

(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
2015年8月27日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/125871 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/039 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
G02F 1/1335 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054632
- (22) 国際出願日: 2015年2月19日(19.02.2015)
- (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 2014-030654 2014年2月20日(20.02.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柏木 大助(KASHIWAGI Daisuke); 〒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). 安藤 豪(ANDOU Takeshi); 〒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). 山田 悟(YAMADA Satoru); 〒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). 河邊 保雅(KAWABE Yasumasa); 〒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). 留場 恒光(TOMEBA Hisamitsu); 〒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: 野口 恭弘(NOGUCHI Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目16番4号 アーバン虎ノ門ビル 野口特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED OBJECT AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, RESIN PATTERN PRODUCTION METHOD, CURED FILM, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, INFRARED CUTOFF FILTER, AND SOLID IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、硬化物及びその製造方法、樹脂パターン製造方法、硬化膜、液晶表示装置、有機EL表示装置、赤外線カットフィルター、並びに、固体撮像装置

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photosensitive resin composition from which can be obtained a cured object that has excellent opacity and high surface hardness even as a thin film, to provide a cured object, a cured object production method, a cured film, and a cured film production method wherein said photosensitive resin composition is cured, to provide a resin pattern production method, and to provide a liquid crystal display device, an organic EL display device, an infrared cutoff filter, and a solid imaging device that comprise said cured film. A photosensitive resin composition according to the present invention is characterized by containing: a polymer (component A) that has a structural unit having a group wherein an acid group is protected by an acid-labile group; a photoacid generator (component B); a solvent (component C); a compound (component D) that has a cross-linkable group and that has a molecular weight in the range of 100-2,000; and titanium black (component S).

(57) 要約: 薄膜でありながら遮光性に優れ、かつ表面硬度が高い硬化物が得られる感光性樹脂組成物、上記感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物、硬化膜及びその製造方法、樹脂パターン製造方法、並びに、上記硬化膜を有する液晶表示装置、有機EL表示装置、赤外線カットフィルター及び固体撮像装置を提供することを目的とする。本発明の感光性樹脂組成物は、(成分A) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体、(成分B) 光酸発生剤、(成分C) 溶剤、(成分D) 架橋性基を有し、かつ分子量が100~2,000の範囲である化合物、及び、(成分S) チタンブラック、を含有することを特徴とする。

WO 2015/125871 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、硬化物及びその製造方法、樹脂パターン製造方法、硬化膜、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、赤外線カットフィルター、並びに、固体撮像装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の樹脂組成物」又は「本発明の組成物」ということがある。）に関する。また、上記感光性樹脂組成物を用いた樹脂パターン製造方法、上記感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物、上記感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、及び、上記硬化膜を用いた各種画像表示装置や赤外線カットフィルター、固体撮像装置に関する。

更に詳しくは、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、固体撮像装置などに用いられるカラーフィルターのブラックマトリックス（遮光性カラーフィルター）や赤外線カットフィルターの遮光膜の形成に好適な、感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置に用いられるカラーフィルターには着色画素間の光を遮蔽し、コントラストを向上させる等の目的で、ブラックマトリックスと呼ばれる遮光膜が備えられている。また、固体撮像素子においてもノイズ発生防止、画質の向上等を目的としてブラックマトリックスが設けられている。一般に、ブラックマトリックスは、遮光性の黒色色材を分散させた重合性組成物と、重合性化合物、重合開始剤、その他の成分とを含有して重合性組成物とし、これをパターン形成することで製造される。

従来の感光性樹脂組成物としては、特許文献１又は２に記載されたものが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平5－341530号公報

特許文献2：特開2009－244741号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ブラックマトリックスは、カラーフィルタにおいて、着色画素を区分けて形状を定める、着色画素境界を遮光して色の滲みを防止する等の役割を担う。

ブラックマトリックスと着色画素とは重なり部分がある。その重なり部分の盛り上がりが大きいと、表示に悪影響を与えるため、盛り上がりを小さくするために薄膜化が要求されている。また、色の滲みを防止するために、可視光領域の遮光性が要求される。

更に、カラーフィルタの製造においてはブラックマトリックス形成後、着色画素部分を形成する、ITOを形成する等の工程があるため、ブラックマトリックスには表面硬度が要求される。

つまり、薄膜で遮光性に優れる、かつ表面硬度が高いブラックマトリックスが求められている。なお、薄膜で遮光性に優れるとは、光学濃度（OD）値を膜厚で除した「OD／膜厚」の値が大きいことを表す。

以下、上記技術課題の詳細を説明する。

[0005] OD／膜厚を大きくするためには、組成物中の着色剤割合を増やして着色剤以外の割合を減らすことになる。したがって、組成物中の硬化成分の割合が減り、表面硬度が低くなる傾向にある。

また、表面硬度を大きくするためには、組成物中の硬化成分割合を増やすため、組成物中の着色剤の割合が減り、OD／膜厚が小さくなる傾向にある。

このように、OD／膜厚と表面硬度とはトレードオフ傾向にある。

十分な遮光性（高光学濃度（高OD））を付与するためには、ブラックマトリックスに十分な量の着色剤を持たせる必要がある。従来、着色剤として

カーボンブラックが用いられてきた（特許文献１）。

上記で述べた高OD／膜厚の要求に対応すべく、組成物中のカーボンブラック割合を増やすと、表面硬度が劣るものとなり問題となっていた。

そこで最近では、表面硬度に優れる黒着色剤として、チタンブラックが検討されている（特許文献２）。本発明者らが試したところ特許文献２に記載された組成物は、表面硬度は十分であるものの、OD／膜厚が十分ではないことが分かった。

[0006] 本発明が解決しようとする課題は、薄膜でありながら遮光性に優れ、かつ表面硬度が高い硬化物が得られる感光性樹脂組成物、上記感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物、硬化膜及びその製造方法、樹脂パターン製造方法、並びに、上記硬化膜を有する液晶表示装置、有機EL表示装置、赤外線カットフィルター及び固体撮像装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の上記課題は、以下の＜１＞、＜８＞～＜１１＞又は＜１３＞～＜１６＞に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である＜２＞～＜７＞及び＜１２＞と共に以下に記載する。

＜１＞（成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体、（成分Ｂ）光酸発生剤、（成分Ｃ）溶剤、（成分Ｄ）架橋性基を有し、かつ分子量が１００～２，０００の範囲である化合物、及び、（成分Ｓ）チタンブラック、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

＜２＞上記架橋性基が、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシメチル基、メチロール基、ブロックイソシアネート基、及び、エチレン性不飽和結合を有する基よりなる群から選ばれた少なくとも１種である、＜１＞に記載の感光性樹脂組成物、

＜３＞感光性樹脂組成物中の架橋性基当量が、有機固形分１ｇあたり、１００～１，０００である、＜１＞又は＜２＞に記載の感光性樹脂組成物、

＜４＞（成分Ｅ）分散剤を更に含有する、＜１＞～＜３＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物、

<5>成分Sの含有量が、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、40～80質量%である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物。

<6>上記架橋性基が、エポキシ基、オキセタニル基、及び、(メタ)アクリロキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種である、<1>～<5>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物、

<7>成分Bが、オキシムスルホネート化合物である、<1>～<6>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物、

<8>少なくとも工程(a)～(c)をこの順に含むことを特徴とする硬化物の製造方法、(a)<1>～<7>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程、(b)塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程、(c)溶剤が除去された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程、又は、溶剤が除去された樹脂組成物に活性光線を照射する露光工程、

<9>少なくとも工程(1)～(4)をこの順に含むことを特徴とする樹脂パターン製造方法、(1)<1>～<7>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程、(2)塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程、(3)溶剤が除去された樹脂組成物を活性光線によりパターン状に露光する露光工程、(4)露光された樹脂組成物及び未露光の樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程、

<10><8>に記載の硬化物の製造方法、又は、<9>に記載の樹脂パターン製造方法により得られた硬化物、

<11><1>～<7>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、

<12>遮光性カラーフィルターである、<11>に記載の硬化膜、

<13><11>又は<12>に記載の硬化膜を有する液晶表示装置、

<14><11>又は<12>に記載の硬化膜を有する有機EL表示装置

、

< 1 5 > < 1 1 > 又は < 1 2 > に記載の硬化膜を有する赤外線カットフィルター、

< 1 6 > < 1 1 > 又は < 1 2 > に記載の硬化膜を有する固体撮像装置。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、薄膜でありながら遮光性に優れ、かつ表面硬度が高い硬化物が得られる感光性樹脂組成物、上記感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物、硬化膜及びその製造方法、樹脂パターン製造方法、並びに、上記硬化膜を有する液晶表示装置、有機EL表示装置、赤外線カットフィルター及び固体撮像装置を提供することができた。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本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、本発明において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、「上限～下限」の記載は、「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。

また、本発明において、「（成分A）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体」等を、単に「成分A」等ともいい、「（a 1）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位」等を、単に「構成単位（a 1）」等ともいう。

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

また、本発明において、「質量％」と「重量％」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、本発明において、好ましい態様の組み合わせは、より好ましい。

[0010] (感光性樹脂組成物)

本発明の感光性樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、（成分A）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体、（成分B）光酸発生剤、（成分C）溶剤、（成分D）架橋性基を有し、かつ分子量が100～2,000の範囲である化合物、及び、（成分S）チタンブラック、を含有することを特徴とする。

[0011] 本発明の感光性樹脂組成物は、ポジ型レジスト組成物として好適に用いることができる。

本発明の感光性樹脂組成物は、熱により硬化する性質を有する樹脂組成物であることが好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物であることが好ましく、化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物（化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物）であることがより好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、活性光線に感応する光酸発生剤として1,2-キノンジアジド化合物を含まない方が好ましい。1,2-キノンジアジド化合物は、逐次型光化学反応によりカルボキシ基を生成するが、その量子収率は必ず1以下である。

これに対して、本発明で使用する（成分B）光酸発生剤は、活性光線に感応して生成される酸が、成分A中の保護された酸基の脱保護に対して触媒として作用するので、1個の光量子の作用で生成した酸が、多数の脱保護反応に寄与し、量子収率は1を超え、例えば、10の数乗のような大きい値となり、いわゆる化学増幅の結果として、高感度が得られる。

更に、本発明の感光性樹脂組成物は、カラーフィルターのブラックマトリックス（遮光性カラーフィルター）用感光性樹脂組成物であることが好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させた硬化膜又は硬化物は、各種表示装置における遮光膜又は遮光部材として好適に用いることができる。

以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳細に説明する。

[0012] (成分A) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体

本発明の感光性樹脂組成物は、(成分A) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体を含む。

なお、本発明において、「酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位」を「(a1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位」ともいう。

[0013] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に、酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体以外の重合体を含んでいてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物は、下記(1)及び(2)の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分を含有することもできる。

(1) (a1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位及び(a2) 架橋性基を有する構成単位を有する重合体

(2) (a1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体、及び、(a2) 架橋性基を有する構成単位を有する重合体

本発明の感光性樹脂組成物は、更に、これら以外の重合体を含んでいてもよい。本発明における成分Aは、特に述べない限り、上記「(a1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位」、必要に応じて添加される他の重合体を含めたものを意味するものとする。

なお、上記(1)を満たす成分を含有する場合であっても、更に、(a1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体及び／又は(a2) 架橋性基を有する構成単位を有する重合体を含んでいてもよい。

また、上記(2)を満たす成分を含有する場合であっても、(a1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位及び(a2) 架橋性基を有する構成単位を有する重合体に該当するものを少なくとも含有する場合は、上記(1)を満たす成分を含有する場合に該当するものとする。

[0014] 成分Aは、付加重合型の樹脂であることが好ましく、(メタ)アクリル酸

及び／又はそのエステルに由来する構成単位、ヒドロキシスチレン及び／又はそのエステルに由来する構成単位を含む重合体であることがより好ましい。なお、上記以外の構成単位、例えば、スチレンに由来する構成単位や、ビニル化合物に由来する構成単位等を有していてもよい。

なお、「(メタ)アクリル酸及び／又はそのエステルに由来する構成単位」を「アクリル系構成単位」ともいう。また、「(メタ)アクリル酸」は、「メタクリル酸及び／又はアクリル酸」を意味するものとする。

[0015] <構成単位 (a 1)>

成分Aは、(a 1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を少なくとも有する重合体を含む。成分Aが構成単位 (a 1) を有する重合体を含むことにより、極めて高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

本発明における「酸基が酸分解性基で保護された基」は、酸基及び酸分解性基として公知のものを使用でき、特に限定されない。具体的な酸基としては、カルボキシル基、及び、フェノール性水酸基が好ましく挙げられる。また、酸分解性基としては、酸により比較的分解しやすい基（例えば、後述する式 (a 1-10) で表される基のエステル構造、テトラヒドロピラニルエステル基、又は、テトラヒドロフラニルエステル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的分解しにくい基（例えば、tert-ブチルエステル基等の第三級アルキルエステル基、tert-ブチルカーボネート基等の第三級アルキルカーボネート基）を用いることができる。

[0016] (a 1) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位は、カルボキシル基が酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（「酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位」ともいう。）、又は、フェノール性水酸基が酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（「酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位」ともいう。）であることが好ましい。

以下、酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 (a 1-1) と、酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成

単位（a 1 - 2）について、順にそれぞれ説明する。

[0017] <<（a 1 - 1）酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位>>

上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1 - 1）は、カルボキシル基を有する構成単位のカルボキシル基が、以下で詳細に説明する酸分解性基によって保護された保護カルボキシル基を有する構成単位である。

上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1 - 1）に用いることができる上記カルボキシル基を有する構成単位としては、特に制限はなく公知の構成単位を用いることができる。例えば、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和トリカルボン酸などの、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（a 1 - 1 - 1）や、エチレン性不飽和結合を有する基と酸無水物由来の構造とを共に有する構成単位（a 1 - 1 - 2）が挙げられる。

以下、上記カルボキシル基を有する構成単位として用いられる（a 1 - 1 - 1）分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位と、（a 1 - 1 - 2）エチレン性不飽和結合を有する基と酸無水物由来の構造とを共に有する構成単位について、それぞれ順に説明する。

[0018] <<<（a 1 - 1 - 1）分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボ酸等に由来する構成単位>>>

上記分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（a 1 - 1 - 1）として本発明で用いられる不飽和カルボン酸としては以下に挙げるようなものが用いられる。すなわち、不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 α -クロロアクリル酸、けい皮酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸などが挙げられる。また、不飽

和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などが挙げられる。また、カルボキシル基を有する構成単位を得るために用いられる不飽和多価カルボン酸は、その酸無水物であってもよい。具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。また、不飽和多価カルボン酸は、多価カルボン酸のモノ（2-メタクリロイロキシアルキル）エステルであってもよく、例えば、コハク酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）、コハク酸モノ（2-メタクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（2-アクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（2-メタクリロイロキシエチル）などが挙げられる。更に、不飽和多価カルボン酸は、その両末端ジカルボキシポリマーのモノ（メタ）アクリレートであってもよく、例えば、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレートなどが挙げられる。また、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、メタクリル酸-2-カルボキシエチルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、4-カルボキシスチレン等も用いることができる。

中でも、現像性の観点から、上記分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（a 1-1-1）を形成するためには、アクリル酸、メタクリル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、又は、不飽和多価カルボン酸の無水物等を用いることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、を用いることがより好ましい。

上記分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（a 1-1-1）は、1種単独で構成されていてもよいし、2種以上で構成されていてもよい。

[0019] <<<（a 1-1-2）エチレン性不飽和結合を有する基と酸無水物由来の

構造とを共に有する構成単位>>>

エチレン性不飽和結合を有する基と酸無水物由来の構造とを共に有する構成単位 (a 1-1-2) は、エチレン性不飽和結合を有する基を有する構成単位中に存在する水酸基と酸無水物とを反応させて得られたモノマーに由来する単位であることが好ましい。

上記酸無水物としては、公知のものが使用でき、具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の二塩基酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物などの酸無水物が挙げられる。これらの中では、現像性の観点から、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、又は、無水コハク酸が好ましい。

上記酸無水物の水酸基に対する反応率は、現像性の観点から、好ましくは10～100モル%、より好ましくは30～100モル%である。

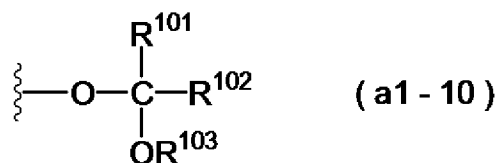
[0020] 一構成単位 (a 1-1) に用いることができる酸分解性基一

上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位 (a 1-1) に用いることができる上記酸分解性基としては上述の酸分解性基を用いることができる。

これらの酸分解性基の中でもカルボキシル基がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感光性樹脂組成物の基本物性、特に感度やパターン形状、コンタクトホール形成性、感光性樹脂組成物の保存安定性の観点から好ましい。更に酸分解性基の中でもカルボキシル基が下記式 (a 1-10) で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感度の観点からより好ましい。なお、カルボキシル基が下記式 (a 1-10) で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基である場合、保護カルボキシル基の全体としては、 $-(C=O)-O-CR^{101}R^{102}(OR^{103})$ の構造となっている。

[0021]

[化1]



(式(a1-10)中、 R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、但し、 R^{101} と R^{102} とが共に水素原子の場合を除く。 R^{103} は、アルキル基又はアリール基を表す。 R^{101} 又は R^{102} と、 R^{103} とが連結して環状エーテルを形成してもよい。)

[0022] 上記式(a1-10)中、 R^{101} 及び R^{102} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{103} はアルキル基又はアリール基を表し、上記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。ここで、 R^{101} 及び R^{102} の双方が水素原子を表すことはなく、 R^{101} 及び R^{102} の少なくとも一方はアルキル基を表す。

[0023] 上記式(a1-10)において、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} がアルキル基を表す場合、上記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。

上記直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数1～12であることが好ましく、炭素数1～6であることがより好ましく、炭素数1～4であることが更に好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、テキシル基(2,3-ジメチル-2-ブチル基)、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基等を挙げることができる。

[0024] 上記環状アルキル基としては、炭素数3～12であることが好ましく、炭素数4～8であることがより好ましく、炭素数4～6であることが更に好ましい。上記環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

[0025] 上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基が例示できる。置換基としてハロゲン原子を有する場合、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} はハロアルキル基となり、置換基としてアリール基を有する場合、 R^{101} 、 R^{102} 、 R^{103} はアラルキル基となる。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、これらの中でも、フッ素原子又は塩素原子が好ましい。

また、上記アリール基としては、炭素数6～20のアリール基が好ましく、炭素数6～12のアリール基がより好ましい。具体的には、フェニル基、 α -メチルフェニル基、ナフチル基等が例示でき、アリール基で置換されたアルキル基全体、すなわち、アラルキル基としては、ベンジル基、 α -メチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が例示できる。

上記アルコキシ基としては、炭素数1～6のアルコキシ基が好ましく、炭素数1～4のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基が更に好ましい。

また、上記アルキル基がシクロアルキル基である場合、上記シクロアルキル基は置換基として炭素数1～10の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有していてもよく、アルキル基が直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である場合には、置換基として炭素数3～12のシクロアルキル基を有していてもよい。

これらの置換基は、上記置換基で更に置換されていてもよい。

[0026] 上記式(a1-10)において、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} がアリール基を表す場合、上記アリール基は炭素数6～12であることが好ましく、炭素数6～10であることがより好ましい。上記アリール基は置換基を有していてもよく、上記置換基としては炭素数1～6のアルキル基が好ましく例示できる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、1-ナフチル基等が例示できる。

[0027] また、 R^{101} 、 R^{102} 及び R^{103} は互いに結合して、それらが結合している炭素原子と一緒に環を形成することができる。 R^{101} と R^{102} 、 R^{101} と R^{103} 又は R^{102} と R^{103} が結合して環を形成することができる。

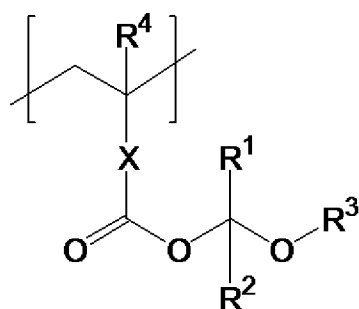
⁰²とR¹⁰³が結合した場合の環構造としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、テトラヒドロフラニル基、アダマンチル基及びテトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。

[0028] なお、上記式（a 1－1 0）において、R¹⁰¹及びR¹⁰²のいずれか一方が、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0029] 上記式（a 1－1 0）で表される保護カルボキシ基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、特開 2 0 1 1－2 2 1 4 9 4 号公報の段落 0 0 3 7～0 0 4 0 に記載の合成方法などで合成することができる。

[0030] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシ基を有する構成単位（a 1－1）の第一の好ましい態様は、下記式で表される構成単位である。

[0031] [化2]



（式中、R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、少なくともR¹及びR²のいずれか一方がアルキル基又はアリール基であり、R³は、アルキル基又はアリール基を表し、R¹又はR²と、R³とが連結して環状エーテルを形成してもよく、R⁴は、水素原子又はメチル基を表し、Xは単結合又はアリーレン基を表す。）

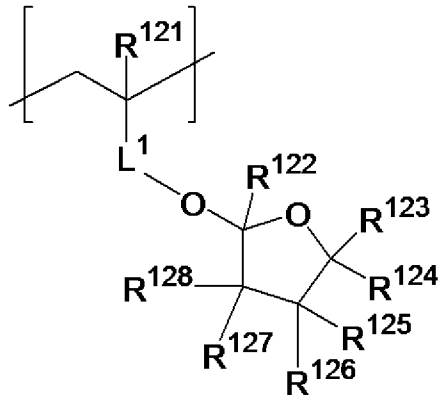
[0032] R¹及びR²がアルキル基の場合、炭素数は1～10のアルキル基が好ましい。R¹及びR²がアリール基の場合、フェニル基が好ましい。R¹及びR²はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

R³は、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数1～10のアルキル基が好ましく、1～6のアルキル基がより好ましい。

Xは、単結合又はアリーレン基を表し、単結合が好ましい。

[0033] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1－1）の第二の好ましい態様は、下記式の構造単位である。

[0034] [化3]



（式中、 R^{121} は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、 L^1 はカルボニル基又はフェニレンカルボニル基を表し、 $R^{122} \sim R^{128}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。）

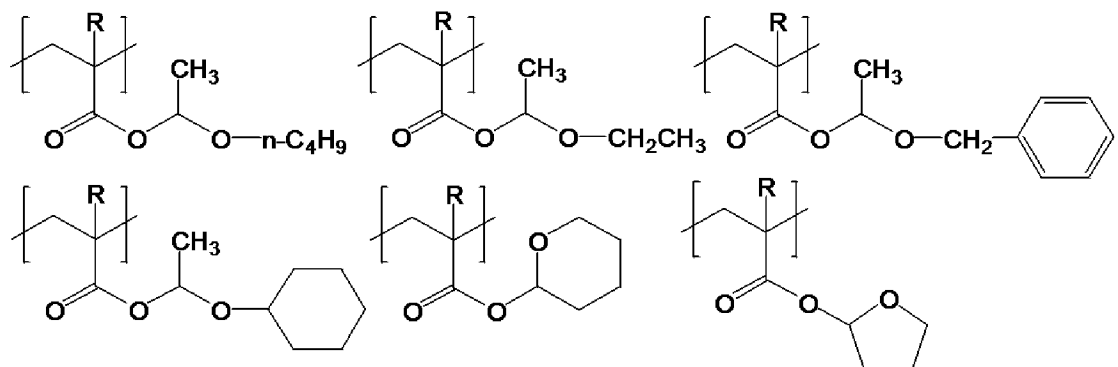
[0035] R^{121} は水素原子又はメチル基が好ましい。

L^1 はカルボニル基が好ましい。

$R^{122} \sim R^{128}$ は、水素原子が好ましい。

[0036] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1－1）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Rは水素原子又はメチル基を表す。

[0037] [化4]



[0038] <<（a 1－2）酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する

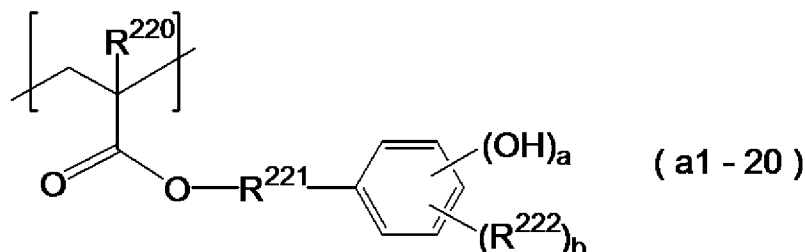
構成単位>>

上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（a 1 - 2）は、フェノール性水酸基を有する構成単位が、以下で詳細に説明する酸分解性基によって保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位である。

[0039] <<<（a 1 - 2 - 1）フェノール性水酸基を有する構成単位>>>

上記フェノール性水酸基を有する構成単位としては、ヒドロキシスチレン系構成単位やノボラック系の樹脂における構成単位が挙げられるが、これらの中では、ヒドロキシスチレン又は α -メチルヒドロキシスチレンに由来する構成単位が、感度の観点から好ましい。また、フェノール性水酸基を有する構成単位として、下記式（a 1 - 2 0）で表される構成単位も、感度の観点から好ましい。

[0040] [化5]



（式（a 1 - 2 0）中、 R^{220} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{221} は単結合又は二価の連結基を表し、 R^{222} はハロゲン原子又は炭素数 1 ～ 5 の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を表し、 a は 1 ～ 5 の整数を表し、 b は 0 ～ 4 の整数を表し、 $a + b$ は 5 以下である。なお、 R^{222} が 2 以上存在する場合、これらの R^{222} は相互に異なってもよいし同じでもよい。）

[0041] 上記式（a 1 - 2 0）中、 R^{220} は水素原子又はメチル基を表し、メチル基であることが好ましい。

また、 R^{221} は単結合又は二価の連結基を表す。単結合である場合には、感度を向上させることができ、更に硬化膜の透明性を向上させることができるので好ましい。 R^{221} の二価の連結基としてはアルキレン基が例示でき、炭素数 1 ～ 12 のアルキレン基が好ましく、炭素数 1 ～ 8 のアルキレン基がより好ま

しく、炭素数 1～3 のアルキレン基が更に好ましい。R²²¹がアルキレン基である場合の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*tert*-ブチレン基、ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。中でも、R²²¹が単結合、メチレン基、エチレン基、1, 2-プロピレン基、1, 3-プロピレン基、又は、2-ヒドロキシ-1, 3-プロピレン基であることが好ましい。また、上記二価の連結基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。また、*a* は 1～5 の整数を表すが、本発明の効果の観点や、製造が容易であるという点から、*a* は 1 又は 2 であることが好ましく、*a* が 1 であることがより好ましい。

また、ベンゼン環における水酸基の結合位置は、R²²¹と結合している炭素原子を基準（1 位）としたとき、4 位に結合していることが好ましい。

R²²²はそれぞれ独立に、ハロゲン原子又は炭素数 1～5 の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。中でも製造が容易であるという点から、塩素原子、臭素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

また、*b* は 0 又は 1～4 の整数を表す。

[0042] 一構成単位（*a* 1－2）に用いることができる酸分解性基－

上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（*a* 1－2）に用いることができる上記酸分解性基としては、上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（*a* 1－1）に用いることができる上記酸分解性基と同様に、公知のものを使用でき、特に限定されない。酸分解性基の中でもアセタールで保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位であることが、感光性樹脂組成物の基本物性、特に感度やパターン形状、感光性樹脂組成物の保存安定性、コンタクトホール形成性

の観点から好ましい。更に、酸分解性基の中でもフェノール性水酸基が上記式（a 1-10）で表されるアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基であることが、感度の観点からより好ましい。なお、フェノール性水酸基が上記式（a 1-10）で表されるアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基である場合、保護フェノール性水酸基の全体としては、 $-Ar-O-CR^{101}R^{102}(OR^{103})$ の構造となっている。なお、Arはアリーレン基を表す。

[0043] フェノール性水酸基のアセタールエステル構造の好ましい例は、 R^{101} =水素原子、 $R^{102}=R^{103}$ =メチル基の組み合わせや R^{101} =水素原子、 R^{102} =メチル基で R^{103} =ベンジル基の組み合わせ、 R^{101} =水素原子、 R^{102} =メチル基で R^{103} =エチル基の組み合わせが例示できる。

[0044] また、フェノール性水酸基がアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、特開2011-215590号公報の段落0042に記載のものなどが挙げられる。

これらの中で、4-ヒドロキシフェニルメタクリレートの1-アルコキシアルキル保護体、4-ヒドロキシフェニルメタクリレートのテトラヒドロピラニル保護体が透明性の観点から好ましい。

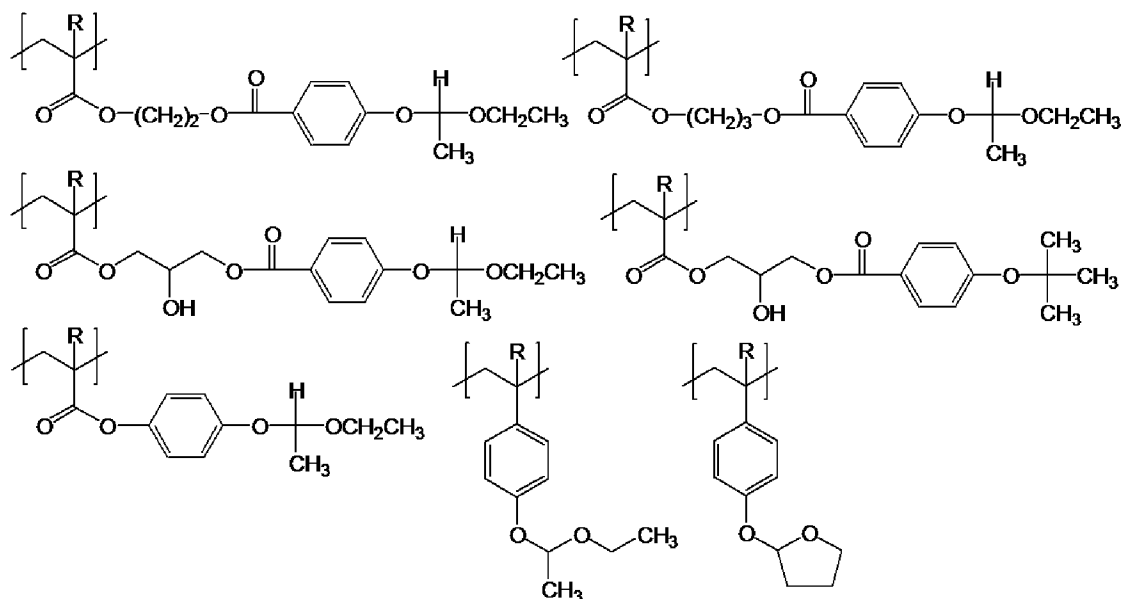
[0045] フェノール性水酸基のアセタール保護基の具体例としては、1-アルコキシアルキル基が挙げられ、例えば、1-エトキシエチル基、1-メトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-(2-クロロエトキシ)エチル基、1-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2-シクロヘキシルエトキシ)エチル基、1-ベンジルオキシエチル基などを挙げることができ、これらは1種単独又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0046] 上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（a 1-2）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のも

のをを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、フェノール性水酸基を有する化合物を酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させることにより合成することができる。上記の合成はフェノール性水酸基を有するモノマーをその他のモノマーと予め共重合させておき、その後、酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させてもよい。

[0047] 上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（a 1－2）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できるが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、Rは水素原子又はメチル基を表す。

[0048] [化6]



[0049] ー構成単位（a 1）の好ましい態様ー

上記構成単位（a 1）を有する重合体が、実質的に、構成単位（a 2）を有しない場合、構成単位（a 1）は、該構成単位（a 1）を有する重合体中、20～100モル％が好ましく、30～90モル％がより好ましい。

上記構成単位（a 1）を有する重合体が、下記構成単位（a 2）を有する場合、単構成単位（a 1）は、該構成単位（a 1）と構成単位（a 2）とを有する重合体中、感度の観点から3～70モル％が好ましく、10～60モル％がより好ましい。また、特に上記構成単位（a 1）が、カルボキシル基

がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位である場合、20～50モル%が好ましい。

なお、本発明において、「構成単位」の含有量をモル比で規定する場合、当該「構成単位」は「モノマー単位」と同義であるものとする。また、本発明において当該「モノマー単位」は、高分子反応等により重合後に修飾されていてもよい。以下においても同様である。

[0050] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1-1）は、上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（a 1-2）に比べると、現像が速いという特徴がある。よって、速く現像したい場合には酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（a 1-1）が好ましい。逆に現像を遅くしたい場合には酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（a 1-2）を用いることが好ましい。

[0051] <（a 2）架橋性基を有する構成単位>

成分Aは、架橋性基を有する構成単位（a 2）を有する重合体を含有することができる。上記架橋性基は、加熱処理で硬化反応を起こす基であれば特に限定はされない。好ましい架橋性基を有する構成単位の態様としては、エポキシ基、オキセタニル基、 $-NH-CH_2-O-R$ （Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。）で表される基、ブロックシアネート基、及び、エチレン性不飽和結合を有する基よりなる群から選ばれた少なくとも1つを含む構成単位が挙げられ、エポキシ基、オキセタニル基、及び、 $-NH-CH_2-O-R$ （Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。）で表される基よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることがより好ましい。その中でも、本発明の感光性樹脂組成物は、上記成分Aが、エポキシ基及びオキセタニル基のうち少なくとも1つを含む構成単位を含むことがより好ましい。より詳細には、以下のものが挙げられる。

[0052] <<（a 2-1）エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位>>

成分Aは、エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（構成単位（a 2 - 1））を有する重合体を含有することが好ましい。3員環の環状エーテル基はエポキシ基とも呼ばれ、4員環の環状エーテル基はオキセタニル基とも呼ばれる。

上記エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（a 2 - 1）は、1つの構成単位中にエポキシ基又はオキセタニル基を少なくとも1つ有していればよく、1つ以上のエポキシ基及び1つ以上オキセタニル基、2つ以上のエポキシ基、又は、2つ以上のオキセタニル基を有していてもよく、特に限定されないが、エポキシ基及び／又はオキセタニル基を合計1～3つ有することが好ましく、エポキシ基及び／又はオキセタニル基を合計1又は2つ有することがより好ましく、エポキシ基又はオキセタニル基を1つ有することが更に好ましい。

[0053] エポキシ基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-3, 4-エポキシブチル、アクリル酸-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、 α -エチルアクリル酸-3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、特許第4 1 6 8 4 4 3号公報の段落0 0 3 1～0 0 3 5に記載の脂環式エポキシ骨格を含有する化合物などが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

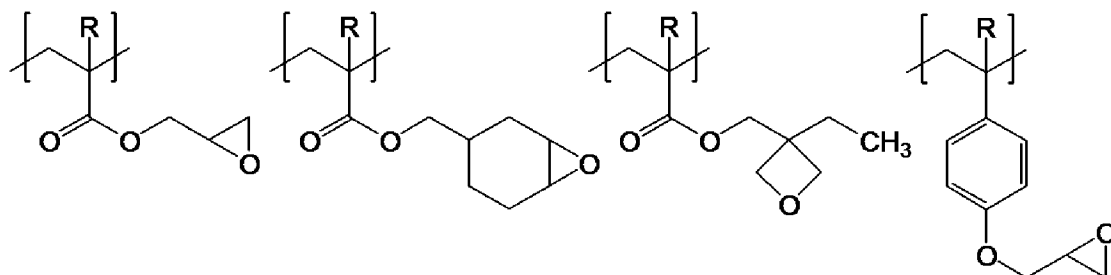
オキセタニル基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、特開2 0 0 1 - 3 3 0 9 5 3号公報の段落0 0 1 1～0 0 1 6に記載のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

上記エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（a 2-1）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、メタクリル酸エステル構造を含有するモノマー、アクリル酸エステル構造を含有するモノマーであることが好ましい。

[0054] これらの中でも好ましいものは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、アクリル酸（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル、及び、メタクリル酸（3-エチルオキセタン-3-イル）メチルである。これらの構成単位は、1種単独又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0055] エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（a 2-1）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Rは、水素原子又はメチル基を表す。

[0056] [化7]



[0057] <<（a 2-2）エチレン性不飽和結合を有する基を有する構成単位>>

上記架橋性基を有する構成単位（a 2）の1つとして、エチレン性不飽和結合を有する基を有する構成単位（a 2-2）が挙げられる（以下、「構成単位（a 2-2）」ともいう。）。上記エチレン性不飽和結合を有する基を有する構成単位（a 2-2）としては、側鎖にエチレン性不飽和結合を有する基を有する構成単位が好ましく、末端にエチレン性不飽和結合を有する基を有し、炭素数3～16の側鎖を有する構成単位がより好ましい。

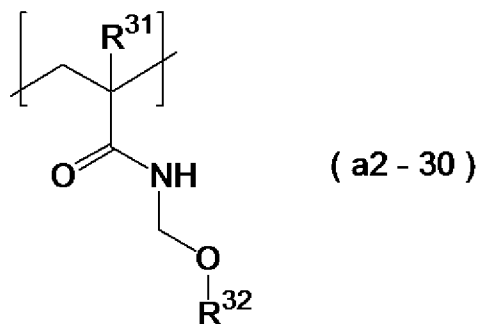
[0058] その他、（a 2-2）エチレン性不飽和結合を有する基を有する構成単位については、特開2011-215580号公報の段落0072～0090

の記載、及び、特開2008-256974号公報の段落0013～0031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。

[0059] $\ll (a2-3) - NH - CH_2 - O - R$ (Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。) で表される基を有する構成単位 $\gg$

本発明で用いる共重合体は、 $-NH - CH_2 - O - R$ (Rは水素原子又は炭素数1～20のアルキル基を表す。) で表される基を有する構成単位 (a2-3) も好ましい。構成単位 (a2-3) を有することで、緩やかな加熱処理で硬化反応を起こすことができ、諸特性に優れた硬化膜を得ることができる。ここで、Rは炭素数1～20のアルキル基が好ましく、炭素数1～9のアルキル基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基のいずれであってもよいが、直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましい。構成単位 (a2) は、下記式 (a2-30) で表される基を有する構成単位であることがより好ましい。

[0060] [化8]



(式 (a2-30) 中、 R^{31} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{32} は炭素数1～20のアルキル基を表す。)

[0061] R^{32} は、炭素数1～9のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基が更に好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基のいずれであってもよいが、好ましくは、直鎖又は分岐のアルキル基である。

R^{32} の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、シクロヘキシル基、及び、*n*-ヘキシル基を挙げることができる。中でも、*i*-ブチル基、*n*-ブチル基、メチル基が好ましい。

[0062] ー構成単位（a 2）の好ましい態様ー

上記構成単位（a 2）を有する重合体が、実質的に、構成単位（a 1）を有しない場合、構成単位（a 2）は、該構成単位（a 2）を有する重合体中、5～90モル％が好ましく、20～80モル％がより好ましい。

上記構成単位（a 2）を有する重合体が、上記構成単位（a 1）を有する場合、構成単位（a 2）の含有量は、該構成単位（a 1）と構成単位（a 2）を有する重合体中、薬品耐性の観点から3～70モル％が好ましく、10～60モル％がより好ましい。

本発明では、更に、いずれの態様にかかわらず、成分Aの全構成単位中、構成単位（a 2）を3～70モル％含有することが好ましく、10～60モル％含有することがより好ましい。

上記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の透明性及び薬品耐性が良好となる。

[0063] <（a 3）その他の構成単位>

本発明において、成分Aは、上記構成単位（a 1）及び／又は（a 2）に加えて、これら以外の他の構成単位（a 3）を有していてもよい。これらの構成単位は、上記重合体成分（1）及び／又は（2）が含まれていてもよい。また、上記重合体成分（1）又は（2）とは別に、実質的に構成単位（a 1）及び構成単位（a 2）を含まずに他の構成単位（a 3）を有する重合体成分を有していてもよい。上記重合体成分（1）又は（2）とは別に、実質的に構成単位（a 1）及び構成単位（a 2）を有さずに他の構成単位（a 3）を有する重合体成分を含む場合、重合体成分の配合量は、全重合体成分中、60質量％以下であることが好ましく、40質量％以下であることがより好ましく、20質量％以下であることが更に好ましい。

[0064] その他の構成単位（a 3）となるモノマーとしては、特に制限はなく、例えば、スチレン類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビスクロ不飽和化合物類、マレイミド化合物類、

不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、その他の不飽和化合物を挙げることができる。また、後述するとおり、酸基を有する構成単位を有していてもよい。その他の構成単位（a 3）となるモノマーは、1種単独又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0065] その他の構成単位（a 3）は、具体的には、スチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニル安息香酸エチル、4-ヒドロキシ安息香酸（3-メタクリロイルオキシプロピル）エステル、（メタ）アクリル酸、（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2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、エチレングリコールモノアセトアセテートモノ（メタ）アクリレートなどによる構成単位を挙げることができる。この他、特開2004-264623号公報の段落0021～0024に記載の化合物を挙げることができる。

[0066] また、その他の構成単位（a 3）としては、スチレン類、又は、脂肪族環式骨格を有するモノマー由来の構成単位が、電気特性の観点で好ましい。具体的にはスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、 α -メチルスチレン、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0067] 更にまた、その他の構成単位（a 3）としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位が、密着性の観点で好ましい。具体的には（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル等が挙げられ、（メタ）アクリル酸メチルがより好ましい。重合体を構成する構成単位中、上記の構成単位（a

3) の含有率は、60モル%以下が好ましく、50モル%以下がより好ましく、40モル%以下が更に好ましい。下限値としては、0モル%でもよいが、例えば、1モル%以上とすることが好ましく、5モル%以上とすることがより好ましい。上記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の諸特性が良好となる。

[0068] 成分Aに含まれる重合体は、その他の構成単位(a3)として、酸基を有する構成単位を有することが好ましい。重合体が酸基を有することにより、アルカリ性の現像液に溶けやすくなり、現像性が良くなる。本発明における酸基とは、 pK_a が11より小さいプロトン解離性基を意味する。酸基は、通常、酸基を形成しうるモノマーを用いて、酸基を含む構成単位として、重合体に組み込まれる。このような酸基を含む構成単位を重合体中に含めることにより、アルカリ性の現像液に対して溶けやすくなる傾向にある。

本発明で用いられる酸基としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、並びに、これらの酸基の酸無水物基、及び、これらの酸基を中和し塩構造とした基等が例示され、カルボン酸基及び／又はフェノール性水酸基が好ましい。上記塩としては、特に制限はないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及び、有機アンモニウム塩が好ましく例示できる。

本発明で用いられる酸基を含む構成単位は、スチレンに由来する構成単位や、ビニル化合物に由来する構成単位、(メタ)アクリル酸及び／又はそのエステルに由来する構成単位であることがより好ましい。例えば、特開2012-88459号公報の段落0021～0023及び段落0029～0044記載の化合物を用いることができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。中でも、*p*-ヒドロキシスチレン、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸に由来する構成単位が好ましい。

[0069] 本発明では、上記重合体成分(1)又は(2)とは別に、実質的に構成単位(a1)及び構成単位(a2)を含まずに他の構成単位(a3)を有する重合体を含んでいてもよい。

このような重合体としては、側鎖にカルボキシル基を有する樹脂が好ましい。例えば、特開昭59-44615号、特公昭54-34327号、特公昭58-12577号、特公昭54-25957号、特開昭59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等が挙げられ、更に側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。実質的に含まないとは重合体中の重量割合が1質量%以下である。

[0070] 例えば、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、特開平7-140654号公報に記載の、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、2-ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

その他にも、特開平7-207211号公報、特開平8-259876号公報、特開平10-300922号公報、特開平11-140144号公報、特開平11-174224号公報、特開2000-56118号公報、特開2003-233179号公報、特開2009-52020号公報等に記載の公知の高分子化合物を使用することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

これらの重合体は、1種類のみ含んでいてもよいし、2種類以上含んでい

てもよい。

[0071] これらの重合体として、市販されている、SMA 1000P、SMA 2000P、SMA 3000P、SMA 1440F、SMA 17352P、SMA 2625P、SMA 3840F（以上、サートマー社製）、ARUFON UC-3000、ARUFON UC-3510、ARUFON UC-3900、ARUFON UC-3910、ARUFON UC-3920、ARUFON UC-3080（以上、東亜合成（株）製）、JONCRYL 690、JONCRYL 678、JONCRYL 67、JONCRYL 586（以上、BASF社製）等を用いることもできる。

[0072] 本発明では、特に、カルボキシル基を有する構成単位、又は、フェノール性水酸基を有する構成単位を含有することが、感度の観点で好ましい。例えば、特開2012-88459号公報の段落0021～0023及び段落0029～0044記載の化合物を用いることができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0073] 酸基を含む構成単位は、全重合体成分の構成単位の1～80モル％が好ましく、1～50モル％がより好ましく、5～40モル％が更に好ましく、5～30モル％が特に好ましく、5～20モル％が最も好ましい。

[0074] 以下に、本発明における重合体成分の好ましい実施形態を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

－第1の実施形態－

重合体成分（1）が、更に、1種又は2種以上のその他の構成単位（a3）を有する態様。

－第2の実施形態－

重合体成分（2）の（a1）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体が、更に、1種又は2種以上のその他の構成単位（a3）を有する態様。

－第3の実施形態－

重合体成分（２）の（ａ２）架橋性基を有する構成単位を有する重合体が、更に、１種又は２種以上のその他の構成単位（ａ３）を有する態様。

－第４の実施形態－

上記第１～第３の実施形態のいずれかにおいて、その他の構成単位（ａ３）として、少なくとも酸基を含む構成単位をいずれかの重合体に有する態様。

－第５の実施形態－

上記重合体成分（１）又は（２）とは別に、更に、実質的に構成単位（ａ１）及び構成単位（ａ２）を有せずに他の構成単位（ａ３）を有する重合体を有する態様。

－第６の実施形態－

上記第１～第５の実施形態の２以上の組み合わせからなる態様。

[0075] ー成分Ａにおける重合体の分子量ー

成分Ａにおける重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、好ましくは１，０００～２００，０００、より好ましくは２，０００～５０，０００の範囲である。上記の数値の範囲内であると、諸特性が良好である。数平均分子量 M_n と重量平均分子量 M_w との比（分散度、 M_w/M_n ）は１．０～５．０が好ましく、１．５～３．５がより好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量や数平均分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィ（GPC）法により測定することが好ましい。本発明におけるゲル浸透クロマトグラフィ法による測定は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSKgel Super HZ M-H、TSK gel Super HZ4000、TSKgel SuperHZ200（東ソー（株）製、４．６mm I D×１５cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いることが好ましい。

[0076] ー成分Ａにおける重合体の製造方法ー

また、成分Ａにおける重合体の合成法についても、様々な方法が知られているが、一例を挙げると、少なくとも上記構成単位（ａ１）及び上記構成単位（ａ３）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体を含むラジカ

ル重合性単量体混合物を有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。また、いわゆる高分子反応で合成することもできる。

[0077] 本発明の感光性樹脂組成物中における成分Aの含有量は、感光性樹脂組成物のチタンブラック以外の固形分に対して、30～99質量%であることが好ましく、40～98質量%であることがより好ましく、60～95質量%であることが更に好ましい。含有量がこの範囲であると、本発明の効果がより奏される。なお、感光性樹脂組成物の固形分とは、溶剤などの揮発性成分を除いた成分を表す。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、成分Aを含有することにより、現像マージンが広い。

更に、本発明の感光性樹脂組成物中における成分Aの含有量は、後述する赤外線カットフィルター（特にガラス基板）に塗布する場合、感光性樹脂組成物のチタンブラック以外の固形分に対して、20～99質量%であることが好ましく、25～98質量%であることがより好ましく、30～95質量%であることが更に好ましい。含有量がこの範囲であると、本発明の効果がより奏される。

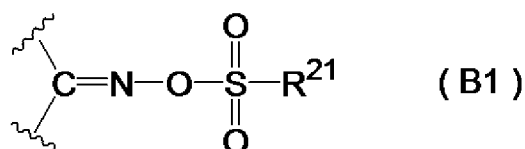
[0078] （成分B）光酸発生剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分B）光酸発生剤を含有する。本発明で使用される光酸発生剤（「成分B」ともいう。）としては、波長300nm以上、好ましくは波長300～450nmの活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造に制限されるものではない。また、波長300nm以上の活性光線に直接感応しない光酸発生剤についても、増感剤と併用することによって波長300nm以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく用いることができる。本発明で使用される光酸発生剤としては、pKaが4以下の酸を発生する光酸発生剤が好ましく、pKaが3以下の酸を発生する光酸発生剤がより好ましく、pKaが2以下の酸を発生する光酸発生剤が最も好ましい。

[0079] 光酸発生剤の例として、トリクロロメチルー s-トリアジン類、スルホニウム塩やヨードニウム塩（オニウム塩）、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、及び、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、絶縁性、感度の観点から、オキシムスルホネート化合物を用いることが好ましい。これら光酸発生剤は、1種単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。トリクロロメチルー s-トリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四級アンモニウム塩類、及び、ジアゾメタン誘導体の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落0083～0088に記載の化合物が例示できる。

[0080] オキシムスルホネート化合物、すなわち、オキシムスルホネート構造を有する化合物としては、下記式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物が好ましく例示でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0081] [化9]



（式（B1）中、 R^{21} は、アルキル基又はアリール基を表し、波線部分は他の基との結合箇所を表す。）

[0082] いずれの基も置換されてもよく、 R^{21} におけるアルキル基は直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。許容される置換基は以下に説明する。

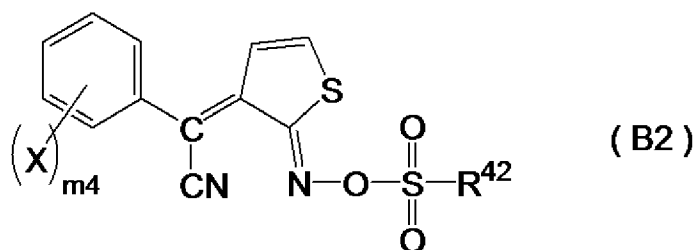
R^{21} のアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましい。 R^{21} のアルキル基は、炭素数6～11のアリール基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は、シクロアルキル基（7，7-ジメチルー2-オキソノルボルニル基などの有橋式脂環基を含む、好ましくはビスシクロアルキル基等）で置換されてもよい。

R^{21} のアリール基としては、炭素数6～11のアリール基が好ましく、フェ

ニル基又はナフチル基がより好ましい。R²¹のアリール基は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基又はハロゲン原子で置換されてもよい。

[0083] 上記式(B1)で表されるオキシムスルホネート構造を含有する上記化合物は、下記式(B2)で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0084] [化10]



(式(B2)中、R⁴²は、アルキル基又はアリール基を表し、Xは、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、m4は、0～3の整数を表し、m4が2又は3であるとき、複数のXは同一でも異なってもよい。)

[0085] Xとしてのアルキル基は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましい。

Xとしてのアルコキシ基は、炭素数1～4の直鎖状又は分岐状アルコキシ基が好ましい。

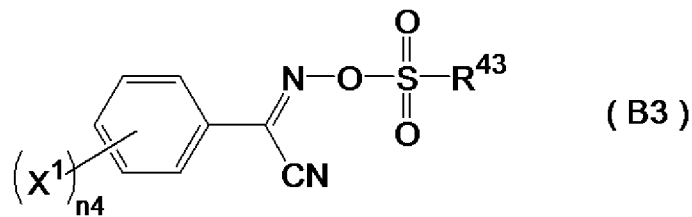
Xとしてのハロゲン原子は、塩素原子又はフッ素原子が好ましい。

m4は、0又は1が好ましい。上記式(B2)中、m4が1であり、Xがメチル基であり、Xの置換位置がオルト位であり、R⁴²が炭素数1～10の直鎖状アルキル基、7,7-ジメチル-2-オキソノルボルニルメチル基、又は、p-トルイル基である化合物が特に好ましい。

[0086] 上記式(B1)で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記式(B3)で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0087]

[化11]



(式 (B 3) 中、 R^{43} は、アルキル基又はアリール基を表し、 X^1 は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基、シアノ基又はニトロ基を表し、 n_4 は 0 ～ 5 の整数を表す。)

[0088] 上記式 (B 3) における R^{43} としては、メチル基、エチル基、 n - プロピル基、 n - ブチル基、 n - オクチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロ - n - プロピル基、パーフルオロ - n - ブチル基、 p - トリル基、4 - クロロフェニル基又はペンタフルオロフェニル基が好ましく、 n - オクチル基が特に好ましい。

X^1 としては、炭素数 1 ～ 5 のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

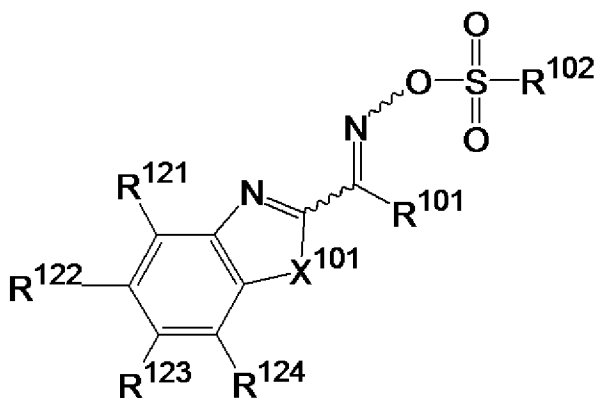
n_4 としては、0 ～ 2 の整数が好ましく、0 又は 1 が特に好ましい。

[0089] 上記式 (B 3) で表される化合物の具体例及び好ましいオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開 2012 - 163937 号公報の段落 0080 ～ 0082 の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0090] 上記式 (B 1) で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記式 (OS - 1) で表される化合物であることも好ましい。

[0091]

[化12]



(OS-1)

[0092] 上記式 (OS-1) 中、 R^{101} は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、シアノ基、アリール基、又は、ヘテロアリール基を表す。 R^{102} は、アルキル基、又は、アリール基を表す。

X^{101} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{105}-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CR^{106}H-$ 、又は、 $-CR^{105}R^{107}-$ を表し、 $R^{105} \sim R^{107}$ はアルキル基、又は、アリール基を表す。

$R^{121} \sim R^{124}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミド基、スルホ基、シアノ基、又は、アリール基を表す。 $R^{121} \sim R^{124}$ のうち2つは、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

$R^{121} \sim R^{124}$ としてはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は、アルキル基が好ましく、また、 $R^{121} \sim R^{124}$ のうち少なくとも2つが互いに結合してアリール基を形成する態様もまた、好ましく挙げられる。中でも、 $R^{121} \sim R^{124}$ がいずれも水素原子である態様が感度の観点から好ましい。

既述の官能基は、いずれも、更に置換基を有していてもよい。

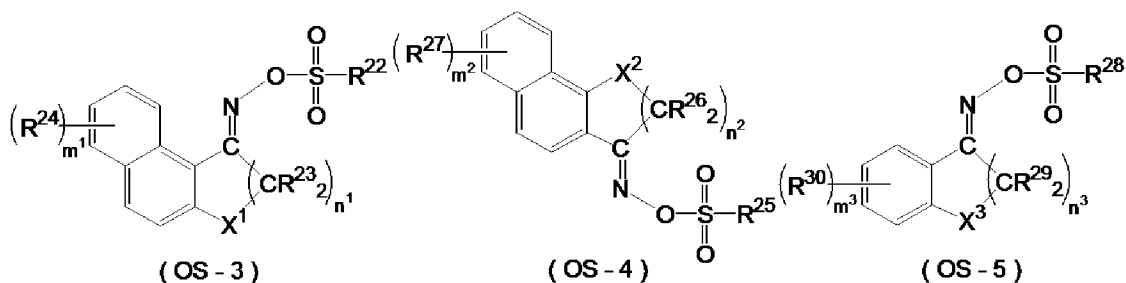
[0093] 上記式 (OS-1) で表される化合物は、例えば、特開2012-163937号公報の段落0087～0089に記載されている式 (OS-2) で

表される化合物であることが好ましく、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0094] 本発明に好適に用いる上記式（OS-1）で表される化合物の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落0128～0132に記載の化合物（例示化合物b-1～b-34）が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

[0095] 本発明では、上記式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記式（OS-3）、下記式（OS-4）又は下記式（OS-5）で表されるオキシムスルホネート化合物であることが好ましい。

[0096] [化13]



（式（OS-3）～式（OS-5）中、 R^{22} 、 R^{25} 及び R^{28} はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、 R^{23} 、 R^{26} 及び R^{29} はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子を表し、 R^{24} 、 R^{27} 及び R^{30} はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基又はアルコキシスルホニル基を表し、 $X^1 \sim X^3$ はそれぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表し、 $n^1 \sim n^3$ はそれぞれ独立に、1又は2を表し、 $m^1 \sim m^3$ はそれぞれ独立に、0～6の整数を表す。）

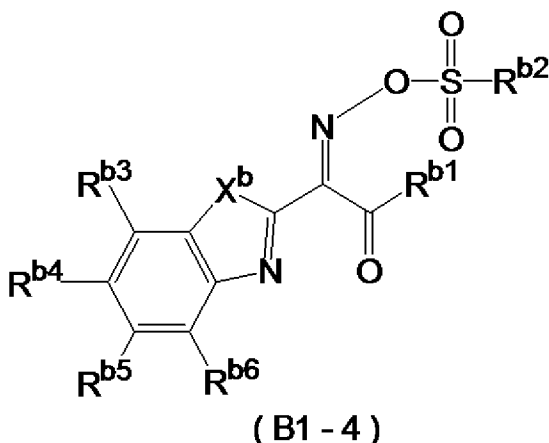
[0097] また、上記式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、例えば、特開2012-163937号公報の段落0117に記載されている、一般式（OS-6）～（OS-11）のいずれかで表される化合物であることが特に好ましく、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0098] 上記一般式（OS-6）～（OS-11）における好ましい範囲は、特開2011-221494号公報の段落0110～0112に記載される一般式（OS-6）～（OS-11）の好ましい範囲と同様である。

[0099] 上記式（OS-3）～上記式（OS-5）で表されるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落0114～0120に記載の化合物が挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0100] 上記式（B1）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記式（B1-4）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0101] [化14]



（式（B1-4）中、 R^{b1} は、アルキル基又はアリール基を表し、 R^{b2} は、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 $R^{b3} \sim R^{b6}$ は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子を表す。ただし、 R^{b3} と R^{b4} 、 R^{b4} と R^{b5} 、又は R^{b5} と R^{b6} が結合して脂環又は芳香環を形成してもよい。 X^b は、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。）

[0102] R^{b1} は、アルキル基又はアリール基を表す。アルキル基は、分岐構造を有するアルキル基又は環状構造のアルキル基が好ましい。

アルキル基の炭素数は、好ましくは3～10である。特にアルキル基が分岐構造を有する場合、炭素数3～6のアルキル基が好ましく、環状構造を有する場合、炭素数5～7のアルキル基が好ましい。アルキル基としては、例

例えば、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、1,1-ジメチルプロピル基、ヘキシル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基などが挙げられ、好ましくは、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基である。

アリール基の炭素数は、好ましくは6~12であり、より好ましくは6~8であり、更に好ましくは6~7である。上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基などが挙げられ、好ましくは、フェニル基である。

R^{b1}が表すアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、直鎖、分岐又は環状のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基など）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、ニトロ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基などが挙げられる。また、これらの基によって更に置換されていてもよい。好ましくは、ハロゲン原子、メチル基である。

[0103] 本発明の感光性樹脂組成物は、透明性の観点から、R^{b1}はアルキル基が好ましく、保存安定性と感度とを両立させる観点から、R^{b1}は、炭素数3~6の分岐構造を有するアルキル基、炭素数5~7の環状構造のアルキル基、又は、フェニル基が好ましく、炭素数3~6の分岐構造を有するアルキル基、又は炭素数5~7の環状構造のアルキル基がより好ましい。このようなかさ高い基（特に、かさ高いアルキル基）をR^{b1}として採用することにより、透明性をより向上させることが可能になる。

かさ高い置換基の中でも、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、ネオペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0104] R^{b2} は、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表す。 R^{b2} が表すアルキル基としては、炭素数1～10の、直鎖、分岐又は環状のアルキル基が好ましい。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、好ましくは、メチル基である。

アリール基としては、炭素数6～10のアリール基が好ましい。上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、*p*-トルイル基（*p*-メチルフェニル基）などが挙げられ、好ましくは、フェニル基、*p*-トルイル基である。

ヘテロアリール基としては、例えば、ピロール基、インドール基、カルバゾール基、フラン基、チオフェン基などが挙げられる。

R^{b2} が表すアルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、 R^{b1} が表すアルキル基及びアリール基が有していてもよい置換基と同義である。

R^{b2} は、アルキル基又はアリール基が好ましく、アリール基がより好ましく、フェニル基がより好ましい。フェニル基の置換基としてはメチル基が好ましい。

[0105] $R^{b3} \sim R^{b6}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）を表す。 $R^{b3} \sim R^{b6}$ が表すアルキル基としては、 R^{b2} が表すアルキル基と同義であり、好ましい範囲も同様である。また、 $R^{b3} \sim R^{b6}$ が表すアリール基としては、 R^{b1} が表すアリール基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

$R^{b3} \sim R^{b6}$ のうち、 R^{b3} と R^{b4} 、 R^{b4} と R^{b5} 、又は、 R^{b5} と R^{b6} が結合して環を形成してもよく、環としては、脂環又は芳香環を形成していることが好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

$R^{b3} \sim R^{b6}$ は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、又は、 R^{b3} と R^{b4} 、 R^{b4} と R^{b5} 、若しくは、 R^{b5} と R^{b6} が結合し

てベンゼン環を構成していることが好ましく、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又は、 R^{b3} と R^{b4} 、 R^{b4} と R^{b5} 、若しくは、 R^{b5} と R^{b6} が結合してベンゼン環を構成していることがより好ましい。

$R^{b3} \sim R^{b6}$ の好ましい態様は以下の通りである。

(態様1) 少なくとも2つは水素原子である。

(態様2) アルキル基、アリール基、又は、ハロゲン原子の数は、1つ以下である。

(態様3) R^{b3} と R^{b4} 、 R^{b4} と R^{b5} 、又は、 R^{b5} と R^{b6} が結合してベンゼン環を構成している。

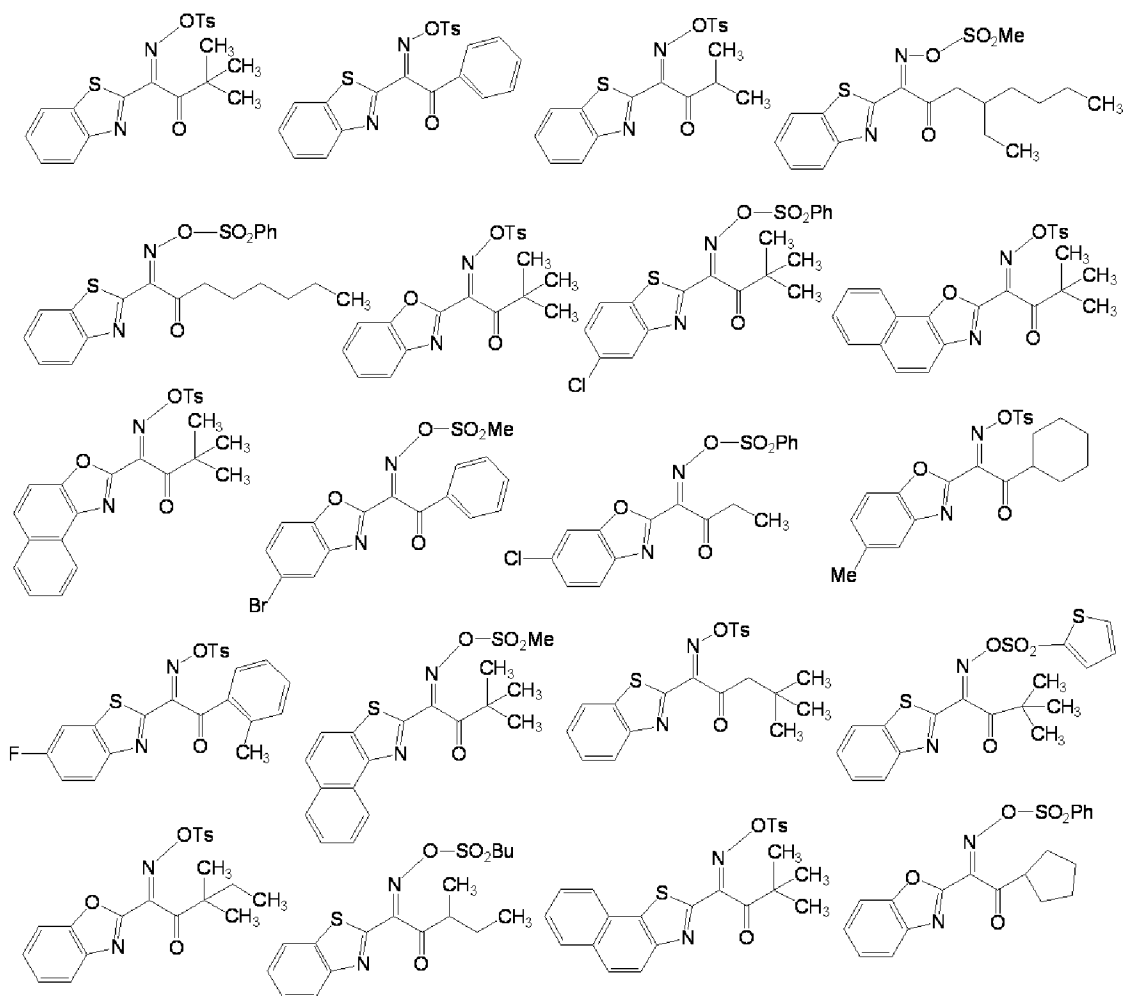
(態様4) 上記態様1と2を満たす態様、及び／又は、上記態様1と3を満たす態様。

[0106] X^b は、 $-O-$ 又は $-S-$ を表す。

[0107] 上記式(B 1-4)の具体例としては、以下のような化合物が挙げられるが、本発明では特にこれに限定されない。なお、例示化合物中、 T_s はトシル基(p-トルエンスルホニル基)を表し、 Me はメチル基を表し、 Bu はn-ブチル基を表し、 Ph はフェニル基を表す。

[0108]

[化15]



[0109] 本発明の感光性樹脂組成物において、（成分B）光酸発生剤は、感光性樹脂組成物中の成分A 100質量部に対して、0.1～15質量部使用することが好ましく、0.5～10質量部使用することがより好ましい。また、成分Bは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

また、本発明の感光性樹脂組成物における（成分B）光酸発生剤は、赤外線カットフィルター（特にガラス基板）に塗布する場合、感光性樹脂組成物中の成分A 100質量部に対して、0.1～30質量部使用することが好ましく、0.5～20質量部使用することがより好ましい。

[0110] （成分C）溶剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分C）溶剤を含有する。本発明の感光性樹脂組成物は、必須成分と、更に後述の任意の成分を（成分C）溶剤に溶

解又は分散した液として調製されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に使用される溶剤としては、公知の溶剤を用いることができ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エステル類、ケトン類、アミド類、ラクトン類等が例示できる。また、本発明の感光性樹脂組成物に使用される溶剤の具体例としては特開2011-221494号公報の段落0174～0178に記載の溶剤、特開2012-194290号公報の段落0167～0168に記載の溶剤も挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0111] また、これらの溶剤に更に必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、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、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の溶剤を添加することもできる。

これら溶剤は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。本発明に用いることができる溶剤は、1種単独、又は、2種を併用することが好ましい。

[0112] また、成分Cとしては、沸点130℃以上160℃未満の溶剤、沸点160℃以上の溶剤、又は、これらの混合物であることが好ましい。

沸点130℃以上160℃未満の溶剤としては、プロピレングリコールモ

ノメチルエーテルアセテート（沸点 146℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点 158℃）、プロピレングリコールメチル-*n*-ブチルエーテル（沸点 155℃）、プロピレングリコールメチル-*n*-プロピルエーテル（沸点 131℃）が例示できる。

沸点 160℃以上の溶剤としては、3-エトキシプロピオン酸エチル（沸点 170℃）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル（沸点 176℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート（沸点 160℃）、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点 213℃）、3-メトキシブチルエーテルアセテート（沸点 171℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点 189℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点 162℃）、プロピレングリコールジアセテート（沸点 190℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点 220℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点 175℃）、1,3-ブチレングリコールジアセテート（沸点 232℃）が例示できる。

これらの中でも、溶剤としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類及びエステル類よりなる群から選ばれた少なくとも1種の溶剤が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル及び／又は3-エトキシプロピオン酸エチルがより好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル及び3-エトキシプロピオン酸エチルが特に好ましい。

[0113] 本発明の感光性樹脂組成物における（成分C）溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の、10～95質量%であることが好ましく、50～95質量%であることがより好ましく、60～90質量%であることが更に好ましい。

[0114] （成分D）架橋性基を有し、かつ分子量が100～2,000の範囲である化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、架橋性基を有し、かつ分子量が100～2

， 000 の範囲である化合物（以下、単に「架橋剤」ともいう。）を含有する。架橋剤を添加することにより、本発明の感光性樹脂組成物により得られる硬化膜をより強固な膜とすることができる。また、成分 D は、上記酸分解性基を有しない化合物であることが好ましい。

架橋剤としては、熱によって架橋反応が起こるものであれば制限はない（ただし、成分 A を除く。）。すなわち、架橋剤としては熱架橋剤が好適に使用される。例えば、以下に述べる分子内に 2 個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物、アルコキシメチル基含有架橋剤、少なくとも 1 個のエチレン性不飽和結合を有する化合物、ブロックイソシアネート化合物、又は、アルコキシシラン化合物等を添加することができる。中でも、分子内に 2 個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物が好ましく、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物がより好ましい。

[0115] 成分 D の分子量は、100～2,000 の範囲であり、150～1,000 の範囲であることが好ましく、180～800 の範囲であることがより好ましく、200～500 の範囲であることが更に好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物中における成分 D の総含有量は、感光性樹脂組成物のチタンブラック以外の固形分 100 質量部に対し、1～50 質量部であることが好ましく、2～30 質量部であることがより好ましく、3～20 質量部であることが更に好ましい。この範囲で添加することにより、機械的強度及び耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる。架橋剤は複数を併用することもでき、その場合は架橋剤を全て合算して含有量を計算する。

また、成分 D における架橋性基としては、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシメチル基、メチロール基、ブロックイソシアネート基、及び、エチレン性不飽和結合を有する基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることが好ましく、エポキシ基、オキセタニル基、及び、エチレン性不飽和結合を有する基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることがより好ましい。上記態様であると、硬化物の光学濃度及び表面強度により優れる。

[0116] <分子内に 2 個以上のエポキシ基又はオキセタニル基を有する化合物>

分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0117] これらは市販品として入手できる。例えば、JER152、JER157S70、JER157S65、JER806、JER828、JER1007（（株）三菱ケミカルホールディングス製）など、特開2011-221494号公報の段落0189に記載の市販品などが挙げられ、その他にも、ADEKA RESIN EP-4000S、同EP-4003S、同EP-4010S、同EP-4011S（以上、（株）ADEKA製）、NC-2000、NC-3000、NC-7300、XD-1000、EPPN-501、EPPN-502（以上、（株）ADEKA製）、デナコールEX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-211、EX-212、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-911、EX-941、EX-920、EX-931、EX-212L、EX-214L、EX-216L、EX-321L、EX-850L、DLC-201、DLC-203、DLC-204、DLC-205、DLC-206、DLC-301、DLC-402（以上、ナガセケムテックス（株）製）、YH-300、YH-301、YH-302、YH-315、YH-324、YH-325（以上、新日鐵化学（株）製）などが挙げられる。

これらは1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0118] これらの中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及び脂肪族エポキシ樹脂がより好ましく挙げられ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂が特に好ましく挙げられる。

[0119] 分子内に2個以上のオキシタニル基を有する化合物の具体例としては、アロンオキシタンOXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX（以上、東亜合成（株）製）を用いることができる。

また、オキシタニル基を含む化合物は、単独で又はエポキシ基を含む化合物と混合して使用することが好ましい。

[0120] <アルコキシメチル基含有架橋剤>

アルコキシメチル基含有架橋剤としては、アルコキシメチル化メラミン、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン、アルコキシメチル化グリコールウリル及びアルコキシメチル化尿素等が好ましい。これらは、それぞれメチロール化メラミン、メチロール化ベンゾグアナミン、メチロール化グリコールウリル、又は、メチロール化尿素のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等を挙げることができるが、アウトガスの発生量の観点から、メトキシメチル基が特に好ましい。

これらの架橋性化合物のうち、アルコキシメチル化メラミン、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン、アルコキシメチル化グリコールウリルが好ましい架橋性化合物として挙げられ、透明性の観点から、アルコキシメチル化グリコールウリルが特に好ましい。

これらアルコキシメチル基含有架橋剤は、市販品として入手可能であり、例えば、サイメル300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UFR65、300（以上、三井サイアミッド（株）製）、ニカラックMX-750、-032、-706、-708、-40、-31、-270、-280、-290、ニカラックMS-11、ニカラックMW-30HM、-100LM、-390、（以上、（株）三和ケミカル製）などを好ましく使用することができる。

[0121] <ブロックイソシアネート化合物>

本発明の感光性樹脂組成物では、架橋剤として、ブロックイソシアネート化合物も好ましく採用できる。ブロックイソシアネート化合物は、ブロックイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限はないが、硬化性の観点から、1分子内に2以上のブロックイソシアネート基を有する化合物であることが好ましい。

なお、本発明におけるブロックイソシアネート基とは、熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であり、例えば、ブロック剤とイソシアネート基とを反応させイソシアネート基を保護した基が好ましく例示できる。また、上記ブロックイソシアネート基は、90℃～250℃の熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であることが好ましい。

また、ブロックイソシアネート化合物としては、その骨格は特に限定されるものではなく、1分子中にイソシアネート基を2個有するものであればどのようなものでもよく、脂肪族、脂環族又は芳香族のポリイソシアネートであってよいが、例えば2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,9-ノナメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサ-1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサ-1,4-ジメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-メチレンジトリレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイ

ソシアネート、水素化 1, 3-キシリレンジイソシアネート、水素化 1, 4-キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物及びこれらの化合物から派生するプレポリマー型の骨格の化合物を好適に用いることができる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート (TDI) やジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) が特に好ましい。

[0122] 本発明の感光性樹脂組成物におけるブロックイソシアネート化合物の母構造としては、ビウレット型、イソシアヌレート型、アダクト型、2官能プレポリマー型等を挙げることができる。

上記ブロックイソシアネート化合物のブロック構造を形成するブロック剤としては、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物、メルカプタン化合物、イミダゾール系化合物、イミド系化合物等を挙げることができる。これらの中でも、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物から選ばれるブロック剤が特に好ましい。

[0123] 上記オキシム化合物としては、アルドキシム、及び、ケトオキシムが挙げられ、具体的には、アセトキシム、ホルムアルドキシム、シクロヘキサノオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等が例示できる。

上記ラクタム化合物としては、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクタム等が例示できる。

上記フェノール化合物としては、フェノール、ナフトール、クレゾール、キシレノール、ハロゲン置換フェノール等が例示できる。

上記アルコール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が例示できる。

上記アミン化合物としては、1級アミン及び2級アミンが挙げられ、芳香族アミン、脂肪族アミン、脂環族アミンいずれでもよく、アニリン、ジフェニルアミン、エチレンジイミン、ポリエチレンジイミン等が例示できる。

上記活性メチレン化合物としては、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル等が例示できる。

上記ピラゾール化合物としては、ピラゾール、メチルピラゾール、ジメチルピラゾール等が例示できる。

上記メルカプタン化合物としては、アルキルメルカプタン、アリールメルカプタン等が例示できる。

[0124] 本発明の感光性樹脂組成物に使用できるブロックイソシアネート化合物は、市販品として入手可能であり、例えば、コロネートAPステابلM、コロネート2503、2515、2507、2513、2555、ミリオネートMS-50（以上、日本ポリウレタン工業（株）製）、タケネートB-830、B-815N、B-820NSU、B-842N、B-846N、B-870N、B-874N、B-882N（以上、三井化学（株）製）、デュラネート17B-60PX、17B-60P、TPA-B80X、TPA-B80E、MF-B60X、MF-B60B、MF-K60X、MF-K60B、E402-B80B、SBN-70D、SBB-70P、K6000（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、デスモジュールBL1100、BL1265 MPA/X、BL3575/1、BL3272MPA、BL3370MPA、BL3475BA/SN、BL5375MPA、VPLS2078/2、BL4265SN、PL340、PL350、スミジュールBL3175（以上、住化バイエルウレタン（株）製）等を好ましく使用することができる。

[0125] ＜アルコキシシラン化合物＞

アルコキシシリル基を有する架橋剤としては、トリアルコキシシリル基を有する化合物が好ましい。アルコキシシリル基以外の架橋基を有することもできる。なお、本発明においては、アルコキシシリル基を有する架橋剤は、

アルコキシシリル基以外の架橋基を有していても、アルコキシシラン化合物として扱う。

アルコキシシラン化合物として具体的には、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリアコキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、 γ -クロロプロピルトリアルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。これらのうち、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランや γ -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、 γ -グリシドキシプロピルトリアルコキシシランが更に好ましく、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが特に好ましい。これらは1種単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0126] また、下記の式で表される化合物も好ましく採用できる。

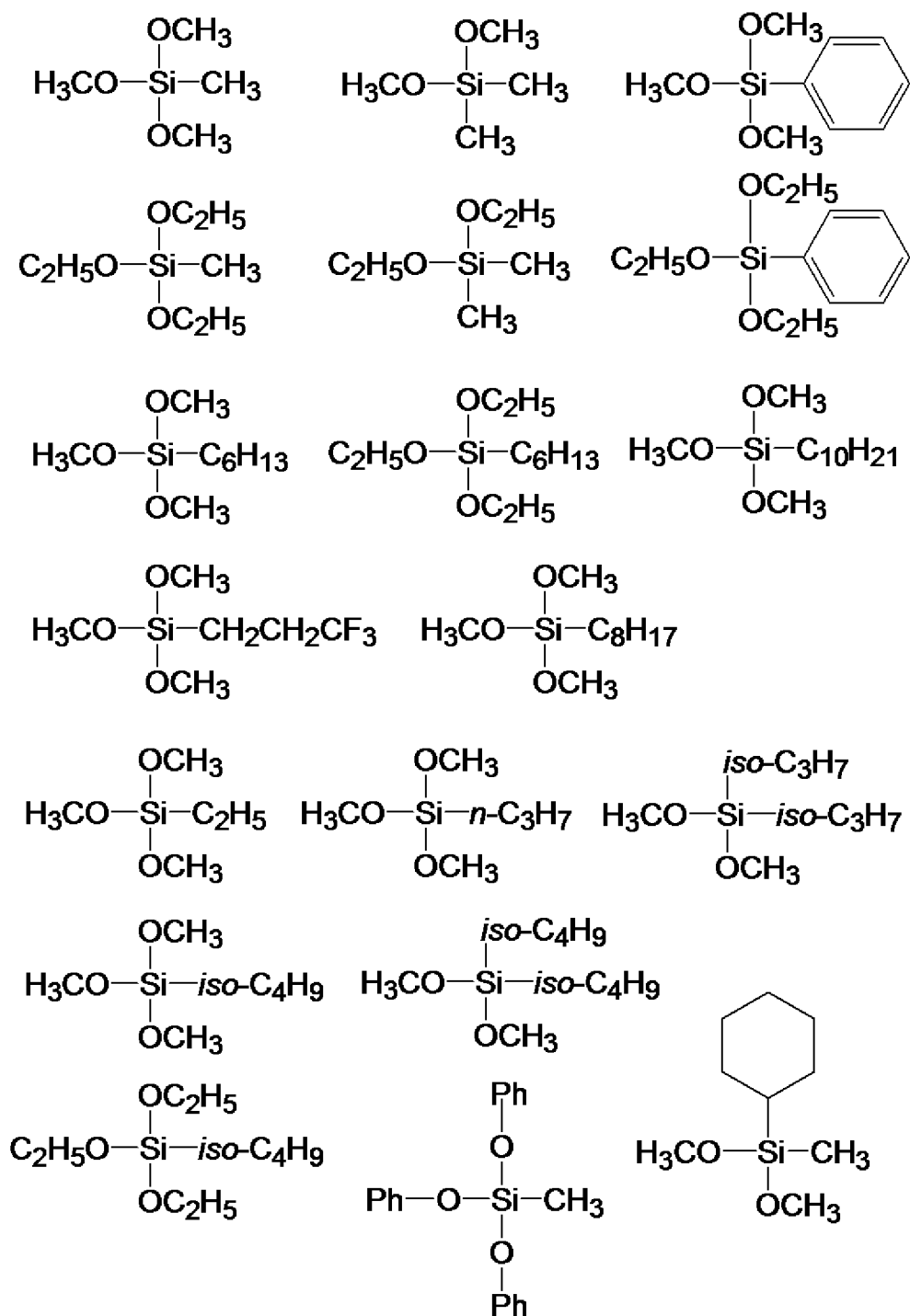


式中、 R^1 は反応性基を有さない炭素数1～20の炭化水素基であり、 R^2 は炭素数1～3のアルキル基又はフェニル基であり、 n は1～3の整数である。

具体例として以下の化合物を挙げることができる。なお、Phはフェニル基を表す。

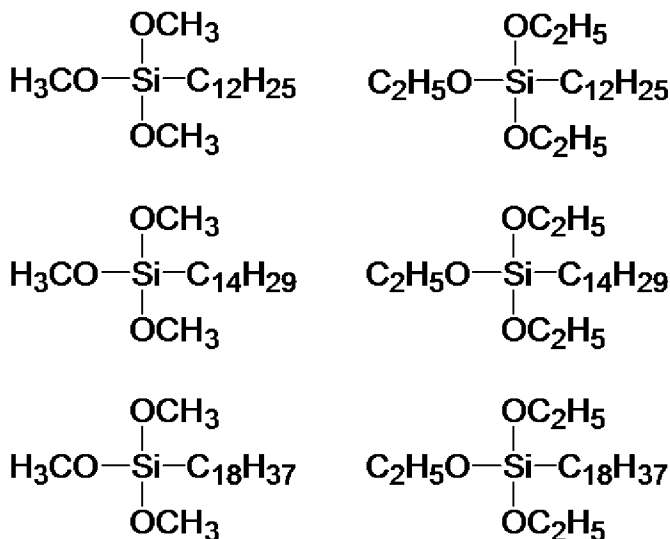
[0127]

[化16]



[0128]

[化17]



[0129] 本発明の感光性樹脂組成物におけるアルコキシシラン化合物は、特にこれらに限定することなく、公知のものを使用することができる。

また、アルコキシシラン化合物を用いると、表面硬度向上効果の他に、本発明の感光性樹脂組成物により形成された膜と基板との密着性を向上できる。

[0130] <少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物>

少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレート、3官能以上の（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物を好適に用いることができる。

単官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられる。

2官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール

ジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレートなどが挙げられる。

3官能以上の（メタ）アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ（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、トリ（（メタ）アクリロイロキシエチル）フォスフェート、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）アクリレートなどが挙げられる。

これらの少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物は、1種単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

また、少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物を加える場合には、ラジカル重合開始剤を添加することが好ましく、熱ラジカル重合開始剤を添加することがより好ましい。ラジカル重合開始剤としては、公知のものを用いることができる。

また、（メタ）アクリル基を有する化合物であれば、マイケル付加反応による架橋も可能である。

[0131] 一感光性樹脂組成物における架橋性基当量一

感光性樹脂組成物の固形分中の架橋性基当量について説明する。

固形分中の架橋性基当量とは、組成物の固形分中に架橋性基が1molある場合の固形分の質量（g）である。組成物の固形分を一定量はかり取り、その固形分中に含まれる架橋性基量を測定することで求めることができる。

具体的には、本発明の感光性樹脂組成物よりチタンブラックを沈降させたものを試料とし、上記の測定を行う。チタンブラックの沈降については、一旦、感光性樹脂組成物を溶剤により希釈し行ってもよい。

架橋性基がエポキシ基である場合には、JIS K7236：2001に規定されるエポキシ当量の測定と同様の方法で求めることができる。また、他の架橋性基の場合も同様にして測定できる。

本発明の感光性樹脂組成物における架橋性基当量は、硬化膜強度の観点から、感光性樹脂組成物の有機固形分 1 g あたり、1,000 以下が好ましく、550 以下がより好ましく、300 以下が更に好ましく、200 以下が最も好ましい。下限値については、特に限定はないが、感度、現像性の観点から、100 以上が好ましい。なお、感光性樹脂組成物の有機固形分とは、溶剤などの揮発性成分、及び、チタンブラックなどの無機成分を除いた成分を表す。

[0132] (成分 S) チタンブラック

本発明の感光性樹脂組成物は、(成分 S) チタンブラックを含有する。

本発明におけるチタンブラックとは、チタン原子を有する黑色粒子で、具体的な成分は低次酸化チタンや酸窒化チタン等である。

[0133] チタンブラックの製造方法としては、二酸化チタンと金属チタンとの混合体を還元雰囲気中で加熱し還元する方法、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを、水素を含む還元雰囲気中で還元する方法、二酸化チタン又は水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法、二酸化チタン又は水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させアンモニア存在下で高温還元する方法などがある。

また、チタンブラック粒子は、分散性向上、凝集性抑制などの目的で、必要に応じ、表面を修飾することが可能である。例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムでチタンブラック粒子を被覆することが可能であり、また、特開 2007-302836 号公報に示されるような撥水性物質でチタンブラック粒子の表面を処理することも可能である。

[0134] チタンブラックの形状は、特に制限はないが、粒子状であることが好ましい。

チタンブラックの粒子径は、特に制限はないが、分散性、着色性の観点から、平均 1 次粒子径が 3 nm 以上 2,000 nm 以下の範囲であることが好ましく、平均 1 次粒子径が 10 nm 以上 500 nm 以下の範囲であることが

より好ましく、平均1次粒子径が10nm以上100nm以下の範囲であることが更に好ましい。

チタンブラックの粒子径は、以下の方法により測定することができる。

粒径の測定方法としては、透過型電子顕微鏡を用いて粒子を直接観察し、短軸径や長軸径を計測する方法や、小角エックス線散乱法を用いて被測定物中に含有する所定の粒子径に対する粒子含有率を定める方法により、測定できることが知られている。

[0135] チタンブラックの比表面積は、特に限定がないが、かかるチタンブラックを撥水化剤で表面処理した後の撥水性が所定の性能となるためには、BET法にて測定した値が、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

[0136] チタンブラックの市販品の例としては例えば、三菱マテリアル（株）製チタンブラック10S、12S、13M、13M-C、13R、13R-N、赤穂化成（株）製ティラック（T i l a c k）Dなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定することなく、種々のチタンブラックを使用することができる。

[0137] また、本発明におけるチタンブラックには、必要に応じて体質顔料（e x t e n d e r p i g m e n t）を添加してもよい。このような体質顔料としては、例えば、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、塩基性炭酸マグネシウム、アルミナ白、グロス白、サターン白、ハイドロタルサイト等を挙げることができる。これらの体質顔料は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。体質顔料の使用量は、チタンブラック100質量部に対して、0～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましく、10～40質量部であることが更に好ましい。本発明において、上記チタンブラック及び体質顔料は、場合により、それらの表面をポリマーで改質して使用することができる。

[0138] 本発明の感光性樹脂組成物におけるチタンブラックの含有量は、感光性樹脂組成物により得られる遮光性カラーフィルター等に要求される遮光性と膜

厚等を考慮して、適宜決定すればよいが、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対して、5質量%以上とすることが好ましく、10質量%以上とすることがより好ましく、20質量%以上とすることが更に好ましく、25質量%以上とすることが特に好ましく、40質量%以上とすることが最も好ましく、また、80質量%とすることが好ましく、70質量%以下とすることがより好ましく、65質量%以下とすることが更に好ましく、60質量%以下とすることが特に好ましい。

また、遮光性カラーフィルター及び赤外線カットフィルターに使用する場合、本発明の感光性樹脂組成物におけるチタンブラックの含有量は、本発明の感光性樹脂組成物の全固形分に対して、40～70質量%であることが好ましく、45～65質量%であることがより好ましく、50～65質量%であることが特に好ましい。上記範囲であると、薄膜でありながら遮光性に優れ、表面硬度が高い硬化物が得られ、更に解像性に優れる。

[0139] また、本発明の感光性樹脂組成物には遮光用顔料として、チタンブラック以外のものを混合して使用してもよい。

このような混合可能な遮光用顔料としては、可視光領域に吸光度を有するものであれば特に限定はされず、上記した体質顔料、カーボンブラック、C. I. Pigment Blue 1, 2, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80、C. I. Pigment Violet 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42、C. I. Pigment Brown 25, 28、C. I. Pigment Black 1, 7等の有機顔料等を挙げることができる。

チタンブラック以外の遮光用顔料を混合して使用する例として、チタンブラックとカーボンブラックとを6:1で混合した物、チタンブラックと酸化チタンとを3:1で混合した物などが挙げられる。

混合して使用するチタンブラック以外の遮光用顔料は、チタンブラック100質量部に対して、0～90質量部の範囲で用いることが好ましく、0～

50質量部の範囲で用いることがより好ましい。

[0140] 本発明において、チタンブラックは、適当な分散剤及び溶剤中でボールミル、ロッドミル等の混合装置を用いて混合・分散することにより調製された分散液として使用に供することもできる。

上記分散液の調製に使用される溶剤としては、例えば、上述した（成分C）溶剤のほか、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、ネオペンタノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類等を挙げることができる。

これらの溶剤は、1種単独又は2種以上を混合して使用することができる。

[0141] 本発明に用いることができるチタンブラックは、チタンブラック分散液として感光性樹脂組成物の製造に使用してもよい。

上記チタンブラック分散液は、分散液中のチタンブラックの含有量が5質量%以上99質量%以下となるように調整されることが好ましく、40質量%以上92質量%以下であることがより好ましく、40質量%以上80質量%以下であることが更に好ましい。

また、本発明のチタンブラック分散液を用いたレジストを、赤外線カットフィルター（特にガラス基板）に塗布する場合、感光性樹脂組成物のチタンブラック以外の固形分に対して、20～99質量%であることが好ましく、25～98質量%であることがより好ましく、30～95質量%であることが更に好ましい。含有量がこの範囲であると、本発明の効果がより奏される。

[0142] （成分E）分散剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分E）分散剤を含有することが好ましい。分散剤を含有することにより、成分Sの樹脂組成物中における分散性をより向上させることができる。

分散剤としては、公知の分散剤を用いることができ、例えば、公知の顔料分散剤を適宜選択して用いることができる。

また、分散剤としては、高分子分散剤を好ましく用いることができる。なお、高分子分散剤とは、分子量（重量平均分子量）が1,000以上の分散剤である。

[0143] 分散剤としては、多くの種類の化合物を使用可能であり、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ－No. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等のカチオン系界面活性剤；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等のノニオン系界面活性剤；W004、W005、W017（裕商（株）製）等のアニオン系界面活性剤；EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマー400、EFKAポリマー401、EFKAポリマー450（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、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（いずれもサンノブコ（株）製）等の高分子分散剤；ソルスパース3000、5000、9000、12000、13240、13940、17000、24000、26000、28000などの各種ソルスパース分散剤（アストラゼネカ（株）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（ADEKA（株）製）及びイソネットS-20（三洋化成工業（株）製）、DISPERBYK 101、103、106、108、109、111、112、116、130、140、142、162、163、164、166、167、170、171、174、176、180、1

82, 2000, 2001, 2050, 2150 (ビックケミー社製) が挙げられる。その他、アクリル系共重合体など、分子末端又は側鎖に極性基を有するオリゴマー又はポリマーが挙げられる。

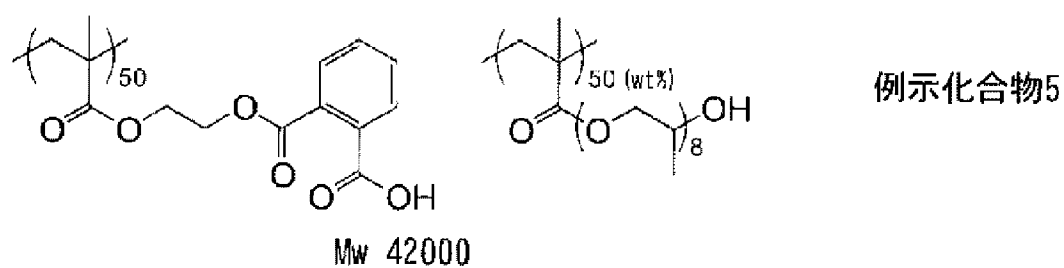
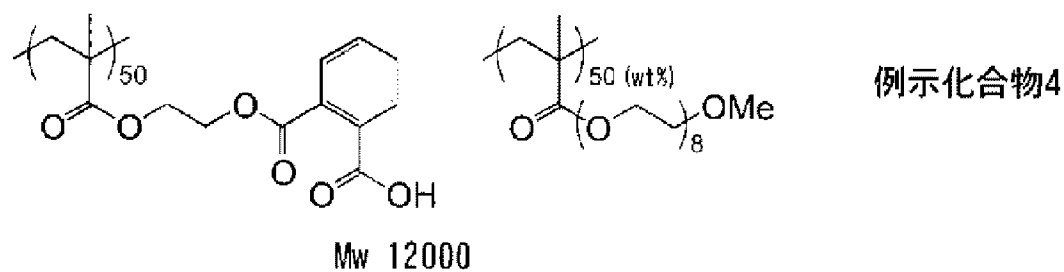
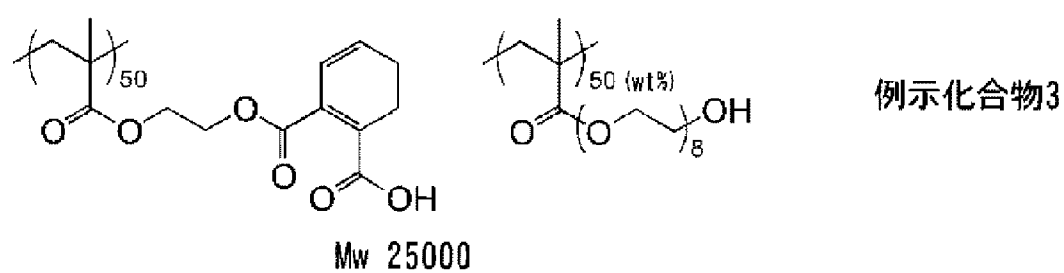
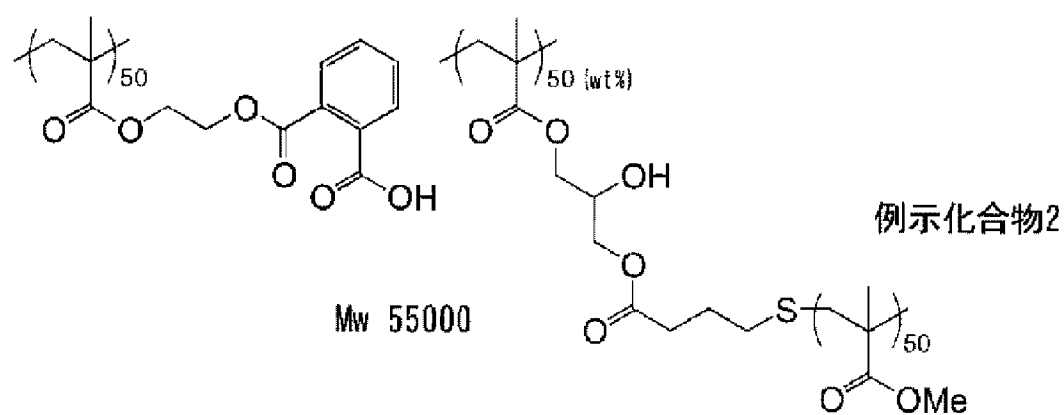
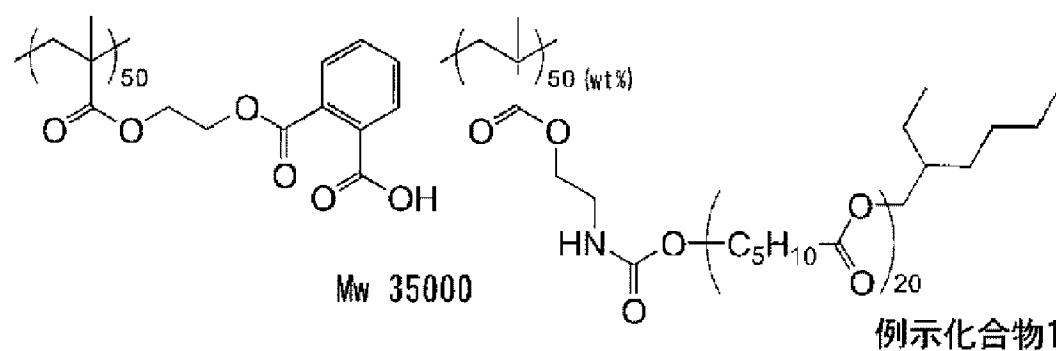
[0144] 本発明の感光性樹脂組成物に用いられる分散剤の具体例としては、上記の他に、以下の例示化合物 1 ～例示化合物 26 が挙げられる。

分散剤としては、側鎖に酸基を有する高分子分散剤であることが好ましく、側鎖にカルボキシル基を有する高分子分散剤であることがより好ましい。

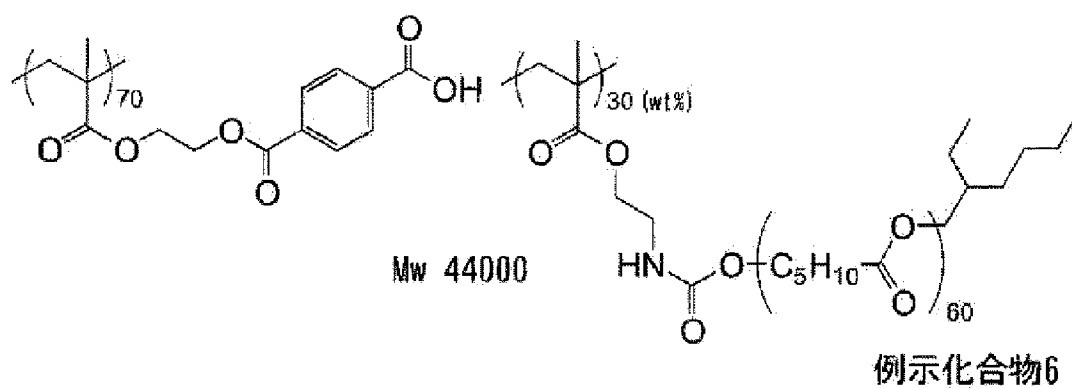
また、分散剤としては、側鎖にグラフト鎖を有する高分子分散剤であることが好ましく、側鎖に酸基とグラフト鎖とを有する高分子分散剤であることがより好ましい。なお、グラフト鎖とは、側鎖に有する主鎖とは異なるポリマー鎖のことである。グラフト鎖としては、グラフト鎖 1 本あたりの水素原子を除いた原子数が 40 ～ 10,000 であることが好ましく、グラフト鎖 1 本あたりの水素原子を除いた原子数が 50 ～ 2,000 であることがより好ましく、グラフト鎖 1 本あたりの水素原子を除いた原子数が 60 ～ 1,000 であることが更に好ましい。

[0145]

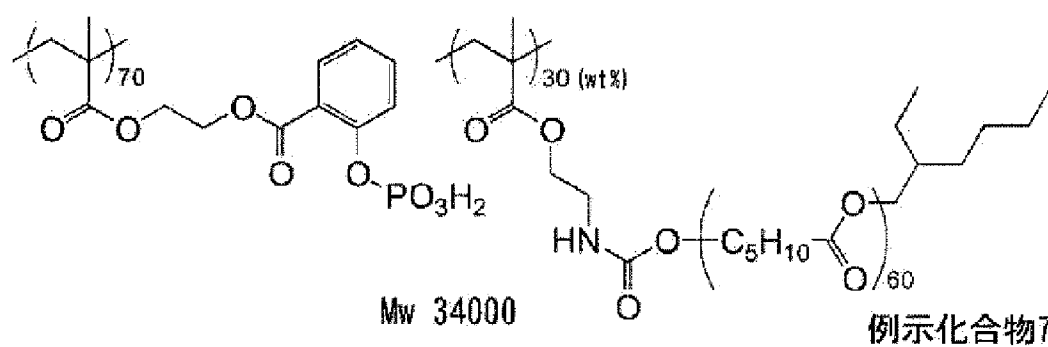
[化18]



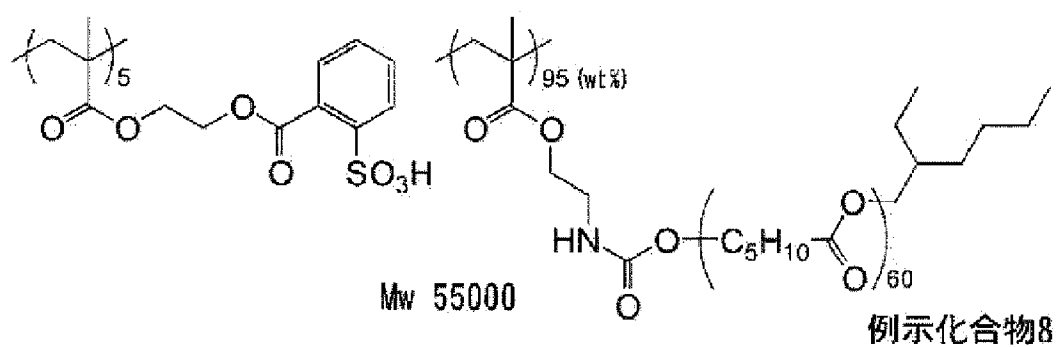
[0146] [化19]



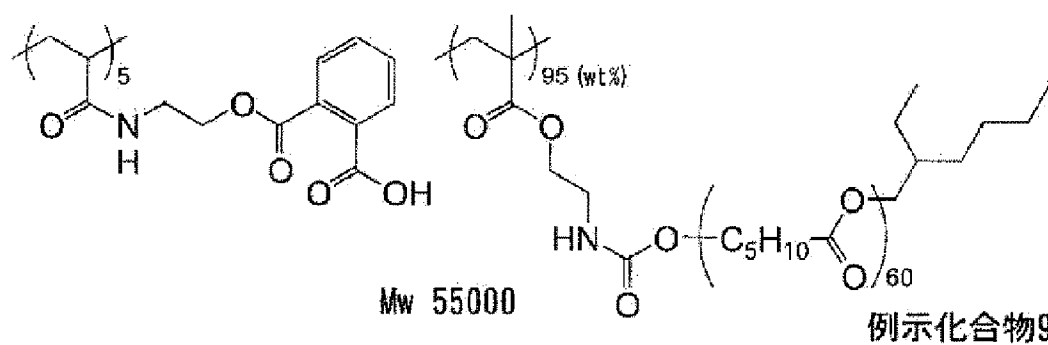
例示化合物6



例示化合物7

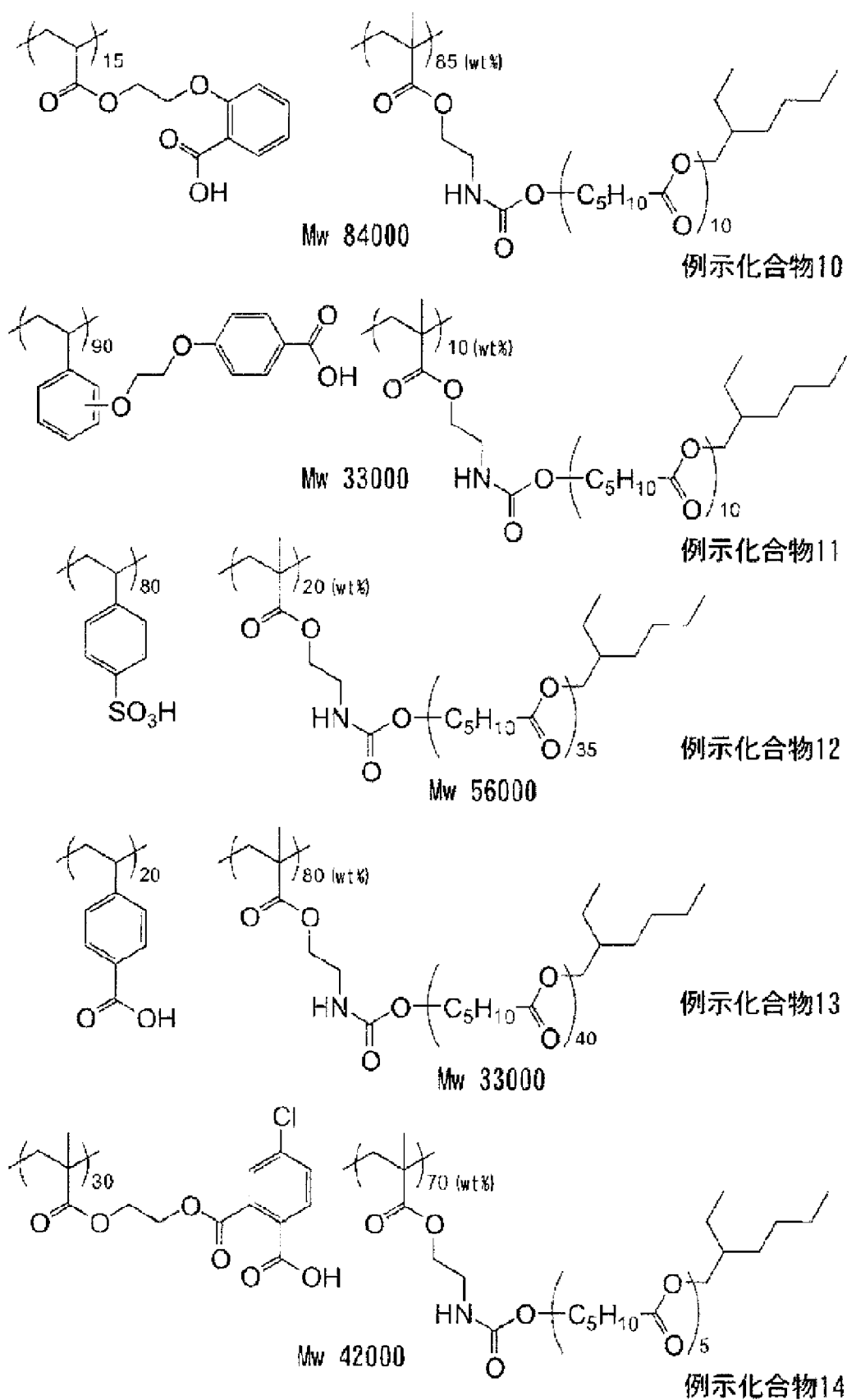


例示化合物8

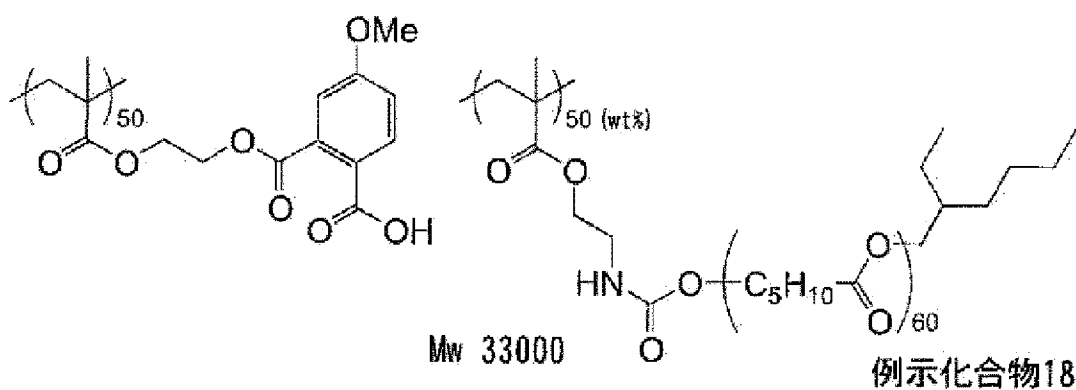
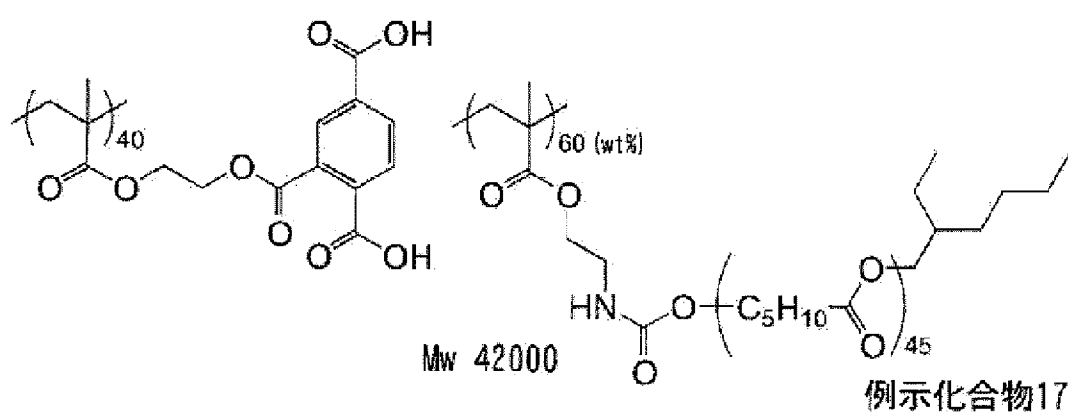
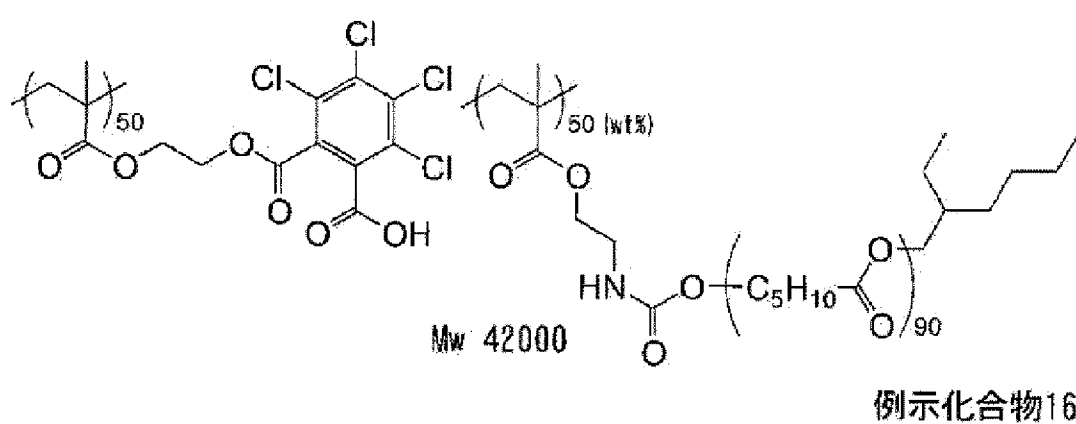
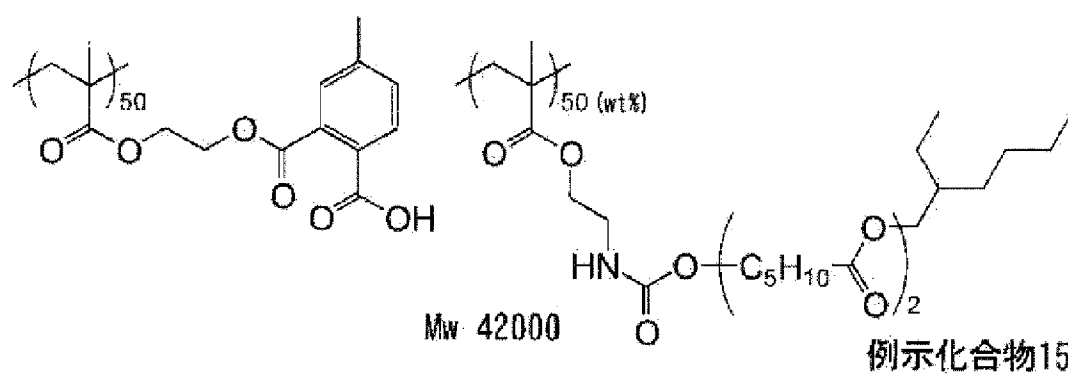


例示化合物9

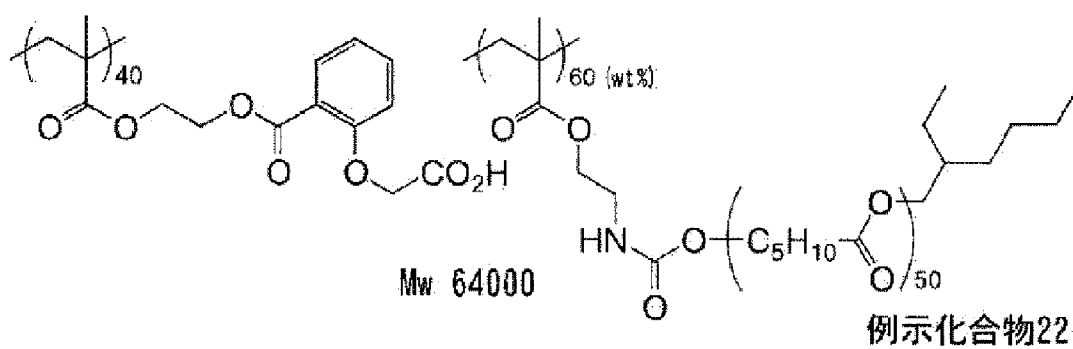
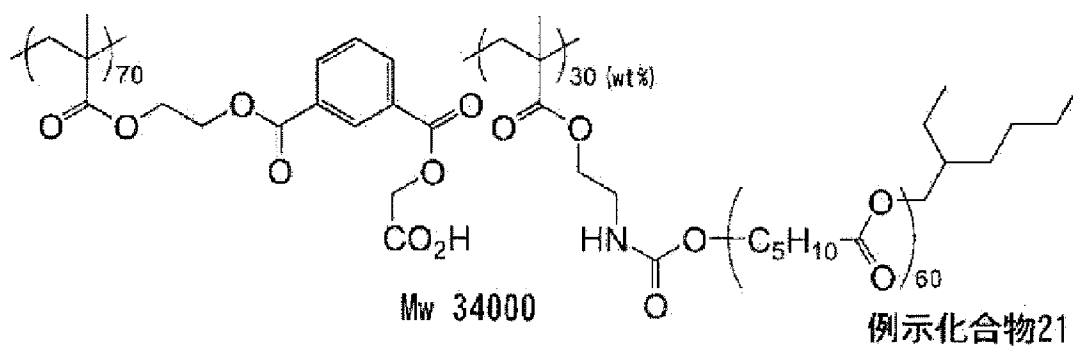
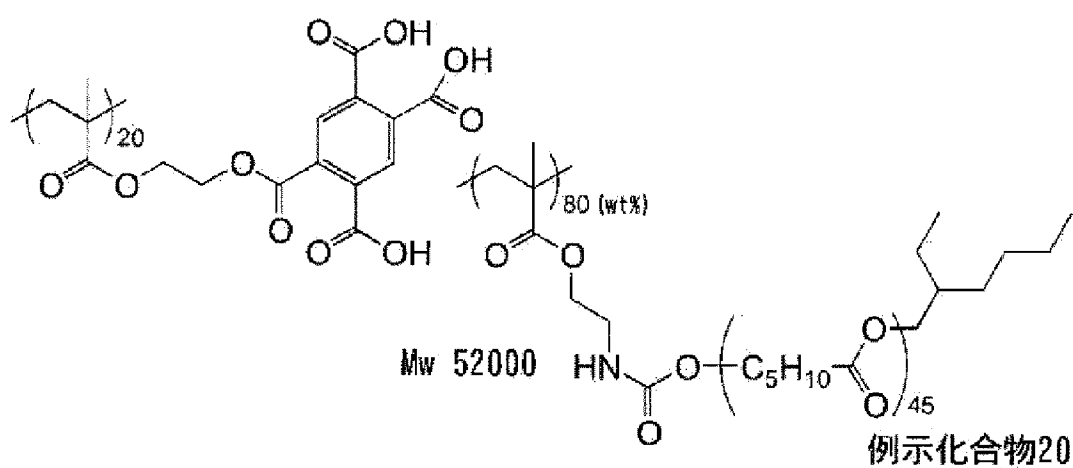
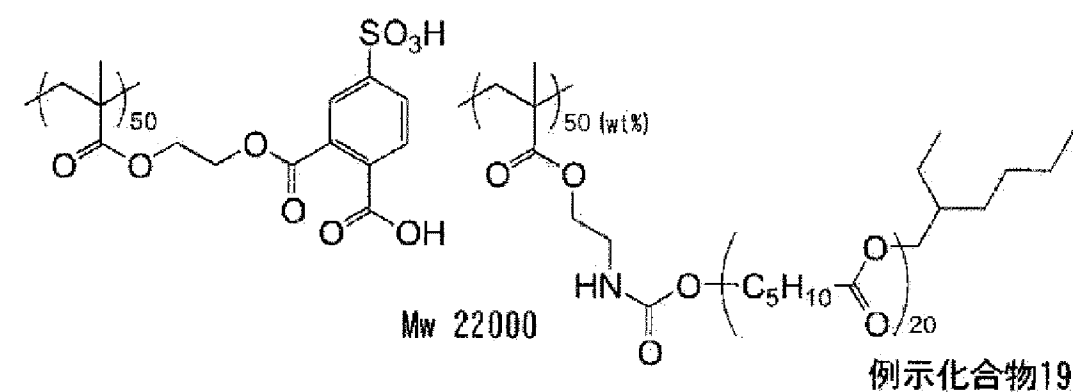
[0147] [化20]



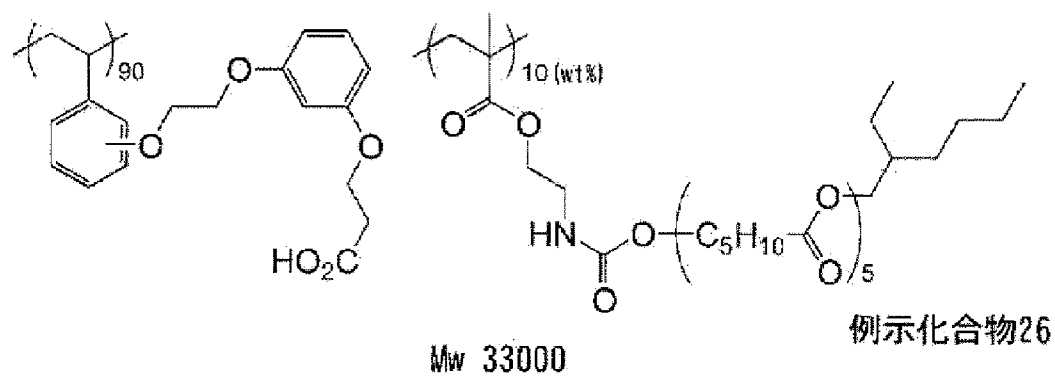
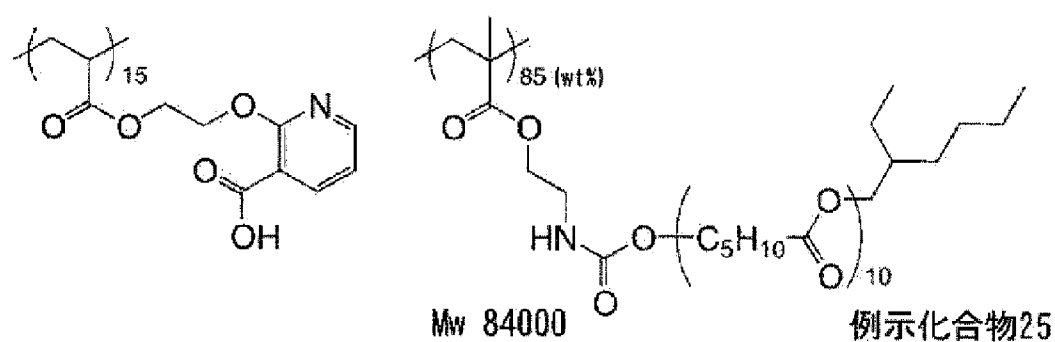
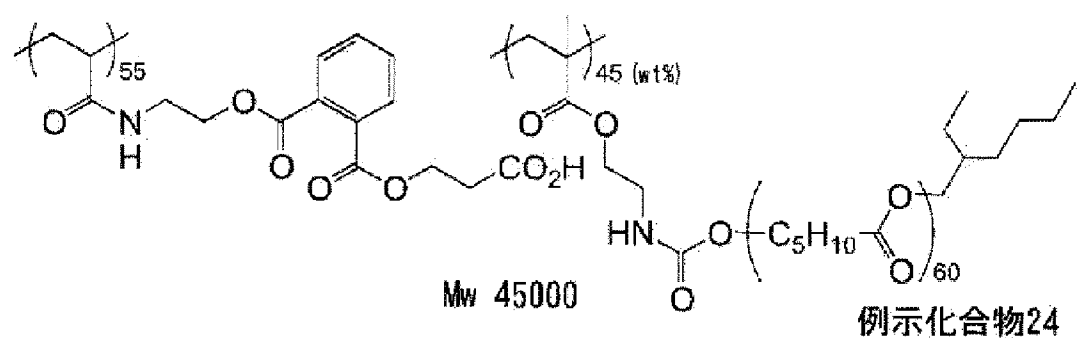
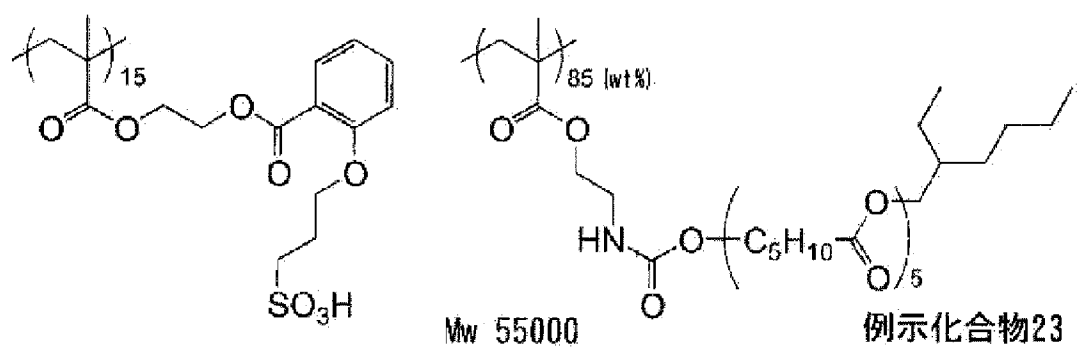
[0148] [化21]



[0149] [化22]



[0150] [化23]



[0151] 本発明における例示化合物 1～26 の重量平均分子量は、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、10,000以上300,000以下であることが好ましく、15,000以上200,000以下であることがより好ましく、20,000以上100,000以下であることが更に好ましく、25,000以上50,000以下であることが特に好ましい。なお、分散剤の重量平均分子量は、例えば、GPCによって測定することができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物に用いられる分散剤の具体例としては、特開2013-249417号公報の段落0225に記載の特定樹脂9、特開2007-277514号公報の段落0039～0140（対応する米国特許出願公開第2010/0233595号明細書段落0053～0180）に記載の高分子化合物、特開2007-277514号公報の段落0266～0348（対応する米国特許出願公開第2010/0233595号明細書の段落0389～0429）に記載の実施例で合成された化合物C-1～C-57、特開2014-177613号公報に記載の高分子化合物（B）、及び、特開2014-177614号公報に記載の高分子化合物（B）等が挙げられる。

[0152] 本発明の感光性樹脂組成物に用いられる分散液において、この例示化合物 1～26 は、チタンブラックに分散性を付与する分散樹脂であり、優れた分散性と、グラフト鎖による溶剤との親和性を有するために、チタンブラックの分散性、及び、経時後の分散安定性に優れる。また、感光性樹脂組成物としたとき、溶剤、硬化成分もしくはその他の併用可能な樹脂などとの親和性を有するので、アルカリ現像で残渣を生じにくくなる。

[0153] 分散剤は、1種単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物における分散剤の含有量は、チタンブラックの総含有量に対して、2～70質量%の範囲が好ましく、5～50質量%の範囲がより好ましい。

[0154] （成分F）塩基性化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分F）塩基性化合物を含有してもよい

。

(成分F) 塩基性化合物としては、化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド、カルボン酸の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの具体例としては、特開2011-221494号公報の段落0204～0207に記載の化合物が挙げられる。

[0155] 具体的には、脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどが挙げられる。

芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ベンジルアミン、*N,N*-ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、例えば、ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、*N*-メチル-4-フェニルピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、*N*-シクロヘキシル-*N'*-[2-(4-モルホリニル)エチル]チオ尿素、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.3.0]-7-ウンデセンなどが挙げられる。

第四級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えば、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-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ヘキシルアンモニウムヒ

ドロキシドなどが挙げられる。

カルボン酸の第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムアセテート、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムベンゾエートなどが挙げられる。

これらの中でも、複素環式アミンが好ましく、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、及び／又は、*N*-シクロヘキシル-*N*'-[2-(4-モルホリニル)エチル]チオ尿素が特に好ましい。

[0156] 本発明に用いることができる塩基性化合物は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物における塩基性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物中のチタンブラック以外の固形分100質量部に対し、0.001～5質量部であることが好ましく、0.005～3質量部であることがより好ましい。

[0157] (成分G) 界面活性剤

本発明の感光性樹脂組成物は、(成分G) 界面活性剤を含有してもよい。

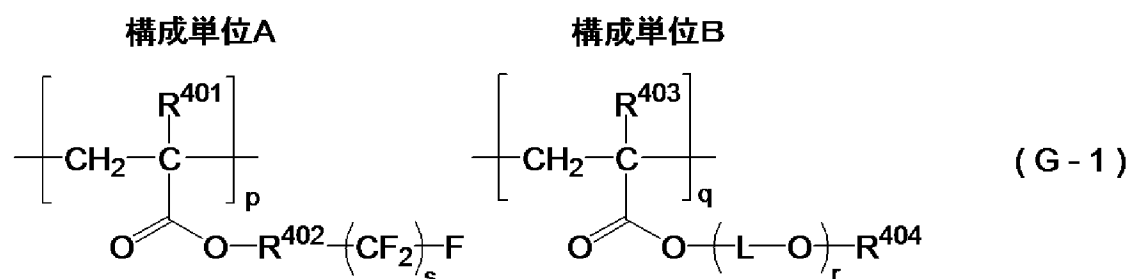
(成分G) 界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン界面活性剤である。本発明の組成物に用いられる界面活性剤としては、例えば、特開2012-88459号公報の段落0201～0205に記載のものや、特開2011-215580号公報の段落0185～0188に記載のものをを用いることができ、これらの記載は本願明細書に組み込まれる。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系、フッ素系界面活性剤を挙げることができる。また、以下商品名で、KP-341、X-22-822（信越化学工業（株）製）、ポリフローNo. 99C（共栄

社化学（株）製）、エフトップ（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック（DIC（株）製）、フロラードノベックFC-4430（住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-242（AGCセイミケミカル社製）、PolyFoxPF-6320（OMNOVA社製）、SH-8400（東レ・ダウコーニングシリコン（株）製）、フタージェントFTX-218G（ネオス社製）等の各シリーズを挙げることができる。

また、界面活性剤として、下記式（G-1）で表される構成単位A及び構成単位Bを含み、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が1,000以上10,000以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

[0158] [化24]

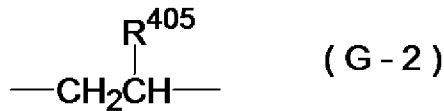


（式（G-1）中、 R^{401} 及び R^{403} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^{402} は炭素数1以上4以下の直鎖アルキレン基を表し、 R^{404} は水素原子又は炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、Lは炭素数3以上6以下のアルキレン基を表し、p及びqは重合比を表す質量百分率であり、pは10質量%以上80質量%以下の数値を表し、qは20質量%以上90質量%以下の数値を表し、rは1以上18以下の整数を表し、sは1以上10以下の整数を表す。）

[0159] 上記Lは、下記式（G-2）で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。式（G-2）における R^{405} は、炭素数1以上4以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数1以上3以下のアルキル基が好ましく、炭素数2又は3のアルキル基がより好ましい。pとqとの

和 ($p + q$) は、 $p + q = 100$ 、すなわち、100質量%であることが好ましい。

[0160] [化25]



[0161] 上記共重合体の重量平均分子量 (M_w) は、1,500以上5,000以下がより好ましい。

[0162] これらの界面活性剤は、1種単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

本発明の感光性樹脂組成物における界面活性剤の添加量は、感光性樹脂組成物中のチタンブラック以外の固形分100質量部に対し10質量部以下であることが好ましく、0.001～10質量部であることがより好ましく、0.01～3質量部であることが更に好ましい。

[0163] (成分H) 酸化防止剤

本発明の感光性樹脂組成物は、酸化防止剤を含有することが好ましい。酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止できる、又は、分解による膜厚減少を低減でき、また、耐熱透明性に優れるという利点がある。

このような酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、アミド類、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体等を挙げることができる。これらの中では、硬化膜の着色、膜厚減少の観点から特にフェノール系酸化防止剤、アミド系酸化防止剤、ヒドラジド系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好ましく、フェノール系酸化防止剤が最も好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合してもよい。

具体例としては、特開2005-29515号公報の段落0026～0031に記載の化合物を挙げることができ、これらの内容は本願明細書に組み

込まれる。

[0164] フェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブAO-15、アデカスタブAO-18、アデカスタブAO-20、アデカスタブAO-23、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-37、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-51、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-70、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-330、アデカスタブAO-412S、アデカスタブAO-503、アデカスタブA-611、アデカスタブA-612、アデカスタブA-613、アデカスタブPEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-8W、アデカスタブPEP-24G、アデカスタブPEP-36、アデカスタブPEP-36Z、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112、アデカスタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ1178、アデカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタブ3010、アデカスタブTPP、アデカスタブCDA-1、アデカスタブCDA-6、アデカスタブZS-27、アデカスタブZS-90、アデカスタブZS-91（以上、（株）ADEKA製）、イルガノックス245FF、イルガノックス1010FF、イルガノックス1010、イルガノックスMD1024、イルガノックス1035FF、イルガノックス1035、イルガノックス1098、イルガノックス1330、イルガノックス1520L、イルガノックス3114、イルガノックス1726、イルガフォス168、イルガモッド295（BASF社製）、チヌビン405（BASF社製）などが挙げられる。中でも、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-80、イルガノックス1726、イルガノックス1035、イルガノックス1098、チヌビン405を好適に使用することができる。

[0165] 酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物のチタンブラック以外の固形分100質量部に対し、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～5質量%であることがより好ましく、0.5～4質量%であることが特に好ましい。この範囲にすることで、形成された膜の十分な透明性が得られ、か

つ、パターン形成時の感度も良好となる。

また、酸化防止剤以外の添加剤として、「高分子添加剤の新展開」（（株）日刊工業新聞社）に記載の各種紫外線吸収剤や、金属不活性化剤等を本発明の感光性樹脂組成物に添加してもよい。

[0166] （成分 I）増感剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分 B）光酸発生剤との組み合わせにおいて、その分解を促進させるために、増感剤を含有することが好ましい。増感剤は、活性光線又は放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、光酸発生剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより光酸発生剤は化学変化を起こして分解し、酸を生成する。好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属しており、かつ 350 nm から 450 nm の波長域のいずれかに吸収波長を有する化合物を挙げることができる。

[0167] 多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジオトキシアントラセン、3, 7-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジプロピルオキシアントラセン）、キサントゲン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミン B、ローズベンガル）、キサントン類（例えば、キサントン、チオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、ローダシアニン類、オキソノール類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アクリドン類（例えば、アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、スチリル類、ベーススチリル類（例えば、2- {2- [4- (ジメチルアミノ) フェニル] エチニル} ベンゾオキサゾール）、クマリン類（例えば、7-ジエチルアミノ-

4-メチルクマリン、7-ヒドロキシ-4-メチルクマリン、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-メチル-1H, 5H, 11H [1] ベンゾピラノ [6, 7, 8-ij] キノリジン-11-ノン)。

これら増感剤の中でも、多核芳香族類、アクリドン類、スチリル類、ベーススチリル類、クマリン類が好ましく、多核芳香族類がより好ましい。多核芳香族類の中でもアントラセン誘導体が最も好ましい。

[0168] 本発明の感光性樹脂組成物中における増感剤の添加量は、感光性樹脂組成物の光酸発生剤100質量部に対し、0～1, 000質量部であることが好ましく、10～500質量部であることがより好ましく、50～200質量部であることが更に好ましい。

また、増感剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用することもできる。

[0169] <その他の成分>

本発明の感光性樹脂組成物には、上記成分に加えて、必要に応じて、紫外線吸収剤、金属不活性化剤や、酸増殖剤、現像促進剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、増粘剤、及び、有機又は無機の沈殿防止剤などの公知の添加剤を加えることができる。また、これらの化合物としては、例えば特開2012-88459号公報の段落0201～0224の記載も参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0170] [酸増殖剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、感度向上を目的に、酸増殖剤を用いてもよい。

本発明に用いることができる酸増殖剤は、酸触媒反応によって更に酸を発生して反応系内の酸濃度を上昇させることができる化合物であり、酸が存在しない状態では安定に存在する化合物である。

このような酸増殖剤の具体例としては、特開2011-221494号公報の段落0226～0228に記載の酸増殖剤が挙げられ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0171] 酸増殖剤の感光性樹脂組成物への含有量は、光酸発生剤 100 質量部に対して、10～1,000 質量部とするのが、露光部と未露光部との溶解コントラストの観点から好ましく、20～500 質量部とするのが更に好ましい。

[0172] [現像促進剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、現像促進剤を含有することができる。

現像促進剤としては、現像促進効果のある任意の化合物を使用できるが、カルボキシル基、フェノール性水酸基、及び、アルキレンオキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の構造を有する化合物であることが好ましく、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する化合物がより好ましく、フェノール性水酸基を有する化合物が最も好ましい。

現像促進剤としては、特開 2012-042837 号公報の段落 0171～0172 の記載を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0173] 現像促進剤は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用することも可能である。

本発明の感光性樹脂組成物における現像促進剤の添加量は、感度と残膜率の観点から、感光性樹脂組成物のチタンブラック以外の固形分 100 質量部に対し、0～30 質量部が好ましく、0.1～20 質量部がより好ましく、0.5～10 質量部であることが最も好ましい。

また、現像促進剤の分子量は、100～2,000 が好ましく、150～1,500 がより好ましく、150～1,000 が更に好ましい。

[0174] [可塑剤]

本発明の樹脂組成物は、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジメチルグリセリンフタレート、酒石酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリアセチルグリセリンなどが挙げられる。

本発明の樹脂組成物における可塑剤の含有量は、成分 A の含有量 100 質

量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、1～10質量部であることがより好ましい。

[0175] また、その他の添加剤としては特開2012-8223号公報の段落0120～0121に記載の熱ラジカル発生剤、国際公開第2011/136074号に記載の窒素含有化合物及び熱酸発生剤も用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0176] <感光性樹脂組成物の調製方法>

各成分を所定の割合でかつ任意の方法で混合し、攪拌溶解して感光性樹脂組成物を調製する。例えば、成分を、それぞれ予め溶剤に溶解させた溶液とした後、これらを所定の割合で混合して樹脂組成物を調製することもできる。以上のように調製した組成物溶液は、例えば孔径0.2 μm のフィルター等を用いてろ過した後に、使用に供することもできる。

なお、本発明において、(成分S)チタンブラック、(成分C)溶剤、及び、(成分E)分散剤を含有するチタンブラック分散物を予め調製し、チタンブラック分散物と、成分A、成分B及び成分D、並びに、任意の成分とを添加し感光性樹脂組成物を調製することが特に好ましい。

[0177] (樹脂パターン製造方法)

次に、本発明の樹脂パターン製造方法を説明する。

本発明の樹脂パターン製造方法は、以下の(1)～(4)の工程を含むことが好ましく、以下の(1)～(5)の工程を含むことがより好ましい。

(1) 本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程；

(2) 塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程；

(3) 溶剤が除去された樹脂組成物を活性光線によりパターン状に露光する露光工程；

(4) 露光された樹脂組成物及び未露光の樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程；

(5) 現像された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程。

以下に各工程を順に説明する。

[0178] (1) の塗布工程では、本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して溶剤を含む湿潤膜とすることが好ましい。感光性樹脂組成物を基板へ塗布する前にアルカリ洗浄やプラズマ洗浄といった基板の洗浄を行うことが好ましく、更に基板洗浄後にヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理することがより好ましい。この処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の基板への密着性が向上する。ヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチルジシラザン蒸気の中に基板を晒しておく方法等が挙げられる。

上記の基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料、ITO、Cu基板、ポリエチレンテレフタレート、セルローストリアセテート(TAC)などのプラスチック基板が挙げられる。

無機基板としては、例えばガラス、石英、シリコン、シリコンナイトライド、及び、それらのような基板上にモリブデン、チタン、アルミ、銅などを蒸着した複合基板が挙げられる。

樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル樹脂、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル樹脂、マレイミドオレフィン樹脂、セルロース、エピスルフィド樹脂等の合成樹脂からなる基板が挙げられる。

これらの基板は、上記の形態のまま用いられる場合は少なく、最終製品の形態によって、例えばTFE素子のような多層積層構造が形成されている場合が通常である。

[0179] これらの中でも、本発明において、基板の表面の全部又は一部が、ガラス、 SiO_2 、ITO、IZO、金属膜、及び、金属酸化物膜よりなる群から選択される少なくとも1つであることが好ましく、基板の表面の全部又は一部がITOであることが特に好ましい。

本発明者らが鋭意検討した結果、基板の表面の全部又は一部がITO（酸化インジウムスズ、Indium Tin Oxide）である場合、ITO上への現像残渣の発生が特に顕著であることを見いだした。本発明の感光性樹脂組成物は、基板の表面の全部又は一部がITOである場合であっても、現像残渣の発生を抑制することができるという、極めて顕著な効果を有するものである。

[0180] 基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、インクジェット法、スリットコート法、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、流延塗布法、スリットアンドスピニング法等の方法を用いることができる。更に、特開2009-145395号公報に記載されているような、所謂プリウェット法を適用することも可能である。

塗布膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲で使用されることが好ましい。

[0181] インクジェット方式の塗布は、スピンコート法、スリットコート法等の従来の塗布方法と比べ、塗布液使用量が大幅に削減され、かつ、スピンコート法の際に付着するミストなどの影響が低減され、異物発生が抑制されるなど、総合的な観点から好ましい。

例えば、インクジェット方式による塗布条件は、感光性樹脂組成物の組成や、製造する塗膜の種類などによって適宜選択すればよい。塗布膜の厚さを調節するためには、液状の感光性樹脂組成物の吐出量や同一部分への吐出回数を調整すればよい。また、感光性樹脂組成物を塗布する形状や位置についても、所望に応じ、適宜選択すればよい。インクジェット方式の塗布に用いられる装置としては、特に制限はなく、公知のインクジェット塗布装置を適用すればよい。

具体的には、オンデマンドインクジェット塗布装置 I J - D E S K - S、

I J - D E S K - H ((株) ピーエムティー製)、ダイマディックス・マテリアル・プリンターDMP2831、DMP-3000 (FUJIFILM Dimatix社製) などが挙げられる。

[0182] 上記インクジェット塗布方式に用いることができるインクジェット記録装置としては、特に制限はなく、目的とする解像度を達成しうる公知のインクジェット記録装置を任意に選択して使用することができる。すなわち、市販品を含む公知のインクジェット記録装置であれば、上記塗布工程における基板上への本発明の感光性樹脂組成物のインクジェット塗布方式による塗布を実施することができる。

[0183] 本発明で用いることができるインクジェット記録装置としては、例えば、組成物供給系、温度センサーを含む装置が挙げられる。

インク供給系は、例えば、本発明の感光性樹脂組成物を含む元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前の組成物供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、好ましくは1~100 p l、より好ましくは8~30 p lのマルチサイズドットを、好ましくは320×320~4,000×4,000 d p i (dot per inch)、より好ましくは400×400~1,600×1,600 d p i、更に好ましくは720×720 d p iの解像度で吐出できるよう駆動することができる。なお、本発明でいうd p iとは、2.54 c m当たりのドット数を表す。

塗布膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、0.5~10 μ mの範囲で使用されることが好ましい。

[0184] (2)の溶剤除去工程では、適用された上記の膜から、減圧(バキューム)及び/又は加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させることが好ましい。溶剤除去工程の加熱条件は、好ましくは70~130℃で30~300秒間程度である。温度と時間が上記範囲である場合、パターンの密着性が良好で、かつ残渣も低減できる。

なお、(1)の塗布工程と(2)の溶剤除去工程とは、この順に行っても

、同時に行っても、交互に繰り返してもよい。例えば、（１）の塗布工程におけるインクジェット塗布が全て終了した後、（２）の溶剤除去工程を行ってもよいし、基板を加熱しておき、（１）の塗布工程におけるインクジェット塗布方式による感光性樹脂組成物の吐出を行いながら溶剤除去を行ってもよい。

中でも、（１）の塗布工程におけるインクジェット塗布が全て終了した後、（２）の溶剤除去工程を行うことが好ましい。

[0185] （３）の露光工程では、塗膜を設けた基板に所定のパターンを有するマスクを介して、活性光線を照射することが好ましい。この工程では、光酸発生剤が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、塗膜成分中に含まれる酸分解性基が加水分解されて、酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基が生成する。

活性光線による露光光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ＬＥＤ光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、ｇ線（４３６ｎｍ）、ｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）などの波長３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レーザー露光など各種方式の露光機を用いることができる。

酸触媒の生成した領域において、上記の加水分解反応を加速させるために、露光後加熱処理：Post Exposure Bake（以下、「ＰＥＢ」ともいう。）を行うことができる。ＰＥＢにより、酸分解性基からのカルボキシル基又はフェノール性水酸基の生成を促進させることができる。ＰＥＢを行う場合の温度は、３０℃以上１３０℃以下であることが好ましく、４０℃以上１１０℃以下がより好ましく、５０℃以上１００℃以下が特に好ましい。

但し、本発明における酸分解性基は、酸分解の活性化エネルギーが低く、露光による酸発生剤由来の酸により容易に分解し、酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を生じるため、必ずしもPEBを行うことなく、現像によりポジ画像を形成することもできる。

[0186] (4)の現像工程では、遊離した酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する共重合体を、アルカリ性現像液を用いて現像することが好ましい。アルカリ性現像液に溶解しやすい酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する樹脂組成物を含む露光部領域を除去することにより、ポジ画像が形成される。

現像工程で使用する現像液には、塩基性化合物が含まれることが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；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、コリンヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

好ましい現像液として、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの0.4質量％水溶液、0.5質量％水溶液、0.7質量％水溶液、又は、2.38質量％水溶液を挙げることができる。

現像液のpHは、好ましくは10.0～14.0である。

現像時間は、好ましくは30～500秒間であり、また、現像の手法は液盛り法、ディップ法等のいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を30～300秒間行い、所望のパターンを形成させることができる。

現像の後に、リンス工程を行うこともできる。リンス工程では、現像後の基板を純水などで洗うことで、付着している現像液除去、現像残渣除去を行

う。リンス方法は公知の方法を用いることができる。例えばシャワーリンスやディップリンスなどを挙げることができる。

[0187] (5)の熱処理工程(ポストバーク)では、得られたポジ画像を加熱することにより、酸分解性基を熱分解し酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を生成させ、架橋性基、架橋剤等と架橋させることにより、硬化膜を形成することができる。この加熱は、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば180℃～250℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～90分間、オーブンならば30～120分間、加熱処理をすることが好ましい。架橋反応を進行させることにより、耐熱性、硬度等に優れた保護膜や層間絶縁膜を形成することができる。また、加熱処理を行う際は窒素雰囲気下で行うことにより透明性を向上させることもできる。プラスチック基板を用いたときは、80℃～140℃で5分～120分間、加熱処理をすることが好ましい。

また、熱処理工程(ポストバーク)は、基板がガラスを主成分とするものである場合、所定の温度、例えば120℃～250℃、より好ましくは140℃～220℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～90分間、オーブンならば30～120分間、加熱処理をすることが好ましい。

熱処理工程(ポストバーク)の前に、比較的低温でバークを行った後に熱処理工程を行うこともできる(ミドルバーク工程の追加)。ミドルバークを行う場合は、90～150℃で1～60分加熱した後に、200℃以上の高温でポストバークすることが好ましい。また、ミドルバーク、ポストバークを3段階以上の多段階に分けて加熱することもできる。このようなミドルバーク、ポストバークの工夫により、パターンのテーパー角を調整することができる。これらの加熱は、ホットプレート、オーブン、赤外線ヒーターなど、公知の加熱方法を使用することができる。

なお、ポストバークに先立ち、パターンを形成した基板に活性光線により全面再露光(ポスト露光)した後、ポストバークすることにより未露光部分に存在する光酸発生剤から酸を発生させ、架橋工程を促進する触媒として機

能させることができ、膜の硬化反応を促進することができる。ポスト露光工程を含む場合の好ましい露光量としては、 $100 \sim 3,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が特に好ましい。

[0188] 更に、本発明の感光性樹脂組成物より得られた硬化膜は、ドライエッチングレジストとして使用することもできる。熱処理工程により熱硬化して得られた硬化膜をドライエッチングレジストとして使用する場合、エッチング処理としてはアッシング、プラズマエッチング、オゾンエッチングなどのドライエッチング処理を行うことができる。

[0189] (硬化膜)

本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた膜である。

本発明の硬化膜は、遮光性カラーフィルタとして好適に用いることができる。また、本発明の硬化膜は、本発明の硬化物の製造方法又は本発明の樹脂パターン製造方法により得られた膜であることが好ましく、本発明の樹脂パターン製造方法により得られた膜であることがより好ましい。

[0190] (硬化物及びその製造方法)

本発明の硬化物は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた硬化物であり、上記のように、その形状は、膜でなくともよく、任意の形状であればよい。

また、本発明の硬化物は、少なくとも、本発明の感光性樹脂組成物から少なくとも一部の溶剤を除去して硬度が上昇した硬化物であればよいが、本発明の感光性樹脂組成物から溶剤を除去し、熱硬化して得られた硬化物であることが好ましい。

本発明の硬化物の製造方法は、特に制限はないが、少なくとも以下の工程(a)～(c)をこの順に含むことが好ましい。

- (a) 本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程；
- (b) 塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程；
- (c) 溶剤が除去された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程、又は、溶剤

が除去された樹脂組成物に活性光線を照射する露光工程。

[0191] 工程（a）及び工程（b）はそれぞれ、上記塗布工程及び上記溶剤除去工程と同義であり、好ましい態様も同様である。

工程（c）における熱処理工程は、熱処理する対象が工程（b）で得られた溶剤が除去された樹脂組成物であること以外は、上記熱処理工程と同様の工程であり、上記熱処理工程における加熱温度、加熱時間、加熱手段等の好ましい態様も同様に好ましい。

また、工程（c）における露光工程は、露光をパターン状に行わなくともよいこと以外は、上記露光工程と同様の工程である。工程（c）における露光工程は、溶剤が除去された樹脂組成物の一方の面の全面に対し露光することが好ましい。

また、本発明の硬化物は、本発明の樹脂パターン製造方法により得られた硬化物であることが好ましい。

[0192] 本発明の硬化物は、液晶表示装置又は有機EL装置等におけるカラーフィルター、液晶表示装置における絶縁膜、液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサー、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）デバイスの構造部材、各種基板や配線の反射防止膜等の電子材料用途に好適に用いることができる。

[0193] （遮光性カラーフィルター及び赤外線カットフィルターに設けられる遮光膜、並びに、固体撮像装置）

本発明の遮光性カラーフィルターは、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光性カラーフィルターであり、本発明の樹脂パターン製造方法により製造された遮光性カラーフィルターであることが好ましい。

本発明の遮光性カラーフィルターは、本発明の硬化膜を用いて形成されたものである。本発明の硬化膜を用いて形成された遮光性カラーフィルターは、遮光性に優れる。

本発明の赤外線カットフィルターは、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた遮光膜（硬化膜）を備えている。本発明の赤外線カットフィルタ

ーに設けられる遮光膜は、樹脂パターン製造方法により形成されることが好ましい。かかる遮光膜は、遮光性に優れる。

なお、赤外線カットフィルターは、赤外線カット機能を有する基板であればよく、基板としてはガラス基板（ガラスを主成分とする基板）が好ましい。本発明の遮光膜によれば、ガラス基板の場合でも、十分な密着性を得ることができ、高い解像性を達成することができる。

[0194] 本発明の遮光性カラーフィルターは、ブラックマトリクスとして好適に用いられる。

ブラックマトリクス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、 $0.2\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.4\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.6\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

ブラックマトリクスの線幅としては、特に限定はないが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.7\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

赤外線カットフィルター（特にガラス基板）に塗布する場合、本発明による遮光膜の線幅としては、特に限定はないが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.7\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

[0195] 本発明の遮光性カラーフィルターは、本発明の感光性樹脂組成物を用いているため、形成された着色パターンが支持体基板との高い密着性を示し、硬化した組成物は耐現像性に優れるため、露光感度に優れ、露光部の基板との密着性が良好であり、かつ、所望の断面形状を与える高解像度のパターンを形成することができる。

従って、液晶表示装置やCCD等の固体撮像素子及び固体撮像装置に好適に用いることができ、特にFHD以上の解像度をもつスマートフォンや500万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS等に好適である。すなわち、本発明の遮光性カラーフィルターは、液晶表示装置、有機EL表

示装置及び固体撮像装置に適用されることが好ましい。

また、本発明の赤外線カットフィルターの遮光膜は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られたものである以外、特に制限はない。本発明の遮光膜を備えた赤外線カットフィルターは、固体撮像装置に好適に用いることができる。

本発明の固体撮像装置は、本発明の硬化物を具備することを特徴とする。

本発明の固体撮像装置としては、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される遮光性カラーフィルターや遮光膜等を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の固体撮像装置を挙げることができる。

赤外線カットフィルター及び固体撮像装置としては、例えば、特開 2014-132333 号公報や特開 2014-132644 号公報の請求項に記載のものが挙げられる。

[0196] (液晶表示装置)

本発明の液晶表示装置は、本発明の硬化物を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示装置としては、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される遮光性カラーフィルターや絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の液晶表示装置が具備する TFT (Thin-Film Transistor) の具体例としては、アモルファスシリコン-TFT、低温ポリシリコン-TFT、酸化物半導体 TFT 等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらの TFT に組み合わせて好ましく用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶駆動方式としては TN (Twisted Nematic) 方式、VA (Vertical Alignment) 方式、IPS (In-Plane-Switching) 方式、FFS (Fringe Field Switching) 方式、OCB (Optically Compensated Bend) 方式などが挙げられる。

パネル構成においては、COA (Color Filter on Array) 方式の液晶表示装置でも本発明の硬化膜を用いることができ、例えば、特開 2005-284291 号公報に記載の有機絶縁膜 (115) や、特開 2005-3460

５４号公報に記載の有機絶縁膜（２１２）として用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶配向膜の具体的な配向方式としてはラビング配向法、光配向法などが挙げられる。また、特開２００３－１４９６４７号公報や特開２０１１－２５７７３４号公報に記載のＰＳＡ（Polymer Sustained Alignment）技術によってポリマー配向支持されていてもよい。

[0197] （有機ＥＬ表示装置）

本発明の有機ＥＬ表示装置は、本発明の硬化物を具備することを特徴とする。

本発明の有機ＥＬ表示装置としては、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の各種有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の有機ＥＬ表示装置が具備するＴＦＴ（Thin-Film Transistor）の具体例としては、アモルファスシリコン－ＴＦＴ、低温ポリシリコン－ＴＦＴ、酸化物半導体ＴＦＴ等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのＴＦＴに組み合わせて好ましく用いることができる。

実施例

[0198] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体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」、「％」は質量基準である。また、実施例における架橋性基当量は、上述した方法により測定した。

[0199] 以下の合成例において、以下の符号はそれぞれ以下の化合物を表す。

ＭＡＴＨＦ：メタクリル酸テトラヒドロフラン－２－イル（合成品）

ＭＡＥＶＥ：メタクリル酸１－エトキシエチル（和光純薬工業（株）製）

MACHOE : 1 - (シクロヘキシルオキシ) エチルメタクリレート (合成品)

MATHP : メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル (新中村化学工業 (株) 製)

PHSEVE : p-ヒドロキシスチレンの1-エトキシエチルエーテル (合成品)

PHSTHF : p-ヒドロキシスチレンのテトラヒドロフラニルエーテル (合成品)

PHSt-Bu : p-ヒドロキシスチレンのt-ブチルエーテル (p-ヒドロキシスチレンに酸触媒下イソブテンを作用させる定法に沿って合成した。)

MAA : メタクリル酸 (和光純薬工業 (株) 製)

MMA : メタクリル酸メチル (和光純薬工業 (株) 製)

St : スチレン (和光純薬工業 (株) 製)

DCPM : ジシクロペンタニルメタクリレート (日立化成工業 (株) 製)

HEMA : メタクリル酸2-ヒドロキシエチル (和光純薬工業 (株) 製)

PHS : p-ヒドロキシスチレン (和光純薬工業 (株) 製)

V-65 : 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製)

PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (昭和電工 (株) 製メトキシプロピルアセテート)

[0200] MATHFは、特開2013-80203号公報の段落0187に記載の合成例に従い、合成した。

また、MACHOEは、2-ジヒドロフランを対応する化合物に変更した以外、上記MATHFと同様の方法で合成した。

PHSEVEは、MATHF合成法において2-ジヒドロフランを対応する化合物に変更し、メタクリル酸を4-ヒドロキシスチレンに変更した以外は同様に合成した。

PHSTHFは、MATHF合成法のメタクリル酸を4-ヒドロキシステレンに変更した以外は同様に合成した。

[0201] <重合体P-1の合成>

3つ口フラスコにPGMEAを入れ、窒素雰囲気下において90℃に昇温した。その溶液にMATHF 0.65モル当量、MAA 0.10モル当量、MMA 0.10モル当量、St 0.05モル当量、HEMA 0.10モル当量、V-65（全単量体成分の合計100mol%に対して4mol%に相当）を溶解させ、2時間かけて滴下した。滴下終了後2時間攪拌し、反応を終了させた。それにより重合体P-1を得た。なお、PGMEAとその他の成分の合計量との比を60:40とした。すなわち、固形分濃度40%の重合体溶液を調製した。

[0202] <重合体P-2～P-10の合成>

使用するモノマーの種類等を下記表1に示す通りに変更した以外は、重合体P-1の合成と同様にして、他の重合体をそれぞれ合成した。

[0203] [表1]

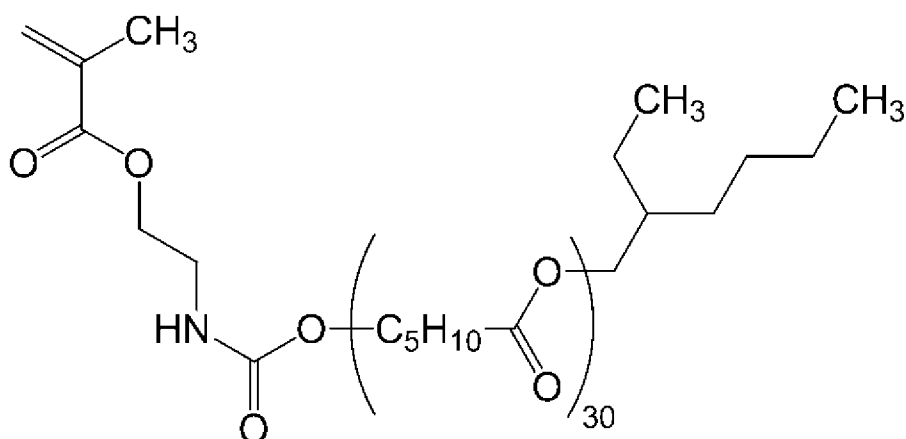
			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
単量体成分	構成単位(a1)の原料	MATHF	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		MAEVE	—	65	—	—	—	—	—	—	65	—
		MACHOE	—	—	65	—	—	—	—	—	—	—
		MATHP	—	—	—	65	—	—	—	—	—	—
		PHSEVE	—	—	—	—	40	—	—	40	—	—
		PHSTHF	—	—	—	—	—	40	—	—	—	—
		PHSt-Bu	—	—	—	—	—	—	40	—	—	—
	構成単位(a3)その他の原料	MAA	10	—	10	5	—	—	—	—	5	15
		MMA	10	10	—	10	—	—	—	—	5	45
		St	5	10	10	10	—	—	—	—	20	10
		DCPM	—	5	5	5	—	—	—	—	5	10
		HEMA	10	10	10	5	—	—	—	—	—	20
		PHS	—	—	—	—	60	60	60	60	—	—
重量平均分子量			15,000	13,000	15,000	14,000	15,000	14,000	16,000	15,000	15,000	16,000
溶剤			PGMEA									
固形分濃度			40									

[0204] <特定樹脂1の合成>

三口フラスコに、ε-カプロラクトン 600.0部、2-エチルー1-ヘキサノール 22.8部を導入し、窒素を吹き込みながら、攪拌溶解した

。モノブチル錫オキシド 0.1部を加え、100℃に加熱した。8時間後、ガスクロマトグラフィーにて、原料が消失したのを確認後、80℃まで冷却した。2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.1部を添加した後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 27.2部を添加した。5時間後、¹H-NMRにて原料が消失したのを確認後、室温（25℃）まで冷却し、固体状の前駆体M1を200部得た。化学構造がM1であることは、¹H-NMR、IR、質量分析により確認した。

[0205] [化26]

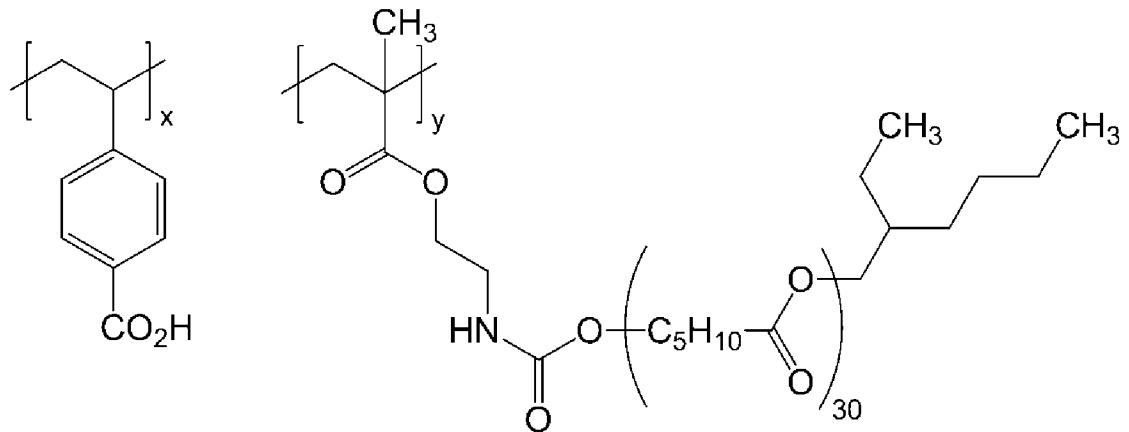


前駆体M1

[0206] 前駆体M1 50.0部、4-ビニル安息香酸 50.0部、ドデシルメルカプタン 2.3部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 233.3部を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機（新東科学（株）：スリーワンモータ）にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して75℃まで昇温した。これに、2,2-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）ジメチル（和光純薬工業（株）製V-601）を0.2部加え、75℃にて2時間、加熱攪拌を行った。2時間後、更にV-601を0.2部加え、3時間加熱攪拌の後、下記構造（x : y（質量%）= 50 : 50）の特定樹脂1の30質量%溶液を得た。

[0207]

[化27]



特定樹脂1

[0208] <チタンブラック分散物の調製>

下記組成1を二本ロールにて高粘度分散処理を施し、分散物を得た。なお、高粘度分散処理の前にニーダーで30分混練した。

[0209] -組成1-

・チタンブラック：35部

(平均一次粒径75nm、三菱マテリアルズ(株)製13M-C)

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)：65部

[0210] 得られた分散物に、下記組成2を添加し、3,000rpmの条件でホモジナイザーを用いて3時間攪拌した。得られた混合溶液を、0.3mm径のジルコニアビーズを用いて、分散機(商品名：ディスパーマットGETZMANN社製)にて4時間分散処理を施して、チタンブラック分散液A(以下、TB分散液Aとも表記する。)を得た。

[0211] -組成2-

・特定樹脂1のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量%溶液：30部

[0212] <チタンブラック分散液Bの調製>

-チタンブラックT-1の作製-

平均粒径15nmの酸化チタンMT-150A(商品名：テイカ(株)製

）を100g、BET表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粒子AEROGIL（登録商標）300/30（エボニック製）を25g、及び、分散剤Dispersbyk190（商品名：ビッケミー社製）を100g秤量し、イオン電気交換水71gを加えてクラボウ（株）製MAZERSTAR KK-400Wを使用して、公転回転数1,360rpm、自転回転数1,047rpmにて20分間処理することにより均一な混合物水溶液を得た。この水溶液を石英容器に充填し、小型ロータリーキルン（（株）モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で 920°C に加熱した後、窒素で雰囲気を置換し、同温度でアンモニアガスを $100\text{ mL}/\text{min}$ で5時間流すことにより窒化還元処理を実施した。終了後回収した粉末を乳鉢で粉砕し、Si原子を含み、粉末状の比表面積 $73\text{ m}^2/\text{g}$ のチタンブラックT-1〔チタンブラック粒子及びSi原子を含む被分散体〕を得た。

下記組成3に示す成分を、攪拌機（IKA社製EUROSTAR）を使用して、15分間混合し、分散物aを得た。

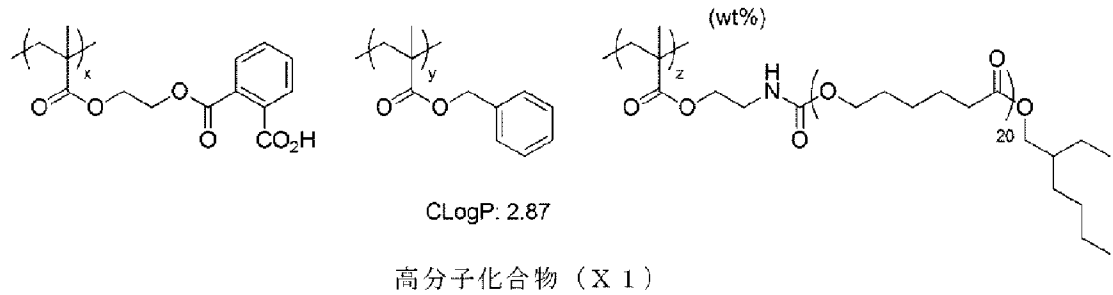
なお、以下に記載の高分子化合物（X1）は、特開2013-249417号公報の記載を参照して合成した。なお、高分子化合物（X1）の式中、xは30質量%、yは20質量%、zは50質量%であった。また、高分子化合物（X1）の重量平均分子量は30,000であり、酸価は $60\text{ mg KOH}/\text{g}$ であり、グラフト鎖の原子数（水素原子を除く）は117であった。

[0213] ー組成3ー

- ・上記のようにして得られたチタンブラックT-1：25質量部
- ・高分子化合物（X1）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量%溶液：25質量部
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（溶剤）：50質量部

[0214]

[化28]



[0215] 得られた分散物 a に対し、(株)シンマルエンタープライゼス製の NPM Pilot を使用して下記条件にて分散処理を行い、チタンブラック分散液 B を得た。

(分散条件)

- ・ビーズ径：φ 0.05 mm
- ・ビーズ充填率：65 体積%
- ・ミル周速：10 m / sec
- ・セパレーター周速：11 m / s
- ・分散処理する混合液量：15.0 g
- ・循環流量（ポンプ供給量）：60 kg / hour
- ・処理液温度：20～25℃
- ・冷却水：水道水 5℃
- ・ビーズミル環状通路内容積：2.2 L
- ・パス回数：84 パス

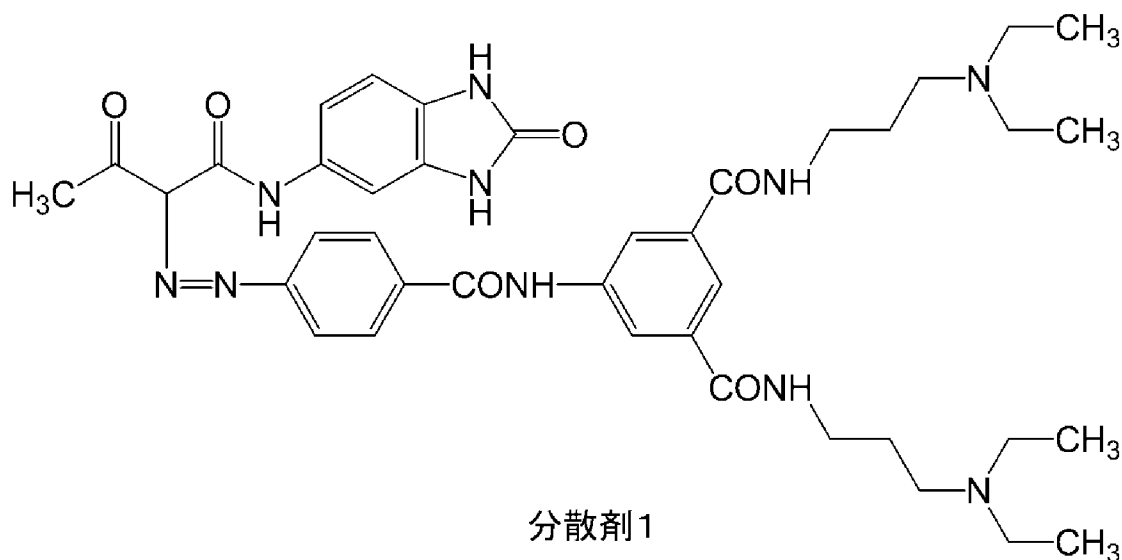
[0216] <カーボンブラック分散液>

下記組成のカーボンブラック分散液を用いた。

- ・カーボンブラック（デグッサ社製、Nipex 35）：13.1%
- ・下記分散剤 1：0.65%
- ・ポリマー（ベンジルメタクリレート／メタクリル酸＝72／28 モル比のランダム共重合物、分子量 3.7 万）：6.72%
- ・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：79.53%

[0217]

[化29]



[0218] (実施例1)

＜感光性樹脂組成物の調製＞

表2に記載の組成にて、配合し混合して均一な溶液とした後、 $0.2\ \mu\text{m}$ のポアサイズを有するポリエチレン製フィルターを用いてろ過して、実施例1の感光性樹脂組成物（固形分量：25%）を調製した。得られた感光性樹脂組成物を用い、後述する各種評価を行った。評価結果を後述の表2に示す。なお、表2の配合量の数値は固形分の質量部を表す。

[0219] (実施例2～11及び比較例1～7)

実施例1における組成を、下記表2に記載の組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、実施例2～11及び比較例1～7の感光性樹脂組成物をそれぞれ調製した。

[0220] ＜評価＞

得られた実施例1～11及び比較例1～7の各感光性樹脂組成物を用い、以下の評価を行った。評価結果を表3に示す。

[0221] －光学濃度評価－

実施例及び比較例において得られた各感光性樹脂組成物を、ガラス基板に任意の回転数でスピコートし、溶剤除去後、 250°C で1時間焼成して焼成膜（ベタ膜）をそれぞれ作製した。かかる焼成膜のOD値（Optical Densi

ty)を透過濃度計(BMT-1(サカティンクスエンジニアリング社製))にて測定した。また膜厚を測定し、OD値を膜厚で除した数値(OD値/ μ m)を評価値とした。

評価値のランクは以下の通りである。

A・・・4.0以上

B・・・3.5以上4.0未満(これ以上が実用レベルである。)

C・・・3.0以上3.5未満

D・・・2.5以上3.0未満

E・・・2.5未満

[0222] ー表面強度評価ー

光学濃度評価と同様に焼成膜を作製後、鉛筆硬度試験(JIS K5600-5-4(ISO/DIN 15184))を実施し、その鉛筆硬度を評価値とした。評価値のランクは以下の通りである。

A・・・5H以上

B・・・3~4H

C・・・1~2H(これ以上が実用レベルである。)

D・・・B~HB

E・・・2B以下

[0223]

[表2]

	(成分A) 重合体		(成分B) 光酸 発生剤		(成分S) チタン ブラック		(成分D) 架橋剤		(成分F) 塩基性 化合物		(成分G) 界面 活性剤		(成分 C) 溶剤	その他 添加剤		架橋 基 当量
	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	種類	添加 量	
実施例1	P-1	100	B-5	2	S-1	150	D-1	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	132
実施例2	P-2	100	B-4	2	S-1	150	D-2	10	F-5	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	139
実施例3	P-3	100	B-2	2	S-1	150	D-3	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	302
実施例4	P-3	100	B-3	2	S-1	150	D-4	10	F-5	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	191
実施例5	P-4	100	B-1	2	S-1	150	D-5	10	F-5	0.02	W-1	0.02	C-1	Z-2	2	214
実施例6	P-5	100	B-5	2	S-1	150	D-6	10	F-5	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	141
実施例7	P-6	100	B-4	2	S-1	150	D-7	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	120
実施例8	P-7	100	B-3	2	S-1	150	D-8	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	276
実施例9	P-7	100	B-2	2	S-1	150	D-9	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	146
実施例10	P-8	100	B-1	2	S-1	150	D-10	10	F-5	0.02	W-1	0.02	C-1	Z-2	2	113
実施例11	P-9	100	B-5	2	S-1	150	D-11	10	F-5	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	108
比較例1	P-1	75	B-5	2	S-1	150	D-11	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	84
比較例2	P-3	300	B-2	2	S-1	150	D-3	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	571
比較例3	P-1	100	B-1	2	S-2	104	D-1	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	Z-2	2	132
比較例4	P-1	100	B-3	2	S-1	150	-	-	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	-
比較例5	P-10	100	B-2	2	S-2	104	D-1	10	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	-	-	132
比較例6	P-10	100	B-1	2	S-1	150	D-1	10	F-5	0.02	W-1	0.02	C-1	Z-2	2	132
比較例7	P-10	100	-	-	S-1	150	D-11	40	F-4	0.02	W-1	0.02	C-1	Z-1	0.1	135

[0224] [表3]

	光学濃度	強度
実施例1	A	A
実施例2	A	A
実施例3	B	C
実施例4	B	B
実施例5	B	B
実施例6	A	A
実施例7	A	A
実施例8	B	B
実施例9	B	A
実施例10	B	A
実施例11	B	A
比較例1	(製膜できず)	
比較例2	B	D
比較例3	A	D
比較例4	A	E
比較例5	E	D
比較例6	E	A
比較例7	E	A

[0225] 以下に表2に記載の略号のうち、上述したもの以外の詳細を記載する。

B-1 : DTS-105 (トリアリールスルホニウム塩、みどり化学(株)製)

B-2 : CGI1397 (BASFジャパン(株)製、下記の化合物)

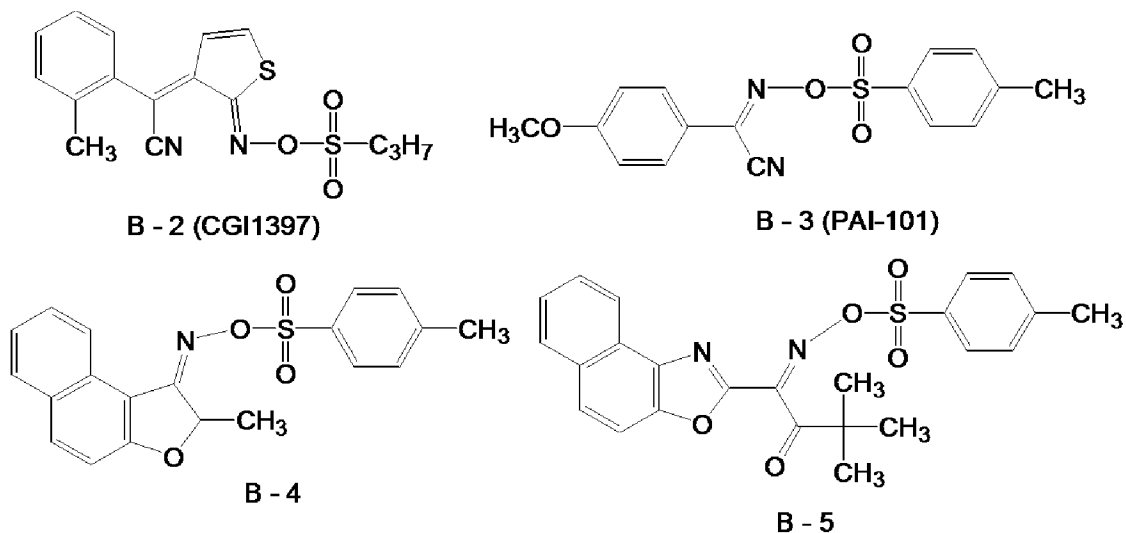
B-3 : PAI-101 (みどり化学(株)製、下記の化合物)

B-4 : 下記の化合物

B-5 : 下記の化合物

[0226]

[化30]



[0227] <化合物 B-4 の合成>

特開 2013-182077 号公報の段落 0239 の記載の方法にしたがって合成した。

[0228] <化合物 B-5 の合成>

1-アミノ-2-ナフトール塩酸塩（東京化成工業（株）製）4.0 g を N-メチルピロリドン（和光純薬工業（株）製）16 g に懸濁させ、炭酸水素ナトリウム（和光純薬工業（株）製）3.4 g を添加後、4,4-ジメチルー3-オキソ吉草酸メチル（和光純薬工業（株）製）4.9 g を滴下し、窒素雰囲気下 120℃ で 2 時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して粗 B-5-2A を得た。粗 B-5-2A をシリカゲルカラムクロマトグラフィー精製して、中間体 B-5-2A を 1.7 g 得た。

B-5-2A（1.7 g）と p-キシレン（6 mL）を混合し、p-トルエンスルホン酸一水和物（和光純薬工業（株）製）0.23 g を添加して 140℃ で 2 時間加熱した。放冷後、反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗 B-5-2B を得た。

テトラヒドロフラン（THF）（2 mL）と粗 B-5-2B 全量を混合し

、氷冷下2 M塩酸／THF溶液6.0 mL、次いで亜硝酸イソペンチル（和光純薬工業（株）製）（0.84 g）を滴下し、室温（25℃）まで昇温後2時間攪拌した。得られた反応混合物に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機層を水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過、濃縮して中間体粗B-5-2Cを得た。

中間体粗B-5-2C全量をアセトン（10 mL）と混合し、氷冷下でトリエチルアミン（和光純薬工業（株）製）（1.2 g）、p-トルエンスルホニルクロリド（東京化成工業（株）製）（1.4 g）を添加後、室温まで昇温して1時間攪拌した。得られた反応混合液に水、酢酸エチルを添加して分液し、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過、濃縮して粗B-5を得た。粗B-5を冷メタノールでリスラリー後、ろ過、乾燥してB-5（1.2 g）を得た。

なお、B-5の¹H-NMRスペクトル（300 MHz、CDCl₃）は、 δ = 8.5–8.4（m, 1H）, 8.0–7.9（m, 4H）, 7.7–7.6（m, 2H）, 7.6–7.5（m, 1H）, 7.4（d, 2H）, 2.4（s, 3H）, 1.4（s, 9H）であった。

[0229] C-1：PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）

C-2：PGME（プロピレングリコールモノメチルエーテル）

C-3：シクロヘキサノン

C-4：シクロペンタノン

C-5：エチル-3-エトキシプロピオネート

S-1：上記チタンブラック分散液A

S-2：上記カーボンブラック分散液

S-3：上記チタンブラック分散液B

D-1： γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-403、信越化学工業（株）製）

D-2： γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（KBM-50

3、信越化学工業（株）製）

D-3：ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（KBE-846、信越化学工業（株）製）

D-4：JER828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、（株）三菱ケミカルホールディングス製）

D-5：JER157S65（フェノールノボラック型エポキシ樹脂、（株）三菱ケミカルホールディングス製）

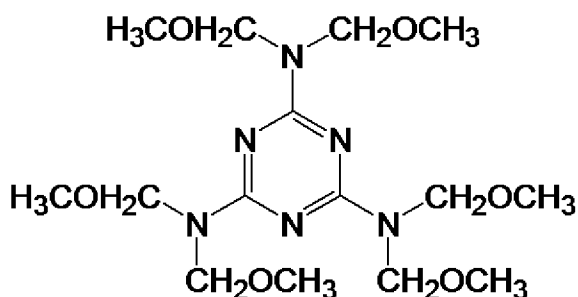
D-6：セロキサイド2021P（3'，4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、（株）ダイセル製）

D-7：3-エチル-3- { [（3-エチルオキセタン-3-イル）メトキシ] メチル} オキセタン（OXT-221、東亜合成（株）製）

D-8：デュラネート17B-60P（ブロックイソシアネート化合物、旭化成ケミカルズ（株）製）

D-9：ニカラックMW-100LM（アルコキシメチル基含有架橋剤、三和ケミカル（株）製、下記化合物）

[0230] [化31]



MW - 100LM

[0231] D-10：デナコールEX-321L（液状脂肪族エポキシ化合物、ナガセケムテックス（株）製）

D-11：DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、日本化薬（株）製KAYARAD DPHA）

D-12：γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン（KBM

－ 5 0 2、信越化学工業（株）製）

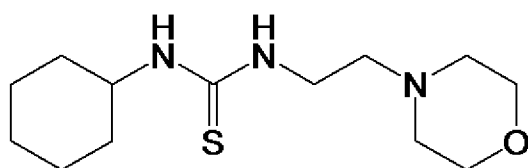
F－ 4：ジアザビスクロノネン（東京化成工業（株）製）

F－ 5：N－シクロヘキシル－N'－[2－（4－モルホリニル）エチル]
]チオ尿素（CMTU、下記化合物、東洋化成工業（株）製）

F－ 6：N，N－ジブチルアニリン（東京化成工業（株）製）

F－ 7：N，N－ジシクロヘキシルメチルアミン（和光純薬工業（株）製）

[0232] [化32]

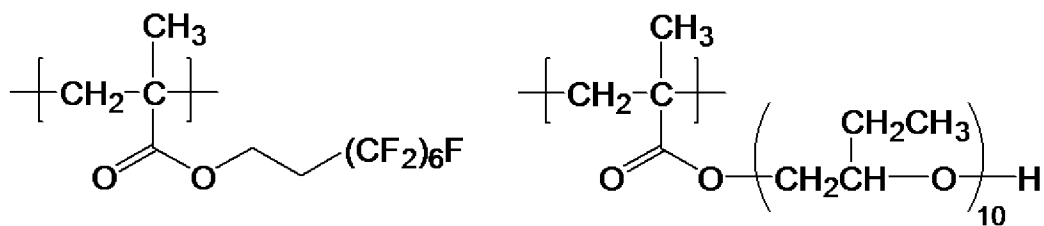


CMTU

[0233] W－ 1：下記構造式で示されるパーフルオロアルキル基含有ノニオン性界面活性剤（F－ 5 5 4、D I C（株）製）

W－ 2：M e g a f a c F－ 7 8 1 F（D I C（株）製）

[0234] [化33]



20質量%

Mw : 1,500

80質量%

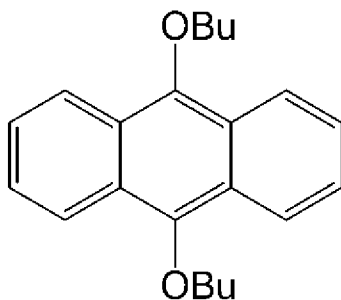
W - 1

[0235] Z－ 1：I R G A C U R E 3 6 9（2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－モルフォリノフェニル）－1－ブタノン、ラジカル重合開始剤、B A S F ジャパン（株）製）

Z－ 2：下記構造のジブトキシアントラセン（増感剤、川崎化成工業（株）製）なお、B u はブチル基を表す。

[0236]

[化34]



[0237] (実施例 1 2)

＜カラーフィルターの作製＞

ーブラックマトリックスの形成ー

実施例 1 で作製した感光性樹脂組成物を、洗浄したガラス基板にスリットコーターを用いて、塗布速度 120 mm/秒で塗布した。

次いで、ホットプレートを用いて、80℃で120秒間加熱（プリベーク処理）を行った後、プロキシミティ方式露光機（型番LE5565A、（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、50 mJ/cm²で露光した。

その後、水酸化カリウム系現像液CDK-1（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の1.0%現像液で50秒間シャワー現像し、純水で洗浄した。

次いで220℃のクリーンオーブンで40分間ポストベーク処理し、着色画素形成領域の開口が15 μm×45 μmで、ブラックマトリックスの厚みが1.2 μmで、ブラックマトリックスの線幅が約5 μmの格子状ブラックマトリックス基板を形成した。

[0238] ー着色組成物の調製ー

特開2009-199066号公報の段落0173～0185に記載された方法にしたがって、赤色用感光性着色組成物塗布液CR-1、緑色用感光性着色組成物塗布液CG-1、及び、青色用感光性着色組成物塗布液CB-1を調製した。

[0239] ー着色画素の形成ー

得られた赤色用感光性着色組成物塗布液CR-1を、前記ブラックマトリ

ックス基板のブラックマトリックス形成面側に、塗布した。具体的には、ブラックマトリックス形成の場合と同様に、ポストベーク後の感光性着色組成物層の層厚が約 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ となるようにスリットとブラックマトリックス基板間との間隔、吐出量を調節して、塗布速度 100 mm/秒 で塗布した。

[0240] ー着色層プリベーク工程、着色層露光工程ー

次いで、ホットプレートを用いて、 100°C で 120 秒間加熱を行った後、プロキシミティ方式露光機を用いて、 90 mJ/cm^2 で露光した。

その後、水酸化カリウム系現像液CDK-1（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ（株）製）の 1.0% 現像液でシャワー圧を 0.2 MPa に設定して、 45 秒現像し、純水で洗浄した。

次いで 220°C のクリーンオーブンで 30 分間ポストベーク処理し、熱処理済みの赤色画素を形成した。

[0241] 緑色画素、青色画素を同様に形成し、カラーフィルターを得た。

得られたカラーフィルターにおけるブラックマトリックスは、薄膜でありながら遮光性に優れ、かつ表面硬度が高いものであった。

[0242] （実施例13～22）

実施例1で作製した感光性樹脂組成物を実施例2～11で作製した感光性樹脂組成物にそれぞれ変更した以外は、実施例12と同様にして、カラーフィルターをそれぞれ作製した。

得られたカラーフィルターにおけるブラックマトリックスはそれぞれ、薄膜でありながら遮光性に優れ、かつ表面硬度が高いものであった。

[0243] （実施例23～28）

実施例1における組成を、下記表4に記載の組成に変更した以外は、実施例1と同様の方法により、実施例23～28の感光性樹脂組成物をそれぞれ調製した。

上記実施例23～28の組成物について、実施例1の組成物に対して行った試験と同様の方法にて表面硬度評価を行った。評価結果を表5に示す

また、いずれの組成物も、遮光性に優れた硬化膜が得られた。

[0244] [表4]

	(成分A) 重合体		(成分B) 光酸 発生剤		(成分S) チタン ブラック		(成分D) 架橋剤		(成分F) 塩基性 化合物		(成分G) 界面 活性剤		(成分C) 溶剤		その他 添加剤		架橋 性基 当量
	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	種類	添加 量	
実施例23	P-5	45	B-5	2.5	S-3	150	D-1	2.5	F-6	0.1	W-2	0.08	C-3	-	-	-	141
実施例24	P-5	45	B-5	2.5	S-3	150	D-12	2.5	F-5	0.1	W-2	0.08	C-4	-	-	-	141
実施例25	P-6	45	B-4	2.5	S-3	150	D-12	2.5	F-7	0.1	W-2	0.08	C-2	-	-	-	120
実施例26	P-6	45	B-4	2.5	S-3	150	D-2	2.5	F-5	0.1	W-2	0.08	C-5	-	-	-	120
実施例27	P-1	45	B-4	2.5	S-3	150	D-12	2.5	F-6	0.1	W-1	0.08	C-4	Z-2	1	-	132
実施例28	P-1	45	B-4	2.5	S-3	150	D-12	2.5	F-6	0.1	W-2	0.08	C-3	-	-	-	132

[0245] [表5]

	強度
実施例23	A
実施例24	A
実施例25	A
実施例26	A
実施例27	A
実施例28	A

[0246] <チタンブラックを含む遮光部を設けた赤外線カットフィルターの作製>

上記実施例23の組成物を、赤外線カットフィルターの入射面にスピンコート法によりコーター・デベロッパーACT（東京エレクトロン（株）製）を用いて塗布した後、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行うことにより、塗布膜を形成した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（キャノン（株）製）を使用して、マスクを通して200mJ/cm²の露光量でパターン露光した。

その後、照射された塗布膜が形成されている赤外線カットフィルターに対して、コーター・デベロッパーACTを使用して、現像液としてテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの0.3質量%水溶液を用いて、室温にて60秒間パドル現像した。現像後、スピンシャワーにて20秒間純水でリンスを行い、更に純水にて水洗を行った後、200℃のホットプレートを用いて300秒間加熱処理（ポストベーク）を行うことにより、赤外線カットフィルター上に7.0mm×5.0mm、幅0.7mmの額縁パターンの黒色層を形成し、額縁パターン付き赤外線カットフィルターを作製した。

得られた赤外線カットフィルターにおける黒色層は、遮光性に優れ、かつ表面硬度が高いものであった。

請求の範囲

- [請求項1] (成分A) 酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体、
 (成分B) 光酸発生剤、
 (成分C) 溶剤、
 (成分D) 架橋性基を有し、かつ分子量が100～2,000の範囲である化合物、及び、
 (成分S) チタンブラック、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記架橋性基が、エポキシ基、オキセタニル基、アルコキシメチル基、メチロール基、ブロックイソシアネート基、及び、エチレン性不飽和結合を有する基よりなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 感光性樹脂組成物中の架橋性基当量が、有機固形分1gあたり、100～1,000である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] (成分E) 分散剤を更に含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 成分Sの含有量が、感光性樹脂組成物の全固形分に対し、40～80質量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記架橋性基が、エポキシ基、オキセタニル基、及び、(メタ)アクリロキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 成分Bが、オキシムスルホネート化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 少なくとも工程(a)～(c)をこの順に含むことを特徴とする硬化物の製造方法。

(a) 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程

(b) 塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程

(c) 溶剤が除去された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程、又は、溶剤が除去された樹脂組成物に活性光線を照射する露光工程

[請求項9] 少なくとも工程 (1) ～ (4) をこの順に含むことを特徴とする樹脂パターン製造方法。

(1) 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程

(2) 塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程

(3) 溶剤が除去された樹脂組成物を活性光線によりパターン状に露光する露光工程

(4) 露光された樹脂組成物及び未露光の樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程

[請求項10] 請求項 8 に記載の硬化物の製造方法、又は、請求項 9 に記載の樹脂パターン製造方法により得られた硬化物。

[請求項11] 請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項12] 遮光性カラーフィルターである、請求項 11 に記載の硬化膜。

[請求項13] 請求項 11 又は 12 に記載の硬化膜を有する液晶表示装置。

[請求項14] 請求項 11 又は 12 に記載の硬化膜を有する有機 EL 表示装置。

[請求項15] 請求項 11 又は 12 に記載の硬化膜を有する赤外線カットフィルター。

[請求項16] 請求項 11 又は 12 に記載の硬化膜を有する固体撮像装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/039(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(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)

G03F7/039, G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/004, G03F7/027, H01L51/50, H05B33/12

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2006-251296 A (Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), paragraphs [0001], [0047], [0051], [0056], [0058] to [0067], [0091] to [0093], [0098]; table 1 (Family: none)	1-16
Y	JP 2008-009121 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 17 January 2008 (17.01.2008), paragraphs [0021], [0073] & CN 101097404 A & KR 10-2008-0001629 A & TW 200809412 A	1-16



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
23 April 2015 (23.04.15)

Date of mailing of the international search report
12 May 2015 (12.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054632

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-061616 A (Fujifilm Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraph [0001] & CN 102955361 A & KR 10-2013-0020631 A & TW 201310172 A	14
Y	JP 2006-032886 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 02 February 2006 (02.02.2006), claim 4; paragraph [0041]; fig. 1 to 12 & US 2005/0275746 A1 & US 2009/0002532 A1 & EP 1607782 A2 & EP 2253982 A1 & KR 10-2006-0049586 A & CN 1713393 A	15
A	JP 2000-221682 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 August 2000 (11.08.2000), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2009-223120 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/039(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/039, G02B5/20, G02F1/1335, G03F7/004, G03F7/027, H01L51/50, H05B33/12

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
Y	JP 2006-251296 A (協和発酵ケミカル株式会社) 2006.09.21, [0001], [0047], [0051], [0056], [0058] - [0067], [0091] - [0093], [0098], 表1 (ファミリーなし)	1 - 1 6
Y	JP 2008-009121 A (住友化学株式会社) 2008.01.17, [0021], [0073] & CN 101097404 A & KR 10-2008-0001629 A & TW 200809412 A	1 - 1 6

☒ 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

2 3 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

倉本 勝利

2 H

4 4 6 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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
Y	JP 2013-061616 A (富士フイルム株式会社) 2013. 04. 04, [0 0 0 1] & CN 102955361 A & KR 10-2013-0020631 A & TW 201310172 A	1 4
Y	JP 2006-032886 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 02. 02, 請求項 4, [0 0 4 1], 図 1 - 1 2 & US 2005/0275746 A1 & US 2009/0002532 A1 & EP 1607782 A2 & EP 2253982 A1 & KR 10-2006-0049586 A & CN 1713393 A	1 5
A	JP 2000-221682 A (凸版印刷株式会社) 2000. 08. 11, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 6
A	JP 2009-223120 A (住友ベークライト株式会社) 2009. 10. 01, 全文 (ファミリーなし)	1 - 1 6