Ｎ、Ｒ－３１０、Ｒ－６５０、ＳＲ－１、Ｄ－９１８、ＧＴＲ－１００、ＦＴＲ－７００、ＴＣＲ－５２、テイカ株式会社製の商品名ＪＲ、ＪＲＮＣ、ＪＲ－３０１、ＪＲ－４０３、ＪＲ－４０５、ＪＲ－６００Ａ、ＪＲ－６００Ｅ、ＪＲ－６０３、ＪＲ－６０５、ＪＲ－７０１、ＪＲ－８００、ＪＲ－８０５、ＪＲ－８０６、ＪＲ－１０００、ＭＴ－０１、ＭＴ－０５、ＭＴ－１０ＥＸ、ＭＴ－１００Ｓ、ＭＴ－１００ＴＶ、ＭＴ－１００Ｚ、ＭＴ－１００ＡＱ、ＭＴ－１００ＷＰ、ＭＴ－１００ＳＡ、ＭＴ－１００ＨＤ、ＭＴ－１５０ＥＸ、ＭＴ－１５０Ｗ、ＭＴ－３００ＨＤ、ＭＴ－５００Ｂ、ＭＴ－５００ＳＡ、ＭＴ－５００ＨＤ、ＭＴ－６００Ｂ、ＭＴ－６００ＳＡ、ＭＴ－７００Ｂ、ＭＴ－７００ＨＤ、チタン工業株式会社製の商品名ＫＲ－３１０、ＫＲ－３８０、ＫＲ－３８０Ｎ、富士チタン工業株式会社製の商品名ＴＲ－６００、ＴＲ－７００、ＴＲ－７５０、ＴＲ－８４０、ＴＲ－９００等が挙げられ、タイペークＣＲ－９０－２であることが好ましい。

本発明において二酸化チタン粒子（Ｄ）は、１種単独でも、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0071] 本発明の白色感光性樹脂組成物における二酸化チタン粒子の含有量としては、白色感光性樹脂組成物全固形分に対して３０質量％以上であることが好ましく、３５質量％以上であることがより好ましい。

含有量の上限としては特に制限はないが、白色感光性樹脂組成物全固形分に対して９５質量％以下であることが好ましく、９０質量％以下であることがより好ましく、７０質量％以下であることがさらに好ましく、６０質量％以下であることが最も好ましい。

[0072] ［分散剤］

本発明の白色感光性樹脂組成物は、組成物中での二酸化チタン粒子（Ｄ）の分散性を向上させる観点から分散剤を含有することが好ましく、吸着部位を有する高分子分散剤を含有することがより好ましい。

本発明において、二酸化チタン粒子（Ｄ）に対する吸着能を有する部位を

、適宜、「吸着部位」と総称する。

本発明における吸着部位としては、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基等が挙げられる。

[0073] 前記「酸基」として、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン原子含有基（リン酸基、モノリン酸エステル基、ポリリン酸エステル基等）、ホウ酸基が好ましい例として挙げられ、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン原子含有基（リン酸基、モノリン酸エステル基、ポリリン酸エステル基等）がより好ましく、カルボン酸基またはリン原子含有基が特に好ましい。

前記「ウレア基」として、例えば、－ＮＲ^{15}ＣＯＮＲ^{16}Ｒ^{17}（ここで、Ｒ^{15}、Ｒ^{16}、及びＲ^{17}は各々独立に、水素原子、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は炭素数７以上のアラルキル基を表す。）が好ましい例として挙げられ、－ＮＲ^{15}ＣＯＮＨＲ^{17}（ここで、Ｒ^{15}及びＲ^{17}は各々独立に、水素原子あるいは、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）がより好ましく、－ＮＨＣＯＮＨＲ^{17}（ここで、Ｒ^{17}は水素原子あるいは、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）が特に好ましい。

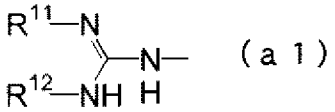
前記「ウレタン基」として、例えば、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＮＲ^{19}ＣＯＯＲ^{20}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}、－ＯＣＯＮＲ^{22}Ｒ^{23}（ここで、Ｒ^{18}、Ｒ^{19}、Ｒ^{20}、Ｒ^{21}、Ｒ^{22}及びＲ^{23}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）などが好ましい例として挙げられ、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}（ここで、Ｒ^{18}、Ｒ^{21}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数

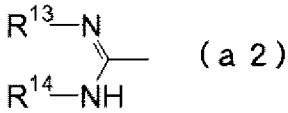
６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）などがより好ましく、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}（ここで、Ｒ^{18}、Ｒ^{21}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）などが特に好ましい。

前記「配位性酸素原子を有する基」としては、例えば、アセチルアセトナト基、クラウンエーテルなどが挙げられる。

[0074] また、前記「塩基性窒素原子を有する基」として、例えば、アミノ基（－NH_2）、置換イミノ基（－ＮＨＲ^{8}、－ＮＲ^{9}Ｒ^{10}、ここで、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、及びＲ^{10}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）、下記式（ａ１）で表されるグアニジル基、下記式（ａ２）で表されるアミジニル基などが好ましい例として挙げられる。

[0075] [化11]


（ａ１）


（ａ２）

[0076] 式（ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。

式（ａ２）中、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は各々独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表す。

[0077] これらの中でも、アミノ基（－NH_2）、置換イミノ基（－ＮＨＲ^{8}、－ＮＲ^{9}Ｒ^{10}、ここで、Ｒ^{8}、Ｒ^{9}、及びＲ^{10}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）、前記式（ａ１）で表されるグアニジル基〔式（ａ１）中、Ｒ^{11}及びＲ^{12}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕、前記式（ａ２）で表されるアミジニル基〔式（ａ２）中、Ｒ^{13}及びＲ^{14}は各々独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕などがより好ましい。

特に、アミノ基（－NH_2）、置換イミノ基（－NHR[8]、－NR[9]R[10]、ここで、R[8]、R[9]、及びR[10]は各々独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）、前記式（ａ１）で表されるグアニジル基〔式（ａ１）中、R[11]及びR[12]は各々独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕、前記式（ａ２）で表されるアミジニル基〔式（ａ２）中、R[13]及びR[14]は各々独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。〕などが好ましく用いられる。

前記「アルキルオキシカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数１から２０までのアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基等が挙げられる。

前記「アルキルアミノカルボニル基」におけるアルキル基部分としては、炭素数１から２０までのアルキル基であることが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

前記「カルボン酸塩基」としては、カルボン酸のアンモニウム塩からなる基などが挙げられる。

前記「スルホンアミド基」としては、窒素原子に結合する水素原子がアルキル基（メチル基等）、アシル基（アセチル基、トリフルオロアセチル基など）等で置換されていてもよい。

[0078] 前記「複素環構造」としては、例えば、チオフェン、フラン、キサンテン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ジオキソラン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、ジオキサン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ピペラジン、トリアジン、トリチアン、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ベンゾチアゾール、コハクイミド、フタルイミド、ナフタルイミド等のイミド基、ヒダントイン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、アクリドン、アントラキノンが好ましい例として挙げられる。

[0079] なお、前記「複素環構造」は、更に置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から２０までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

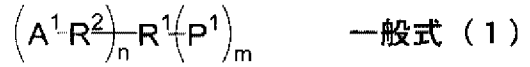
[0080] 前記「アルコキシシリル基」としては、モノアルコキシシリル基、ジアルコキシシリル基、トリアルコキシシリル基のいずれでもよいが、トリアルコキシシリル基であることが好ましく、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

前記「エポキシ基」としては、置換又は無置換のオキシラン基（エチレンオキシド基）が挙げられる。

前記吸着部位としては、酸系吸着部位であることが好ましい。酸系吸着部位としては酸基等が挙げられる。なかでも、酸系吸着部位がリン原子含有基またはカルボン酸基の少なくとも一方であることが好ましい。

本発明において、前記吸着部位を有する高分子分散剤が下記一般式（１）で表される高分子分散剤であることが好ましい。

[0081] [化12]



一般式（１）

[0082] 上記一般式（１）中、

R^1は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表し、R^2は単結合又は２価の連結基を表す。

A^1は酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミ

ノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基を表す。ｎ個のＡ[1]及びＲ[2]は、それぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

ｍは８以下の正の数、ｎは１～９を表し、ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

Ｐ[1]はポリマー鎖を表す。ｍ個のＰ[1]は、同一であっても、異なっていてもよい。

上記一般式（１）で表される高分子化合物としては、特開２００７－２７７５１４号公報段落００３９（対応する米国特許出願公開第２０１０／０２３３５９５号明細書の［００５３］）以降の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0083] 前記一般式（１）で表される高分子分散剤が有する、置換基Ａ[1]は二酸化チタン粒子（Ｄ）と相互作用することができるので、前記一般式（１）で表される分散剤はｎ個（１～９個）の置換基Ａ[1]を有することにより二酸化チタン粒子（Ｄ）と強固に相互作用することができる。また、前記一般式（１）で表される高分子分散剤がｍ個有するポリマー鎖Ｐ[1]は立体反発基として機能することができ、ｍ個有することにより良好な立体反発力を発揮して二酸化チタン粒子（Ｄ）を均一に分散することができる。さらに、前記一般式（１）で表される高分子分散剤は分子構造的に、従来のグラフトランダム構造の分散剤で生じ得た粒子間架橋による粒子の凝集などの弊害が生じることもないものと推定される。

[0084] 以下、前記一般式（１）における各基について詳細に説明する。なお、一般式（１）で表される高分子分散剤は特開２００７－２７７５１４（特願２００６－２６９７０７）にも同様の高分子分散剤が開示されており、その記載で説明されている内容及び好適な構造は下記の説明でも適用でき、重複する記載については適宜省略する。

前記Ａ[1]は、二酸化チタン粒子（Ｄ）に対する吸着能を有する官能基、複素環構造のような二酸化チタン粒子（Ｄ）に対する吸着能を有し得る構造を少

なくとも１種有する１価の置換基を表す。

なお、この二酸化チタン粒子（Ｄ）に対する吸着能を有する部位（上記官能基及び構造）は、上記「吸着部位」に相当する。

[0085] 前記吸着部位は、１つのＡ[1]の中に、少なくとも１種含まれていればよく、２種以上を含んでいてもよい。

Ａ[1]についての酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基の詳細については、吸着部位としての、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、複素環基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基として前述した通りである。

また、本発明において、「吸着部位を少なくとも１種有する１価の置換基」は、前述の吸着部位と、１から２００個までの炭素原子、０個から２０個までの窒素原子、０個から１００個までの酸素原子、１個から４００個までの水素原子、及び０個から４０個までの硫黄原子から成り立つ連結基とが結合してなる１価の置換基である。なお、吸着部位自体が１価の置換基を構成しうる場合には、吸着部位そのものがＡ[1]で表される１価の置換基であってもよい。

[0086] 前記吸着部位と結合する連結基としては、単結合、又は、１から１００個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から２００個までの水素原子、及び０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ連結基が好ましく、この有機連結基は、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0087] 上記の中では、前記Ａ[1]として、酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンア

ミド基、イミド基及び配位性酸素原子を有する基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基であることが好ましい。

特に、二酸化チタン粒子（Ｄ）との相互作用を良好にし、屈折率を向上し、かつ組成物の粘度を低減する観点から、A^1は、ｐＫａ５～１４の官能基を少なくとも１種有する１価の置換基であることがより好ましい。

ここでいう「ｐＫａ」とは、化学便覧（ＩＩ）（改訂４版、１９９３年、日本化学会編、丸善株式会社）に記載されている定義のものである。

上記ｐＫａ５～１４の官能基としては、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基又は配位性酸素原子を有する基が挙げられる。

具体的には、例えば、ウレア基（ｐＫａ　１２～１４程度）、ウレタン基（ｐＫａ　１１～１３程度）、配位性酸素原子としての－ＣＯＣＨ$_2$ＣＯ－（ｐＫａ　８～１０程度）、スルホンアミド基（ｐＫａ　９～１１程度）等が挙げられる。

[0088] 前記A^1は、下記一般式（４）で表される１価の置換基として表されることが好ましい。

[0089] [化13]



一般式（４）

[0090] 前記一般式（４）中、B^1は前記吸着部位（即ち、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基又は水酸基）を表し、R^{24}は単結合又は（ａ＋１）価の連結基を表す。ａは、１～１０の整数を表し、一般式（４）中にａ個存在するB^1は同一であっても、異なっていてもよい。

[0091] 前記B^1で表される吸着部位としては、前述の一般式（１）のA^1を構成する吸着部位と同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

中でも、酸基、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基又は

配位性酸素原子を有する基であることが好ましく、ｐＫａ５～１４の官能基であることがより好ましい観点から、ウレア基、ウレタン基、スルホンアミド基、イミド基又は配位性酸素原子を有する基であることがより好ましい。

[0092] R^{24}は、単結合又は（ａ＋１）価の連結基を表し、ａは１～１０を表す。好ましくは、ａは１～７であり、より好ましくは、ａは１～５であり、特に好ましくは、ａは１～３である。

（ａ＋１）価の連結基としては、１から１００個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から２００個までの水素原子、及び０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0093] R^{24}としては、単結合、又は、１から５０個までの炭素原子、０個から８個までの窒素原子、０個から２５個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び０個から１０個までの硫黄原子から成り立つ（ａ＋１）価の連結基が好ましく、単結合、又は、１から３０個までの炭素原子、０個から６個までの窒素原子、０個から１５個までの酸素原子、１個から５０個までの水素原子、及び０個から７個までの硫黄原子から成り立つ（ａ＋１）価の連結基がより好ましく、単結合、又は、１から１０個までの炭素原子、０個から５個までの窒素原子、０個から１０個までの酸素原子、１個から３０個までの水素原子、及び０個から５個までの硫黄原子から成り立つ（ａ＋１）価の連結基が特に好ましい。

[0094] 上記のうち、（ａ＋１）価の連結基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ

基、ｔ－ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0095] 前記一般式（１）中、R^2は単結合あるいは２価の連結基を表す。ｎ個のR^2は、同一であっても、異なっていてもよい。

２価の連結基としては、１から１００個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から２００個までの水素原子、及び０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0096] R^2としては、単結合、又は、１から５０個までの炭素原子、０個から８個までの窒素原子、０個から２５個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び０個から１０個までの硫黄原子から成り立つ２価の連結基が好ましく、単結合、又は、１から３０個までの炭素原子、０個から６個までの窒素原子、０個から１５個までの酸素原子、１個から５０個までの水素原子、及び０個から７個までの硫黄原子から成り立つ２価の連結基がより好ましく、単結合、又は、１から１０個までの炭素原子、０個から５個までの窒素原子、０個から１０個までの酸素原子、１個から３０個までの水素原子、及び０個から５個までの硫黄原子から成り立つ２価の連結基が特に好ましい。

[0097] 上記のうち、２価の連結基が置換基を有する場合、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0098] 前記一般式（１）中、R^1は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表す。ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

前記R^1で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基としては、１から１００個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から２００個までの水素原子、及び０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0099] 前記R^1で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基の具体的な例としては、特開２００７－２７７５１４号公報の段落００８２及び００８３に開示の具体例（１）～（１７）が挙げられる。

前記一般式（１）中、ｍは８以下の正の数を表す。ｍとしては、０．５～５が好ましく、１～４がより好ましく、１～３が特に好ましい。

また、前記一般式（１）中、ｎは１～９を表す。ｎとしては、２～８が好ましく、２～７がより好ましく、３～６が特に好ましい。

[0100] 前記一般式（１）中、P^1はポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。ｍ個のP^1は、同一であっても、異なっていてもよい。

ポリマーの中でも、ポリマー鎖を構成するには、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコーン系ポリマー、及びこれらの変性物、又は共重合体〔例えば、ポリエーテル／ポリウレタン共重合体、ポリエーテル／ビニルモノマーの重合体の共重合体など（ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。）を含む。〕からなる群より選択される少なくとも一種が好ましく、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、及びこれらの変性物又は共重合体からなる群より選択される少なくとも一種がより好ましく、ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体が特に好ましい。

[0101] ポリマー鎖P^1が少なくとも１種の繰り返し単位を含有することが好ましい。

ポリマー鎖P^1における、前記少なくとも１種の繰り返し単位の繰り返し数

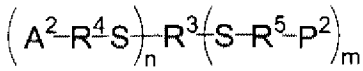
ｋが、立体反発力を発揮し分散性を向上する観点から、３以上であることが好ましく、５以上であることがより好ましい。

また、前記一般式（１）で表される高分子分散剤の嵩張りを抑え、白色硬化膜中に二酸化チタン粒子（Ｄ）を密に存在させる観点から、前記少なくとも１種の繰り返し単位の繰り返し単位数ｋは、５０以下であることが好ましく、４０以下であることがより好ましく、３０以下であることが更に好ましい。

[0102] なお、前記ポリマー鎖は有機溶媒に可溶であることが好ましい。有機溶媒との親和性が低いと、分散媒との親和性が弱まり、分散安定化に十分な吸着層を確保できなくなることがある。

[0103] 前記一般式（１）で表される高分子分散剤の中でも、下記一般式（２）で表される高分子分散剤が好ましい。

[0104] [化14]



一般式（２）

[0105] 前記一般式（２）において、Ａ^{2}は、酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基を表す。ｎ個のＡ^{2}は同一であっても、異なっていてもよい。

なお、Ａ^{2}は、前記一般式（１）における前記Ａ^{1}と同義であり、好ましい態様も同様である。

[0106] 前記一般式（２）において、Ｒ^4、Ｒ^{5}は各々独立に単結合あるいは２価の連結基を表す。ｎ個のＲ^{4}は、同一であっても、異なっていてもよい。また、ｍ個のＲ^{5}は、同一であっても、異なっていてもよい。

Ｒ^4、Ｒ^{5}で表される２価の連結基としては、前記一般式（１）のＲ^{2}で表される２価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい

態様も同様である。

[0107] 前記一般式（２）において、Ｒ[3]は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表す。ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

前記Ｒ[3]で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基としては、１から６０個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

前記Ｒ[3]で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基として、具体的には、前記一般式（１）のＲ[1]で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基として挙げられたものと同様のものが用いられ、好ましい態様も同様である。

[0108] 前記一般式（２）中、ｍは８以下の正の数を表す。ｍとしては、０．５～５が好ましく、１～４がより好ましく、１～３が特に好ましい。

また、前記一般式（２）中、ｎは１～９を表す。ｎとしては、２～８が好ましく、２～７がより好ましく、３～６が特に好ましい。

[0109] また、一般式（２）中のＰ[2]は、ポリマー鎖を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。ｍ個のＰ[2]は、同一であっても、異なっていてもよい。ポリマーの好ましい態様については、前記一般式（１）におけるＰ[1]と同様である。

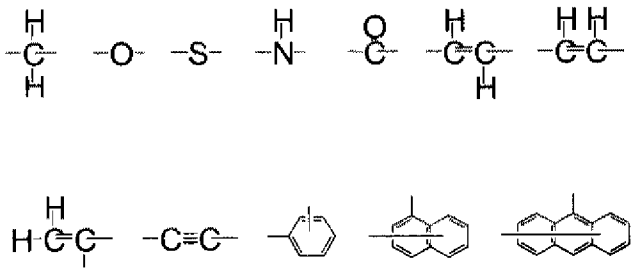
[0110] 前記一般式（２）で表される高分子分散剤のうち、以下に示すＲ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]、Ｐ[2]、ｍ、及びｎを全て満たすものが最も好ましい。

Ｒ[3]：前記具体例（１）、（２）、（１０）、（１１）、（１６）、又は（１７）

Ｒ[4]：単結合、又は、下記の構造単位若しくは該構造単位が組み合わさって構成される「１から１０個までの炭素原子、０個から５個までの窒素原子、０個から１０個までの酸素原子、１個から３０個までの水素原子、及び０個から５個までの硫黄原子」から成り立つ２価の連結基（置換基を有していてもよく、該置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６まで

のアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート等の炭酸エステル基等が挙げられる。）

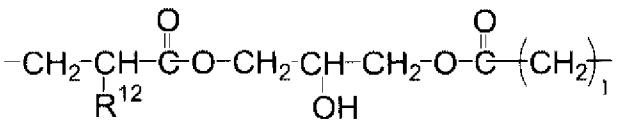
[0111] [化15]



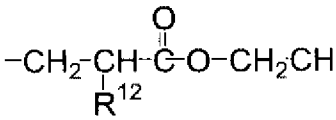
[0112] Ｒ[5]：単結合、エチレン基、プロピレン基、下記基（ａ）、又は下記基（ｂ）

なお、下記基中、Ｒ[12]は水素原子又はメチル基を表し、ｌは１又は２を表す。

[0113] [化16]



（ａ）



（ｂ）

[0114] Ｐ[2]：ビニルモノマーの重合体もしくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー及びこれらの変性物

ｍ：１～３

ｎ：３～６

[0115] 前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤の酸価は特に制限はないが、分散性の観点から、酸価が４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが好ましく、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることがより好ましく、２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であることが特に好ましい。

なお、酸価の下限値としては特に制限はないが、二酸化チタン粒子の分散安定性の観点から、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましく、１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることがより好ましい。

[0116] ここで、前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤の酸価は、固形分酸価である。

本発明において、前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤の酸価は、例えば、前記一般式（１）又は（２）で表される分散剤中における酸基の平均含有量から算出することができる。

前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤の分子量としては、重量平均分子量で、１０００～５００００が好ましく、３０００～３００００がより好ましく、３０００～２００００が特に好ましい。重量平均分子量が前記範囲内であると、ポリマーの末端に導入された複数の前記吸着部位の効果が十分に発揮され、二酸化チタン粒子表面への吸着性に優れた性能を発揮し得る。

上記一般式（１）で表される高分子化合物の具体例としては、特開２００７－２７７５１４公報段落０２６６（対応する米国特許出願公開第２０１０／０２３３５９５号明細書の［０３８９］）以降の実施例で合成された化合物Ｃ－１～Ｃ－５７の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0117]（前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤の合成方法）

前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤は、特に制限されないが、特開２００７－２７７５１４号公報段落０１１４～０１４０及び０２６６～０３４８に記載の合成方法に準じて合成することができる。

[0118] 分散剤としては、以下に説明する樹脂（以下、適宜、「分散樹脂２」と称

する）を使用することもできる。分散樹脂２は、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位と、側鎖に原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有し、かつ塩基性窒素原子を含有することを特徴とする。

[0119] 後に詳述するように分散樹脂２中の窒素原子と基Ｘが有するｐＫａ１４以下の官能基との双方で二酸化チタン粒子（Ｄ）と相互作用し、さらに分散樹脂２が原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙを有するために、例えば、前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙが立体反発基として機能することにより、良好な分散性を発揮して、二酸化チタン粒子（Ｄ）を均一に分散することができる。また、組成物が室温等で長期間保存された場合にも、前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙと溶媒とが相互作用を行うことにより、二酸化チタン粒子（Ｄ）の沈降を長期間抑制することができる。さらに、前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙが立体反発基として機能することで二酸化チタン粒子（Ｄ）の凝集が防止されるため、二酸化チタン粒子（Ｄ）の含有量を高くしても、上記のように、分散性及び分散安定性が損なわれにくい。

[0120] ここで、塩基性窒素原子とは、塩基性を呈する窒素原子であれば特に制限はないが、分散樹脂２がｐＫｂ１４以下の窒素原子を有する構造を含有することが好ましく、ｐＫｂ１０以下の窒素原子を有する構造を含有することがより好ましい。

本発明において塩基強度ｐＫｂとは、水温２５℃でのｐＫｂをいい、塩基の強さを定量的に表すための指標のひとつであり、塩基性度定数と同義である。塩基強度ｐＫｂと、酸強度ｐＫａとは、ｐＫｂ＝１４－ｐＫａの関係にある。

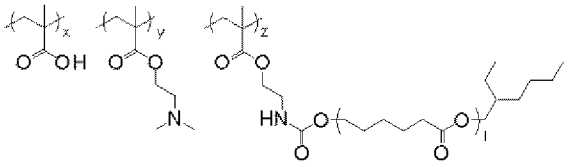
ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘについては、分散樹脂２－１について後述する基Ｘと同義である。

分散樹脂２が側鎖に有する原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとしても、分散樹脂２－１について後述する原子数４０～１０

，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙと同義である。

分散樹脂２としては、下記式で表されるｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位、下記式で表される塩基性窒素原子を有する繰り返し単位、及び下記式で表される原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙを有する繰り返し単位（下記繰り返し単位の構造の左から順に対応する。）を含有する樹脂などが挙げられる。

[0121] [化17]



[0122] 上記式中、ｘ、ｙ、及びｚはそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、ｘは５～５０、ｙは５～６０、ｚは１０～９０であることがこのましい。ｌはポリエステル鎖の連結数を示し、原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を形成し得る整数であり、７０～２０００であることが好ましい。

前記分散樹脂２は、前記ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘが結合する窒素原子を含有する繰り返し単位と、側鎖に原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有する樹脂であることが好ましい。

前記分散樹脂２は、（ｉ）ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミンーエピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の、窒素原子を含有する繰り返し単位であって、前記窒素原子に結合し、かつｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘを有する繰り返し単位と、側鎖に（ｉｉ）原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙとを有する樹脂２－１（以下、適宜、「分散樹脂２－１」と称する）であることが特に好ましい。

[0123] （（ｉ）ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン

系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミンーエピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を含有する繰り返し単位）

本発明の分散樹脂２－１は、ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミンーエピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を含有する繰り返し単位（ｉ）を有する。これにより、二酸化チタン粒子（Ｄ）表面への吸着力が向上し、且つ前記二酸化チタン粒子（Ｄ）間の相互作用が低減できる。

ポリ（低級アルキレンイミン）は鎖状であっても網目状であってもよい。

ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミンーエピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を含有する繰り返し単位（ｉ）を重合して得られる主鎖の数平均分子量、すなわち、分散樹脂２－１から側鎖の前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙ部分を除いた部分の数平均分子量は、１００～１０，０００が好ましく、２００～５，０００がさらに好ましく、３００～２，０００が最も好ましい。主鎖部の数平均分子量は、核磁気共鳴分光法で測定した末端基と主鎖部の水素原子積分値の比率から求めるか、原料であるアミノ基を含有するオリゴマー又はポリマーの分子量の測定により求めることができる。

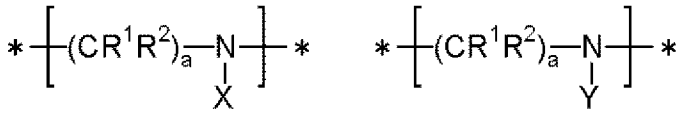
[0124] 窒素原子を含有する繰り返し単位（ｉ）としては、特にポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、又はポリアリルアミン系繰り返し単位であることが好ましい。なお、本発明において、ポリ（低級アルキレンイミン）における低級とは炭素数が１～５であることを示し、低級アルキレンイミンとは炭素数１～５のアルキレンイミンを表す。この構造を明示すれば、本発明

の分散樹脂２－１は、一般式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位を有する構造、或いは、一般式（ＩＩ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（ＩＩ－２）で表される繰り返し単位を有する構造を含むことが好ましい。

[0125] （一般式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位）

本発明の分散樹脂２－１の好ましい構成成分である一般式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0126] [化18]



一般式(I-1)　　一般式(I-2)

[0127] 上記一般式（Ｉ－１）及び（Ｉ－２）中、

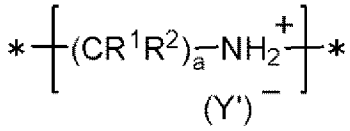
Ｒ[1]及びＲ[2]は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。ａは、各々独立に、１～５の整数を表す。＊は繰り返し単位間の連結部を表す。

Ｘはｐｋａ１４以下の官能基を有する基を表す。

Ｙは原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

[0128] 本発明の分散樹脂２－１は、一般式（Ｉ－１）又は一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位に加えて、さらに一般式（Ｉ－３）で表される繰り返し単位を共重合成分として有することが好ましい。このような繰り返し単位を併用することで、二酸化チタン粒子（Ｄ）の分散性能がさらに向上する。

[0129] [化19]



一般式(I-3)

[0130] 上記一般式（Ｉ－３）中、

＊、R^1、R^2及びａは一般式（Ｉ－１）と同義である。

Ｙ’はアニオン基を有する原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

上記一般式（Ｉ－３）で表される繰り返し単位は、主鎖部に一級又は二級アミノ基を有する樹脂に、アミンと反応して塩を形成する基を有するオリゴマー又はポリマーを添加して反応させることで形成することが可能である。

[0131] 一般式（Ｉ－１）、一般式（Ｉ－２）及び一般式（Ｉ－３）において、R^1及びR^2は特に水素原子であることが好ましい。ａは２であることが原料入手の観点から好ましい。

[0132] 本発明の分散樹脂２－１は、一般式（Ｉ－１）、一般式（Ｉ－２）及び一般式（Ｉ－３）で表される繰り返し単位以外に、低級アルキレンイミンを繰り返し単位として含んでいてもよい。前述と同様に、低級アルキレンイミンとは、炭素数１～５のアルキレンイミンを表す。分散樹脂２－１は、そのような低級アルキレンイミン繰り返し単位を含有していても、含有していなくてもよいが、含有する場合、低級アルキレンイミン繰り返し単位は、分散樹脂２－１に含まれる全繰り返し単位中、１～７０モル％含有することが好ましい。なお、そのような低級アルキレンイミン繰り返し単位における窒素原子には、さらに、前記Ｘ、Ｙ又はＹ’で示される基が結合していてもよい。このような主鎖構造に、Ｘで示される基が結合した繰り返し単位とＹが結合した繰り返し単位の双方を含む樹脂もまた、分散樹脂２－１に包含される。

[0133] 一般式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位は、ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘが結合する窒素原子を含有する繰り返し単位であり、このような窒素原子を含有する繰り返し単位は、保存安定性・現像性の観点から、分散樹脂２－１に含まれる全繰り返し単位中、１～８０モル％含有することが好ましい。

一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位は、原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性の観点から、分散樹脂２－１の全繰り返し単位中

、１０～９０モル％含有することが好ましい。

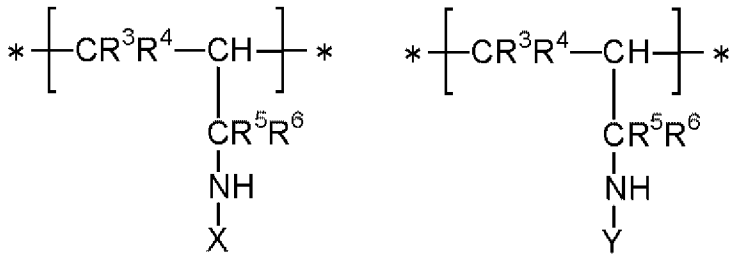
両者の含有比について検討するに、分散安定性及び親疎水性のバランスの観点からは、繰り返し単位（Ｉ－１）：（Ｉ－２）はモル比で１０：１～１：１００の範囲であることが好ましい。

[0134] なお、所望により併用される一般式（Ｉ－３）で表される繰り返し単位は原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を含む部分構造が、主鎖の窒素原子にイオン的に結合しているものであり、分散樹脂２－１の全繰り返し単位中、効果の観点からは、０．５～２０モル％含有することが好ましい。

[0135] （一般式（ＩＩ－１）で表される繰り返し単位及び（ＩＩ－２）で表される繰り返し単位）

分散樹脂２－１の他の好ましい構成成分である一般式（ＩＩ－１）で表される繰り返し単位及び一般式（ＩＩ－２）で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

[0136] [化20]



一般式(II-1) 一般式(II-2)

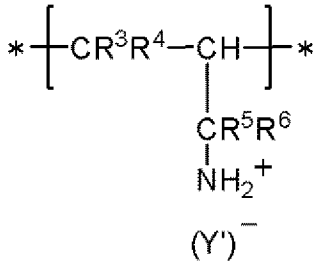
[0137] 一般式（ＩＩ－１）及び（ＩＩ－２）中、

Ｒ^{3}、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表す。＊、Ｘ及びＹは一般式（Ｉ－１）及び（Ｉ－２）中の＊、Ｘ及びＹと同義である。

[0138] 分散樹脂２－１は、一般式（ＩＩ－１）で表される繰り返し単位、一般式（ＩＩ－２）で表される繰り返し単位に加えて、さらに一般式（ＩＩ－３）で表される繰り返し単位を共重合成分として含むことが好ましい。このような繰り返し単位を併用することで、二酸化チタン粒子（Ｄ）の分散性能が更

に向上する。

[0139] [化21]



一般式(II-3)

[0140] 一般式（ＩＩ－３）中、＊、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は一般式（ＩＩ－１）と同義である。Ｙ’は一般式（Ｉ－３）中のＹ’と同義である。

[0141] 一般式（ＩＩ－１）、（ＩＩ－２）及び（ＩＩ－３）において、Ｒ[3]、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は水素原子であることが原料の入手性の観点から好ましい。

[0142] 一般式（ＩＩ－１）はｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘが結合する窒素原子を含有する繰り返し単位であり、このような窒素原子を含有する繰り返し単位は、保存安定性・現像性の観点から、分散樹脂２－１に含まれる全繰り返し単位中、１～８０モル％含有することが好ましい。

一般式（ＩＩ－２）は原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙを有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性の観点から、分散樹脂２－１の全繰り返し単位中、１０～９０モル％含有することが好ましい。

[0143] 両者の含有比について検討するに、分散安定性及び親疎水性のバランスの観点からは、繰り返し単位（ＩＩ－１）：（ＩＩ－２）はモル比で１０：１～１：１００の範囲であることが好ましい。

所望により併用される一般式（ＩＩ－３）で表される繰り返し単位は分散樹脂２－１の全繰り返し単位中、０．５～２０モル％含有することが好ましい。

分散樹脂２－１においては、分散性の観点から、特に一般式（Ｉ－１）で表される繰り返し単位と一般式（Ｉ－２）で表される繰り返し単位の双方を含むことが最も好ましい。

[0144] ＜ｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘ＞

Ｘは水温２５℃でのｐＫａが１４以下の官能基を有する。

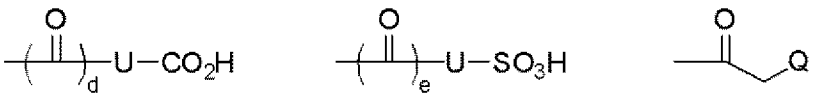
「ｐＫａ１４以下の官能基」は、物性がこの条件を満たすものであれば、その構造などは特に限定されず、公知の官能基でｐＫａが上記範囲を満たすものが挙げられるが、特にｐＫａが１２以下である官能基が好ましく、ｐＫａが１１以下である官能基が最も好ましい。具体的には、例えば、カルボン酸（ｐＫａ　３～５程度）、スルホン酸（ｐＫａ　－３～－２程度）、－ＣＯＣＨ$_2$ＣＯ－（ｐＫａ　８～１０程度）、－ＣＯＣＨ$_2$ＣＮ（ｐＫａ　８～１１程度）、－ＣＯＮＨＣＯ－、フェノール性水酸基、－Ｒ$_F$ＣＨ$_2$ＯＨ又は－（Ｒ$_F$）$_2$ＣＨＯＨ（Ｒ$_F$はペルフルオロアルキル基を表す。ｐＫａ　９～１１程度）、スルホンアミド基（ｐＫａ　９～１１程度）等が挙げられる。

前記基Ｘが有する官能基のｐＫａが１４以下であることにより、前記二酸化チタン粒子（Ｄ）との相互作用を達成することができる。

このｐＫａ１４以下の官能基を有する基Ｘは、前記窒素原子を含有する繰り返し単位における窒素原子に直接結合することが好ましいが、前記窒素原子を含有する繰り返し単位の窒素原子とＸとは、共有結合のみならず、イオン結合して塩を形成する態様で連結していてもよい。

[0145] 本発明におけるｐＫａ１４以下の官能基を含有する基Ｘとしては、特に一般式（Ｖ－１）、一般式（Ｖ－２）又は一般式（Ｖ－３）で表される構造を有するものが好ましい。

[0146] [化22]



一般式(V-1) 一般式(V-2) 一般式(V-3)

[0147] 上記一般式（Ｖ－１）、一般式（Ｖ－２）中、

Ｕは単結合又は２価の連結基を表す。

ｄ及びｅは、それぞれ独立して０又は１を表す。

上記一般式（Ｖ－３）中、Ｑはアシル基又はアルコキシカルボニル基を表

す。

[0148] Ｕで表される２価の連結基としては、例えば、アルキレン（より具体的には、例えば、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨＭｅ－、－（ＣＨ$_2$）$_5$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ｎ－Ｃ$_{10}$Ｈ$_{21}$）－等）、酸素を含有するアルキレン（より具体的には、例えば、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－等）、アリーレン基（例えば、フェニレン、トリレン、ビフェニレン、ナフチレン、フラニレン、ピロリレン等）、アルキレンオキシ（例えば、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、フェニレンオキシ等）、アルケニレン基（例えば、ビニレン基）等が挙げられる。また、生産性の観点から、ｄは１が好ましく、また、ｅは０が好ましい。

[0149] Ｑはアシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。Ｑは、特にアシル基が好ましく、アセチル基が製造のし易さ、原料（Ｘの前駆体Ｘ’）の入手性の観点から好ましい。

[0150] 本発明における基Ｘは、窒素原子を含有する繰り返し単位の前記窒素原子と結合していることが好ましい。これにより、前記二酸化チタン粒子（Ｄ）の分散性・分散安定性が飛躍的に向上する。

[0151] さらに、基Ｘはそこに部分構造としてｐＫａ１４以下の官能基を含むものであるため、アルカリ可溶性基としても機能する。それにより、未硬化領域のアルカリ現像液への現像性が向上し、分散性・分散安定性・現像性の鼎立が可能になったと考えられる。

[0152] ＸにおけるｐＫａ１４以下の官能基の含有量は特に制限がないが、分散樹脂２　１ｇに対し、０．０１～５ｍｍｏｌであることが好ましい。この範囲において、前記二酸化チタン粒子（Ｄ）の分散性、分散安定性が向上し、且つ、未硬化部の現像性に優れることになる。また、酸価の観点からは、分散樹脂２の酸価が５～５０ｍｇＫＯＨ／ｇ程度となる量、含まれることが、現像性の観点から好ましい。

[0153] （原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙ）

Ｙとしては、分散樹脂２の主鎖部と連結できるポリエステル、ポリアミド

、ポリイミド、ポリ（メタ）アクリル酸エステル等の公知のポリマー鎖が挙げられる。Ｙの分散樹脂２との結合部位は、オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙの末端であることが好ましい。

[0154] Ｙは、ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミンーエピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を含有する繰り返し単位の前記窒素原子と結合していることが好ましい。ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミンーエピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位、及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を含有する繰り返し単位などの主鎖部とＹとの結合様式は、共有結合、イオン結合、又は、共有結合及びイオン結合の混合である。Ｙと前記主鎖部の結合様式の比率は、共有結合：イオン結合＝１００：０～０：１００であるが、９５：５～５：９５が好ましい。この範囲外であると、分散性・分散安定性が悪化し、且つ溶剤溶解性が低くなる。

Ｙは、前記窒素原子を含有する繰り返し単位の前記窒素原子とアミド結合、又はカルボン酸塩としてイオン結合していることが好ましい。

[0155] 前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙの原子数としては、分散性・分散安定性・現像性の観点から、５０～５，０００であることが好ましく、６０～３，０００であることがより好ましい。

前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙ１本あたりの原子数が４０未満では、グラフト鎖が短いため、立体反発効果が小さくなり分散性が低下する場合がある。一方、前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙ１本あたりの原子数が１００００を超えると、前記オリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙが長くなりすぎ、二酸化チタン粒子（Ｄ）への吸着力が低下して分散性が低下する場合がある。

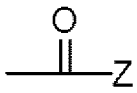
また、Ｙの数平均分子量はＧＰＣ法によるポリスチレン換算値により測定することができる。Ｙの数平均分子量は、特に１，０００～５０，０００が

好ましく、１，０００～３０，０００が分散性・分散安定性・現像性の観点から最も好ましい。

Ｙで示される側鎖構造は、主鎖連鎖に対し、樹脂１分子中に、２つ以上連結していることが好ましく、５つ以上連結していることが最も好ましい。

[0156] 特に、Ｙは一般式（ＩＩＩ－１）で表される構造を有するものが好ましい。

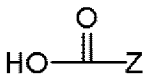
[0157] [化23]



一般式(III-1)

[0158] 一般式（ＩＩＩ－１）中、Ｚはポリエステル鎖を部分構造として有するポリマー又はオリゴマーであり、下記一般式（ＩＶ）で表される遊離のカルボン酸を有するポリエステルからカルボキシル基を除いた残基を表す。

[0159] [化24]

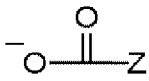


一般式(IV)

[0160] 一般式（ＩＶ）中、Ｚは一般式（ＩＩＩ－１）中のＺと同義である。

分散樹脂２－１が一般式（Ｉ－３）又は（ＩＩ－３）で表される繰り返し単位を含有する場合、Ｙ’が一般式（ＩＩＩ－２）であることが好ましい。

[0161] [化25]



一般式(III-2)

[0162] 一般式（ＩＩＩ－２）中、Ｚは一般式（ＩＩＩ－１）のＺと同義である。

[0163] 片末端にカルボキシル基を有するポリエステル（一般式（ＩＶ）で表わされるポリエステル）は、（ＩＶ－１）カルボン酸とラクトンの重縮合、（ＩＶ－２）ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合、（ＩＶ－３）二価アルコールと二価カルボン酸（もしくは環状酸無水物）の重縮合などにより得ること

ができる。

[0164] （ＩＶ－１）カルボン酸とラクトンの重縮合反応において用いるカルボン酸は、脂肪族カルボン酸（炭素数１～３０の直鎖又は分岐のカルボン酸）が好ましい。これらカルボン酸は混合して用いても良い。ラクトンは、公知のラクトンを用いることができる。

これらラクトンは複数種を混合して用いても良い。

カルボン酸とラクトンの反応時の仕込みモル比率は、目的のポリエステル鎖の分子量によるため一義的に決定できないが、カルボン酸：ラクトン＝１：１～１：１，０００が好ましく、１：３～１：５００が最も好ましい。

[0165] （ＩＶ－２）ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合におけるヒドロキシ基含有カルボン酸は、前記（ＩＶ－１）におけるヒドロキシ基含有カルボン酸と同様であり、好ましい範囲も同様である。

（ＩＶ－３）二価アルコールと二価カルボン酸（もしくは環状酸無水物）の重縮合反応における二価アルコールとしては、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール（炭素数２～３０のジオール）が好ましい。

二価カルボン酸としては、直鎖又は分岐の二価の脂肪族カルボン酸（炭素数１～３０の二価の脂肪族カルボン酸）が好ましい。

二価カルボン酸と二価アルコールは、モル比で１：１で仕込むことが好ましい。これにより、末端にカルボン酸を導入することが可能となる。

[0166] ポリエステル製造時の重縮合は、触媒を添加して行うことが好ましい。触媒としては、ルイス酸として機能する触媒が好ましい。

[0167] ポリエステルの数平均分子量はＧＰＣ法によるポリスチレン換算値として測定することができる。ポリエステルの数平均分子量は、１，０００～１，０００，０００であるが、２，０００～１００，０００が好ましく、３，０００～５０，０００が最も好ましい。分子量がこの範囲にある場合、分散性・現像性の両立ができる。

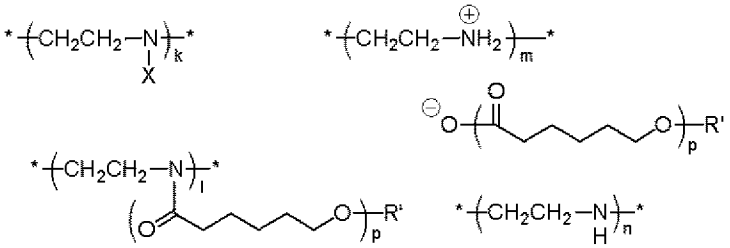
[0168] Ｙにおけるポリマー鎖を形成するポリエステル部分構造は、特に、（ＩＶ－１）カルボン酸とラクトンの重縮合、及び、（ＩＶ－２）ヒドロキシ基含

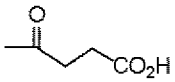
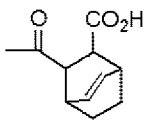
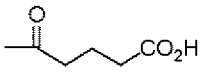
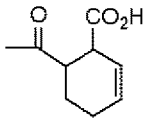
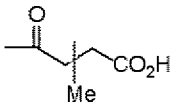
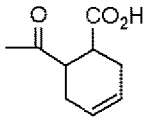
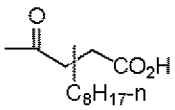
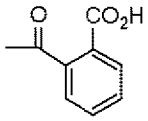
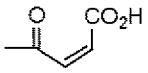
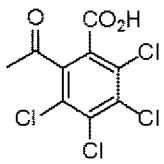
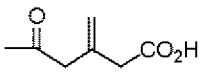
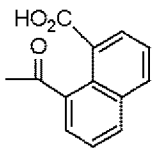
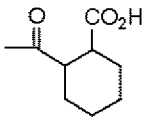
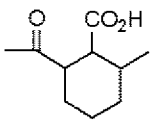
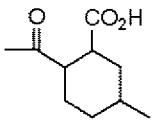
有カルボン酸の重縮合、により得られるポリエステルであることが、製造容易性の観点から好ましい。

[0169] 分散樹脂２の具体的態様〔（Ａ－１）～（Ａ－６１）〕を、樹脂が有する繰り返し単位の具体的構造とその組合せにより以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記式中、ｋ、ｌ、ｍ、及びｎはそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、ｋは１～８０、ｌは１０～９０、ｍは０～８０、ｎは０～７０であり、且つｋ＋ｌ＋ｍ＋ｎ＝１００である。ｐ及びｑはポリエステル鎖の連結数を示し、それぞれ独立に５～１００，０００を表す。Ｒ’は水素原子又はアルキルカルボニル基を表す。

[0170]

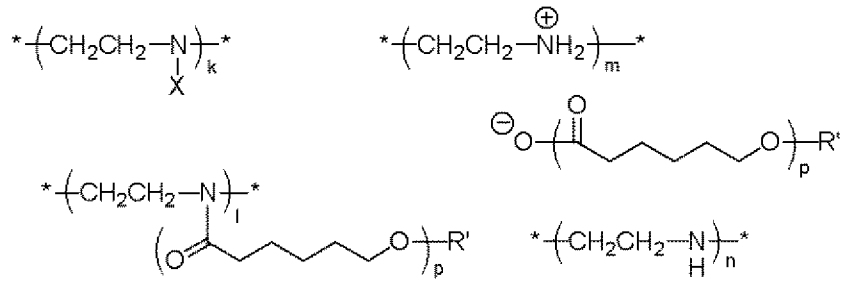
[化26]

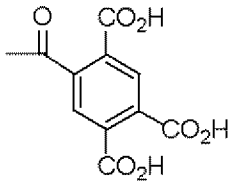
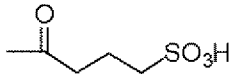
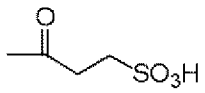
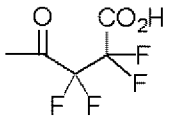
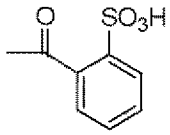
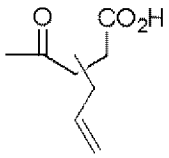
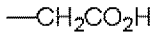
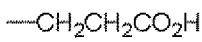
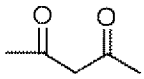
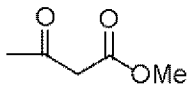
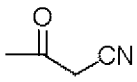
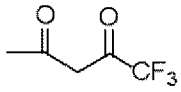
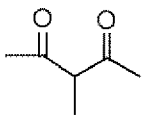


X	X
(A-1) 	(A-10) 
(A-2) 	(A-11) 
(A-3) 	(A-12) 
(A-4) 	(A-13) 
(A-5) 	(A-14) 
(A-6) 	(A-15) 
(A-7) 	
(A-8) 	
(A-9) 	

[0171]

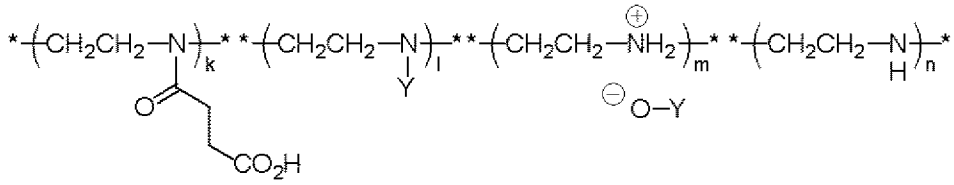
[化27]

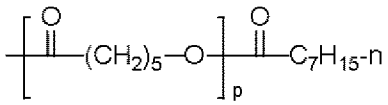
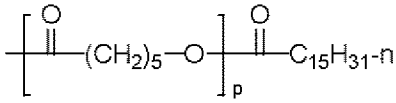
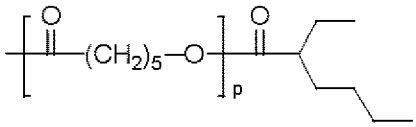
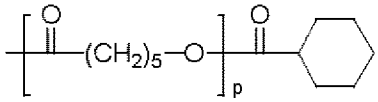
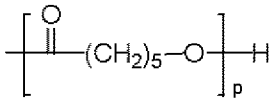
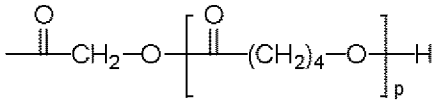
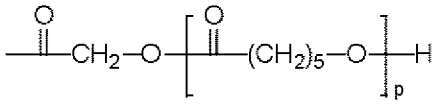


X	X
(A-16) 	(A-22) 
	(A-23) 
(A-17) 	(A-24) 
(A-18) 	(A-25) 
	(A-26) 
(A-19) 	(A-27) 
(A-20) 	(A-28) 
(A-21) 	

[0172]

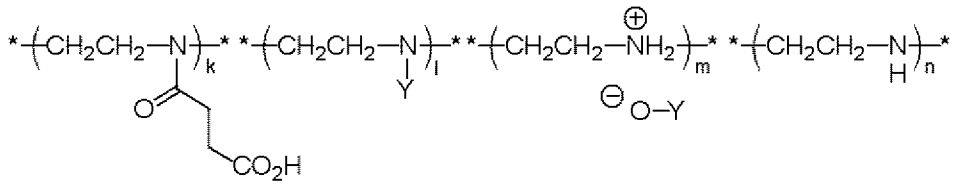
[化28]

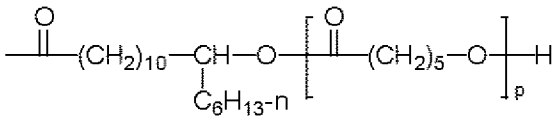
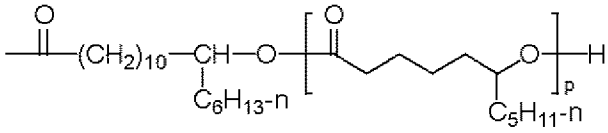
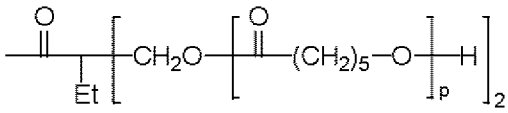
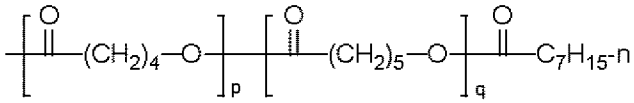
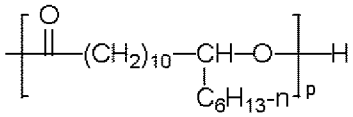
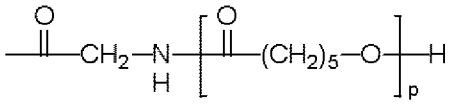
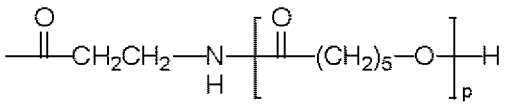


Y
(A-29) 
(A-30) 
(A-31) 
(A-32) 
(A-33) 
(A-34) 
(A-35) 

[0173]

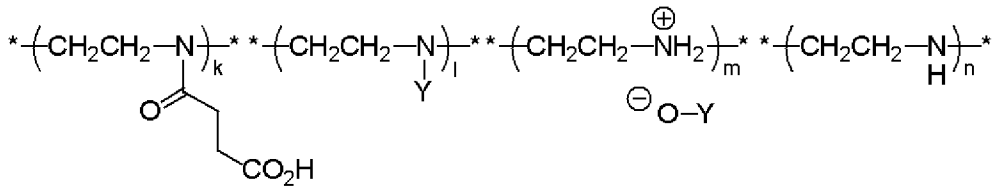
[化29]

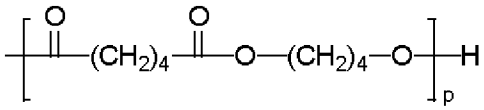
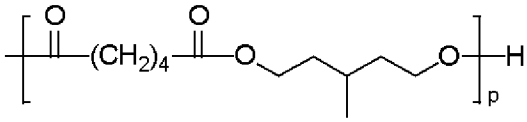
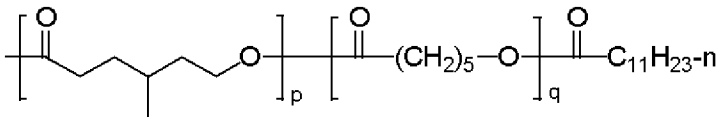
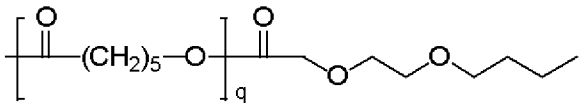


Y
(A-36) 
(A-37) 
(A-38) 
(A-39) 
(A-40) 
(A-41) 
(A-42) 

[0174]

[化30]

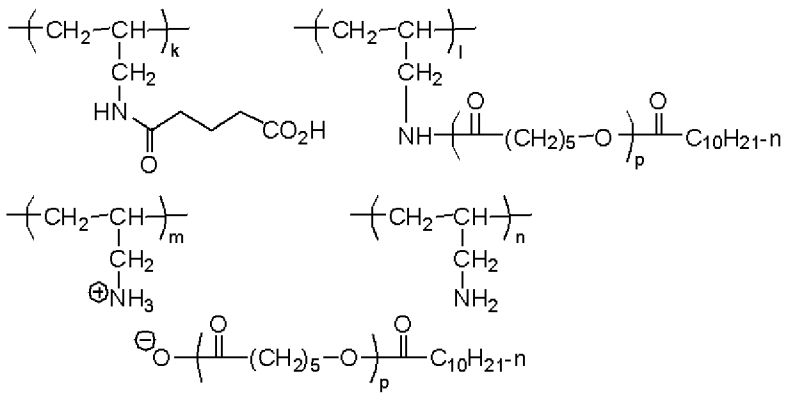


Y
(A-43) 
(A-44) 
(A-45) 
(A-46) 

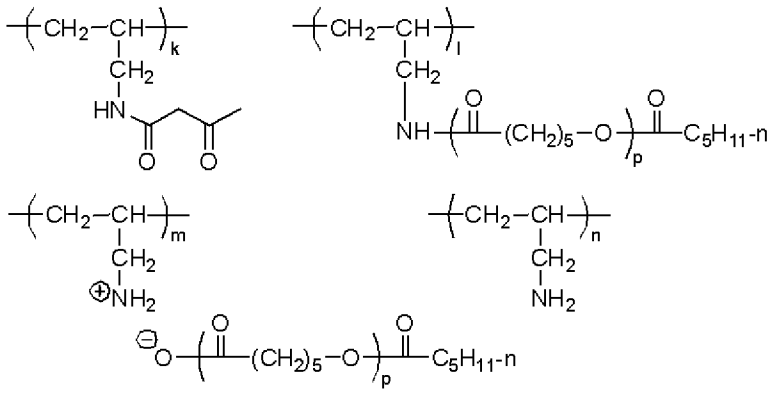
[0175]

[化31]

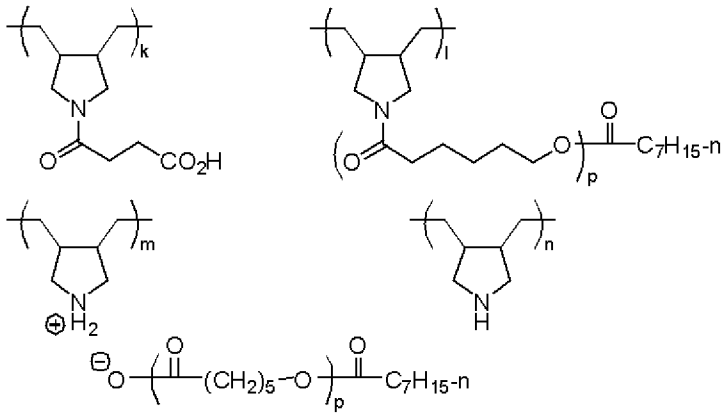
(A-47)



(A-48)



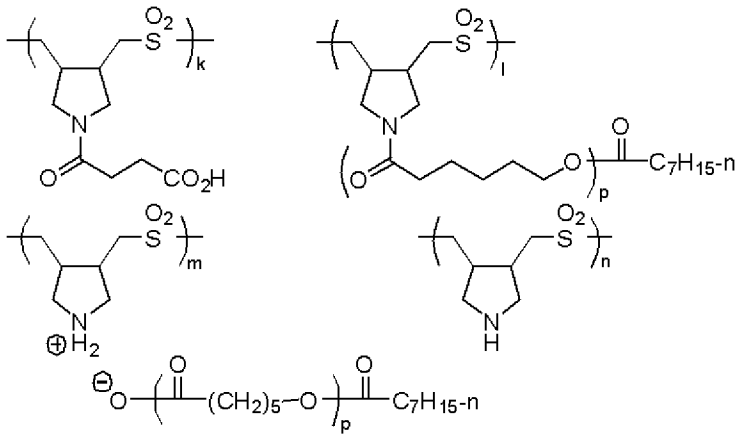
(A-49)



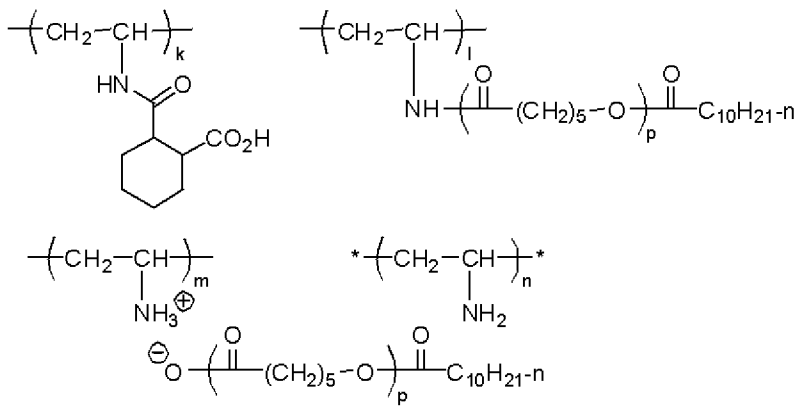
[0176]

[化32]

(A-50)

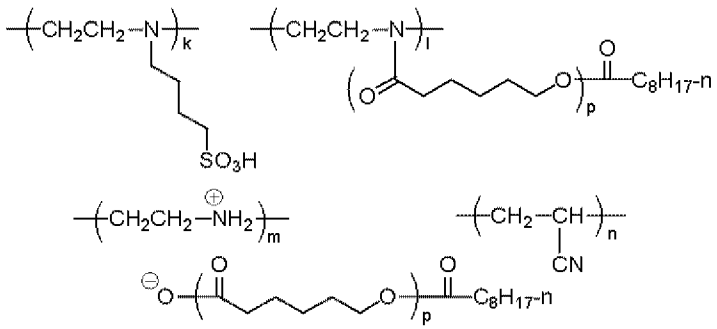


(A-51)

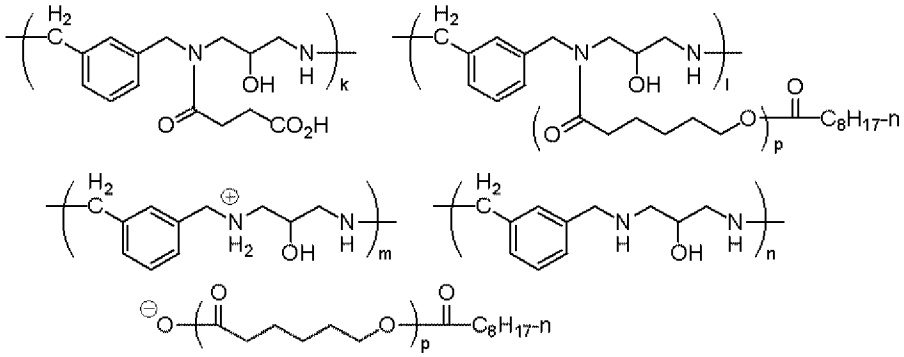


[0177] [化33]

(A-52)

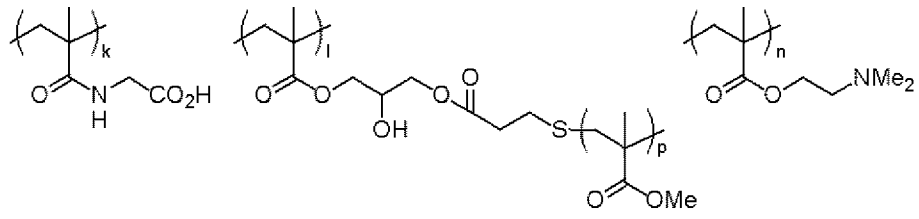


(A-53)

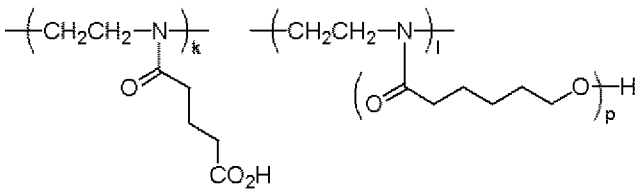


[0178] [化34]

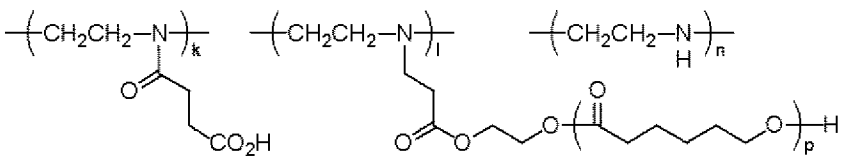
(A-54)



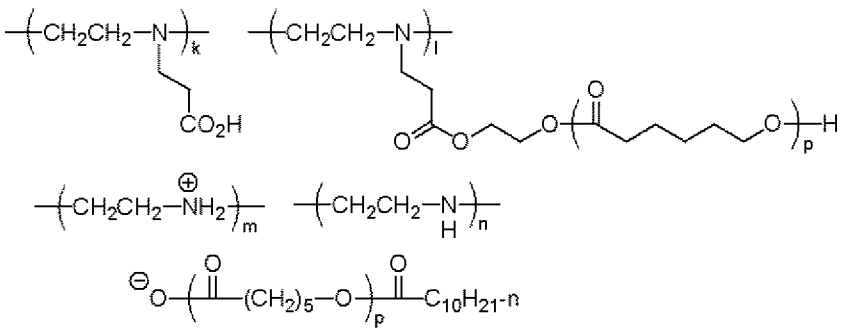
(A-55)



(A-56)



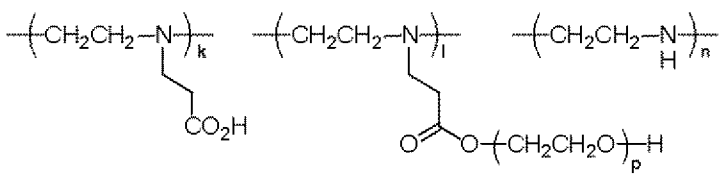
(A-57)



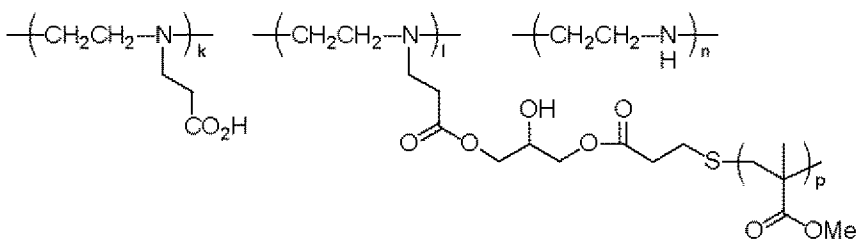
[0179]

[化35]

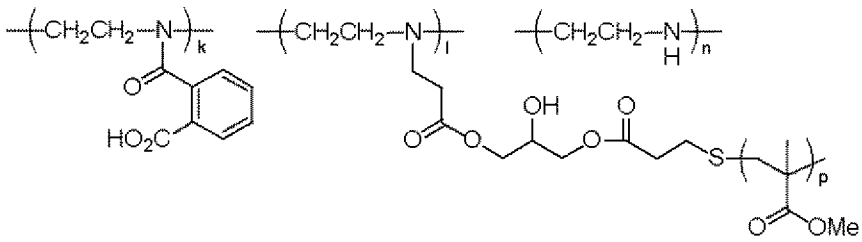
(A-58)



(A-59)

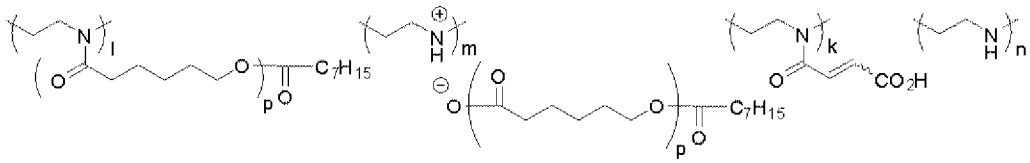


(A-60)



[0180] [化36]

(A-61)



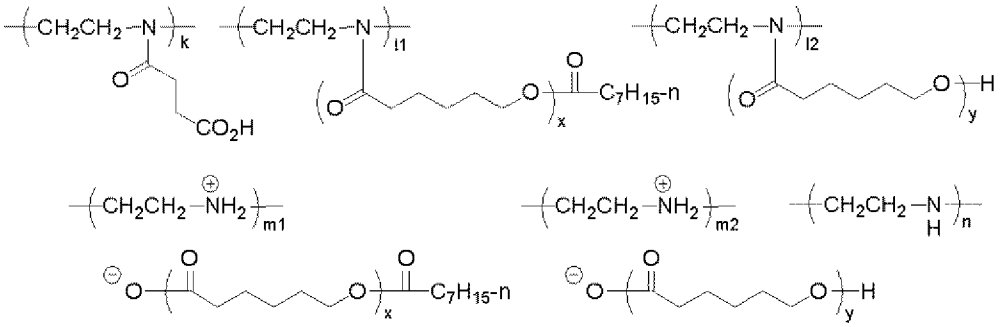
[0181] 分散樹脂２を合成する方法としては、特願２０１１－１９０１８０号の公開公報に記載の方法で合成することができる。

[0182] 本発明における分散樹脂２は、ＧＰＣ法により測定された重量平均分子量が３，０００～１００，０００であることが好ましく、５，０００～５５，０００であることがさらに好ましい。分子量が上記範囲において、高現像性・高保存安定性を達成しうるという利点を有する。また、分散樹脂２における窒素原子を含有する繰り返し単位（ｉ）における窒素原子の存在は、酸滴定等の方法により確認することができ、ｐＫａが１４以下である官能基の存在、及び、その官能基が前記繰り返し単位の窒素原子と結合していることは塩基滴定・核磁気共鳴分光法・赤外分光法等の方法により確認することができる。また、（ｉｉ）原子数４０～１０，０００のオリゴマー鎖又はポリマ

一鎖Ｙを側鎖に有する点については、核磁気共鳴分光法・ＧＰＣ法等の方法で確認することができる。

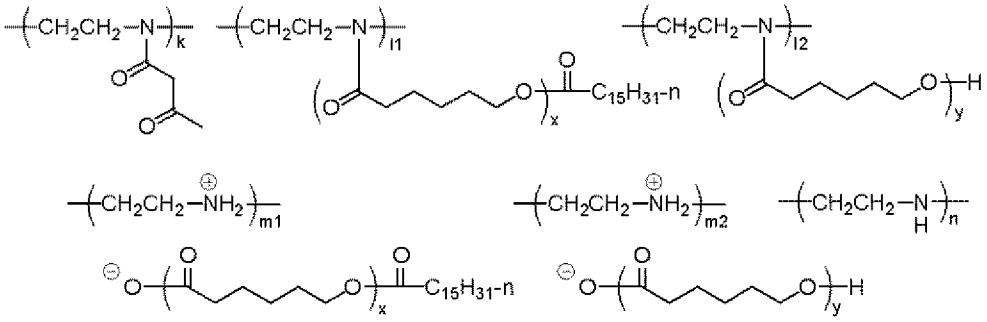
[0183] 以下に、分散樹脂２の具体例をその分子量とともに記載する。Ｒ’はアルキル基を表す。

[0184] [化37]



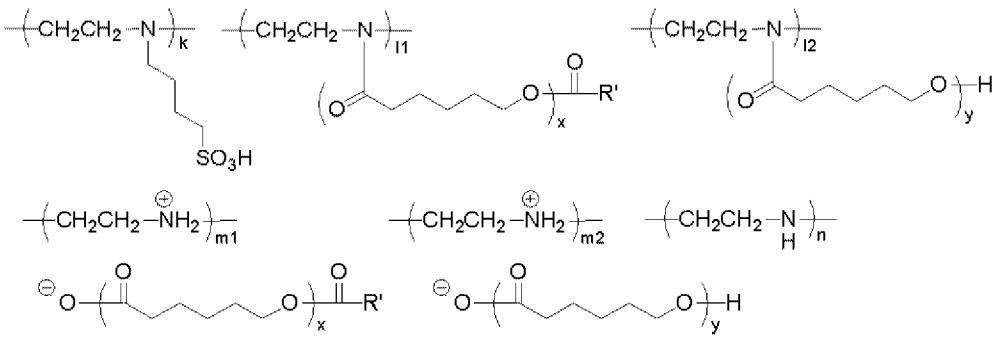
k / (l1+l2) / (m1+m2) / n= 10/50/5/35 x+y= 40 Mw 24,000 Mw/Mn= 1.6

[0185] [化38]



k / (l1+l2) / (m1+m2) / n= 20/40/5/35 x+y= 60 Mw 18,000 Mw/Mn= 1.6

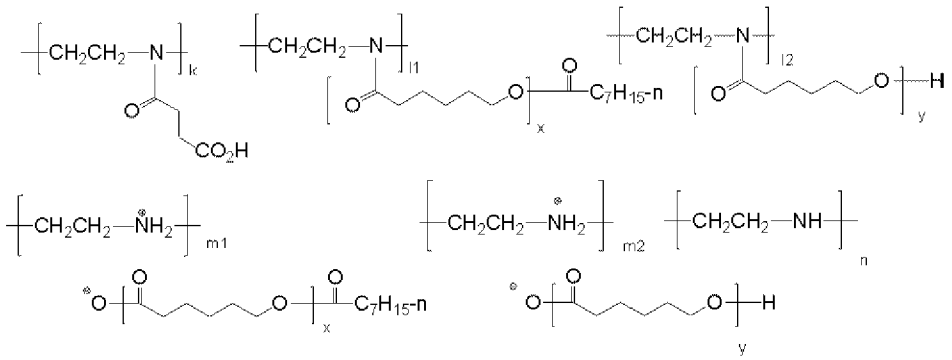
[0186] [化39]



k / (l1+l2) / (m1+m2) / n= 5/60/10/25 x+y= 20 Mw 12,000 Mw/Mn= 1.6

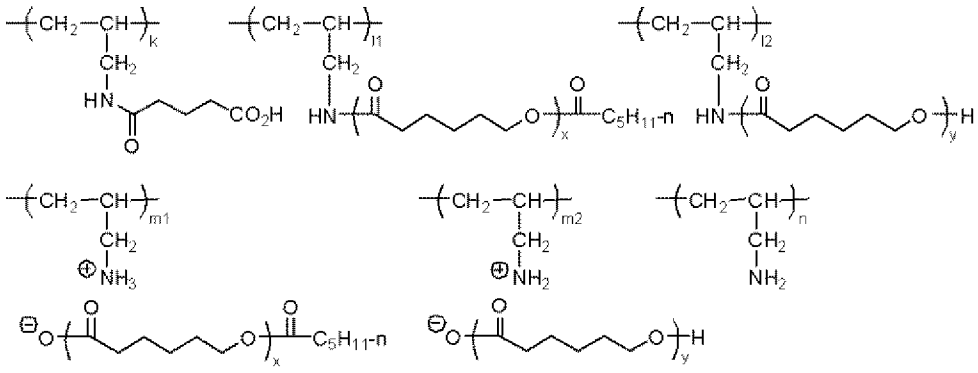
[0187]

[化40]



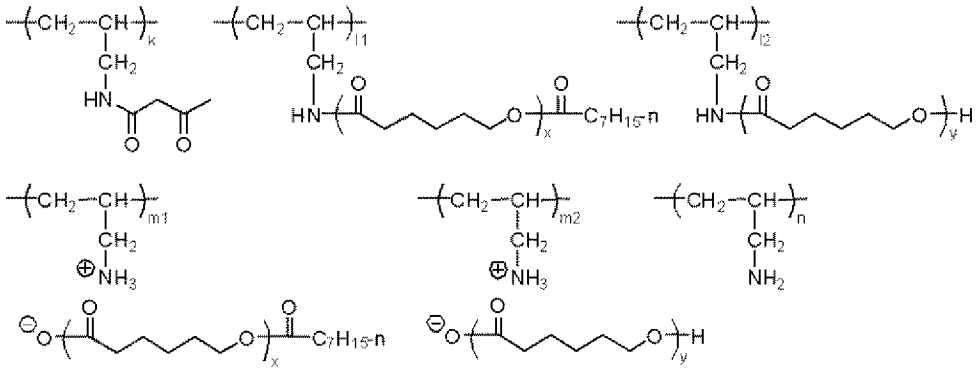
k / (l1+l2) / (m1+m2) / n= 10/50/5/35 x+y=40 Mw 24,000 Mw/Mn=1.6

[0188] [化41]

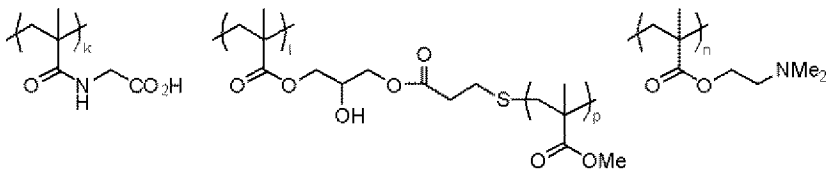


k / (l1 + l2) / (m1 + m2) / n = 30/60/5/5 Mw 40,000 Mw/Mn= 2.5 x+y=20

[0189] [化42]



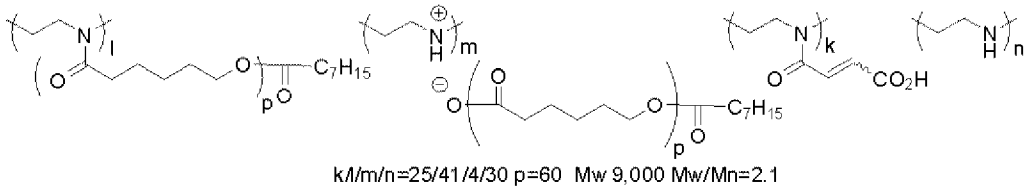
k / (l1 + l2) / (m1 + m2) / n = 20/70/5/5 Mw 42,000 Mw/Mn= 2.5 x+y=40



k / l / n = 10/64/26 Mw 32,000 Mw/Mn= 1.6 p=5~100000

[0190]

[化43]



k/l/m/n=25/41/4/30 p=60 Mw 9,000 Mw/Mn=2.1

[0191] （前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤、分散樹脂２以外の分散剤）

本発明の白色感光性樹脂組成物は、前記一般式（１）又は（２）で表される高分子分散剤、分散樹脂２以外の分散剤（以下、「その他の分散剤」と称する場合がある）を含有していてもよい。

本発明に用いることができるその他の分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、酸系吸着部位としてリン原子含有基またはカルボン酸などの酸基を有する高分子分散剤、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。なかでも、微細なホールパターンを良好に形成する観点から、酸系吸着部位としてリン原子含有基またはカルボン酸基の少なくとも一方を有する高分子分散剤であることが好ましい。リン原子含有基としては、リン酸エステル基、ポリリン酸エステル基、リン酸基等が挙げられる。

その他の分散剤は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

その他の分散剤は、二酸化チタン粒子の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。そのため、二酸化チタン粒子表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。

一方で、その他の分散剤は、二酸化チタン粒子表面を改質することで、分

散剤の吸着を促進させる効果を有する。

[0192] その他の分散剤の具体例としては、ＢＹＫ　Ｃｈｅｍｉｅ社製「ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１０１（ポリアミドアミン燐酸塩）、１０７（カルボン酸エステル）、１１０、１８０（酸基を含む共重合物）、１３０（ポリアミド）、１６１、１６２、１６３、１６４、１６５、１６６、１７０（高分子共重合物）」、「ＢＹＫ－Ｐ１０４、Ｐ１０５（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、ＥＦＫＡ社製「ＥＦＫＡ４０４７、４０５０、４０１０、４１６５（ポリウレタン系）、ＥＦＫＡ４３３０、４３４０（ブロック共重合体）、４４００、４４０２（変性ポリアクリレート）、５０１０（ポリエステルアミド）、５７６５（高分子量ポリカルボン酸塩）、６２２０（脂肪酸ポリエステル）、６７４５（フタロシアニン誘導体）、６７５０（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファィンテクノ社製「アジスパーＰＢ８２１、ＰＢ８２２」、共栄社化学社製「フローレンＴＧ－７１０（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローＮｏ．５０Ｅ、Ｎｏ．３００（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンＫＳ－８６０、８７３ＳＮ、８７４、＃２１５０（脂肪族多価カルボン酸）、＃７００４（ポリエーテルエステル）、ＤＡ－７０３－５０、ＤＡ－７０５、ＤＡ－７２５」、花王社製「デモールＲＮ、Ｎ（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、ＭＳ、Ｃ、ＳＮ－Ｂ（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールＬ－１８（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン９２０、９３０、９３５、９８５（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン８６（ステアリルアミンアセテート）」、

ルーブリゾール社製「ソルスパース５０００（ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ５０００）（フタロシアニン誘導体）、２２０００（アゾ顔料誘導体）、１３２４０（ポリエステルアミン）、３０００、１７０００、２７０００（末端部に機能部を有する高分子）、２４０００、２６０００、２８０００、３２０００、３６０００、３８５００（グラフト型高分子）、４１０００」、

日光ケミカル社製「ニッコールＴ１０６（ポリオキシエチレンソルビタン

モノオレート）、ＭＹＳ－ＩＥＸ（ポリオキシエチレンモノステアレート）」等が挙げられる。

本発明において、酸系吸着部位としてリン原子含有基（例えば、リン酸基等）を有する高分子分散剤として、ソルスパース２６０００（ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ２６０００）、３６０００、又は４１０００を好適に用いることができる。

本発明の白色感光性樹脂組成物において、分散剤は、１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0193] 本発明の白色感光性樹脂組成物の全固形分に対する分散剤の含有量は、分散性の観点から、１～４０質量％の範囲が好ましく、１．３～３０質量％の範囲がより好ましく、１．５～２０質量％の範囲が更に好ましく、２～１０質量％の範囲が特に好ましく、２～６質量％の範囲が最も好ましい。

また、本発明の白色感光性樹脂組成物が分散剤を含有する場合、分散剤が多すぎると剥がれの原因になることもあり得るため、組成物中、分散剤の質量は、二酸化チタン粒子（Ｄ）の質量よりも少ないことが好ましく、分散剤と二酸化チタン粒子（Ｄ）の組成物中の質量比は、分散剤／二酸化チタン粒子（Ｄ）＝０．０１～０．８であることがより好ましく、分散剤／二酸化チタン粒子（Ｄ）＝０．０３～０．５であることが更に好ましく、分散剤／二酸化チタン粒子（Ｄ）＝０．０５～０．３であることが特に好ましい。

さらに、バインダーポリマー（Ａ）と分散剤との総含有量（ポリマー含有量と称することもある）が解像性へ大きく寄与しており、ポリマー含有量が白色感光性樹脂組成物の全固形分中２０～５０質量％の範囲が好ましく、２５～５０質量％の範囲がより好ましく、２４～４６質量％の範囲がさらに好ましく、３０～４６質量％の範囲が特に好ましい。この場合、バインダーポリマーとしては酸基を有するバインダーポリマーが好ましく、分散剤としては酸性基及び／又は塩基性基を有する分散剤が好ましい。

本発明の白色感光性樹脂組成物を用いて膜厚２～６μｍの白色硬化膜を形成するとき、ホール径５０μｍ以下のホールパターン等の微細なパターンを

有する白色硬化膜の形成の観点（解像性の観点）から、ポリマー含有量が、色感光性樹脂組成物固形分中２４～４６質量％であることが好ましく、２４～４２質量％であることがより好ましく、３０～３９質量％であることが更に好ましい。

また、本発明の白色感光性樹脂組成物を用いて膜厚７～１５μｍの白色硬化膜を形成するときには、解像性の観点から、ポリマー含有量が、色感光性樹脂組成物固形分中２４～５０質量％であることが好ましく、３０～４６質量％であることがより好ましく、３５～４５質量％であることが更に好ましく、３９～４５質量％であることが特に好ましい。

本発明は、（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）重合性モノマー、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子、及び分散剤を含有し、バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中２４～４６質量％である、白色感光性樹脂組成物にも関する。

この実施態様によれば、ホール径５０μｍ以下のホールパターン等の微細なパターンの形成に特に優れる白色硬化膜を形成し得る。

本発明の白色感光性樹脂組成物のこの実施態様においても、解像性の観点から、バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量の好ましい範囲は上記したバインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量と同様である。

[0194] ［溶媒］

本発明の白色感光性樹脂組成物は溶媒を含有することが好ましい。該溶媒は種々の有機溶剤を用いて構成することができる。

ここで使用できる有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ア

セチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、３－メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、３－メトキシプロピルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチルなどがある。

これらの有機溶剤は、単独あるいは混合して使用することができる。本発明の白色感光性樹脂組成物における固形分の濃度は、２～６０質量％であることが好ましい。

[0195] 本発明の白色感光性樹脂組成物は、更に、必要に応じて、以下に詳述する任意成分を更に含有してもよい。

［青色顔料ないしは紫色顔料］

本発明の白色感光性樹脂組成物により形成される白色硬化膜の耐着色性を向上させる観点から、本発明の白色感光性樹脂組成物に青色顔料ないしは紫色顔料を含有させることができる。

前記青色顔料ないしは紫色顔料としては、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　１，１９，２３，２７，３２，３７，４２、及び、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１，２，１５，１５：１，１５：２，１５：３，１５：４，１５：６，１６，２２，６０，６４，６６，７９，８０から選択される１種以上であることが好ましい。

[0196] －顔料の調合－（色合わせ）

これら有機顔料は、単独もしくは色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。上記組合せの具体例を以下に示す。

青の顔料としては、フタロシアニン系顔料を１種単独で、若しくはこれとジオキサジン系紫色顔料との混合を用いることができる。特に好適な例として、Ｃ．Ｉ．ピグメント・ブルー１５：６とＣ．Ｉ．ピグメント・バイオレット２３との混合を挙げることができる。

青色顔料と紫色顔料との質量比は、１００：０～１００：１００が好ましく、より好ましくは１００：７０以下である。

[0197] 青色顔料ないしは紫色顔料の分散を行う際に分散剤を含有させることが好ましい。分散剤としては、その種類に特に制限はないが、好ましくは高分子分散剤を用いることが好ましい。高分子分散剤としては、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１０１、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１０２、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１０３、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１０６、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１１１、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１６１、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１６２、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１６３、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１６４、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１６６、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１６７、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１６８、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１７０、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１７１、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１７４、ＤｉｓｐｅｒＢＹＫ－１８２（以上ＢＹＫケミー社製）、ＥＦＫＡ４０１０、ＥＦＫＡ４０４６、ＥＦＫＡ４０８０、ＥＦＫＡ５０１０、ＥＦＫＡ５２０７、ＥＦＫＡ５２４４、ＥＦＫＡ６７４５、ＥＦＫＡ６７５０、ＥＦＫＡ７４１４、ＥＦＫＡ７４６２、ＥＦＫＡ７５００、ＥＦＫＡ７５７０、ＥＦＫＡ７５７５、ＥＦＫＡ７５８０（以上エフカアディティブ社製）、ディスパースエイド6、ディスパースエイド8、ディスパースエイド１５、ディスパースエイド９１００（サンノプコ製）等の高分子分散剤；ソルスパース３０００、５０００、９０００、１２０００、１３２４０、１３９４０、１７００００、２４０００、２６０００、２８０００、３２０００、３６０００、３９０００、４１０００、７１０００などの各種ソルスパース分散剤（ゼネカ社製）；アデカプルロニックＬ３１，Ｆ３８，Ｌ４２，Ｌ４４，Ｌ６１，Ｌ６４，Ｆ６８，Ｌ７２，Ｐ９５，Ｆ７７，Ｐ８４，Ｆ８７、Ｐ９４，Ｌ１０１，Ｐ１０３，Ｆ１０８、Ｌ１２１、Ｐ－１２３（旭電化（株）製）及びイソ

ネットＳ－２０（三洋化成（株）製）、楠本化成社製「ディスパロン　ＫＳ－８６０、８７３ＳＮ、８７４（高分子分散剤）、＃２１５０（脂肪族多価カルボン酸）、＃７００４（ポリエーテルエステル型）」が挙げられる。

また、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５（エフカ社製））、ソルスパース５０００、１２０００、ソルスパース２２０００（ゼネカ（株）製）等の顔料誘導体もあわせて使用することができる。

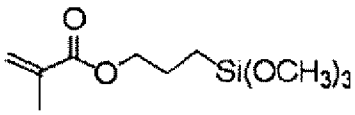
[0198] ［シランカップリング剤］

本発明の白色感光性樹脂組成物には、更なる基板との密着性向上の観点から、シランカップリング剤を使用することができる。

シランカップリング剤は、無機材料と化学結合可能な加水分解性基としてアルコキシシリル基を有するものが好ましい。また有機樹脂との間で相互作用もしくは結合形成して親和性を示す基を有することが好ましく、そのような基としては（メタ）アクリロイル基、フェニル基、メルカプト基、グリシジル基、オキセタニル基を有するものが好ましく、その中でも（メタ）アクリロイル基又はグリシジル基を有するものが好ましい。

即ち、本発明に用いるシランカップリング剤としては、アルコキシシリル基と、（メタ）アクリロイル基又はエポキシ基と、を有する化合物であることが好ましく、具体的には下記構造の（メタ）アクリロイルートリメトキシシラン化合物、グリシジルートリメトキシシラン化合物等が挙げられる。

[0199] [化44]





[0200] また、本発明におけるシランカップリング剤は、一分子中に少なくとも２種の反応性の異なる官能基を有するシラン化合物も好ましく、特に、官能基としてアミノ基とアルコキシ基とを有するものが好ましい。このようなシランカップリング剤としては、例えば、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミ

ノプロピルメチルジメトキシシラン（Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピル－メチルジメトキシシラン）（信越化学工業社製商品名　ＫＢＭ－６０２）、Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピルートリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名　ＫＢＭ－６０３、信越化学工業社製）、Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピルートリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名　ＫＢＥ－６０２）、γ－アミノプロピルートリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名　ＫＢＭ－９０３）、γ－アミノプロピルートリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名　ＫＢＥ－９０３）等がある。

[0201] シランカップリング剤を用いる場合の添加量としては、白色感光性樹脂組成物の全固形分中、０．０１質量％～５．０質量％の範囲であることが好ましく、０．０５質量％～３．０質量％がより好ましい。

[0202] ［着色防止剤（Ｅ）］

本発明の白色感光性樹脂組成物は着色防止剤（Ｅ）を含有する。

本発明における着色防止剤として、フェノール化合物、及び酸化防止剤として知られる亜リン酸エステル化合物又はチオエーテル化合物であることが好ましく、分子量５００以上であるフェノール化合物、及び分子量５００以上である亜リン酸エステル化合物又はチオエーテル化合物であることがより好ましい。これらは２種以上を混合して使用してもよい。フェノール化合物としては、フェノール系酸化防止剤として知られる任意のフェノール化合物を使用することができる。好ましいフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール化合物が挙げられる。特に、フェノール性水酸基に隣接する部位（オルト位）に置換基を有することが好ましく、その場合の置換基としては炭素数１～２２の置換又は無置換のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピオニル基、イソプロピオニル基、ブチル基、イソブチル基、ｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ｔ－ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、２－エチルヘキシル基がより好ましい。また、同一分子内にフェノール基と亜リン酸エステル基を有する安定剤も好ましい素材として挙げられる。

[0203] これらは、市販品として容易に入手可能であり、下記のメーカーから販売されている。旭電化工業株式会社から、アデカスタブ　ＡＯ－５０、アデカスタブ　ＡＯ－６０、アデカスタブ　ＡＯ－２０、アデカスタブ　ＡＯ－７０、アデカスタブ　ＡＯ－８０として入手できる。

白色感光性樹脂組成物中における着色防止剤の含有量は、固形分換算で、０．０１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上１５質量％以下がより好ましい。

[0204] ［増感剤］

本発明の白色感光性樹脂組成物は、（Ｃ）重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。

本発明に用いることができる増感剤としては、前記した（Ｃ）重合開始剤に対し、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。

[0205] 増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ、３００ｎｍ～４５０ｎｍの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

[0206] 増感剤としては、具体的には、特開２０１０－１０６２６８号公報段落０２３１～０２５３（対応する米国特許出願公開第２０１１／０１２４８２４号明細書の［０２５６］～［０２７３］）の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

白色感光性樹脂組成物中における増感剤の含有量は、深部への光吸収効率と開始剤の分解効率の観点から、固形分換算で、０．１質量％以上２０質量％以下であることが好ましく、０．５質量％以上１５質量％以下がより好ましい。

増感剤は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0207] ［共増感剤］

本発明の白色感光性樹脂組成物は、更に共増感剤を含有することも好ましい。

本発明において共増感剤は、（Ｃ）重合開始剤や増感剤の活性放射線に対

する感度を一層向上させる、あるいは、酸素による（Ｂ）重合性モノマーの重合阻害を抑制する等の作用を有する。

共増感剤としては、具体的には、特開２０１０－１０６２６８号公報段落０２５４～０２５７（対応する米国特許出願公開第２０１１／０１２４８２４号明細書の［０２７７］～［０２７９］）の説明を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

これら共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、白色感光性樹脂組成物の全固形分の質量に対し、０．１質量％以上３０質量％以下の範囲が好ましく、１質量％以上２５質量％以下の範囲がより好ましく、１．５質量％以上２０質量％以下の範囲が更に好ましい。

[0208] ［重合禁止剤］

本発明においては、白色感光性樹脂組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な重合を阻止するために、重合禁止剤を添加することが好ましい。

本発明に用いうる重合禁止剤としては、フェノール系水酸基含有化合物、Ｎ－オキシド化合物類、ピペリジン１－オキシルフリーラジカル化合物類、ピロリジン１－オキシルフリーラジカル化合物類、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類、ジアゾニウム化合物類、及びカチオン染料類、スルフィド基含有化合物類、ニトロ基含有化合物類、$FeCl_3$、$CuCl_2$等の遷移金属化合物類が挙げられる。

[0209] さらに好ましい態様としては、以下の通りである。

フェノール系水酸基含有化合物が、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｔ－ブチルカテコール、ベンゾキノン、４，４－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール（ＢＨＴ）、フェノール樹脂類、及びクレゾール樹脂類からなる群より選択される化合物である

のが好ましい。

Ｎ－オキシド化合物類が、５，５－ジメチル－１－ピロリンＮ－オキシド、４－メチルモルホリンＮ－オキシド、ピリジンＮ－オキシド、４－ニトロピリジンＮ－オキシド、３－ヒドロキシピリジンＮ－オキシド、ピコリン酸Ｎ－オキシド、ニコチン酸Ｎ－オキシド、及びイソニコチン酸Ｎ－オキシドからなる群より選択される化合物であるのが好ましい。

ピペリジン１－オキシル　フリーラジカル化合物類が、ピペリジン１－オキシルフリーラジカル、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－オキソ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－アセトアミド－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－マレイミド－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、及び４－ホスホノキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカルからなる群より選択される化合物であるのが好ましい。

ピロリジン１－オキシルフリーラジカル化合物類が３－カルボキシプロキシルフリーラジカル（３－カルボキシ－２，２，５，５－テトラメチルピロリジン１－オキシルフリーラジカル）であるのが好ましい。

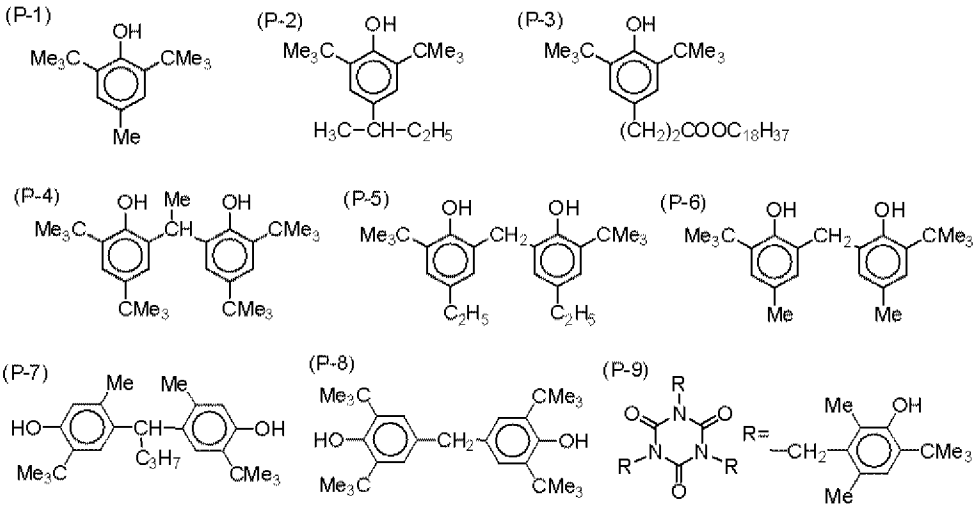
Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン類が、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩からなる化合物群から選択される化合物であるのが好ましい。

ジアゾニウム化合物類が、４－ジアゾフェニルジメチルアミンの硫酸水素塩、４－ジアゾジフェニルアミンのテトラフルオロホウ酸塩、及び３－メトキシ－４－ジアゾジフェニルアミンのヘキサフルオロリン酸塩からなる群より選択される化合物であるのが好ましい。

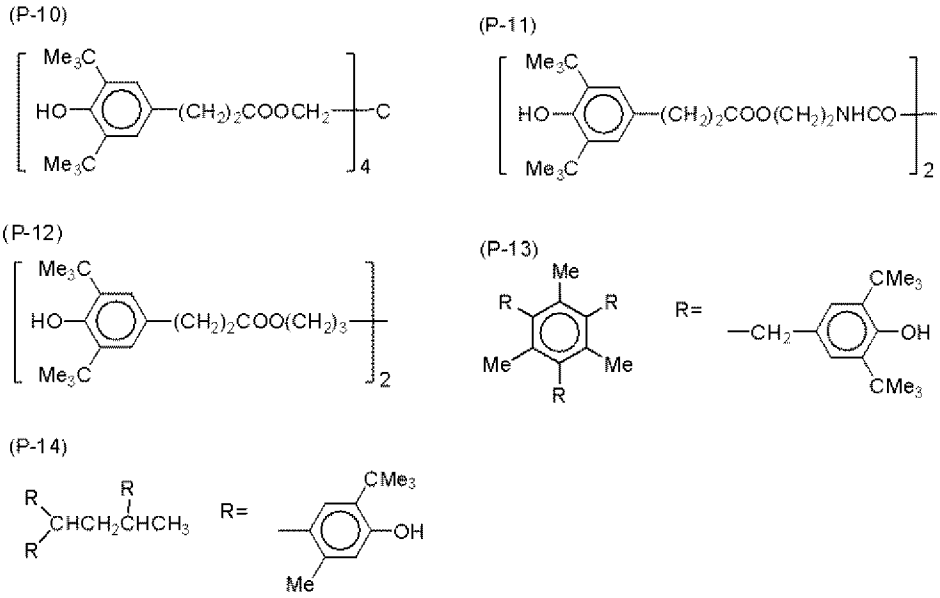
[0210] 本発明に使用しうる好適な重合禁止剤を以下に例示するが、本発明はこれ

らに制限されるものではない。なおフェノール系重合禁止剤としては、下記例示化合物（Ｐ－１）～（Ｐ－２４）が挙げられる。

[0211] [化45]



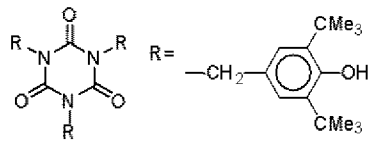
[0212] [化46]



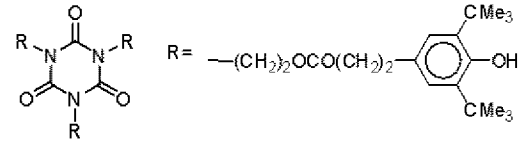
[0213]

[化47]

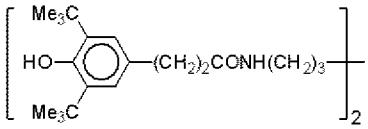
(P-15)



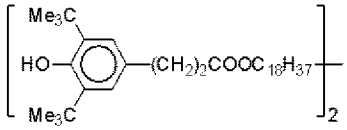
(P-16)



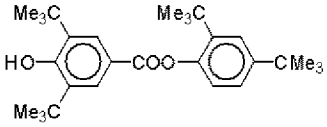
(P-17)



(P-18)

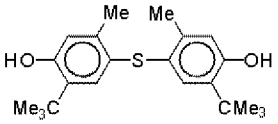


(P-19)

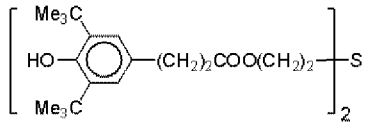


[0214] [化48]

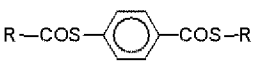
(P-20)

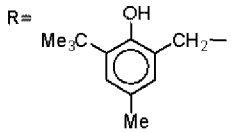


(P-21)

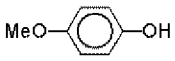


(P-22)

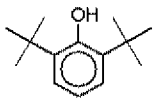




(P-23)



(P-24)

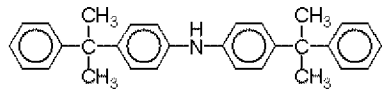


[0215] アミン系重合禁止剤としては、下記例示化合物（Ｎ－１）～（Ｎ－７）が挙げられる。

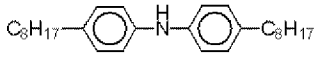
[0216]

[化49]

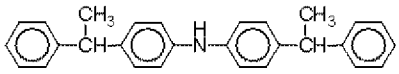
(N-1)



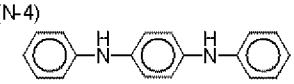
(N-2)



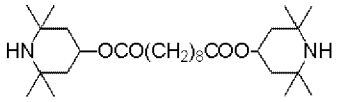
(N-3)



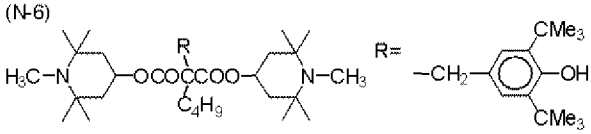
(N-4)



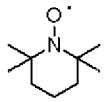
(N-5)



(N-6)



(N-7)



[0217] 硫黄系重合禁止剤としては、下記例示化合物（Ｓ－１）～（Ｓ－５）が挙げられる。

[0218] [化50]

(S-1) $(C_{18}H_{37}OCOCH_2CH_2)_2S$

(S-2) $(C_{12}H_{25}OCOCH_2CH_2)_2S$

(S-3) $(C_{13}H_{27}OCOCH_2CH_2)_2S$

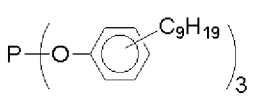
(S-4) $(C_{14}H_{29}OCOCH_2CH_2)_2S$

(S-5) $(CH_2OCOCH_2CH_2SC_{12}H_{25})_4C$

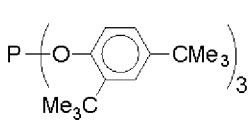
[0219] フォスファイト系重合禁止剤としては、下記例示化合物（Ｒ－１）～（Ｒ－５）が挙げられる。

[0220] [化51]

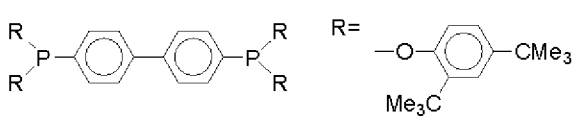
(R-1)



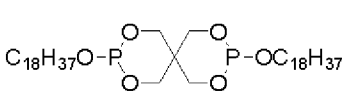
(R-2)



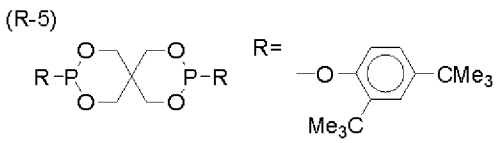
(R-3)



(R-4)



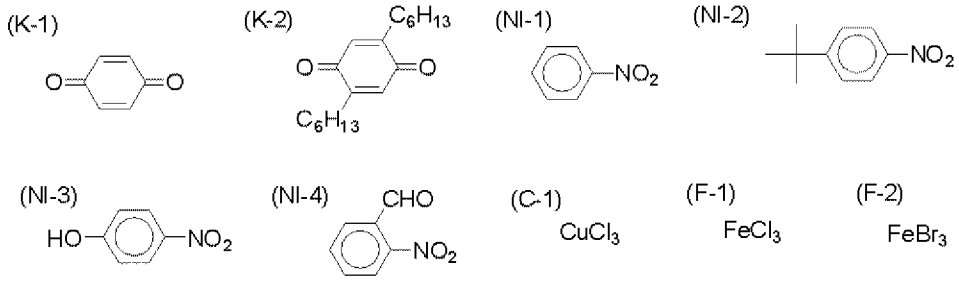
(R-5)



[0221] さらに、以下に示す各化合物もまた、好適な重合禁止剤として使用しうる

。

[0222] [化52]



[0223] 上記例示化合物のなかでも、好ましくは、ハイドロキノン、ｐ－メトキシフェノール、ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ピロガロール、ｔ－ブチルカテコール、ベンゾキノン、４，４－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）のフェノール系水酸基含有化合物、ピペリジン１－オキシル フリーラジカル化合物類若しくは、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－オキソ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－アセトアミド－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－マレイミド－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、及び４－ホスホノキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカルのピペリジン１－オキシルフリーラジカル化合物、若しくはＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩のＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン化合物であり、より好ましくは、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－オキソ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－アセトアミド－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－マレイミド－２，２，６，６－テトラ

メチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル、及び４－ホスホノキシー２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカルのピペリジン１－オキシルフリーラジカル化合物、若しくはＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩のＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン化合物であり、更に好ましくは、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩及びＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩のＮ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン化合物である。

[0224] 重合禁止剤の好ましい添加量としては、（Ｃ）重合開始剤１００質量部に対して、０．０１質量部以上１０質量部以下であることが好ましく、更に０．０１質量部以上８質量部以下であることが好ましく、０．０１質量部以上５質量部以下の範囲にあることが最も好ましい。

上記範囲とすることで、非画像部における硬化反応抑制及び画像部における硬化反応促進が充分おこなわれ、画像形成性及び感度が良好となる。

[0225] ［界面活性剤］

本発明の白色感光性樹脂組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0226] 特に、本発明の白色感光性樹脂組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する白色感光性樹脂組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数μｍ程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0227] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、３質量％～４０質量％が好適であり、より好ましくは５質量％～３０質量％であり、特に好ましくは７質量％～２５質量％である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、白色感光性樹脂組成物中における溶解性も良好である。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックＦ１７１、同Ｆ１７２、同Ｆ１７３、同Ｆ１７６、同Ｆ１７７、同Ｆ１４１、同Ｆ１４２、同Ｆ１４３、同Ｆ１４４、同Ｒ３０、同Ｆ４３７、同Ｆ４７５、同Ｆ４７９、同Ｆ４８２、同Ｆ５５４、同Ｆ７８０、同Ｆ７８１（以上、ＤＩＣ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１、同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、同ＳＣ－１０１、同ＳＣ－１０３、同ＳＣ－１０４、同ＳＣ－１０５、同ＳＣ１０６８、同ＳＣ－３８１、同ＳＣ－３８３、同Ｓ３９３、同ＫＨ－４０（以上、旭硝子（株）製）、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。

[0228] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（ＢＡＳＦ社製のプルロニックＬ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２、テトロニック３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１、パイオニンＤ－６５１２、Ｄ－６４１４、Ｄ－６１１２、Ｄ－６１１５、Ｄ－６１２０、Ｄ－６１３１、Ｄ－６１０８－Ｗ、Ｄ－６１１２－Ｗ、Ｄ－６１１５－Ｗ、Ｄ－６１１５－Ｘ、Ｄ－６１２０－Ｘ（竹本油脂（株）製）、ソルスパース２０

０００（日本ルーブリゾール（株）製））等が挙げられる。

カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：ＥＦＫＡ－７４５、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等が挙げられる。

アニオン系界面活性剤として具体的には、Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）社製）等が挙げられる。

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ７ＰＡ」、「トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ」，「トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ」、「トーレシリコーンＳＨ８４００」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「ＴＳＦ－４４４０」、「ＴＳＦ－４３００」、「ＴＳＦ－４４４５」、「ＴＳＦ－４４６０」、「ＴＳＦ－４４５２」、信越シリコーン株式会社製「ＫＰ３４１」、「ＫＦ６００１」、「ＫＦ６００２」、ビックケミー社製「ＢＹＫ３０７」、「ＢＹＫ３２３」、「ＢＹＫ３３０」等が挙げられる。

界面活性剤は、１種のみを用いてもよいし、２種類以上を組み合わせてもよい。

[0229] 白色感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、界面活性剤の添加量は、白色感光性樹脂組成物の全質量に対して、０．００１質量％～２．０質量％が好ましく、より好ましくは０．００５質量％～１．０質量％である。

[0230] ［その他の添加剤］

更に、白色感光性樹脂組成物に対しては、硬化皮膜の物性を改良するために可塑剤や感脂化剤等の公知の添加剤を加えてもよい。

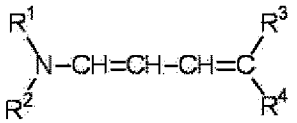
可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート

、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、バインダーポリマーを使用した場合、重合性化合物とバインダーポリマーとの合計質量に対し１０質量％以下添加することができる。

[0231] ［紫外線吸収剤］

本発明の白色感光性樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤としては、共役ジエン系化合物である下記一般式（Ｉ）で表される化合物が特に好ましい。

[0232] [化53]



一般式（Ｉ）

[0233] 前記一般式（Ｉ）において、Ｒ[1]及びＲ[2]は、各々独立に、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、又は炭素原子数６～２０のアリール基を表し、Ｒ[1]とＲ[2]とは互いに同一でも異なっていてもよいが、同時に水素原子を表すことはない。

また、Ｒ[1]及びＲ[2]は、Ｒ[1]及びＲ[2]が結合する窒素原子と共に、環状アミノ基を形成してもよい。環状アミノ基としては、例えば、ピペリジノ基、モルホリノ基、ピロリジノ基、ヘキサヒドロアゼピノ基、ピペラジノ基等が挙げられる。

前記Ｒ[3]及びＲ[4]は、電子求引基を表す。ここで電子求引基は、ハメットの置換基定数σ$_p$値（以下、単に「σ$_p$値」という。）が、０．２０以上１．０以下の電子求引性基である。好ましくは、σ$_p$値が０．３０以上０．８以下の電子求引性基である。Ｒ[3]及びＲ[4]は互いに結合して環を形成してもよい。

また、上記のＲ[1]、Ｒ[2]、Ｒ[3]、及びＲ[4]の少なくとも１つは、連結基を介して、ビニル基と結合したモノマーより導かれるポリマーの形になっていてもよい。他のモノマーとの共重合体であっても良い。

前記式（Ｉ）で示される紫外線吸収剤の置換基の説明は、ＷＯ２００９／

１２３１０９号公報段落００２４～００３３（対応する米国特許出願公開第２０１１／００３９１９５号明細書の［００４０］～［００５９］）の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。前記式（Ｉ）で表される化合物の好ましい具体例は、ＷＯ２００９／１２３１０９号公報段落００３４～００３７（対応する米国特許出願公開第２０１１／００３９１９５号明細書の［００６０］）の例示化合物（１）～（１４）の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0234] 本発明の白色感光性樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有してもしなくても良いが、含有する場合、紫外線吸収剤の含有量は、白色感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１質量％～１０質量％が好ましく、０．１質量％～５質量％がより好ましく、０．１質量％～３質量％が特に好ましい。

また、本発明においては、前記各種の紫外線吸収剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

本発明の白色感光性樹脂組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルタで濾過することが好ましい。従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン－６、ナイロン－６，６等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

フィルタの孔径は、０．２～１０．０μｍ程度が適しており、好ましくは０．３～７．０μｍ程度、更に好ましくは０．４～５．０μｍ程度である。この範囲とすることにより、溶解した顔料等に混入しており、後工程において均一及び平滑な白色感光性樹脂組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせても良い。その際、第１のフィルタでのフィルタリングは、１回のみでもよいし、２回以上行っ

てもよい。異なるフィルターを組み合わせて２回以上フィルタリングを行う場合は１回目のフィルタリングの孔径より２回目以降の孔径が大きい方が好ましい。また、上述した範囲内で異なる孔径の第１のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

第２のフィルタは、上述した第１のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。第２のフィルタの孔径は、０．５～７．０μｍ程度が適しており、好ましくは２．５～７．０μｍ程度、更に好ましくは４．５～６．０μｍ程度である。この範囲とすることにより、混合液に含有されている成分粒子を残存させたまま、混合液に混入しており、後工程でおいて均一及び平滑な白色感光性樹脂組成物の調製を阻害する異物を除去することができる。

例えば、第１のフィルタでのフィルタリングは、分散液のみで行い、他の成分を混合した後で、第２のフィルタリングを行ってもよい。

[0235] 本発明の白色感光性樹脂組成物の製造方法としては、特に制限はなく通常用いられる組成物の製造方法を適用することができる。例えば、バインダーポリマー（Ａ）、重合性モノマー（Ｂ）、重合開始剤（Ｃ）、二酸化チタン粒子（Ｄ）、分散剤、着色防止剤（Ｅ）、及び溶媒を混合し、循環型分散装置（ビーズミル）等を用いて分散処理することで製造することができる。

[0236] ＜白色硬化膜＞

本発明の白色感光性樹脂組成物は、例えば、２６５℃１５分で加熱しても着色し難く、また、ホール径５０μｍ以下の微細なパターン形成し得ることから、白色硬化膜の形成に好適に使用することができる。

すなわち、本発明の白色感光性樹脂組成物は、白色硬化膜形成用であることが好ましい。

また、本発明は、本発明の白色感光性樹脂組成物を用いて形成された白色硬化膜にも関する。

［白色硬化膜の製造方法］

本発明の白色硬化膜の製造方法としては、前述の白色感光性樹脂組成物を基板上にスプレー法、ロールコート法、回転塗布法（スピンコート法）、バー塗布法等で塗布する工程、

続く第一の加熱工程、及び

更に続いてより高い温度での第二の加熱及び／又は露光により硬化する硬化工程を有する。

第一の加熱工程における条件としては、７０℃以上１１０℃以下で２分以上４分以下程度の条件下で乾燥されることが好ましい。

[0237] 白色硬化膜の膜厚としては特に限定はないが、本発明による効果をより効果的に得る観点からは、乾燥後の膜厚で、０．２μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以上３０μｍ以下がより好ましく、０．７μｍ以上２０μｍ以下が更に好ましく、２μｍ以上２０μｍ以下がより更に好ましく、３μｍ以上２０μｍ以下が特に好ましい。

[0238] ＜白色パターン及びその製造方法＞

以下、本発明の白色パターンについて、その製造方法を通じて詳述する。

本発明の白色パターンの製造方法は、基板上に、本発明の白色感光性樹脂組成物を塗布して白色膜を形成する工程と、前記白色膜をマスクを介して露光する工程（以下、適宜「露光工程」と略称する。）と、露光後の前記白色膜を現像して白色パターンを形成する工程（以下、適宜「現像工程」と略称する。）とを有する。

本発明の白色パターンの製造方法においては、上述した、白色膜を形成する工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、形成された白色パターンを加熱及び／又は露光により硬化する硬化工程を有することが好ましい。

具体的には、本発明の白色感光性樹脂組成物を、直接又は他の層を介して基板上に塗布して、白色膜を形成し（白色膜形成工程）、所定のマスクパタ

ーンを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させ（露光工程）、現像液で現像することによって（現像工程）、白色パターンを形成することができる。

以下、各工程について説明する。

[0239] ［白色膜形成工程］

白色膜形成工程では、基板上に、本発明の白色感光性樹脂組成物を塗布して白色膜を形成する。

前記基板としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及びこれらに透明導電膜を付着させたものや、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板、例えばシリコン基板等や、相補性金属酸化膜半導体（ＣＭＯＳ）等が挙げられる。

また、これらの基板上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

基板上への本発明の白色感光性樹脂組成物の塗布方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布、スクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

白色膜の塗布膜厚としては特に限定はないが、解像度と現像性の観点から、０．２μｍ以上５０μｍ以下が好ましく、０．５μｍ以上３０μｍ以下がより好ましく、０．７μｍ以上２０μｍ以下が更に好ましい。

基板上に塗布された白色感光性樹脂組成物は、通常、７０℃以上１１０℃以下で２分以上４分以下程度の条件下で乾燥され、白色膜が形成される。

[0240] 〔露光工程〕

露光工程では、前記形成された白色膜をマスクを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる。

露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、ｇ線、ｈ線、ｉ線等の紫外線が好ましく用いられ、高圧水銀灯がより好まれる。照射強度は５ｍＪ／ｃｍ^{2}以上１５００

ｍＪ／ｃｍ^{2}以下が好ましく１０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上１２００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下がより好ましく、１０ｍＪ／ｃｍ^{2}以上１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}以下が最も好ましい。

[0241] 〔現像工程〕

露光工程に次いで、現像工程（好ましくはアルカリ現像工程）を行い、露光工程における光未照射部分をアルカリ水溶液に溶出させる。これにより、光硬化した部分だけが残る。

現像工程において使用する現像液は特に限定しないが、例えば、アルカリ現像液又は有機溶剤を含有する現像液を用いることができる。

現像液としては、下地の回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が好ましい。現像温度としては通常２０℃以上３０℃以下であり、現像時間は２０秒以上９０秒以下である。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドドキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラペンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラオクチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ブチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリアミルアンモニウムヒドロキシド、ジブチルジペンチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使

用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。アルカリ現像液のアルカリ濃度は、通常０．００１～２０質量％であり、０．０１～１０質量％であることが好ましく、０．１～１質量％であることがより好ましい。アルカリ現像液のｐＨは、通常１０．０～１５．０である。アルカリ現像液のアルカリ濃度及びｐＨは、適宜調製して用いることができる。アルカリ現像液は、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤等を適量添加して用いてもよい。

なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

実施例

[0242] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「％」は質量基準である。

また、実施例中、酸価は電位差法（溶媒テトラヒドロフラン／水＝５４／６（体積比）、滴定液　０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液（酸価））により決定した。

また、以降における重量平均分子量の測定は、測定装置としてＨＰＣ－８２２０ＧＰＣ（東ソー製）、ガードカラムとしてＴＳＫｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＨＺ－Ｌ、カラムとしてＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｍ、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ３０００、ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺ２０００を直結したカラムを用い、カラム温度を４０℃にして、試料濃度０．１質量％のテトラヒドロフラン溶液を１０μｌ注入し、溶出溶媒としてテトラヒドロフランを毎分０．３５ｍｌの流量でフローさせ、ＲＩ検出装置にて試料ピークを検出し、標準ポリスチレンを用いて作製した検量線を用いて計算した。

[0243] ＜実施例１＞

［二酸化チタン分散液の調製１］

下記組成の混合液に対し、循環型分散装置（ビーズミル）として、寿工業株式会社製ウルトラアペックスミルを用いて、以下のようにして分散処理を行い、二酸化チタン分散液を得た。

～組成～

・二酸化チタン（石原産業（株）製　ＣＲ－９０－２）（純度９０％以上）

：５４０．０

０部

・分散剤（Ａ－１）（３０質量％ＰＧＭＥＡ溶液）　：１２９．０

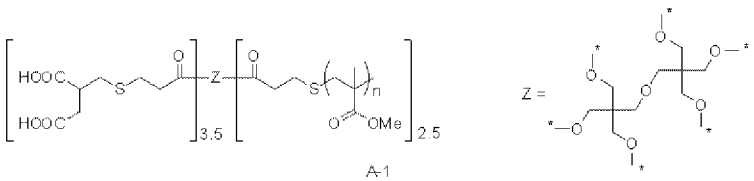
０部

・プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート（ＰＧＭＥＡ）

：５３１．０

０部

[0244] [化54]



[0245] 上記式中、ｎは１４であり、分散剤（Ａ－１）のポリスチレン換算の重量平均分子量６４００であり、酸価は８０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

また分散装置は以下の条件で運転した。

・ビーズ径：φ０．２ｍｍ

・ビーズ充填率：７５体積％

・周速：１０ｍ／秒

・ポンプ供給量：１０ｋｇ／時間

・冷却水：水道水

・ビーズミル環状通路内容積：０．１５Ｌ

・分散処理する混合液量：１．２０ｋｇ

[0246] 分散開始後、３０分間隔（１パスの時間）で平均粒子径の測定を行った。

平均粒子径は分散時間（パス回数）とともに減少していったが、次第にその変化量が少なくなっていった。粒度分布におけるｄ５０が２５０ｎｍ未満、ｄ９０が３５０ｎｍ未満となった時点で分散を終了した。なお、この分散液中の二酸化チタン粒子の平均粒径は２５３ｎｍであった。

この測定は、日機装株式会社製マイクロトラックＵＰＡ－ＥＸ１５０を用いて得られた数平均粒子径のこととする。

[0247] ［白色感光性樹脂組成物の調製１］

上記で得られた二酸化チタン分散液を用いて、以下の組成となるように各成分を混合して実施例１の白色感光性樹脂組成物を得た。

～白色感光性樹脂組成物の組成～

・上記で調製した二酸化チタン分散液　：３６．６７部

・下記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：３１．５８部

重量平均分子量（Ｍｗ）は１１０００であり、共重合比（モル比）は下記の通りである。

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：８．９２部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ；下記表においてＭ－１）

・重合開始剤（Ｋ－１）　：２．５４部

・着色防止剤（（株）アデカ製　アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２１部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）　：０．０４部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．

０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）０．２質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：４．

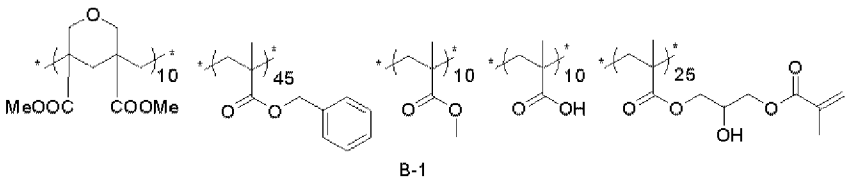
１７部

・ＰＧＭＥＡ ：３．

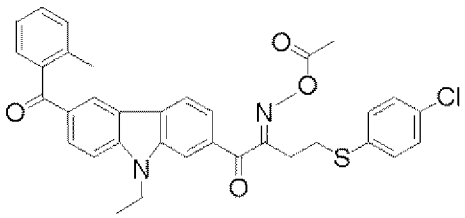
１０部

・シクロヘキサノン ：１２．７６部

[0248] [化55]



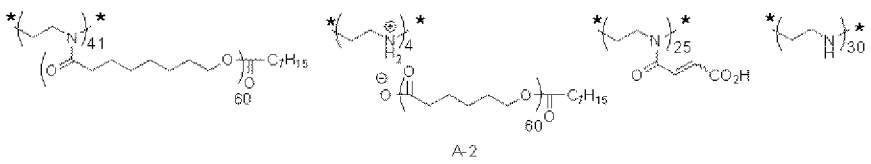
[0249] [化56]



[0250] ＜実施例２～４及び７＞

分散剤、重合開始剤、バインダーポリマーの種類を変更（下記分散剤（Ａ－２）、下記重合開始剤（Ｋ－２）、（Ｋ－３）、下記バインダーポリマー（Ｂ－２））する以外は、実施例１と同様にして、実施例２～４及び７の白色感光性樹脂組成物を調製した。

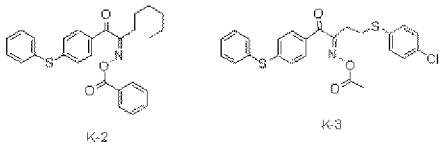
[0251] [化57]



[0252] Ａ－２について重量平均分子量（Ｍｗ）は９０００であり、共重合比（モ

ル比）は上記の通りである。

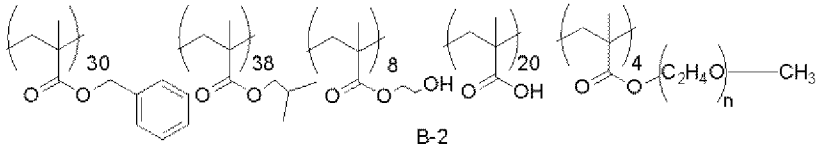
[0253] [化58]



K-2
(IRGACURE OXE 01;BASF社製)

K-3

[0254] [化59]



B-2

[0255] 上記式中、ｎは９であり、Ｂ－２について重量平均分子量（Ｍｗ）は１０，０００であり、共重合比（モル比）は上記の通りである。

＜実施例５＞

［青顔料分散液の調製］

下記組成の混合液に対し、上記の二酸化チタン分散処理に準ずる操作により、青顔料分散液（Ｃ－１）を得た。

～組成～

・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌｕｅ　１５：６　：８８．８０部

・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　２３　：２３．２０部

・分散剤（ソルスパース３６０００；ルーブリゾール社製）３０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：１５２．００部

・ＰＧＭＥＡ　：５３６．００部

[0256] ［白色感光性樹脂組成物の調製２］

上記の方法で調製した青顔料分散液（Ｃ－１）を用いて、以下の組成とな

るように各成分を混合して実施例５の白色感光性樹脂組成物を得た。

～白色感光性樹脂組成物の組成～

・上記の方法で調製した青顔料分散液（Ｃ－１）　：０．０３部

・実施例１と同様に調製した二酸化チタン分散液　：３６．６６部

・前記バインダー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：３１．５７部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：８．９２部

（新中村化学工業株式会社製Ａ－ＴＭＭＴ；下記表においてＭ－１）

・前記重合開始剤（Ｋ－２）　：２．５４部

・着色防止剤（（株）アデカ製アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２１部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）

：０．０４部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）０．２質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：４．１７部

・ＰＧＭＥＡ　：３．１０部

・シクロヘキサノン　：１２．７５部

[0257] ＜実施例６＞

青顔料分散液の種類を下記青顔料分散液（Ｃ－２）に変更する以外は、実施例５と同様にして、実施例６の白色感光性樹脂組成物を調製した。

実施例６においては下記のように混合液を調製し、上記の二酸化チタン分散処理に準ずる操作により、青顔料分散液（Ｃ－２）を得た。

～組成～

・Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｖｉｏｌｅｔ　２３　：８０．００部

・分散剤（ソルスパース３６０００；ルーブリゾール社製）３０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：２３２．００部

・ＰＧＭＥＡ　：４８８．００部

＜実施例８＞

［二酸化チタン分散液の調製２］

組成及び分散処理する混合液量を下記のように変更する以外は、実施例１と同様にして、分散液を調製した。

～組成～

・二酸化チタン（石原産業（株）製　ＣＲ－９０－２）（純度９０％以上）　：２７２．５７部

・分散剤（ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ３６０００）（３０質量％ＰＧＭＥＡ溶液）　：１３６．２９部

・プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート（ＰＧＭＥＡ）　：２４

１．１４部

・分散処理する混合液量：０．６５ｋｇ

［白色感光性樹脂組成物の調製３］

上記の方法で調製した二酸化チタン分散液を用いて、以下の組成となるように各成分を混合して実施例８の白色感光性樹脂組成物を得た。

～白色感光性樹脂組成物の組成～

・上記の方法で調製した二酸化チタン分散液　：４０．５６部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：２８．３５部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：８．９２部

（新中村化学工業株式会社製Ａ－ＴＭＭＴ；下記表においてＭ－１）

・前記重合開始剤（Ｋ－２）　：２．５４部

・着色防止剤（（株）アデカ製アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２１部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）１質量％シクロヘキサノン溶液

：４．２０部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）０．２質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：４．１７部

・ＰＧＭＥＡ　：１１．０４部

＜実施例９、１０＞

分散剤の種類をＳＯＬＳＰＥＲＳＥ２６０００、ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ４１０００に変更する以外は、実施例８と同様にして、白色感光性樹脂組成物を調製した。

[0258] ＜実施例１１＞

［白色感光性樹脂組成物の調製４］

以下の組成となるように各成分を混合して実施例１１の白色感光性樹脂組成物を得た。

～白色感光性樹脂組成物の組成～

・二酸化チタン分散液の調製２で調整した分散液　：４５．６３部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：４２．０７部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：５．８８部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ；下記表においてＭ－１）

・重合開始剤（Ｋ－２）　：２．８２部

・着色防止剤（（株）アデカ製　アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２４部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチルエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）（１０％シクロヘキサノン溶液）

：０．４７部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．２４部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）１質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：０．

９０部

・ＰＧＭＥＡ ：１．

９９部

[0259] このように調製した白色感光性樹脂組成物を用いて、白色硬化膜を形成し、［耐熱性（色差ΔＥ＊ａｂ）］、［分光測定（透過率）］、［パターン形成性］を評価した。

［白色硬化膜の形成（膜厚：４．０μｍ）］

実施例１～１１の白色感光性樹脂組成物をそれぞれ、ソーダガラス（７５ｍｍ×７５ｍｍ正方、厚さ１．１ｍｍ）上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で１００℃で２分間加熱して膜厚４．０μｍの塗布膜を得た。この塗布膜を、ウシオ電機（株）製超高圧水銀ランプ「ＵＳＨ－５００ＢＹ」により７００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した。さらに、２００℃で５分、ホットプレート上で加熱して、白色硬化膜（膜厚：４．０μｍ）を得た。

［耐熱性評価］

（分光測定（反射））

上記形成した白色硬化膜の分光Ｌ＊，ａ＊，ｂ＊をＳｐｅｃｔｒｏ ＥｙｅＬＴ（サカタインクス社製）で測定した。なお、測定の際には、白色硬化膜を形成したガラスを、黒色レジストで被覆した台（黒色台）に置いて測定した。黒色台の黒色レジスト層のＯＤは４００ｎｍで３．５（透過率０．０３％）、５５０ｎｍで３．２（透過率０．０６）、７００ｎｍで２．５（透過率０．３２％）であり、反射率は４００ｎｍ～７００ｎｍで７％であった。該黒色台のＯＤは大塚電子（株）製「ＭＣＰＤ－３０００」で測定し、反射率はコニカミノルタ（株）製「ＳＰＥＣＴＲＯＰＨＯＴＯＭＥＴＥＲ ＣＭ－２６００」で測定した。

上記の白色硬化膜を、２６５℃で１５分、ホットプレート上で加熱し、加熱後の白色硬化膜の色濃度を前記の方法に準じて測定し、色差ΔＥ＊ａｂを算出した。

［分光測定（透過率）］

上記の白色硬化膜の分光（透過率）を、大塚電子（株）製「ＭＣＰＤ－３０００」で測定した。

［パターン形成（膜厚４．０μｍ）］

前記の白色感光性樹脂組成物をソーダガラス（１００ｍｍ×１００ｍｍ正方、厚さ０．７ｍｍ）上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で１００℃で２分間加熱して膜厚４．００μｍの塗布膜を得た。この塗布膜を、直径５０μｍ及び２０μｍの円形パターンを多数有するマスクを介してウシオ電機（株）製超高圧水銀ランプ「ＵＳＨ－５００ＢＹ」により７００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した。

これをアルカリ現像液（ＣＤ－２０６０）（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を用いて、室温にて６０秒間、パドル現像した後、さらに２０秒間スピンシャワーにて純水でリンスを行った。その後更に、純水にて水洗を行い、その後、高速回転にて基板を乾燥させ、ホールパターンを形成した。

下記評価基準に基づいて、ホール径５０μｍ及び２０μｍのホールパターンそれぞれについてパターン形成性について評価した。

パターン形成性：

１．パターン形成せず。

２．多くの残渣あり、パターン形状が悪い。

３．残渣が少しあるが、パターン形状は悪くない。

４．残渣が少しあるが、はっきりとパターン形成している。

５．残渣なくはっきりとパターン形成している。

結果を下記表１に示す。

[0260]

[表1]

	二酸化チタン粒子	分散剤	重合性モノマー	重合開始剤	バインダーポリマー	青顔料	透過率	着色性（加熱前後の⊿E*ab）	50μmホール	20μmホール
実施例1	石原産業社製CR－90－2	A－1	M－1	K－1	B－1	なし	＜3%	2.3	5	4
実施例2	石原産業社製CR－90－2	A－1	M－1	K－2	B－1	なし	＜3%	1.1	5	4
実施例3	石原産業社製CR－90－2	A－1	M－1	K－3	B－1	なし	＜3%	1.5	5	4
実施例4	石原産業社製CR－90－2	A－2	M－1	K－2	B－1	なし	＜3%	1.8	5	5
実施例5	石原産業社製CR－90－2	A－1	M－1	K－2	B－1	C－1	＜3%	1.6	5	4
実施例6	石原産業社製CR－90－2	A－1	M－1	K－2	B－1	C－2	＜3%	1.4	5	4
実施例7	石原産業社製CR－90－2	A－1	M－1	K－2	B－2	なし	＜3%	1.9	5	4
実施例8	石原産業社製CR－90－2	SOLSPERSE 36000	M－1	K－2	B－1	なし	＜3%	2.1	5	5
実施例9	石原産業社製CR－90－2	SOLSPERSE 26000	M－1	K－2	B－1	なし	＜3%	2.3	5	5
実施例10	石原産業社製CR－90－2	SOLSPERSE 41000	M－1	K－2	B－1	なし	＜3%	2.4	5	5
実施例11	石原産業社製CR－90－2	SOLSPERSE 36000	M－1	K－2	B－1	なし	＜3%	2.5	4	4

[0261] 表１から明らかなように、実施例１～１１は、耐熱試験前後の色差ΔＥ＊ａｂが３以下で着色が抑制され、ホール径５０μｍ以下のホールパターンが良好に形成できることが分かる。

さらに、酸系吸着部位としてリン原子含有基を有する高分子分散剤を使用することで、２０μｍ以下のホールパターンが良好に形成できることが分かる。

また、実施例１１は膜厚を１０μｍまで厚くしても耐熱試験前後の着色が少ないことを確認した。また、後記の表２からも明らかなように、５０μｍ以下のホールパターンが良好に形成できることもわかった。

[0262] 次に、上記実施例８及び１１の白色感光性樹脂組成物、並び下記実施例１２～１７の白色感光性樹脂組成物について、膜厚４．０μｍ及び１０．０μｍの白色硬化膜を形成し、ホールパターンについてパターン形成性を評価した。

[0263] 白色感光性組成物の内容を下記の通りに変更する以外は、実施例８と同様にして実施例１２～１７の白色感光性樹脂組成物を調製した。

＜実施例１２＞

・二酸化チタン分散液の調製２で調製した分散液　：４５．６３部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：２１．３９部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：１４．１５部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ）

・重合開始剤（Ｋ－２）　：２．８２部

・着色防止剤（（株）アデカ製　アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２３部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチルエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）（１０％シクロヘキサノン溶液）

：０．４７部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）１質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：０．９０部

・ＰＧＭＥＡ　：１４．４０部

＜実施例１３＞

・二酸化チタン分散液の調製２で調製した分散液　：４５．６３部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：３４．１７部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：９．０４部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ）

・重合開始剤（Ｋ－２）　：２．８２部

・着色防止剤（（株）アデカ製　アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２３部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチルエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）（１０％シクロヘキサノン溶液）

：０．４７部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）１質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：０．９０部

・ＰＧＭＥＡ　：６．７３部

[0264] ＜実施例１４＞

・二酸化チタン分散液の調製２で調製した分散液　：４５．６３部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：３６．７０部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：８．０３部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ）

・重合開始剤（Ｋ－２）　：２．８２部

・着色防止剤（（株）アデカ製　アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２３部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチルエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）（１０％シクロヘキサノン溶液）

：０．４７部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）１質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：０．９０部

・ＰＧＭＥＡ　：５．２１部

＜実施例１５＞

・二酸化チタン分散液の調製２で調製した分散液　：４５．６３部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：４０．２９部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：６．６１部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ）

・重合開始剤（Ｋ－２）　：２．８０部

・着色防止剤（（株）アデカ製　アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２４部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチルエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）（１０％シクロヘキサノン溶液）

：０．４７部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）１質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：０．９０部

・ＰＧＭＥＡ　：３．０５部

[0265] ＜実施例１６＞

・二酸化チタン分散液の調製２で調製した分散液　：４４．６６部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液　：４６．０５部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート）　：３．８０部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ）

・重合開始剤（Ｋ－２）　：２．７６部

・着色防止剤（（株）アデカ製　アデカスタブＡＯ－８０）　：０．２３部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチルエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）（１０％シクロヘキサノン溶液）

：０．４６部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール）　：０．０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）１質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：０．

９２部

・ＰＧＭＥＡ ：１．

１１部

＜実施例１７＞

・二酸化チタン分散液の調製２で調製した分散液 ：４５

．６３部

・前記バインダーポリマー（Ｂ－１）４０質量％ＰＧＭＥＡ溶液 ：４２

．４８部

・重合性モノマー（ペンタエリスリトールテトラアクリレート） ：５．

９３部

（新中村化学工業株式会社製　Ａ－ＴＭＭＴ）

・重合開始剤（Ｋ－２） ：２．

８４部

・シランカップリング剤（Ｎ－２－（アミノメチルエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン）（１０％シクロヘキサノン溶液）

：０．４７部

・重合禁止剤（ｐ－メトキシフェノール） ：０．

０１部

・界面活性剤（ＤＩＣ社製メガファックＦ－７８１Ｆ）１質量％ＰＧＭＥＡ溶液

：０．

９０部

・ＰＧＭＥＡ ：１．

７４部

[0266] ［白色硬化膜の形成（膜厚１０．０μｍ）］

膜厚１０．０μｍの白色硬化膜の形成は、膜厚１０．０μｍの塗布膜を得た後に、膜厚１０．０μｍの白色硬化膜を得た以外は、［白色硬化膜の形成（膜厚４．０μｍ）］と同様にして膜厚１０．０μｍの白色硬化膜を得た。

［パターン形成（膜厚１０．０μｍ）］

前記の白色感光性樹脂組成物をソーダガラス（１００ｍｍ×１００ｍｍ正方、厚さ０．７ｍｍ）上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で１００℃で２分間加熱して膜厚１０．０μｍの塗布膜を得た。この塗布膜を、直径５０μｍの円形パターンを多数有するマスクを介してウシオ電機（株）製超高圧水銀ランプ「ＵＳＨ－５００ＢＹ」により１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した。

これをアルカリ現像液（ＣＤ－２０６０）（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）を用いて、室温にて３０秒間、パドル現像した後、さらに２０秒間スピンシャワーにて純水でリンスを行った。その後更に、純水にて水洗を行い、その後、高速回転にて基板を乾燥させ、ホールパターンを形成した。

下記評価基準に基づいて、ホール径５０μｍのホールパターンそれぞれについてパターン形成性について評価した。

パターン形成性：

１．パターン形成せず。

２．多くの残渣あり、パターン形状が悪い。

３．残渣が少しあるが、パターン形状は悪くない。

４．残渣が少しあるが、はっきりとパターン形成している。

５．残渣なくはっきりとパターン形成している。

実施例８、１１～１７の白色感光性樹脂組成物について、のポリマー含有量（固形分中のバインダーポリマー（Ａ）及び分散剤の総含有量）と解像性の関係を下記表２に示す。

[0267]

[表2]

表2		膜厚4μm		膜厚10μm
	ポリマー含有量（固形分中）	ホールパターンサイズ		
		50μm	20μm	50μm
実施例12	24質量%	4	3	3
実施例8	33質量%	5	5	3
実施例13	35質量%	5	5	4
実施例14	37質量%	5	4	4
実施例15	40質量%	4	4	5
実施例11	42質量%	4	4	5
実施例17	42質量%	4	4	5
実施例16	46質量%	3	3	3

[0268] 上記表２に示した実施例８、１１～１７の白色感光性樹脂組成物の結果から明らかなように、いずれもポリマー含有量が白色感光性樹脂組成物の全固形分中２４～４６質量％のとき良好な解像性を示すことがわかる。

さらに、膜厚４μｍではポリマー含有量が白色感光性樹脂組成物の全固形分中２４～４２質量％のとき特に良好な解像性を示すことがわかる。また、膜厚１０μｍではポリマー含有量が白色感光性樹脂組成物の全固形分中３５～４５質量％のとき特に良好な解像性を示すことがわかる。

また、着色防止剤を含有しない実施例１７の白色感光性樹脂組成物についても良好な解像性を示すことがわかる。

なお、着色防止剤を含有させないこと以外は、実施例８、１２～１６の白色感光性樹脂組成物と同様の組成の白色感光性樹脂組成物について実施例８、１２～１６と同様に白色硬化膜を形成し、パターン形成を評価した結果、ポリマー含有量が白色感光性樹脂組成物の全固形分中２４～４６質量％のとき良好な解像性を示す結果が得られ、膜厚４μｍではポリマー含有量が白色感光性樹脂組成物の全固形分中２４～４２質量％のとき特に良好な解像性を示す結果がえられ、また、膜厚１０μｍではポリマー含有量が白色感光性樹脂組成物の全固形分中３５～４５質量％のとき特に良好な解像性を示す結果が得られた。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）重合性モノマー、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子、及び（Ｅ）着色防止剤を含有する白色感光性樹脂組成物。

[請求項2] 二酸化チタン（Ｄ）の平均粒径が１８０ｎｍ以上である、請求項１に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項3] 二酸化チタン（Ｄ）の含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中３５質量％以上である請求項１又は２に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記着色防止剤（Ｅ）がフェノール化合物である、請求項１～３のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記着色防止剤（Ｅ）がフェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するフェノール化合物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項6] 分散剤を更に含有し、バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中２４質量％以上４６質量％以下である請求項１～５のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項7] バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中３０質量％以上４６質量％以下である請求項６に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記分散剤が、吸着部位を有する高分子分散剤である、請求項６又は７に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記吸着部位が酸系吸着部位である、請求項８に記載の白色感光性樹脂組成物。

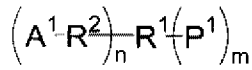
[請求項10] 前記酸系吸着部位がリン原子含有基またはカルボン酸基の少なくとも一方である、請求項９に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記高分子分散剤が酸系吸着部位としてリン原子含有基を有する高分子分散剤であり、前記高分子分散剤がソルスパース２６０００、３

６０００、又は４１０００である、請求項１０に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項12] 前記高分子分散剤が下記一般式（１）で表される、請求項８に記載の白色感光性樹脂組成物。

[化1]



一般式（１）

上記一般式（１）中、

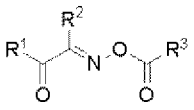
R^1は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表し、R^2は単結合又は２価の連結基を表す。A^1は酸基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、塩基性窒素原子を有する基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、カルボン酸塩基、スルホンアミド基、複素環基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択される基を少なくとも１種有する１価の置換基を表す。ｎ個のA^1及びR^2は、それぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

ｍは８以下の正の数、ｎは１～９を表し、ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

P^1はポリマー鎖を表す。ｍ個のP^1は、同一であっても、異なっていてもよい。

[請求項13] 重合開始剤（Ｃ）が、下記一般式（Ａ）で表されるオキシムエステル系化合物である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[化2]



一般式（Ａ）

上記一般式（Ａ）中、

R^1、R^2及びR^3は、各々独立に、１価の置換基を表す。

[請求項14] （Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）重合性モノマー、（Ｃ）重合開始剤、（Ｄ）平均粒径１００ｎｍ以上の二酸化チタン粒子、及び分散剤を含有し、バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中２４～４６質量％である、白色感光性樹脂組成物。

[請求項15] バインダーポリマー（Ａ）と前記分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中３０～４６質量％である、請求項１４に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項16] ２６５℃１５分の加熱前後の色差ΔＥ＊ａｂが３以下の白色硬化膜を形成し得る、請求項１～１５のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項17] ２６５℃１５分の加熱前後の色差ΔＥ＊ａｂが２以下の白色硬化膜を形成し得る、請求項１～１６のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項18] ホール径５０μｍ以下のホールパターンを有する白色硬化膜を形成し得る、請求項１～１７のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物。

[請求項19] 請求項１～１８のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物を用いて形成された白色硬化膜。

[請求項20] 基板上に、請求項１～１８のいずれか１項に記載の白色感光性樹脂組成物を塗布して白色膜を形成する工程と、前記白色膜をマスクを介して露光する工程と、露光後の前記白色膜を現像して白色パターンを形成する工程とを有する白色パターンの製造方法。

[請求項21] 請求項２０に記載の製造方法により製造された白色パターン。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *C08F2/46*(2006.01)i, *G03F7/031*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004-7/18, C08F2/00-2/60, C09D1/00-10/00; 101/00-201/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2011-213828 A (Taiyo Holdings Co., Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), claims; paragraph [0068]; examples & WO 2011/125604 A1 & CN 102822284 A & KR 10-2012-0132538 A	1-10,12-21 11
X Y	JP 2012-168473 A (Kaneka Corp.), 06 September 2012 (06.09.2012), claims; examples (Family: none)	1-5,13,16-21 6-12,14-15
P,X P,Y	JP 2013-205552 A (Fujifilm Corp.), 07 October 2013 (07.10.2013), claims; paragraph [0144]; examples (Family: none)	1-8,13-21 9-12

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 November, 2013 (20.11.13)	03 December, 2013 (03.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/080063

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2011/161817 A1 (Riken Technos Corp., BASF SE), 29 December 2011 (29.12.2011), claims; paragraphs [0108] to [0111]; examples (Family: none)	14-15,18-19, 21 6-11,14-15
A	JP 2010-197952 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraph [0069] (Family: none)	1-21
A	JP 2007-314617 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), paragraph [0145] (Family: none)	1-21
A	JP 2011-150020 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraph [0075] (Family: none)	1-21
A	JP 2012-174929 A (Techno Polymer Co., Ltd.), 10 September 2012 (10.09.2012), paragraph [0306] & WO 2012/096290 A1	1-21

Each of the titanium oxides in the inventions described in claims 1-21 of the present application has an average particle diameter of 100 nm or more.

In [0070] in the description of the present application, it is described that "the titanium dioxide particles in the present invention ...".

However, in [0070], particles having an average particle diameter smaller than 100 nm, such as "MT-10EX", are also mentioned.

Then, if the inventions described in claims 1-12 of the present application are to be practiced with reference to the statements in [0070], a person skilled in the art could not select the titanium oxide properly.

Therefore, the description of the present application is not clearly and fully set forth to a degree such that a person skilled in the art can apply the invention.

In JP 2012-252633 A which is the basic application in which the priority of the present application is claimed and JP 2013-146905 A, a matter that "the total content of a binder polymer (A) and a dispersant is 24 to 46 mass% inclusive relative to the solid content of the white photosensitive resin composition" is not described.

Consequently, claiming of the priority right is invalid with respect to the inventions of claims 6-12 and 14-15 of the present application.

Further, claiming of the priority right is also invalid with respect to the parts, which belong to the inventions of claims 6-12 and 14-15, among the inventions of other claims.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０８００６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, C08F2/46(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004-7/18
C08F2/00-2/60
C09D1/00-10/00;101/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2011-213828 A (太陽ホールディングス株式会社) 2011.10.27, 特許請求の範囲, 【００６８】, 実施例 & WO 2011/125604 A1 & CN 102822284 A & KR 10-2012-0132538 A	1-10, 12-21 11
X Y	JP 2012-168473 A (株式会社カネカ) 2012.09.06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 13, 16-21 6-12, 14-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
２０．１１．２０１３	０３．１２．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　４００６
石附　直弥
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｐ，Ｘ	JP 2013-205552 A（富士フイルム株式会社）2013.10.07，特許請求の範囲，【０１４４】，実施例（ファミリーなし）	1-8，13-21
Ｐ，Ｙ		9-12
Ｘ	WO 2011/161817 A1（リケンテクノス株式会社，ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア）2011.12.29，特許請求の範囲，［０１０８］－［０１１１］，実施例（ファミリーなし）	14-15，18-19，21
Ｙ		6-11，14-15
Ａ	JP 2010-197952 A（積水化学工業株式会社）2010.09.09，【００６９】（ファミリーなし）	1-21
Ａ	JP 2007-314617 A（東洋インキ製造株式会社）2007.12.06，【０１４５】（ファミリーなし）	1-21
Ａ	JP 2011-150020 A（富士ゼロックス株式会社）2011.08.04，【００７５】（ファミリーなし）	1-21
Ａ	JP 2012-174929 A（テクノポリマー株式会社）2012.09.10，【０３０６】 & WO 2012/096290 A1	1-21

本願請求項１－２１に係る発明の酸化チタンは、すべて、平均粒径が１００ｎｍ以上である。そして、本願明細書［００７０］には、「本発明における二酸化チタン粒子としては、・・・」と記載されている。

しかし、［００７０］には、「ＭＴ－１０ＥＸ」など、平均粒径が１００ｎｍ未満のものも記載されている。

そうしてみると、［００７０］を参照して本願請求項１－２１に係る発明を実施する際に、当業者が酸化チタンを適切に選択できない。

したがって、本願明細書は、当業者が発明を実施できる程度に明確かつ十分に記載されていない。

本願の優先権主張基礎出願である特願２０１２－２５２６３３号（日本出願）や、特願２０１３－１４６９０５号（日本出願）には、「バインダーポリマー（Ａ）と分散剤との総含有量が、白色感光性樹脂組成物固形分中２４質量%以上４６質量%以下」という事項は記載されていない。

したがって、本願請求項６－１２及び１４－１５に係る発明は、優先権主張が無効である。また、その他の請求項に係る発明のうち、請求項６－１２及び１４－１５に係る発明に属する部分は、同様に、優先権主張が無効である。