

(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
2016年8月18日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/129324 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/12 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
G02B 5/00 (2006.01) *H01L 27/14* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H04N 5/369* (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/051059
- (22) 国際出願日: 2016年1月15日(15.01.2016)
- (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 2015-023656 2015年2月9日(09.02.2015) JP
特願 2015-171579 2015年8月31日(31.08.2015) 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: 浜田 大輔(HAMADA 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). 村山 哲(MURAYAMA 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). 高桑 英希(TAKAKUWA Hideki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 久保田 誠(KUBOTA Makoto); 〒4210396 静岡県榛原

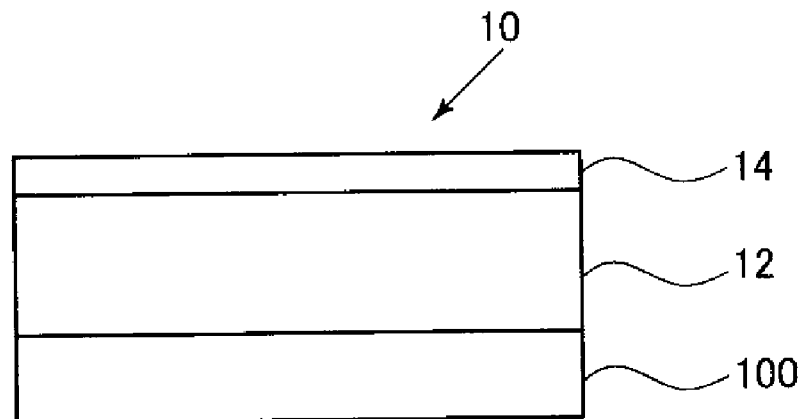
郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 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), ユーロピア (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).

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, INFRARED BLOCKING FILTER WITH LIGHT-SHIELDING FILM, AND SOLID-STATE IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、遮光膜付き赤外光カットフィルタ、及び、固体撮像装置



(57) Abstract: The present invention provides: a curable composition which is suitably used for the production of a light-shielding film that exhibits excellent light shielding performance, low reflectivity and excellent pattern linearity, while being not susceptible to chipping; an infrared blocking filter with a light-shielding film; and a solid-state imaging device. A curable composition according to the present invention contains: a curable compound that has a curable functional group and at least one atom or group selected from the group consisting of a fluorine atom, a silicon atom, a linear alkyl group having 8 or more carbon atoms and a branched alkyl group having 3 or more carbon atoms; a silane coupling agent; and a black pigment.

(57) 要約: 本発明は、遮光性に優れ、低反射性を示し、パターン直線性に優れ、さらに欠けが生じにくい遮光膜を製造するのに好適に用いられる、硬化性組成物、遮光膜付き赤外光カットフィルタ及び固体撮像装置を提供する。本発明の硬化性組成物は、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上、並びに、硬化性官能基を有する硬化性化合物と、シランカップリング剤と、黒色顔料と、を含む。



WO 2016/129324 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、遮光膜付き赤外光カットフィルタ、及び、固体撮像装置
技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、遮光膜付き赤外光カットフィルタ、及び、固体撮像装置に関する。

背景技術

[0002] 固体撮像装置は、撮影レンズと、この撮影レンズの背後に配されるＣＣＤ（電荷結合素子）及びＣＭＯＳ（相補性金属酸化膜半導体）等の固体撮像素子と、この固体撮像素子が実装される回路基板とを備える。この固体撮像装置は、デジタルカメラ、カメラ付き携帯電話、及び、スマートフォン等に搭載される。

固体撮像装置においては、可視光の反射に由来してノイズが発生する場合がある。そこで、特許文献１においては、固体撮像装置内に所定の遮光膜を設けることにより、ノイズの発生の抑制を図っている。遮光膜を形成するための組成物としては、チタンブラック等の黒色顔料を含有する遮光性組成物が使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１２－１６９５５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、遮光膜には、近年、様々な要求が求められている。

例えば、固体撮像装置の小型化、薄型化、及び、高感度化に伴い、遮光膜のより一層の低反射化が求められている。

また、遮光膜はパターン状に形成される場合が多く、形成される直線パターンの幅のバラツキのより一層の低減が求められている。本明細書では、直

線状（ライン状）のパターンの形成性を「パターンの直線性」と称し、パターンの直線性が優れる場合は、形成される直線パターンの幅のバラツキが小さいことを意図する。

さらに、遮光膜（特に、パターン状に形成された遮光膜）は取り扱い性の点から、欠けが生じにくいことが求められている。

つまり、遮光膜は、遮光性に優れると共に、低反射性を示し、パターン直線性に優れ、さらに欠けが生じにくいことが望まれている。

本発明者らは、特許文献1で具体的に開示されている黒色感放射線性組成物Aを用いて遮光膜を製造し、上記特性について検討を行ったところ、上記特性を全て満たす遮光膜は得られず、さらなる改良が必要であることを知見した。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、遮光性に優れ、低反射性を示し、パターン直線性に優れ、さらに欠けが生じにくい遮光膜を製造するのに好適に用いられる、硬化性組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記硬化性組成物より形成される遮光膜を有する、遮光膜付き赤外光カットフィルタ及び固体撮像装置を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、所定の硬化性化合物、及び、シランカップリング剤を含む硬化性組成物を使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] (1) フッ素原子、珪素原子、炭素数（炭素原子数）8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上、並びに、硬化性官能基を有する硬化性化合物と、
シランカップリング剤と、
黒色顔料と、を含む、硬化性組成物。

(2) シランカップリング剤が、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を有する分子量270以上のシランカップリング剤である、(1)に記載の硬化性組成物。

(3) 硬化性化合物が、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアナート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基(カルボン酸基)、チオール基、アルコキシシリル基、メチロール基、ビニル基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、及び、マレイミド基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を有する、(1)又は(2)に記載の硬化性組成物。

(4) 硬化性化合物が、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を有する、(1)～(3)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(5) さらに、重合性化合物、重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂、及び、溶剤を含む、(1)～(4)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(6) 硬化性化合物が、硬化性化合物単独で波長550nmにおける屈折率が1.1～1.5の膜を形成可能である、(1)～(5)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(7) シランカップリング剤の含有量が、硬化性組成物中の全固形分に対して、0.1～10質量%である、(1)～(6)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(8) 硬化性化合物の含有量が、硬化性組成物中の全固形分に対して、0.1～20質量%である、(1)～(7)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(9) 黒色顔料の含有量が、硬化性組成物中の全固形分に対して、20～80質量%である、(1)～(8)のいずれかに記載の硬化性組成物。

(10) 黒色顔料がチタンブラックである、(1)～(9)のいずれかに記載の硬化性組成物。

- (11) 赤外光カットフィルタと、
赤外光カットフィルタの表面上の少なくとも一部に配置された、(1)～(10)のいずれかに記載の硬化性組成物より形成された遮光膜と、を有する、遮光膜付き赤外光カットフィルタ。
(12) (11)に記載の赤外光カットフィルタを備える、固体撮像装置。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、遮光性に優れ、低反射性を示し、パターン直線性に優れ、さらに欠けが生じにくい遮光膜を製造するのに好適に用いられる、硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記硬化性組成物より形成される遮光膜を有する、遮光膜付き赤外光カットフィルタ及び固体撮像装置を提供することもできる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の遮光膜の好適実施態様の断面図を表す。
[図2]第1実施形態の固体撮像装置を示す斜視図である。
[図3]第1実施形態の固体撮像装置の分解斜視図である。
[図4]第1実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。
[図5]第2実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。
[図6]第3実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。
[図7]第4実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の硬化性組成物（以後、単に「組成物」「本発明の組成物」とも称する）、遮光膜付き赤外光カットフィルタ、及び、固体撮像装置の好適態様について詳述する。

なお、本明細書に於ける基（原子団）の表記に於いて、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を有さない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。

また本明細書中における「放射線」は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、及び、X線等を含むものを意味する。

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、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

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

[0011] 本発明の特徴点としては、所定の構造の硬化性化合物、及び、シランカップリング剤を使用している点が挙げられる。以下、本発明の効果が得られる理由に関して、推測を述べる。

まず、硬化性化合物には、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上が含まれ、これらの原子又は官能基は低表面自由エネルギーを示す。そのため、例えば、基板上に硬化性組成物を塗布して形成される塗膜においては、基板とは反対側の塗膜表面近傍に硬化性化合物が濃縮して存在しやすい。結果として、図1に示すように、塗膜を硬化して得られる基板100上の遮光膜10は、黒色顔料を含む黒色層（下側層）12と硬化性化合物が

ら形成される被覆層（上側層）14との2層構造を有する。このような2層構造が形成されると、被覆層表面で反射される光と、被覆層と黒色層との界面で反射される光とが干渉により打ち消されて、低反射性が実現される。

また、硬化性化合物由来の硬化性官能基及びシランカップリング剤の存在により、パターン状の遮光膜を作製の際に、アンダーカットが抑制され、遮光膜の欠けが抑制されると共に、パターンの直線性にも優れる。

[0012] 以下では、まず、本発明の硬化性組成物（遮光膜形成用組成物）の組成について詳述する。

硬化性組成物には、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上、並びに、硬化性官能基を有する硬化性化合物と、シランカップリング剤と、黒色顔料とが少なくとも含まれる。なお、硬化性化合物とシランカップリング剤とは異なる化合物である。

以下、各成分について詳述する。

[0013] <硬化性化合物>

硬化性化合物は、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上、並びに、硬化性官能基を有する。なお、遮光膜の反射率がより低い、遮光膜のパターン直線性がより優れる、及び、遮光膜の欠けがより生じにくい、の少なくとも一つが得られる点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）で、硬化性化合物は、フッ素原子及び／又は炭素数6以上の分岐アルキル基を有することが好ましい。

また、硬化性化合物は、単量体であっても、多量体であっても、重合体であってもよい。硬化性化合物が重合体である場合、（メタ）アクリレートポリマーであることが好ましく、フッ素原子を有する（メタ）アクリレートポリマーであることがより好ましい。

なお、硬化性化合物の好適態様の一つとしては、ベンゼン環構造を有しない化合物であることが挙げられ、フッ素原子を有し、かつ、ベンゼン環構造

を有しない化合物であることが好ましい。

なお、後述するシランカップリング剤は、硬化性化合物には含まれない。

[0014] 硬化性化合物がフッ素原子を含む場合、硬化性化合物は、フッ素原子で置換されたアルキレン基、フッ素原子で置換されたアルキル基、及び、フッ素原子で置換されたアリール基からなる群から選択される少なくとも1つを有することが好ましい。

フッ素原子で置換されたアルキレン基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であることが好ましい。

フッ素原子で置換されたアルキル基は、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であることが好ましい。

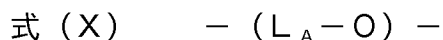
フッ素原子で置換されたアルキレン基及びフッ素原子で置換されたアルキル基中の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～5であることがさらに好ましい。

フッ素原子で置換されたアリール基は、アリール基がフッ素原子で直接に置換されているか、トリフルオロメチル基で置換されていることが好ましい。

フッ素原子で置換されたアルキレン基、フッ素原子で置換されたアルキル基、及び、フッ素原子で置換されたアリール基は、フッ素原子以外の置換基をさらに有していてもよい。

フッ素原子で置換されたアルキル基及びフッ素原子で置換されたアリール基の例としては、例えば、特開2011-100089号公報の段落0266～0272を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0015] なかでも、本発明の効果がより優れる点で、硬化性化合物は、フッ素原子で置換されたアルキレン基と酸素原子とが連結した基X（式（X）で表される基（繰り返し単位））を含むことが好ましく、パーフルオロアルキレンエーテル基を含むことがより好ましい。



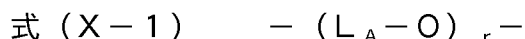
上記 L_A は、フッ素原子で置換されたアルキレン基を表す。なお、アルキレン基中の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1～5であることがさらに好ましい。なお、上記フッ素原子で置換されたアルキレン基中には、酸素原子が含まれていてもよい。

また、フッ素原子で置換されたアルキレン基は直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

パーフルオロアルキレンエーテル基とは、上記 L_A がパーフルオロアルキレン基であることを意図する。パーフルオロアルキレン基とは、アルキレン基中の水素原子がすべてフッ素原子で置換された基を意図する。

式 (X) で表される基 (繰返し単位) は繰返して連結していてもよく、その繰返し単位数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、1～50が好ましく、1～20がより好ましい。

つまり、式 (X-1) で表される基であることが好ましい。



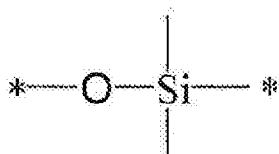
式 (X-1) 中、 L_A は上記の通りであり、 r は繰返し単位数を表し、その好適範囲は上述の通りである。

なお、複数の $-(\text{L}_A - \text{O})-$ 中の L_A は同一であっても異なってもよい。

[0016] 硬化性化合物が珪素原子を含む場合、アルキルシリル基、アリアルシリル基又は以下の部分構造 (S) (*は他の原子との結合部位を表す。) を含むものが好ましい。

部分構造 (S)

[0017] [化1]



[0018] アルキルシリル基が有するアルキル鎖の炭素数は、合計で、1～20が好

ましく、1～10がより好ましく、1～6がさらに好ましい。例えば、アルキルシリル基、及び、トリアルキルシリル基が好ましい。

アリールシリル基におけるアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

上記部分構造(S)を含む場合、部分構造(S)を含んで環状構造を形成していてもよい。本発明で好ましく採用される部分構造(S)としては、 $-Si(R)_2-O-Si(R)_2-$ (Rは炭素数1～3のアルキル基)、及び、アルコキシシリル基が好ましい。部分構造(S)を含む構造の例としては、例えば、特開2011-100089号公報の段落0277～0279を参酌することができ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0019] 硬化性化合物が炭素数8以上の直鎖アルキル基を含む場合、炭素数は、8～30が好ましく、12～20がより好ましい。

硬化性化合物が炭素数3以上の分岐アルキル基を含んでいる場合、分岐アルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、5～15がより好ましく、6～15がさらに好ましい。炭素数3以上の分岐アルキル基は、末端に $-CH(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)_3$ を有することが好ましい。

[0020] 硬化性化合物は、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上を1つ以上有していればよく、2つ以上有していてもよい。また、硬化性化合物は、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上の組み合わせを有していてもよい。

[0021] 硬化性化合物は、硬化性官能基を1つ以上有し、2つ以上の硬化性官能基を有していてもよい。硬化性官能基は、1種のみでもよく、2種以上であってもよい。硬化性官能基は、熱硬化性の官能基であっても、光硬化性の官能基であってもよい。

硬化性官能基は、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、オキセタンル基、イソシアナート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、

チオール基、アルコキシシリル基、メチロール基、ビニル基、（メタ）アクリルアミド基、スチリル基、及び、マレイミド基からなる群から選択される１種以上であることが好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及びオキセタニル基からなる群から選択される１種以上であることがより好ましい。

なお、硬化性官能基としてエチレン性不飽和基が含まれる場合、硬化性化合物中におけるエチレン性不飽和基の量は０．１～１０．０ｍｏｌ／ｇが好ましく、１．０～５．０ｍｏｌ／ｇがより好ましい。

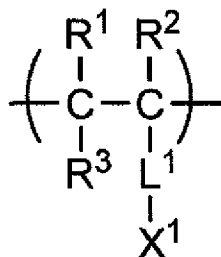
[0022] 硬化性化合物が単量体である場合、１分子中における、フッ素原子、珪素原子、炭素数８以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数３以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される１種以上の基の数が１～２０であることが好ましく、３～１５であることがより好ましい。

また、１分子中における、硬化性官能基の数は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、２つ以上が好ましく、４つ以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、１０つ以下の場合が多く、６つ以下の場合がより多い。

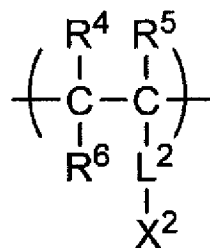
[0023] 硬化性化合物が重合体である場合、硬化性化合物は、下記式（Ｂ１）で表される繰り返し単位と、下記式（Ｂ２）で表される繰り返し単位及び式（Ｂ３）で表される繰り返し単位の少なくとも一方とを有することが好ましい。

[0024] [化２]

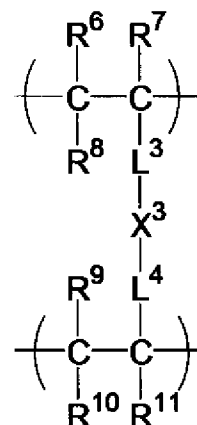
式(B1)



式(B2)



式(B3)



[0025] 式 (B 1) ~ (B 3) 中、 $R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、ハロゲン原子を表す。 $L^1 \sim L^4$ は、それぞれ独立に、単結合又は2価の連結基を表す。 X^1 は、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、又はオキセタニル基を表し、 X^2 はフッ素原子で置換されたアルキル基、フッ素原子で置換されたアリール基、アルキルシリル基、アリールシリル基、上記部分構造 (S) を含むもの、炭素数8以上の直鎖アルキル基、又は、炭素数3以上の分岐アルキル基を表し、 X^3 は式 (X-1) で表される繰り返し単位を表す。

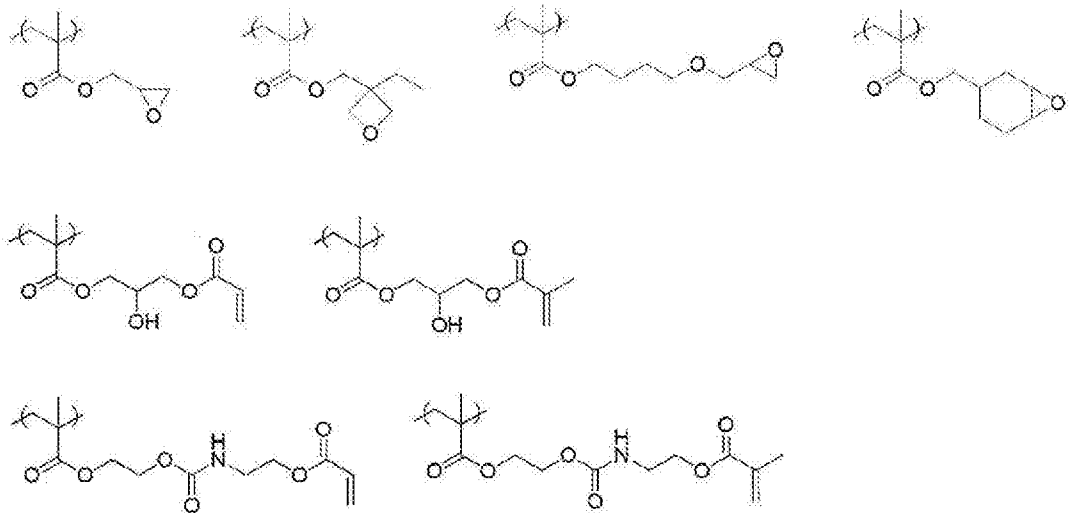
[0026] 式 (B 1) ~ (B 3) 中、 $R^1 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基であることが好ましい。 $R^1 \sim R^{11}$ がアルキル基を表す場合、炭素数1~3のアルキル基が好ましい。 $R^1 \sim R^{11}$ がハロゲン原子を表す場合、フッ素原子が好ましい。

式 (B 1) ~ (B 3) 中、 $L^1 \sim L^4$ が2価の連結基を表す場合、2価の連結基としては、ハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基、ハロゲン原子が置換していてもよいアリーレン基、 $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、又は、これらの組み合わせが挙げられる。なかでも、炭素数2~10のハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基及び炭素数6~12のハロゲン原子が置換していてもよいアリーレン基からなる群から選択される少なくとも1種、又は、これらの基と $-NR^{12}-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO_2-$ 、 $SO_2NR^{12}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、及び SO_2- からなる群から選択される少なくとも1種の基との組み合わせからなる基が好ましく、炭素数2~10のハロゲン原子が置換していてもよいアルキレン基、 $-CO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、又は、これらの基の組み合わせからなる基がより好ましい。ここで、上記 R^{12} は、水素原子又はメチル基を表す。

[0027] 式 (B 1) で表される繰り返し単位の具体例としては、以下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。

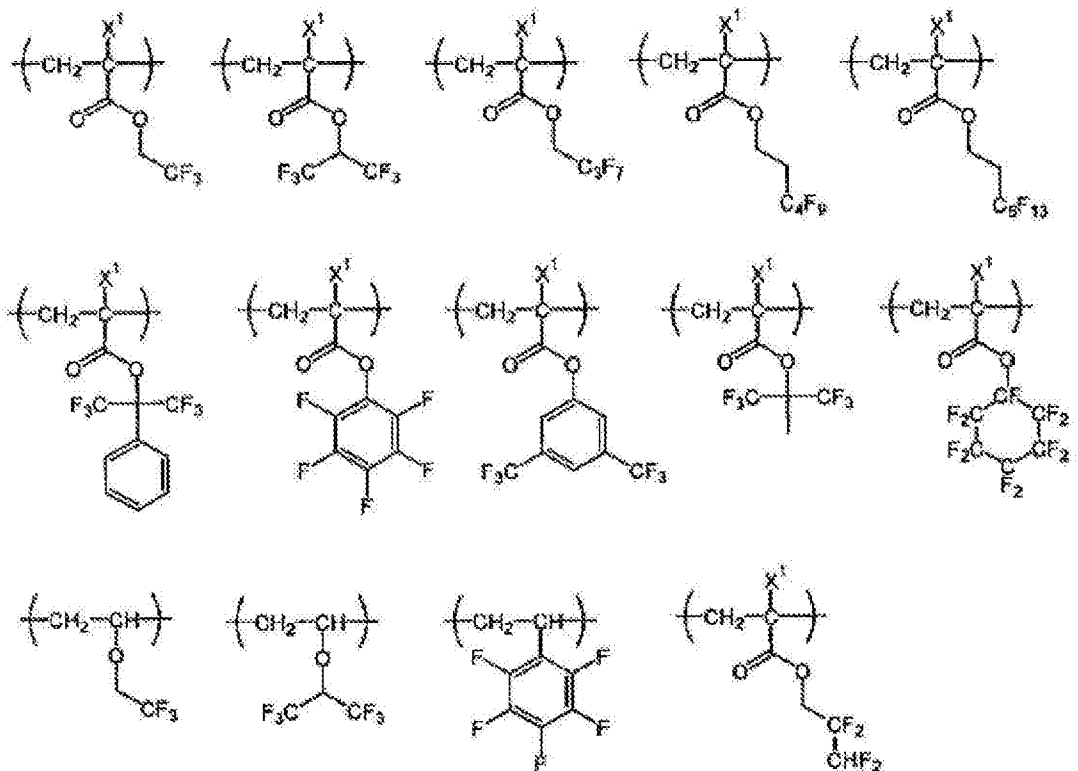
[0028]

[化3]

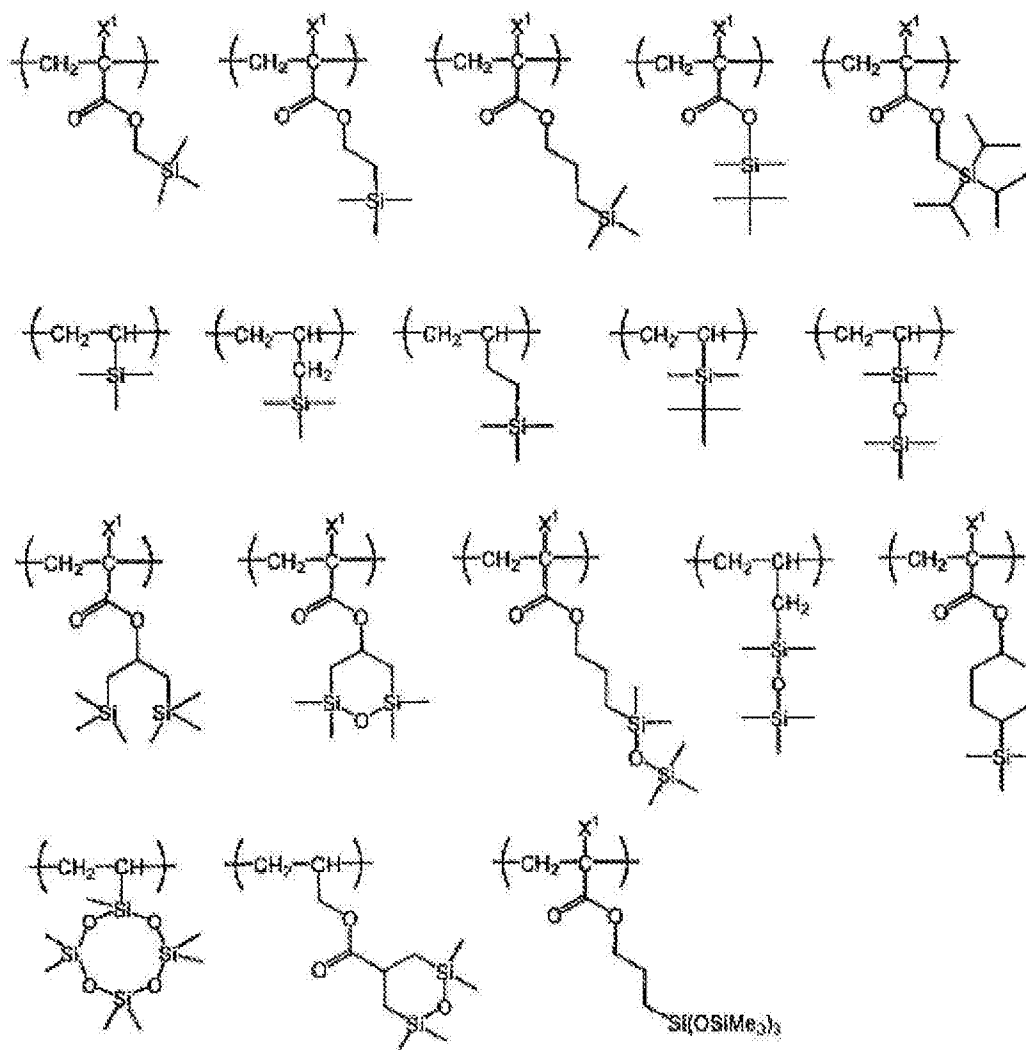


[0029] また、上記式（B 2）で表される繰り返し単位の実例としては、以下が挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。具体例中、 X^1 は、水素原子、 $-CH_3$ 、 $-F$ 又は $-CF_3$ を表し、水素原子又はメチル基が好ましい。 Me はメチル基を表す。

[0030] [化4]

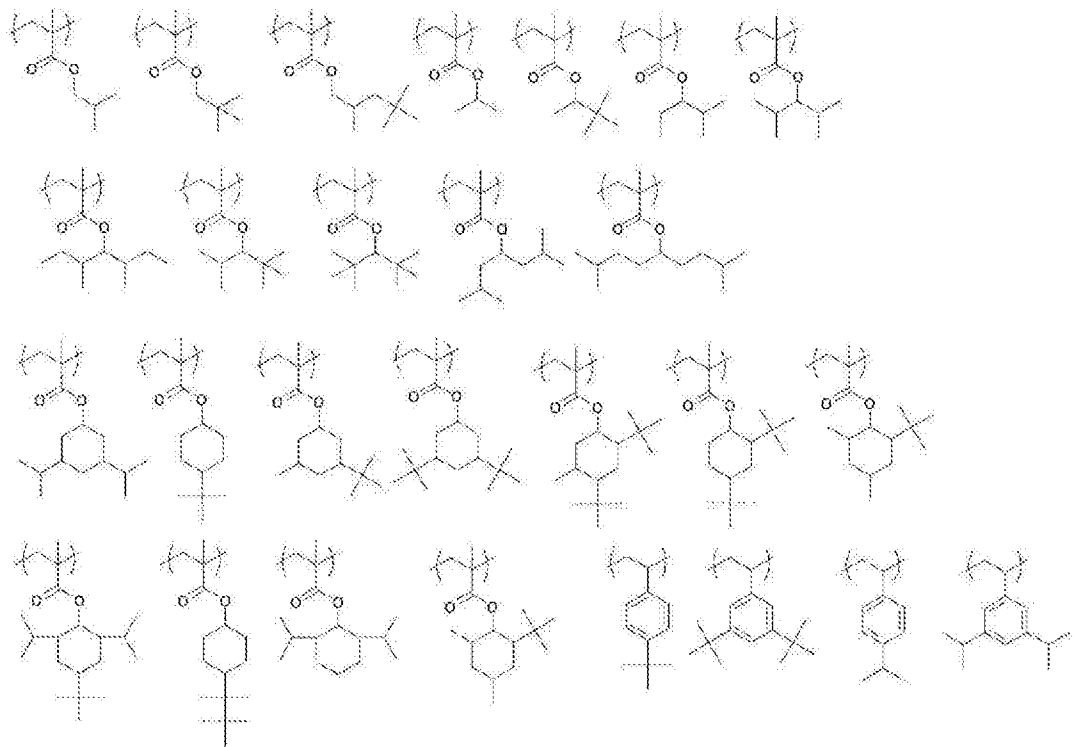


[0031] [化5]



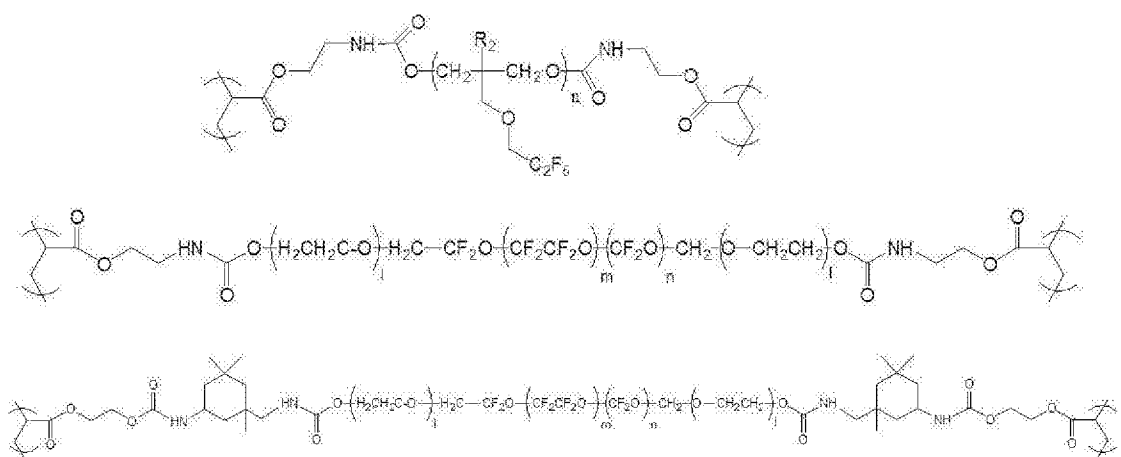
[0032]

[化6]



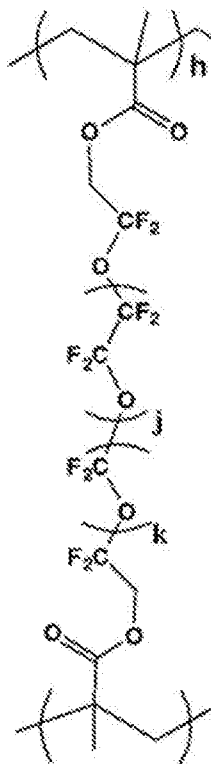
[0033] また、上記式（B3）で表される繰り返し単位の実例としては、以下が挙げられるが本発明はこれらに限定されるものではない。

[0034] [化7]



[0035]

[化8]



[0036] 上記式（B 1）で表される繰り返し単位の含有量は、硬化性化合物中の全繰り返し単位に対して、30～95モル%であることが好ましく、45～90モル%であることがより好ましい。つまり、式（B 1）で表される繰り返し単位の含有量は、硬化性化合物中の全繰り返し単位に対して、30モル%以上が好ましく、45モル%以上がより好ましい。

上記式（B 2）で表される繰り返し単位及び式（B 3）で表される繰り返し単位の合計含有量は、硬化性化合物中の全繰り返し単位に対して、5～70モル%であることが好ましく、10～60モル%であることがより好ましい。つまり、上記式（B 2）で表される繰り返し単位及び式（B 3）で表される繰り返し単位の合計含有量は、硬化性化合物中の全繰り返し単位に対して、5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましい。

なお、式（B 2）で表される繰り返し単位が含まれず、式（B 3）で表される繰り返し単位が含まれる場合は、式（B 2）で表される繰り返し単位の含有量は0モル%として、式（B 3）で表される繰り返し単位の含有量が上

記範囲であることが好ましい。

[0037] また、硬化性化合物は、上記式 (B 1) ~ (B 3) で表される繰り返し単位以外の他の繰り返し単位を有していてもよい。他の繰り返し単位の含有量は、硬化性化合物中の全繰り返し単位に対して、10モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがより好ましい。

[0038] 硬化性化合物が重合体である場合、重量平均分子量 (M_w : ポリスチレン換算) が5,000~100,000であることが好ましく、7,000~50,000であることがより好ましい。硬化性化合物が重合体である場合、重量平均分子量は、5,000以上が好ましく、7,000以上がより好ましい。

また、硬化性化合物が重合体である場合、分散度 (重量平均分子量/数平均分子量) は、1.80~3.00であることが好ましく、2.00~2.90であることがより好ましい。硬化性化合物が重合体である場合、分散度は、1.80以上が好ましく、2.00以上がより好ましい。

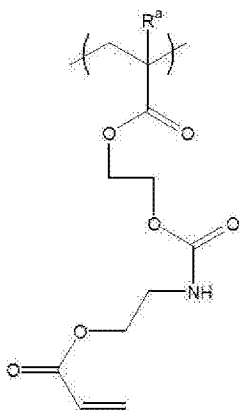
GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) 法は、HLC-8020GPC (東ソー (株) 製) を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000 (東ソー (株) 製、4.6mmID×15cm) を、溶離液としてTHF (テトラヒドロフラン) を用いる方法に基づく。

[0039] 硬化性化合物の好適態様の一つとしては、特開2010-164965号公報の請求項10に記載の構造式 (I) で表される繰り返し単位Aに類似する繰り返し単位、及び、一般式 (II) で表される繰り返し単位Bに類似する繰り返し単位を有する硬化性化合物が挙げられる。

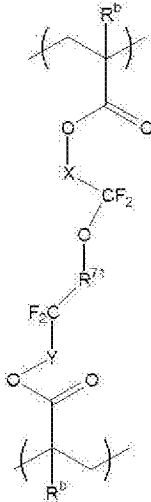
より具体的には、以下の式 (A 1) で表される繰り返し単位、及び、式 (A 2) で表される繰り返し単位を有する態様が挙げられる。

[0040]

[化9]



式 (A1)



式 (A2)

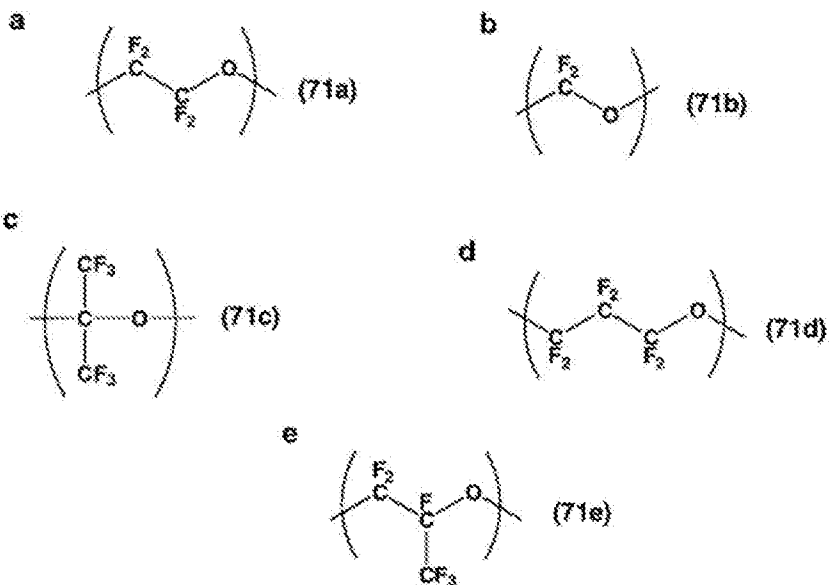
[0041] 式 (A1) 中、R^aは、水素原子又はメチル基を表す。

式 (A2) 中、R^bは、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。

式 (A2) において、R⁷¹は下記構造式 (71a) ~ (71e) で表される繰り返し単位 a ~ e の 1 つ以上を有する部分構造を表す。

X及びYは、各々独立に、下記構造式 (K1) ~ (K3) の何れかを表す。尚、wは1 ~ 20いずれかの整数を示す。

[0042] [化10]



[0043]

[化11]



[0044] 上記のような、式（A1）で表される繰り返し単位、及び、式（A2）で表される繰り返し単位を有する硬化性化合物としては、例えば、RS-718-K、RS-72-Kなどが挙げられる。

[0045] 硬化性化合物の市販品としては、例えば、フッ素原子を有する硬化性化合物として、DIC社製のメガファックRS-72-K、メガファックRS-75、メガファックRS-76-E、メガファックRS-76-NS、及び、メガファックRS-77、珪素原子を有する硬化性化合物として、BYK社製のBYK-UV 3500、BYK-UV 3530、BYK-UV 3570、EVONIK社製のTEGO Rad 2010、TEGO Rad 2011、TEGO Rad 2100、TEGO Rad 2200N、TEGO Rad 2250、TEGO Rad 2300、TEGO Rad 2500、TEGO Rad 2600、TEGO Rad 2650、及び、TEGO Rad 2700等を利用することができる。

なかでも、反射率をさげる観点からは、フッ素原子を有する硬化性化合物が好ましい。

[0046] 硬化性化合物は、硬化性化合物単独で波長550nmにおける屈折率が1.1～1.5の膜を形成可能であることが好ましい。つまり、硬化性化合物のみから形成される膜の波長550nmにおける屈折率が1.1～1.5であることが好ましい。

上記屈折率の好適範囲としては、遮光膜の低反射性の点で、1.2～1.5であることが好ましく、1.3～1.5であることがより好ましい。

[0047] 組成物中における硬化性化合物の含有量は、組成物中の全固形分に対して、0.1～20質量%が好ましく、0.5～15質量%がより好ましく、1.0～10質量%がさらに好ましく、2～10質量%が特に好ましく、4～

10質量%が最も好ましい。

組成物は、硬化性化合物を1種単独で含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。組成物が硬化性化合物を2種以上含む場合は、その合計が上記範囲内であればよい。

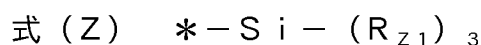
[0048] <シランカップリング剤>

シランカップリング剤とは、分子中に加水分解性基とそれ以外の官能基を有する化合物である。なお、アルコキシ基等の加水分解性基は、珪素原子に結合している。

加水分解性基とは、珪素原子に直結し、加水分解反応及び／又は縮合反応によってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、及び、アルケニルオキシ基が挙げられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合、その炭素数は6以下であることが好ましく、4以下であることがより好ましい。特に、炭素数4以下のアルコキシ基又は炭素数4以下のアルケニルオキシ基が好ましい。さらに、炭素数2以下のアルコキシ基又は炭素数4以下のアルケニルオキシ基が好ましい。

また、シランカップリング剤は基板と遮光膜との間の密着性を向上させるため、フッ素原子及び珪素原子（ただし、加水分解性基が結合した珪素原子は除く）のいずれも含まないことが好ましく、フッ素原子、珪素原子（ただし、加水分解性基が結合した珪素原子は除く）、珪素原子で置換されたアルキレン基、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基のいずれも含まないことが望ましい。

[0049] シランカップリング剤は、以下の式（Z）で表される基を有することが好ましい。＊は結合位置を表す。



式（Z）中、 $\text{R}_{\text{Z}1}$ は加水分解性基を表し、その定義は上述の通りである。

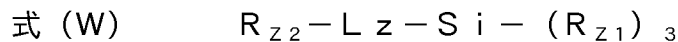
[0050] シランカップリング剤は、上記硬化性化合物にて例示した硬化性官能基を有していてもよく、本発明の効果がより優れる点で、（メタ）アクリロイル

オキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される 1 種以上の硬化性官能基を有することが好ましい。硬化性官能基は、直接、珪素原子に結合してもよく、連結基を介して珪素原子に結合していてもよい。

なお、上記シランカップリング剤に含まれる硬化性官能基の好適態様としては、ラジカル重合性基も挙げられる。

[0051] シランカップリング剤の分子量は特に制限されず、取り扱い性の点から、100～1000 の場合が多く、本発明の効果がより優れる点で、270 以上が好ましく、270～1000 がより好ましい。

[0052] シランカップリング剤の好適態様の一つとしては、式 (W) で表されるシランカップリング剤 X が挙げられる。



R_{z1} は、加水分解性基を表し、定義は上述の通りである。

R_{z2} は、硬化性官能基を表し、定義は上述のとおりであり、好適範囲も上述の通りである。

L_z は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基の定義は、上述した式 (B1) ～ (B3) 中の $L^1 \sim L^4$ で表される 2 価の連結基と同義である。

[0053] シランカップリング剤 X としては、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-602）、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-603）、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBE-602）、γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-903）、γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBE-903）、3-メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-503）、グリシドキシオクチル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-4803）、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリ

メトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-303）、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-403）、及び、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBE-403）などが挙げられる。

[0054] シランカップリング剤の他の好適態様としては、分子内に少なくとも珪素原子と窒素原子と硬化性官能基とを有し、かつ、珪素原子に結合した加水分解性基を有するシランカップリング剤Yが挙げられる。

このシランカップリング剤Yは、分子内に少なくとも1つの珪素原子を有すればよく、珪素原子は、以下の原子及び置換基と結合できる。それらは同じ原子及び置換基であっても異なってもよい。結合しうる原子及び置換基は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1から20のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、シリル基、炭素数1から20のアルコキシ基、並びに、アリーロキシ基などが挙げられる。これらの置換基はさらに、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アルキル基及び／又はアリール基で置換可能なアミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アミド基、ウレア基、アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基又はその塩、スルホ基又はその塩などで置換されていてもよい。

なお、珪素原子には少なくとも一つの加水分解性基が結合している。加水分解性基の定義は、上述の通りである。

シランカップリング剤Yには、式（Z）で表される基が含まれていてもよい。

[0055] シランカップリング剤Yは、分子内に窒素原子を少なくとも1つ以上有し、窒素原子は、2級アミノ基或いは3級アミノ基の形態で存在することが好ましく、即ち、窒素原子は置換基として少なくとも1つの有機基を有することが好ましい。なお、アミノ基の構造としては、含窒素ヘテロ環の部分構造の形態で分子内に存在してもよく、アニリンなど置換アミノ基として存在し

ていてもよい。

ここで、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又は、これらの組み合わせなどが挙げられる。これらはさらに置換基を有してもよく、導入可能な置換基としては、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アミド基、ウレア基、アルキレンオキシ基アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボキシル基又はその塩、及び、スルホ基などが挙げられる。

また、窒素原子は、任意の有機連結基を介して硬化性官能基と結合していることが好ましい。好ましい有機連結基としては、上述の窒素原子及びそれに結合する有機基に導入可能な置換基を挙げることができる。

[0056] シランカップリング剤Yに含まれる硬化性官能基の定義は、上述の通りであり、好適範囲も上述の通りである。

シランカップリング剤Yは、硬化性官能基を一分子中に少なくとも一つ以上有していればよい。また、硬化性官能基を2以上有する態様をとることも可能であり、感度、安定性の観点からは、硬化性官能基を2～20有することが好ましく、4～15有することがより好ましく、さらに好ましくは分子内に硬化性官能基を6～10有する態様である。

[0057] シランカップリング剤X及びシランカップリング剤Yの分子量は特に制限されないが、上述した範囲（270以上が好ましい）が挙げられる。

[0058] 組成物中におけるシランカップリング剤の含有量は、組成物中の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましく、0.5～8質量%がより好ましく、1.0～6質量%がさらに好ましく、2～6質量%が特に好ましい。

組成物は、シランカップリング剤を1種単独で含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。組成物がシランカップリング剤を2種以上含む場合は、その合計が上記範囲内であればよい。

また、組成物中におけるシランカップリング剤と、前述した硬化性化合物

との質量比（シランカップリング剤の質量／硬化性化合物の質量）が、0.1～20であることが好ましく、低反射率と直線性を両立する観点から、0.2～15であることがより好ましく、低反射率と直線性と欠けの抑制を鼎立する観点から、0.3～10であることがさらに好ましい。

[0059] ＜黒色顔料＞

黒色顔料は、各種公知の黒色顔料を用いることができる。特に、少量で高い光学濃度を実現できる観点から、カーボンブラック、チタンブラック、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、及び、グラファイト等が好ましく、なかでも、カーボンブラック、及び、チタンブラックのうちの少なくとも1種がより好ましく、特にチタンブラックが好ましい。

より具体的には、市販品である、C. I. Pigment Black 1等の有機顔料、及び、Pigment Black 7等の無機顔料も用いることができる。

[0060] 黒色顔料は、チタンブラックを含有することが好ましい。

チタンブラックとは、チタン原子を含有する黒色粒子である。好ましくは低次酸化チタン及び酸窒化チタン等である。チタンブラック粒子は、分散性向上及び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、又は、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号公報に表されるような撥水性物質での処理も可能である。

チタンブラックは、典型的には、チタンブラック粒子であり、個々の粒子の一次粒径及び平均一次粒径のいずれもが小さいものであることが好ましい。

具体的には、平均一次粒径で10nm～45nmの範囲のものが好ましい。なお、本発明における粒径、即ち、粒子直径とは、粒子の外表面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は、電子顕微鏡写真での撮影により得られた面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得ら

れる。

[0061] チタンブラックの比表面積は特に制限されないが、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、BET法にて測定した値が、通常、 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下程度であり、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

チタンブラックの市販品の例としては、チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T（商品名：以上、三菱マテリアル（株）製）、ティラック（T i l a c k）D（商品名：赤穂化成（株）製）などが挙げられる。

[0062] さらに、チタンブラックを、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体として含有することも好ましい。

この形態において、チタンブラックは、組成物中において被分散体として含有されるものであり、被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）が質量換算で0.05以上であることが好ましい。

ここで、上記被分散体は、チタンブラックが一次粒子の状態であるもの、凝集体（二次粒子）の状態であるものの双方を包含する。

なお、本発明における被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）は、0.5以下において被分散体を使用した顔料分散物の製造がしやすい傾向となるため、その上限は0.5であることが好ましい。

また、被分散体を使用して得られる遮光膜を光リソグラフィー等によりパターンニングした際に、除去部に残渣が残りにくく、遮光能が優れる点で、被分散体のSi/Tiは、0.05以上0.5以下であることがより好ましく、0.07以上0.4以下であることがさらに好ましい。

被分散体のSi/Tiを変更する（例えば、0.05以上とする）ためには、以下のような手段を用いることができる。

まず、酸化チタンとシリカ粒子とを分散機を用いて分散することにより混合物を得て、この混合物を高温（例えば、 $850\sim 1000^\circ\text{C}$ ）にて還元処理することにより、チタンブラック粒子を主成分とし、SiとTiとを含有

する被分散体を得ることができる。

ここで、被分散体の S_i / T_i を変更するための具体的な態様について説明する。

S_i / T_i が、例えば、0.05 以上等に調整されたチタンブラックは、例えば、特開 2008-266045 公報の段落〔0005〕及び段落〔0016〕～〔0021〕に記載の方法により作製することができる。

[0063] 本発明においては、チタンブラック及び S_i 原子を含む被分散体中の S_i 原子と T_i 原子との含有比 (S_i / T_i) を好適な範囲（例えば 0.05 以上）に調整することで、この被分散体を含む組成物を用いて遮光膜を形成した際に、遮光膜の形成領域外における組成物由来の残渣物が低減される。なお、残渣物は、チタンブラック粒子、及び／又は、樹脂成分等の組成物に由来する成分を含むものである。

残渣物が低減される理由は未だ明確ではないが、上記のような被分散体は小粒径となる傾向があり（例えば、粒径が 30 nm 以下）、さらに、この被分散体の S_i 原子が含まれる成分が増すことにより、膜全体の下地との吸着性が低減される。これが、遮光膜の形成における未硬化の組成物（特に、チタンブラック）の現像除去性の向上に寄与すると推測している。

また、チタンブラックは、紫外光から赤外光までの広範囲に亘る波長領域の光に対する遮光性に優れることから、上記したチタンブラック及び S_i 原子を含む被分散体（好ましくは S_i / T_i が質量換算で 0.05 以上であるもの）を用いて形成された遮光膜は優れた遮光性を発揮する。

なお、被分散体中の S_i 原子と T_i 原子との含有比 (S_i / T_i) は、例えば、特開 2013-249417 号公報の段落 0033 に記載の方法（1-1）又は方法（1-2）を用いて測定できる。

また、組成物を硬化して得られた遮光膜に含有される被分散体について、その被分散体中の S_i 原子と T_i 原子との含有比 (S_i / T_i) が 0.05 以上か否かを判断するには、特開 2013-249417 号公報の段落 0035 に記載の方法（2）を用いる。

[0064] チタンブラック及びS i 原子を含む被分散体において、チタンブラックは、上記したものを使用できる。

また、この被分散体においては、チタンブラックと共に、分散性及び着色性等を調整する目的で、C u、F e、M n、V、及び、N i等の複合酸化物、酸化コバルト、酸化鉄、カーボンブラック、及び、アニリンブラック等からなる黒色顔料を、1種又は2種以上を組み合わせ、被分散体として併用してもよい。

この場合、全被分散体中の50質量%以上をチタンブラックからなる被分散体が占めることが好ましい。

また、この被分散体においては、遮光性の調整等を目的として、本発明の効果を損なわない限りにおいて、チタンブラックと共に、他の着色剤（有機顔料や染料など）を所望により併用してもよい。

以下、被分散体にS i 原子を導入する際に用いられる材料について述べる。被分散体にS i 原子を導入する際には、シリカなどのS i 含有物質を用いればよい。

用いうるシリカとしては、例えば、沈降シリカ、フュームドシリカ、コロイダルシリカ、及び、合成シリカなどを挙げることができ、これらを適宜選択して使用すればよい。

さらに、シリカ粒子の粒径が遮光膜を形成した際に膜厚よりも小さい粒径であると遮光性がより優れるため、シリカ粒子として微粒子タイプのシリカを用いることが好ましい。なお、微粒子タイプのシリカの例としては、例えば、特開2013-249417号公報の段落0039に記載のシリカが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

本発明の組成物は、チタンブラックを1種のみを含有するものであってもよく、2種以上を含有してもよい。

[0065] 本発明の組成物は、黒色顔料に加えて、必要に応じて体質顔料を含んでもよい。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、チタンホワイト、及び、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、単独で又は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、黒色顔料100質量部に対して、通常、0～100質量部、好ましくは5～50質量部、より好ましくは10～40質量部である。本発明において、黒色顔料及び体質顔料は、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。

また、黒色顔料に加えて、必要に応じて赤色、青色、黄色、緑色、及び、紫色等の着色有機顔料を含んでいてもよい。着色有機顔料を併用する場合としては、赤色顔料を黒色顔料に対して1～40質量%用いることが好ましく、赤色顔料としてはピグメントレッド254であることが好ましい。

[0066] 組成物中における黒色顔料の含有量は、組成物中の全固形分に対して、20～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましく、35～60質量%がさらに好ましい。

[0067] <その他任意成分>

硬化性組成物中には、上述した硬化性化合物、シランカップリング剤、及び、黒色顔料以外の成分が含まれていてもよい。

以下、各種任意成分について詳述する。

[0068] <重合性化合物>

本発明の組成物は、重合性組成物を含有していてもよい。重合性化合物は、上述した硬化性化合物とは異なる化合物である。なお、重合性化合物には、フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基のいずれも含まれないことが好ましい。

重合性化合物は、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上である化合物が好ましい。

少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上である化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及び、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能のアクリレ

ートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、グリセリン又はトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのポリ（メタ）アクリレート化したもの、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載のポリエステルアクリレート類、及び、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレート又はメタアクリレートを挙げることができる。さらに、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300～308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

また、特開平10-62986号公報において一般式（1）及び一般式（2）としてその具体例と共に記載の多官能アルコールに、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを付加させた後に（メタ）アクリレート化した化合物も用いることができる。

なかでも、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、及びこれらのアクリロイル基がエチレングリコール残基、又は、プロピレングリコール残基を介してジペンタエリスリトールに連結している構造が好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

また、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2

ー 3 2 2 9 3 号、及び特公平 2-1 6 7 6 5 号の各公報に記載されているようなウレタンアクリレート類、特公昭 5 8-4 9 8 6 0 号、特公昭 5 6-1 7 6 5 4 号、特公昭 6 2-3 9 4 1 7 号、及び特公昭 6 2-3 9 4 1 8 号の各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。さらに、特開昭 6 3-2 7 7 6 5 3 号、特開昭 6 3-2 6 0 9 0 9 号、及び特開平 1-1 0 5 2 3 8 号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造又はスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。市販品としては、ウレタンオリゴマー UAS-10、UAB-140（商品名、日本製紙ケミカル（株）製）、UA-7200（新中村化学工業（株）製）、DPHA-40H（商品名、日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（商品名、共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有 3 官能アクリレートである TO-756、及びカルボキシル基含有 5 官能アクリレートである TO-1382 などが挙げられる。本発明に用いられる重合性化合物としては、4 官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。

[0069] 重合性化合物は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

2 種以上の重合性化合物を組み合わせ用いる場合、その組み合わせ態様は、組成物に要求される物性等に応じて適宜設定することができる。重合性化合物の好適な組み合わせ態様の一つとしては、例えば、上述した多官能のアクリレート化合物から選択した 2 種以上の重合性化合物を組み合わせる態様が挙げられ、その一例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレートの組み合わせが挙げられる。

本発明の組成物における重合性化合物の含有量は、組成物中の全固形分に

対して、3質量%～55質量%が好ましく、10質量%～50質量%がより好ましい。

[0070] <重合開始剤>

本発明の組成物は、重合開始剤を含有していてもよい。

重合開始剤としては特に制限はなく、公知の重合開始剤の中から適宜選択することができ、例えば、感光性を有するもの（いわゆる、光重合開始剤）が好ましい。

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択することができる。例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましい。また、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

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

[0071] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、及び、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられる。トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924（1969）記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. SchaeferなどによるJ. Org. Chem. ; 29、1527（1964）記載の化合物、特開昭62-58241

号公報記載の化合物、特開平 5 - 2 8 1 7 2 8 号公報記載の化合物、特開平 5 - 3 4 9 2 0 号公報記載化合物、及び、米国特許第 4 2 1 2 9 7 6 号明細書に記載されている化合物などが挙げられる。

[0072] また、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、並びに、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0073] さらに、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物であり、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、ベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物が特に好ましい。

[0074] 特に、本発明の組成物を固体撮像素子の遮光膜の作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する場合があるために、硬化性ととも未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、かつ、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細パターンを形成するには光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが好ましい。また、オキシム化合物を用いることにより、色移り性をより良化できる。

光重合開始剤の具体例としては、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落 0265～0268 を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0075] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平 10-291969 号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、及び、特許第 4225898 号公報に記載のアシルホスフィン系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、及び、IRGACURE-127（商品名：いずれも BASF 社製）を用いることができる。

アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品である IRGACURE-907、IRGACURE-369、及び、IRGACURE-379EG（商品名：いずれも BASF 社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤は、365 nm 又は 405 nm 等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開 2009-191179 公報に記載の化合物も用いることができる。

アシルホスフィン系開始剤としては、市販品である IRGACURE-819、及び、DAROCUR-TPO（商品名：いずれも BASF 社製）を用いることができる。

[0076] 光重合開始剤として、上述したように、より好ましくはオキシム化合物（オキシム系開始剤）が挙げられる。オキシム化合物は、高感度で重合効率が高く、色材濃度によらず硬化でき、色材の濃度を高く設計しやすいため好ましい。

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

本発明において、好適に用いることのできるオキシム化合物としては、例えば、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンシルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び、2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。

また、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232、特開2000-66385号公報、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、及び、特開2006-342166号公報の各公報に記載の化合物等も挙げられる。

市販品ではIRGACURE-OXE01 (BASF社製)、及び、IRGACURE-OXE02 (BASF社製) も好適に用いられる。また、TR-PBG-304 (常州強力電子新材料有限公司社製)、アデカアークルズNCI-831、及び、アデカアークルズNCI-930 (ADEKA社製) も用いることができる。

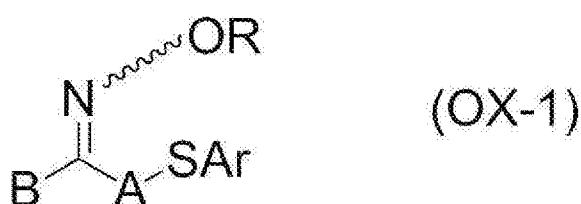
[0077] また、上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾールN位にオキシムが連結した特表2009-519904号公報に記載の化合物、ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第7626957号公報に記載の化合物、色素部位にニトロ基が導入された特開2010-15025号公報及び米国特許公開2009-292039号記載の化合物、国際公開特許2009-131189号公報に記載のケトオキシム化合物、トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許7556910号公報に記載の化合物、並びに、405nmに吸収極大を有しg線光源に対して

良好な感度を有する特開 2009-221114 号公報記載の化合物などを用いてもよい。

好ましくは、例えば、特開 2013-29760 号公報の段落 0274～0275 を参酌することができ、この内容は本願明細書に組み込まれる。

具体的には、オキシム化合物としては、下記式 (OX-1) で表される化合物が好ましい。なお、オキシムの N-O 結合が (E) 体のオキシム化合物であっても、(Z) 体のオキシム化合物であっても、(E) 体と (Z) 体との混合物であってもよい。

[0078] [化12]



[0079] 一般式 (OX-1) 中、R 及び B は各々独立に一価の置換基を表し、A は二価の有機基を表し、Ar はアリール基を表す。

一般式 (OX-1) 中、R で表される一価の置換基としては、一価の非金属原子団であることが好ましい。

一価の非金属原子団としては、アルキル基、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、複素環基、アルキルチオカルボニル基、及び、アリールチオカルボニル基等が挙げられる。また、これらの基は、1 以上の置換基を有していてもよい。また、前述した置換基は、さらに他の置換基で置換されていてもよい。

置換基としては、ハロゲン原子、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシル基、アルキル基、及び、アリール基等が挙げられる。

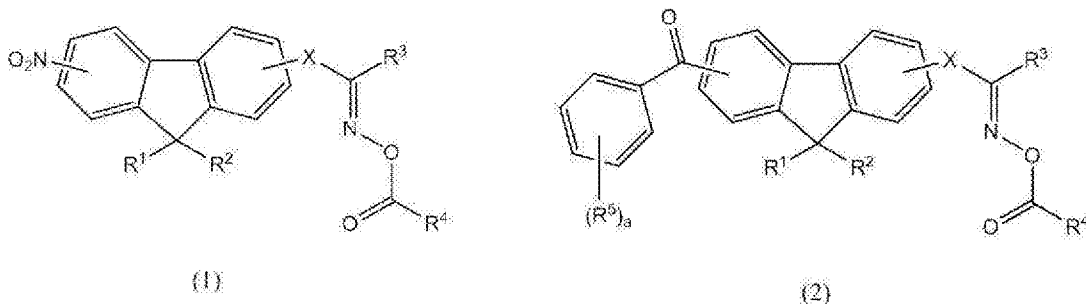
一般式 (OX-1) 中、B で表される一価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基が好ましい。これらの基は 1 以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。

一般式（OX-1）中、Aで表される二価の有機基としては、炭素数1～12のアルキレン基、シクロアルキレン基、又は、アルキニレン基が好ましい。これらの基は1以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が例示できる。

[0080] 本発明は、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開2010-262028号公報記載の化合物、特表2014-500852号公報記載の化合物24、36～40、及び、特開2013-164471号公報記載の化合物（C-3）などが挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[0081] 光重合開始剤として、下記式（1）又は（2）で表される化合物を用いることもできる。

[0082] [化13]



[0083] 式（1）において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基、炭素数6～30のアリール基、又は、炭素数7～30のアリールアルキル基を表し、 R^1 及び R^2 がフェニル基の場合、フェニル基どうしが結合してフルオレン基を形成してもよく、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、Xは、直接結合又はカルボニル基を示す。

[0084] 式（2）において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、式（1）における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 と同義であり、 R^5 は、 $-R^6$ 、 $-OR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-COR^6$

、 $-\text{CONR}^6\text{R}^6$ 、 $-\text{NR}^6\text{COR}^6$ 、 $-\text{OCOR}^6$ 、 $-\text{COOR}^6$ 、 $-\text{SCOR}^6$ 、 $-\text{OCSR}^6$ 、 $-\text{COSR}^6$ 、 $-\text{CSOR}^6$ 、 $-\text{CN}$ 、ハロゲン原子又はヒドロキシル基を表し、 R^6 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、 X は、直接結合又はカルボニル基を表し、 a は0～4の整数を表す。

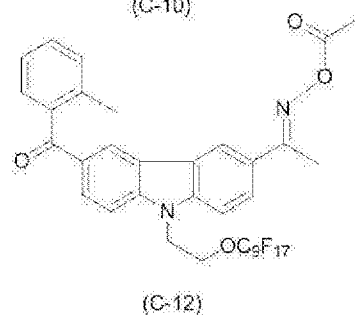
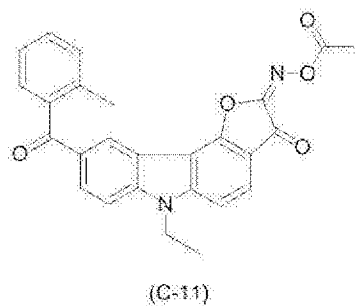
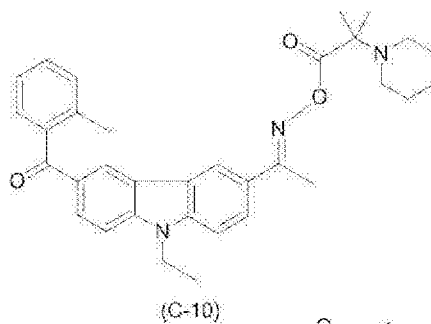
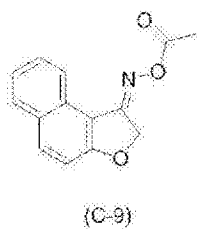
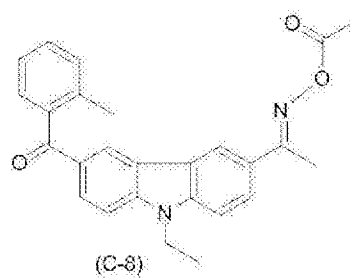
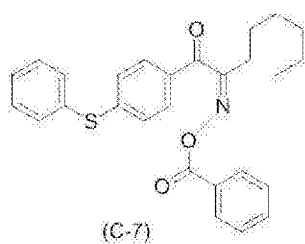
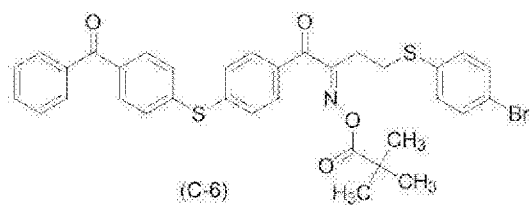
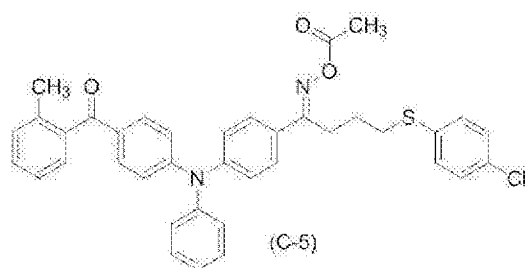
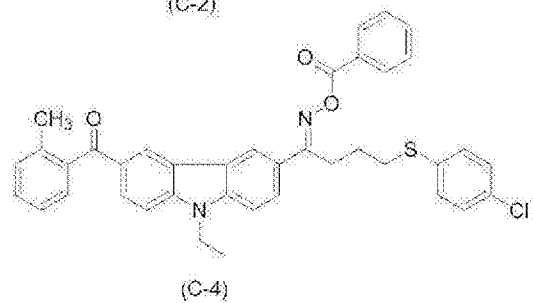
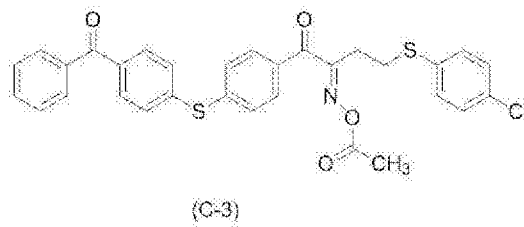
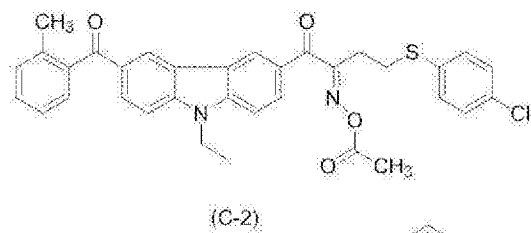
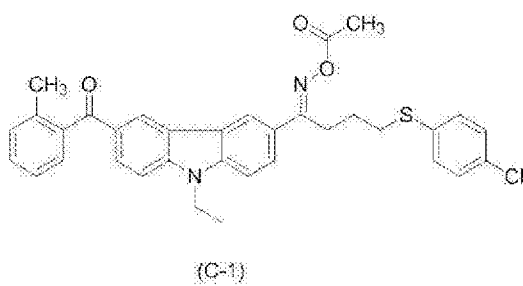
[0085] 上記式(1)及び式(2)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル、シクロヘキシル基又はフェニル基が好ましい。 R^3 はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はキシリル基が好ましい。 R^4 は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基が好ましい。 R^5 はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はナフチル基が好ましい。 X は直接結合が好ましい。

式(1)及び式(2)で表される化合物の具体例としては、例えば、特開2014-137466号公報の段落0076～0079に記載された化合物が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれることとする。

[0086] 本発明において好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0087]

[化14]



[0088] オキシム化合物は、350nm～500nmの波長領域に極大吸収波長を有するものが好ましく、360nm～480nmの波長領域に極大吸収波長を有するものがより好ましく、365nm及び405nmの吸光度が高いものが特に好ましい。

オキシム化合物は、365nm又は405nmにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、1,000～300,000であることが好ましく、2,000～300,000であることがより好ましく、5,000～200,000であることがさらに好ましい。

化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いることができるが、例えば、紫外可視分光光度計（Varian社製Cary-5 spectrophotometer）にて、酢酸エチル溶媒を用い、0.01g/Lの濃度で測定することが好ましい。

[0089] 重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.5～30質量%であり、さらに好ましくは1～20質量%である。この範囲で、より良好な感度とパターン形成性が得られる。本発明の組成物は、重合開始剤を、1種類のみを含んでいてもよいし、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0090] <樹脂>

本発明の組成物は、樹脂を含有することが好ましい。なお、樹脂は、上述した硬化性化合物、及び、シランカップリング剤は含まれない。

樹脂としては、主に、黒色顔料の分散性に寄与する分散剤と、バインダーポリマーとが挙げられる。なお、後述するアルカリ可溶性樹脂は顔料分散剤として含まれていてもよい。

以下、それらについて詳述する。

[0091] (分散剤)

本発明の組成物は、分散剤を含有することが好ましい。分散剤は、上述したチタンブラックなどの黒色顔料の分散性向上に寄与する。

分散剤としては、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。なかでも、高分子化合物が好ましい。

分散剤としては、高分子分散剤〔例えば、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物〕、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、及び、顔料誘導体等を挙げることができる。

高分子化合物は、その構造からさらに直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及びブロック型高分子に分類することができる。

[0092] 高分子化合物は、黒色顔料及び所望により併用する顔料等の被分散体の表面に吸着し、それらの再凝集を防止するように作用する。そのため、顔料表面へのアンカー部位を有する、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及び、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。

一方で、チタンブラックや、上記したチタンブラック及びSi原子を含む被分散体の表面を改質することにより、これらに対する高分子化合物の吸着性を促進させることもできる。

[0093] 高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位を有することが好ましい。なお、本明細書において、「構造単位」とは「繰り返し単位」と同義である。

このようなグラフト鎖を有する構造単位を有する高分子化合物は、グラフト鎖によって溶剤との親和性を有するために、黒色顔料の分散性、及び、経時後の分散安定性に優れるものである。また、組成物においては、グラフト鎖の存在により重合性化合物又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。

グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり分散性は向上するが、一方で、グラフト鎖が長すぎると黒色顔料への吸着力が低下して分散性は低下する傾向となる。このため、グラフト鎖は、水素原子を除いた原子数が40

～１００００の範囲であるものが好ましく、水素原子を除いた原子数が５０～２０００であるものがより好ましく、水素原子を除いた原子数が６０～５００であるものがさらに好ましい。

ここで、グラフト鎖とは、共重合体の主鎖の根元（主鎖から枝分かれしている基において主鎖に結合する原子）から、主鎖から枝分かれしている基の末端までを示す。

[0094] グラフト鎖は、ポリマー構造を有することが好ましく、このようなポリマー構造としては、例えば、ポリアクリレート構造（例えば、ポリ（メタ）アクリル構造）、ポリエステル構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造、ポリアミド構造、及び、ポリエーテル構造などを挙げることができる。

グラフト鎖と溶剤との相互作用性を向上させ、それにより分散性を高めるために、グラフト鎖は、ポリエステル構造、ポリエーテル構造及びポリアクリレート構造からなる群から選ばれた少なくとも１種を有するグラフト鎖であることが好ましく、ポリエステル構造及びポリエーテル構造の少なくともいずれかを有するグラフト鎖であることがより好ましい。

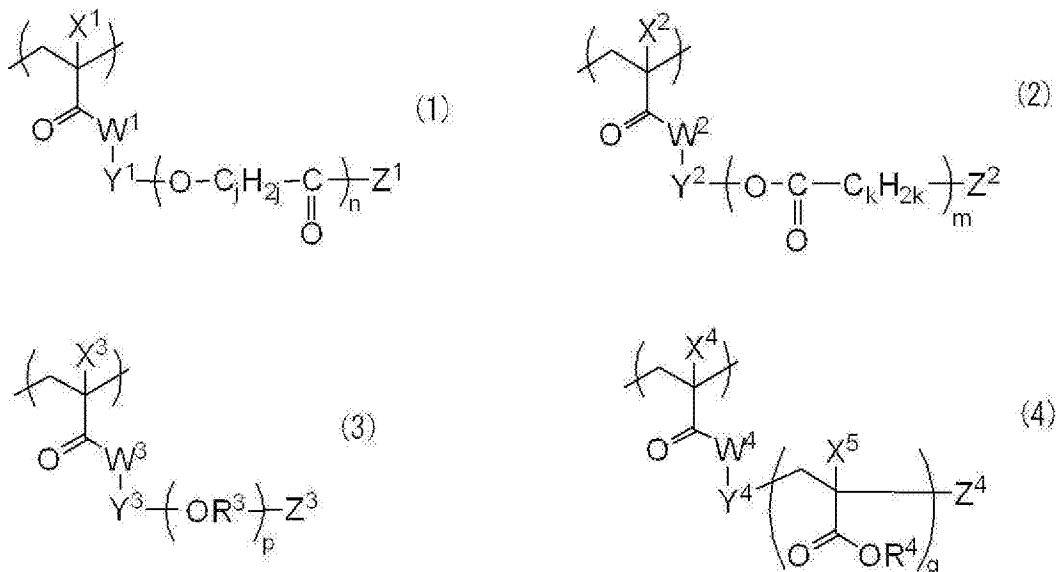
[0095] このようなポリマー構造をグラフト鎖として有するマクロモノマーの構造としては、特に限定されないが、好ましくは、反応性二重結合性基を有するマクロモノマーを好適に使用することができる。

[0096] 高分子化合物が有するグラフト鎖を有する構造単位に対応し、高分子化合物の合成に好適に用いられる市販のマクロモノマーとしては、ＡＡ－６（商品名、東亜合成（株））、ＡＡ－１０（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＢ－６（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＳ－６（商品名、東亜合成（株））、ＡＮ－６（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＷ－６（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＡ－７１４（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＹ－７０７（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＹ－７１４（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＫ－５（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＫ－３０（商品名、東亜合成（株）製）、ＡＫ－３２（商品名、東亜合成（株）製）、ブレンマーＰＰ－１００（商品名、日油（株）製）、ブレンマーＰＰ－５００（商品名、日油（

株) 製)、ブレンマーPP-800 (商品名、日油 (株) 製)、ブレンマーPP-1000 (商品名、日油 (株) 製)、ブレンマー55-PET-800 (商品名、日油 (株) 製)、ブレンマーPME-4000 (商品名、日油 (株) 製)、ブレンマーPSE-400 (商品名、日油 (株) 製)、ブレンマーPSE-1300 (商品名、日油 (株) 製)、及び、ブレンマー43PAPE-600B (商品名、日油 (株) 製) などが用いられる。このなかでも、好ましくは、AA-6 (商品名、東亜合成 (株) 製)、AA-10 (商品名、東亜合成 (株))、AB-6 (商品名、東亜合成 (株) 製)、AS-6 (商品名、東亜合成 (株))、AN-6 (商品名、東亜合成 (株) 製)、及び、ブレンマーPME-4000 (商品名、日油 (株) 製) などが用いられる。

[0097] 高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位として、下記式(1)～式(4)のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましく、下記式(1A)、下記式(2A)、下記式(3A)、下記式(3B)、及び下記(4)のいずれかで表される構造単位を含むことがより好ましい。

[0098] [化15]



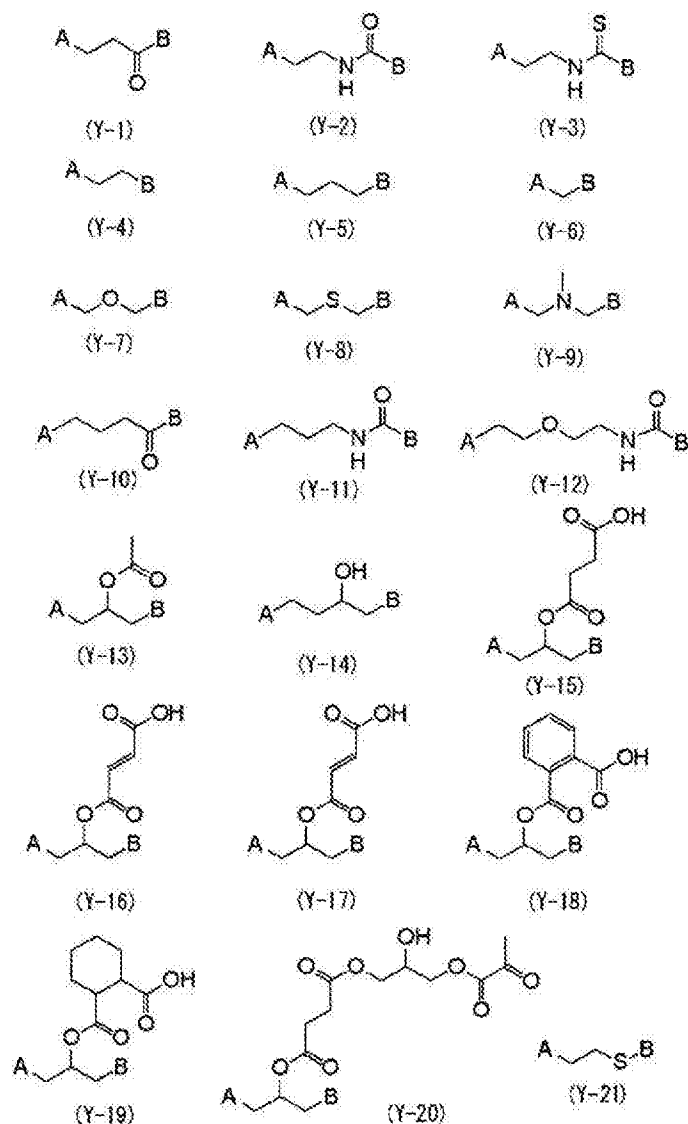
[0099] 式(1)～式(4)において、 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 は、それぞれ独立に、酸素原子又はNHを表す。 W^1 、 W^2 、 W^3 、及び W^4 は、酸素原子であることが好ましい。

式(1)～式(4)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、及び X^5 としては、合成上の制約の観点からは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であることが好ましく、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0100] 式(1)～式(4)において、 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、連結基は特に構造上制約されない。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 、及び Y^4 で表される2価の連結基として、具体的には、下記の(Y-1)～(Y-21)の連結基などが例として挙げられる。下記に示した構造において、A、Bはそれぞれ、式(1)～式(4)における左末端基、右末端基との結合部位を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、(Y-2)又は(Y-13)であることがより好ましい。

[0101]

[化16]



[0102] 式(1)～式(4)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 は、それぞれ独立に1価の有機基を表す。有機基の構造は、特に限定されないが、具体的には、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、及びアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 で表される有機基としては、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有するものが好ましく、各々独立に炭素数5から24のアルキル基又はアルコキシ基が好ましく、その中でも、特に各々独立に炭素数5から24の分岐アルキル基、炭素数5から24の環状アルキル

基、又は、炭素数5から24のアルコキシ基が好ましい。なお、アルコキシ基中に含まれるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれでもよい。

[0103] 式(1)～式(4)において、 n 、 m 、 p 、及び q は、それぞれ独立に、1から500の整数である。

また、式(1)及び式(2)において、 j 及び k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(1)及び式(2)における j 及び k は、分散安定性、及び、現像性の観点から、4～6の整数が好ましく、5が最も好ましい。

[0104] 式(3)中、 R^3 は分岐若しくは直鎖のアルキレン基を表し、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基がより好ましい。 p が2～500のとき、複数存在する R^3 は互いに同じであっても異なってもよい。

式(4)中、 R^4 は水素原子又は1価の有機基を表し、この1価の有機基としては特に構造上限定はされない。 R^4 としては、水素原子、アルキル基、アリール基、又は、ヘテロアリール基が好ましく、水素原子、又はアルキル基がより好ましい。 R^4 がアルキル基である場合、アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、又は炭素数5～20の環状アルキル基が好ましく、炭素数1～20の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数1～6の直鎖状アルキル基がさらに好ましい。式(4)において、 q が2～500のとき、グラフト共重合体中に複数存在する X^5 及び R^4 は互いに同じであっても異なってもよい。

[0105] また、高分子化合物は、2種以上の構造が異なる、グラフト鎖を有する構造単位を有することができる。即ち、高分子化合物の分子中に、互いに構造の異なる式(1)～式(4)で示される構造単位を含んでいてもよく、また、式(1)～式(4)において n 、 m 、 p 、及び q がそれぞれ2以上の整数を表す場合、式(1)及び式(2)においては、側鎖中に j 及び k が互いに異なる構造を含んでいてもよく、式(3)及び式(4)においては、分子内に複数存在する R^3 、 R^4 及び X^5 は互いに同じであっても異なってもよい。

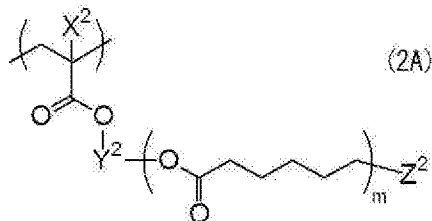
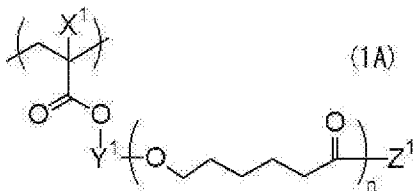
。

[0106] 式(1)で表される構造単位としては、分散安定性、及び、現像性の観点から、下記式(1A)で表される構造単位であることがより好ましい。

また、式(2)で表される構造単位としては、分散安定性、及び、現像性の観点から、下記式(2A)で表される構造単位であることがより好ましい。

。

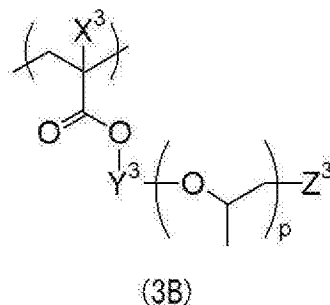
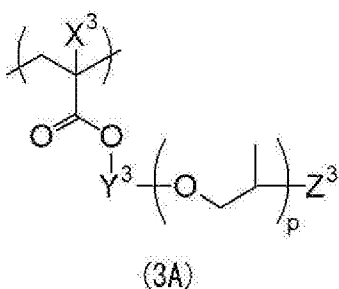
[0107] [化17]



[0108] 式(1A)中、X¹、Y¹、Z¹及びnは、式(1)におけるX¹、Y¹、Z¹及びnと同義であり、好ましい範囲も同様である。式(2A)中、X²、Y²、Z²及びmは、式(2)におけるX²、Y²、Z²及びmと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0109] また、式(3)で表される構造単位としては、分散安定性、及び、現像性の観点から、下記式(3A)又は式(3B)で表される構造単位であることがより好ましい。

[0110] [化18]



- [0111] 式(3A)又は(3B)中、 X^3 、 Y^3 、 Z^3 及びpは、式(3)における X^3 、 Y^3 、 Z^3 及びpと同義であり、好ましい範囲も同様である。
- [0112] 高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位として、式(1A)で表される構造単位を有することがより好ましい。
- [0113] 高分子化合物において、グラフト鎖を有する構造単位(例えば、上記式(1)～式(4)で表される構造単位)は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対し2～90%の範囲で含まれることが好ましく、5～30%の範囲で含まれることがより好ましい。グラフト鎖を有する構造単位が、この範囲内で含まれると黒色顔料(特に、チタンブラック粒子)の分散性が高く、遮光膜を形成する際の現像性が良好である。
- [0114] また、高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位とは異なる(すなわち、グラフト鎖を有する構造単位には相当しない)疎水性構造単位を有することが好ましい。ただし、本発明において、疎水性構造単位は、酸基(例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、及び、フェノール性水酸基等)を有さない構造単位である。
- [0115] 疎水性構造単位は、好ましくは、 $ClogP$ 値が1.2以上の化合物(モノマー)に由来する(対応する)構造単位であり、より好ましくは、 $ClogP$ 値が1.2～8の化合物に由来する構造単位である。これにより、本発明の効果をより確実に発現することができる。
- [0116] $ClogP$ 値は、Daylight Chemical Information System, Inc. から入手できるプログラム“CLOGP”で計算された値である。このプログラムは、Hansch, Leoのフラグメントアプローチ(下記文献参照)により算出される“計算 $logP$ ”の値を提供する。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、化学構造を部分構造(フラグメント)に分割し、そのフラグメントに対して割り当てられた $logP$ 寄与分を合計することにより化合物の $logP$ 値を推算している。その詳細は以下の文献に記載されている。本発明では、プログラムCLOGP v4.82により計算した $ClogP$ 値を用いる

。

A. J. Leo, Comprehensive Medicinal Chemistry, Vol. 4, C. Hansch, P. G. Sammens, J. B. Taylor and C. A. Ramsden, Eds., p. 295, Pergamon Press, 1990 C. Hansch & A. J. Leo. Substituent Constants For Correlation Analysis in Chemistry and Biology. John Wiley & Sons. A. J. Leo. Calculating logP_{oct} from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

[0117] log Pは、分配係数P (Partition Coefficient) の常用対数を意味し、ある有機化合物が油（一般的には1-オクタノール）と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、以下の式で示される。

$$\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$$

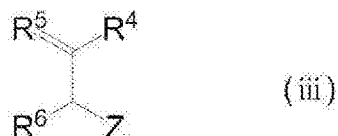
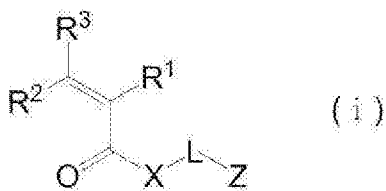
式中、C_{oil}は油相中の化合物のモル濃度を、C_{water}は水相中の化合物のモル濃度を表す。

log Pの値が0をはさんでプラスに大きくなると油溶性が増し、マイナスで絶対値が大きくなると水溶性が増すことを意味し、有機化合物の水溶性と負の相関があり、有機化合物の親疎水性を見積るパラメータとして広く利用されている。

[0118] 高分子化合物は、疎水性構造単位として、下記一般式(i)～(iii)で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を有することが好ましい。

[0119]

[化19]



[0120] 上記式 (i) ~ (iii) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、又は炭素数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

R^1 、 R^2 、及び R^3 は、より好ましくは水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基であり、最も好ましくは、水素原子又はメチル基である。 R^2 及び R^3 は、水素原子であることがさらに好ましい。

Xは、酸素原子（-O-）又はイミノ基（-NH-）を表し、酸素原子であることが好ましい。

[0121] Lは、単結合又は2価の連結基である。2価の連結基としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、置換アリーレン基）、2価の複素環基、酸素原子（-O-）、硫黄原子（-S-）、イミノ基（-NH-）、置換イミノ基（-NR³¹-、ここで R^{31} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、カルボニル基（-CO-）、又は、これらの組合せ等が挙げられる。

[0122] 2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさ

らに好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基であっても飽和脂肪族基であってもよいが、飽和脂肪族基であることが好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

[0123] 2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10がさらに好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

[0124] 2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、及び、複素環基が挙げられる。

[0125] Lは、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、Lは、オキシアルキレン構造を2以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、-(OCH₂CH₂)_n-で表され、nは、2以上の整数が好ましく、2～10の整数であることがより好ましい。

[0126] Zとしては、脂肪族基（例えば、アルキル基、置換アルキル基、不飽和アルキル基、置換不飽和アルキル基）、芳香族基（例えば、アリーレン基、置換アリーレン基）、複素環基、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ基(-NR³¹-、ここでR³¹は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル基(-CO-)、及び、これらの組合せ等が挙げられる。

[0127] 脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。脂肪族基には、さらに環集合炭化水素基、及び、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基、ビフェニル基、及び、4-シクロヘキシルフェニル基などが含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、及び、ビシクロオクタン環（ビシクロ[2.2.2]オクタン環、ビシクロ[3.2.1]オクタン環等）などの2環式炭化水素環、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、及び、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環などの3環式炭化水素環、並びに、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、及び、パーヒドロ-1,4-メタノー-5,8-メタノナフタレン環などの4環式炭化水素環などが挙げられる。また、架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、及び、パーヒドロフェナレン環などの5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、脂肪族基は、置換基として酸基を有さない。

[0128] 芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10がさらに好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、芳香族基は、置換基として酸基を有さない。

[0129] 複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、

ヒドロキシル基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、複素環基は、置換基として酸基を有さない。

[0130] 上記式(iii)中、R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素等)、炭素数が1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、Z、又は-L-Zを表す。ここでL及びZは、上記におけるものと同義である。R⁴、R⁵、及びR⁶としては、水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0131] 本発明においては、上記一般式(i)で表される単量体として、R¹、R²、及びR³が水素原子又はメチル基であって、Lが単結合又はアルキレン基若しくはオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であって、Xが酸素原子又はイミノ基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

また、上記一般式(iii)で表される単量体として、R¹が水素原子又はメチル基であって、Lがアルキレン基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。また、上記一般式(iii)で表される単量体として、R⁴、R⁵、及びR⁶が水素原子又はメチル基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

[0132] 式(i)～(iii)で表される代表的な化合物の例としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及び、スチレン類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

なお、式(i)～(iii)で表される代表的な化合物の例としては、特開2013-249417号公報の段落0089～0093に記載の化合物を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0133] 高分子化合物において、疎水性構造単位は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対し10～90%の範囲で含まれることが好ましく、20～80%

の範囲で含まれることがより好ましい。含有量が上記範囲において十分なパターン形成が得られる。

[0134] 高分子化合物には、黒色顔料（特に、チタンブラック）と相互作用を形成しうる官能基を導入することができる。ここで、高分子化合物は、黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位をさらに有することが好ましい。

この黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基としては、例えば、酸基、塩基性基、配位性基、及び、反応性を有する官能基等が挙げられる。

高分子化合物が、酸基、塩基性基、配位性基、又は、反応性を有する官能基を有する場合、それぞれ、酸基を有する構造単位、塩基性基を有する構造単位、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する構造単位を有することが好ましい。

特に、高分子化合物が、さらに、酸基として、カルボキシル基などのアルカリ可溶性基を有することで、高分子化合物に、アルカリ現像によるパターン形成のための現像性を付与することができる。

すなわち、高分子化合物にアルカリ可溶性基を導入することで、本発明の組成物は、黒色顔料の分散に寄与する分散剤としての高分子化合物がアルカリ可溶性を有することになる。このような高分子化合物を含有する組成物は、露光部の遮光性に優れたものとなり、且つ、未露光部のアルカリ現像性が向上される。

また、高分子化合物が酸基を有する構造単位を有することにより、高分子化合物が溶剤となじみやすくなり、塗布性も向上する傾向となる。

これは、酸基を有する構造単位における酸基が黒色顔料と相互作用しやすく、高分子化合物が黒色顔料を安定的に分散すると共に、黒色顔料を分散する高分子化合物の粘度が低くなっており、高分子化合物自体も安定的に分散されやすいためであると推測される。

[0135] ただし、酸基としてのアルカリ可溶性基を有する構造単位は、上記したグラフト鎖を有する構造単位と同一の構造単位であっても、異なる構造単位で

あってもよいが、酸基としてのアルカリ可溶性基を有する構造単位は、上記した疎水性構造単位とは異なる構造単位である（すなわち、上記した疎水性構造単位には相当しない）。

[0136] 黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基である酸基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、又は、フェノール性水酸基などがあり、好ましくは、カルボキシル基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種であり、より好ましいものは、黒色顔料への吸着力が良好で、且つ、黒色顔料の分散性が高い点で、カルボキシル基である。

すなわち、高分子化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種を有する構造単位をさらに有することが好ましい。

[0137] 高分子化合物は、酸基を有する構造単位を1種又は2種以上有してもよい。

高分子化合物は、酸基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、酸基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、好ましくは5～80%であり、より好ましくは、アルカリ現像による画像強度のダメージ抑制という観点から、10～60%である。

[0138] 黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基である塩基性基としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、N原子を含むヘテロ環、及び、アミド基などがあり、好ましいものは、黒色顔料への吸着力が良好で、且つ、黒色顔料の分散性が高い点で、第3級アミノ基である。高分子化合物は、これらの塩基性基を1種又は2種以上、有することができる。

高分子化合物は、塩基性基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、好ましくは0.01%以上50%以下であり、より好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、0.01%以上30%以下である。

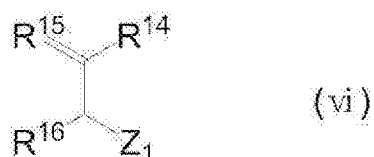
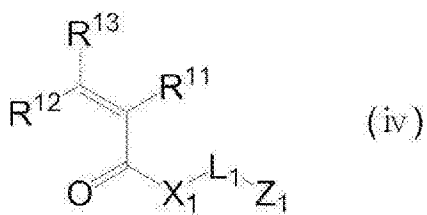
[0139] 黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基である配位性基、及び反応性を有する官能基としては、例えば、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物、及び、酸塩化物などが挙げられる。好ましいものは、黒色顔料への吸着力が良好で、黒色顔料の分散性が高い点で、アセチルアセトキシ基である。高分子化合物は、これらの基を1種又は2種以上有してもよい。

高分子化合物は、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する官能基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、これらの構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、好ましくは10%以上80%以下であり、より好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、20%以上60%以下である。

[0140] 本発明における高分子化合物が、グラフト鎖以外に、黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する場合、上述したような、各種の黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基を含有していればよく、これらの官能基がどのように導入されているかは特に限定はされないが、高分子化合物は、下記一般式 (i v) ~ (v i) で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を有することが好ましい。

[0141]

[化20]



[0142] 一般式 (i v) ~ 一般式 (v i) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

一般式 (i v) ~ 一般式 (v i) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、より好ましくは、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基であり、さらに好ましくは、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。一般式 (i v) 中、 R^{12} 及び R^{13} は、それぞれ水素原子であることが特に好ましい。

[0143] 一般式 (i v) 中の X_1 は、酸素原子 (—O—) 又はイミノ基 (—NH—) を表し、酸素原子であることが好ましい。

また、一般式 (v) 中の Y は、メチン基又は窒素原子を表す。

[0144] また、一般式 (i v) ~ 一般式 (v) 中の L_1 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基の例としては、2 価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基）、2 価の芳香族基（例えば、アリーレン基

、及び置換アリーレン基)、2価の複素環基、酸素原子(—O—)、硫黄原子(—S—)、イミノ基(—NH—)、置換イミノ結合(—NR^{31'}—、ここでR^{31'}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル結合(—CO—)、及び、これらの組合せ等が挙げられる。

[0145] 2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0146] 2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がさらに好ましく、6～10が最も好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

[0147] 2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち1つ以上が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N—R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

[0148] L₁は、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、Lは、オキシアルキレン構造を2以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、—(OCH₂CH₂)_n—で表され、nは、2以上の整数が好ましく、2～10の整数であることがより好ましい。

[0149] 一般式 (i v) ~ 一般式 (v i) 中、 Z_1 は、グラフト鎖以外に黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基を表し、カルボキシル基、又は、第三級アミノ基であることが好ましく、カルボキシル基であることがより好ましい。

[0150] 一般式 (v i) 中、 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{16} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）、 $-Z_1$ 、又は $-L_1$ 、 $-Z_1$ を表す。ここで L_1 及び Z_1 は、上記における L_1 及び Z_1 と同義であり、好ましい例も同様である。 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{16} としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が 1 ~ 3 のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0151] 本発明においては、一般式 (i v) で表される単量体として、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、 L_1 がアルキレン基又はオキシャルキレン構造を含む 2 価の連結基であって、 X が酸素原子又はイミノ基であって、 Z がカルボキシル基である化合物が好ましい。

また、一般式 (v) で表される単量体として、 R^{11} が水素原子又はメチル基であって、 L_1 がアルキレン基であって、 Z_1 がカルボキシル基であって、 Y がメチン基である化合物が好ましい。

さらに、一般式 (v i) で表される単量体として、 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{16} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、 L が単結合又はアルキレン基であって、 Z がカルボキシル基である化合物が好ましい。

[0152] 以下に、一般式 (i v) ~ 一般式 (v i) で表される単量体（化合物）の代表的な例を示す。

単量体の例としては、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシル基を有する化合物（例えば、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル）とコハク酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシル基を有する化合物とフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシル基を有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合

及びヒドロキシル基を有する化合物と無水トリメリット酸との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシル基を有する化合物とピロメリット酸無水物との反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、4-ビニル安息香酸、ビニルフェノール、及び、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

[0153] 黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位の含有量は、黒色顔料との相互作用、分散安定性、及び現像液への浸透性の観点から、高分子化合物の全質量に対して、0.05～90質量%が好ましく、1.0～80質量%がより好ましく、10～70質量%がさらに好ましい。

[0154] さらに、高分子化合物は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、グラフト鎖を有する構造単位、疎水性構造単位、及び、黒色顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位とは異なる、種々の機能を有する他の構造単位（例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基などを有する構造単位）をさらに有していてもよい。

このような、他の構造単位としては、例えば、アクリロニトリル類、及び、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物に由来の構造単位が挙げられる。

高分子化合物は、これらの他の構造単位を1種或いは2種以上用いることができ、その含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、好ましくは0%以上80%以下であり、より好ましくは、10%以上60%以下である。含有量が上記範囲において、十分なパターン形成性が維持される。

[0155] 高分子化合物の酸価は、0 mg KOH/g 以上 160 mg KOH/g 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは 10 mg KOH/g 以上 140 mg KOH/g 以下の範囲であり、さらに好ましくは 20 mg KOH/g 以上 120 mg KOH/g 以下の範囲である。

高分子化合物の酸価が 160 mg KOH/g 以下であれば、遮光膜を形成

する際の現像時におけるパターン剥離がより効果的に抑えられる。また、高分子化合物の酸価が10mg KOH/g以上であればアルカリ現像性がより良好となる。また、高分子化合物の酸価が20mg KOH/g以上であれば、黒色顔料（特に、チタンブラック）、並びに、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体の沈降をより抑制でき、粗大粒子数をより少なくすることができ、組成物の経時安定性をより向上できる。

[0156] 本発明において、高分子化合物の酸価は、例えば、高分子化合物中における酸基の平均含有量から算出することができる。また、高分子化合物の構成成分である酸基を含有する構造単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

[0157] 本発明における高分子化合物の重量平均分子量は、遮光膜を形成する際において、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法によるポリスチレン換算値として、4,000以上300,000以下であることが好ましく、5,000以上200,000以下であることがより好ましく、6,000以上100,000以下であることがさらに好ましく、10,000以上50,000以下であることが特に好ましい。

GPC法は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSKgel SuperHZM-H、TSKgel SuperHZ4000、TSKgel SuperHZ2000（東ソー（株）製、4.6mm ID×15cm）を、溶離液としてTHF（テトラヒドロフラン）を用いる方法に基づく。

[0158] 高分子化合物は、公知の方法に基づいて合成でき、高分子化合物を合成する際に用いられる溶剤としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N、N-

ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、及び、乳酸エチルなどが挙げられる。これらの溶剤は単独で用いても２種以上混合して用いてもよい。

[0159] 本発明に用いる高分子化合物の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-161、162、163、164、165、166、170、190（商品名、高分子共重合物）」、及び、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（商品名、ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（商品名、ブロック共重合体）」等が挙げられる。

これらの高分子化合物は、単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0160] なお、高分子化合物の具体例の例としては、特開２０１３－２４９４１７号公報の段落０１２７～０１２９に記載の高分子化合物を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0161] また、分散剤としては、上述した高分子化合物以外に、特開２０１０－１０６２６８号公報の段落００３７～０１１５（対応するUS2011/0124824の段落００７５～０１３３欄）のグラフト共重合体を使用でき、これらの内容は援用でき、本明細書に組み込まれる。

また、上記以外にも、特開２０１１－１５３２８３号公報の段落００２８～００８４（対応するUS2011/0279759の段落００７５～０１３３欄）の酸性基が連結基を介して結合してなる側鎖構造を有する構成成分を含む高分子化合物が使用でき、これらの内容は援用でき、本明細書に組み込まれる。

[0162] 本発明の組成物における分散剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～５０質量％が好ましく、０．５～３０質量％がより好ましい。

[0163] （バインダーポリマー）

本発明の組成物は、バインダーポリマーを含有していてもよい。

バインダーポリマーとしては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい

。このような線状有機ポリマーとしては、公知のものを任意に使用することができる。好ましくは、水現像又は弱アルカリ水現像を可能とするために、水又は弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。なかでも、バインダーポリマーとしては、アルカリ可溶性樹脂（アルカリ可溶性を促進する基を有する樹脂）が特に好ましい。

バインダーポリマーとしては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、又は、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、又は、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、及び、フェノール性水酸基などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、カルボキシル基がより好ましい。このようなカルボキシル基を有する繰り返し単位としては、（メタ）アクリル酸由来の繰り返し単位が好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0164] バインダーポリマーとしては、例えば、側鎖にカルボキシル基を有するラジカル重合体、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54-92723号、特開昭59-53836号、及び、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独或いは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独或いは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解若しくはハーフエステル化若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で

変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及び、4-カルボキシルスチレン等が挙げられ、酸無水物を有するモノマーの例としては、無水マレイン酸等が挙げられる。また、同様に側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体も例として挙げられる。この他にヒドロキシル基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

また、欧州特許第993966号、欧州特許第1204000号、及び、特開2001-318463号等の各公報に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーは、膜強度、及び、現像性のバランスに優れており、好適である。

さらに、この他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドン、及び、ポリエチレンオキサイド等が有用である。また、硬化皮膜の強度を上げるために、アルコール可溶性ナイロン、及び、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンとエピクロロヒドリンと反応物であるポリエーテル等も有用である。

[0165] 特に、これらの中でも、〔ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、及び〔アリル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、及び、現像性のバランスに優れており、好適である。

市販品としては、例えばアクリベースFF-187、FF-426(藤倉化成社製)、アクリキュアーRD-F8(日本触媒(株))、ダイセルオルネクス(株)製サイクロマーP(ACA)230AAなどが挙げられる。

なお、バインダーポリマーには、上述したグラフト鎖を有する構造単位(上記式(1)～式(4)のいずれかで表される構造単位)が含まれていてもよい。

[0166] バインダーポリマーの製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方

法を適用することができる。ラジカル重合法でアルカリ可溶性樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、並びに、溶剤の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能であり、実験的に条件を定めるようにすることもできる。

[0167] 本発明の組成物におけるバインダーポリマーの含有量は、組成物の全固形分に対して、0.1～30質量%であることが好ましく、0.3～25質量%であることがより好ましい。

[0168] <溶剤>

本発明の組成物は、溶剤を含有していてもよい。

溶剤としては、水又は有機溶剤が挙げられる。

有機溶剤の例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、及び、乳酸エチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0169] 溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい

。

溶剤を２種以上組み合わせて用いる場合、特に好ましくは、上記の３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、２－ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートからなる群から選択される２種以上で構成される。

組成物に含まれる溶剤の量としては、組成物の全質量に対し、１０～９０質量％であることが好ましく、２０～８５質量％であることがより好ましい。

[0170] <その他>

本発明の組成物には、紫外線吸収剤が含まれていてもよい。これにより、パターンの形状をより優れた（精細な）ものにすることができる。

紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、及び、トリアジン系の紫外線吸収剤を使用することができる。これらの具体例としては、特開２０１２－０６８４１８号公報の段落０１３７～０１４２（対応するＵＳ２０１２／００６８２９２の段落０２５１～０２５４）の化合物が使用でき、これらの内容が援用でき、本明細書に組み込まれる。

他にジエチルアミノフェニルスルホニル系紫外線吸収剤（大東化学製、商品名：ＵＶ－５０３）なども好適に用いられる。

紫外線吸収剤としては、特開２０１２－３２５５６号公報の段落０１３４～０１４８に例示される化合物が挙げられる。

組成物は、紫外線吸収剤を含んでも含まなくてもよいが、含む場合、紫外線吸収剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．００１～１５質量％が好ましく、０．０１～１０質量％がより好ましく、０．１～５質量％がさ

らに好ましい。

[0171] 組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、及び、シリコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。なお、これらの界面活性剤は、前述した硬化性化合物とは異なる。特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF 1 7 1、同F 1 7 2、同F 1 7 3、同F 1 7 6、同F 1 7 7、同F 1 4 1、同F 1 4 2、同F 1 4 3、同F 1 4 4、同R 3 0、同F 4 3 7、同F 4 7 5、同F 4 7 9、同F 4 8 2、同F 5 5 4、同F 7 8 0、同F 7 8 1 F（以上、D I C（株）製）、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1、同F C 1 7 1（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同S C-101、同S C-103、同S C-104、同S C-105、同S C 1 0 6 8、同S C-381、同S C-383、同S 3 9 3、及び、同K H-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

他の界面活性剤の具体例としては、例えば、特開2013-249417号公報の段落0174～0177に記載の界面活性剤が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の添加量は、組成物の全質量に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.005～1.0質量%がより好ましい。

[0172] なお、エチレン性不飽和基を側鎖に有する含フッ素重合体をフッ素系界面活性剤として用いることもできる。具体例としては、特開2010-164965号公報の段落0050～0090及び段落0289～0295に記載された化合物、例えばD I C社製のメガファックR S-101、R S-10

2、及び、RS-718K等が挙げられる。

[0173] 上記成分以外にも、組成物には、以下の成分をさらに添加してもよい。例えば、増感剤、共増感剤、架橋剤、硬化促進剤、フィラー、熱硬化促進剤、重合禁止剤、可塑剤、希釈剤、感脂化剤などが挙げられ、さらに基材表面への密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）等の公知の添加剤を必要に応じて加えてもよい。

これらの成分は、例えば、特開2012-003225号公報の段落0183～0228（対応する米国特許出願公開第2013/0034812号明細書の[0237]～[0309]）、特開2008-250074号公報の段落0101～0102、段落0103～0104、段落0107～0109、及び、特開2013-195480号公報の段落0159～0184等の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0174] 本発明の組成物の固形分濃度は5～50質量%であることが好ましく、形成される遮光膜の厚み及び遮光性のバランスの点で、15～40質量%であることがより好ましい。

[0175] <組成物の調製方法>

本発明の組成物は、上述した各種成分を公知の混合方法（例えば、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、湿式分散機）により混合して調製することができる。

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

フィルタの孔径は、 $0.1 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $0.2 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度、さらに好ましくは $0.3 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。この範囲とすることにより、顔料のろ過詰まりを抑えつつ、顔料に含まれる不純物や凝集物など、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

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

第2のフィルタは、上述した第1のフィルタと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。第2のフィルタの孔径は、 $0.2 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 程度が適しており、好ましくは $0.2 \sim 7.0 \mu\text{m}$ 程度、より好ましくは $0.3 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 程度である。

[0176] <遮光膜及びその製造方法>

上述した組成物を用いることにより、遮光膜を形成することができる。

形成される遮光膜は、上述した図1にて説明したように、黒色顔料を含む黒色層（下側層）と硬化性化合物から形成される被覆層（上側層）との2層構造を有する。なお、通常、被覆層は、基板上に配置される遮光膜中の基板とは反対側（空気側）に配置される層である。

黒色層には、上述した黒色顔料が主に含まれる。

被覆層は、組成物を塗布して得られる塗膜の表面付近に偏在した硬化性化合物から形成される層である。なお、被覆層においては、硬化性化合物中の

硬化性官能基は反応していてもよい。なお、被覆層には、黒色顔料が含まれていない。

被覆層の屈折率は、黒色層の屈折率よりも低いことが好ましい。

[0177] 遮光膜の厚みは特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、 $0.2 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

上記厚みは平均厚みであり、遮光膜の任意の5点以上の厚みを測定し、それらを算術平均した値である。

[0178] 遮光膜の製造方法は特に制限されないが、上述した組成物を基板上に塗布して塗膜を形成して、塗膜に対して硬化処理を施し、遮光膜を製造する方法が挙げられる。

硬化処理の方法は特に制限されず、光硬化処理、及び、熱硬化処理が挙げられ、パターン形成が容易である点から、光硬化処理（特に、紫外線照射処理）が好ましい。

なお、使用される基板の種類は特に制限されず、固体撮像装置内の各種部材（例えば、赤外光カットフィルタ、固体撮像素子の外周部、ウェハーレベルレンズ外周部、及び、固体撮像素子裏面など）などが好ましく挙げられる。

[0179] パターン状の遮光膜を製造する場合の好適態様としては、基板上に、本発明の組成物を塗布して組成物層を形成する工程（以下、適宜「組成物層形成工程」と略称する。）と、マスクを介して組成物層を露光する工程（以下、適宜「露光工程」と略称する。）と、露光後の組成物層を現像して遮光膜（パターン状遮光膜）を形成する工程（以下、適宜「現像工程」と略称する。）と、を含む態様が挙げられる。

具体的には、本発明の組成物を、直接又は他の層を介して基板上に塗布して、組成物層を形成し（組成物層形成工程）、所定のマスクパターンを介して組成物層を露光し、光照射された組成物層部分だけを硬化させ（露光工程）、現像液で現像することによって（現像工程）、パターン状の遮光膜を製造することができる。

以下、上記態様における各工程について説明する。

[0180] [組成物層形成工程]

組成物層形成工程では、基板上に、本発明の組成物を塗布して組成物層を形成する。

基板としては、例えば、固体撮像装置内の各種部材（例えば、赤外光カットフィルタ、固体撮像素子の外周部、ウェハーレベルレンズ外周部、及び、固体撮像素子裏面など）などが挙げられる。

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

基板上に塗布された組成物は、通常、 70°C 以上 110°C 以下で2分以上4分以下程度の条件下で乾燥され、組成物層が形成される。

[0181] [露光工程]

露光工程では、組成物層形成工程において形成された組成物層を、マスクを介して露光し、光照射された組成物層部分だけを硬化させる。

露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられ、光源としては高圧水銀灯が好まれる。照射強度は $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $1500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましい。

[0182] [現像工程]

露光工程に次いで、現像処理（現像工程）を行い、露光工程における光未照射部分を現像液（例えば、アルカリ水溶液）に溶出させる。これにより、光硬化した部分だけが残る。

現像液としては、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常 20°C 以上 30°C 以下であり、現像時間は20秒以上90秒以下である。

アルカリ水溶液としては、例えば、無機系現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム

ム、及び、メタ硅酸ナトリウム、有機アルカリ現像液としては、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、及び、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001~10質量%、好ましくは0.005~0.5質量%となるように溶解したアルカリ水溶液が挙げられる。アルカリ水溶液には、例えばメタノール、及び、エタノール等の水溶性有機溶剤、及び／又は、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

[0183] なお、組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成されたパターン状の遮光膜を加熱及び／又は露光により硬化する硬化工程を実施してもよい。

[0184] <遮光膜付き赤外光カットフィルタ、固体撮像装置>

上述した遮光膜は、固体撮像装置に好適に適用することができる。

以下では、まず、本発明の遮光膜を有する固体撮像装置の第1実施形態について詳述する。

図2及び図3に示すように、固体撮像装置2は、固体撮像素子としてCMOSセンサ3と、このCMOSセンサ3が実装される回路基板4と、回路基板4を保持するセラミック製のセラミック基板5とを備えている。また、固体撮像装置2は、セラミック基板5に保持され、CMOSセンサ3に向かう赤外光（IR）をカットするIRカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、この撮影レンズ7を保持するレンズホルダ8と、このレンズホルダ8を移動自在に保持する保持筒9とを備えている。また、CMOSセンサ3に代えて、CCDセンサや有機CMOSセンサを設けてもよい。

セラミック基板5は、CMOSセンサ3が挿入される開口5aが形成され

、枠状となっており、CMOSセンサ3の側面を囲んでいる。この状態で、CMOSセンサ3が実装された回路基板4は、接着剤（例えば、エポキシ系接着剤、以下同様）によりセラミック基板5に固定されている。回路基板4には、各種回路パターンが形成されている。

[0185] IRカットフィルタ6は、板状のガラスや青ガラスに赤外光を反射する反射膜が形成され、この反射膜が形成された面が入射面6aとなる。IRカットフィルタ6は、開口5aよりも一回り大きいサイズで形成され、開口5aを覆うように接着剤によりセラミック基板5に固定されている。

撮影レンズ7の背後（図3及び図4における下方）に、CMOSセンサ3が配され、撮影レンズ7とCMOSセンサ3との間に、IRカットフィルタ6が配されている。被写体光は、撮影レンズ7、IRカットフィルタ6を通してCMOSセンサ3の受光面に入射する。このとき、赤外光は、IRカットフィルタ6によりカットされる。

回路基板4は、固体撮像装置2が搭載される電子機器（例えば、デジタルカメラ）に設けられた制御部に接続され、電子機器から固体撮像装置2に電力が供給される。CMOSセンサ3は、受光面上に多数のカラー画素が二次元に配列されており、各カラー画素は入射光を光電変換し、発生した信号電荷を蓄積する。

[0186] 図3及び図4に示すように、IRカットフィルタ6の入射面6aの端部には、全周に亘って上述した遮光膜（遮光層）11が配置されており、遮光膜付き赤外光カットフィルタが形成されている。撮影レンズ7から出射され、セラミック基板5の前面（図3及び図4における上面）で反射した反射光R1が、装置内で反射や屈折を繰り返した後にCMOSセンサ3に入射した場合や、撮影レンズ7から出射されたレンズホルダ8の内壁面で反射した反射光R2が、CMOSセンサ3に入射した場合には、撮影画像でフレアが発生する原因となる。遮光膜11は、CMOSセンサ3に向かう反射光R1、R2等の有害光を遮光する。遮光膜11は、例えばスピコート法、スプレーコート法で塗布されている。なお、図3及び図4では、遮光膜11の厚みを

誇張して描いている。

[0187] 図5に第2実施形態の固体撮像装置20を示す。なお、第1実施形態のも
のと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置20は、CMOSセンサ3と、回路基板4と、セラミック基
板5と、IRカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保
持筒9とを備えている。IRカットフィルタ6の側端面に、全周に亘って上
述した遮光膜（遮光層）21が形成されている。撮影レンズ7から出射され
、セラミック基板5の前面で反射した反射光R3が、装置内で反射や屈折を
繰り返した後にCMOSセンサ3に入射した場合には、撮影画像でフレアが
発生する原因となる。遮光膜21は、CMOSセンサ3に向かう反射光R3
等の有害光を遮光する。

[0188] 図6に第3実施形態の固体撮像装置30を示す。なお、第1実施形態のも
のと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置30は、CMOSセンサ3と、回路基板4と、セラミック基
板5と、IRカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保
持筒9とを備えている。IRカットフィルタ6の入射面6aの端部及び側端
面に、全周に亘って上述した遮光膜（遮光層）31が形成されている。すな
わち、第1、第2実施形態を組み合わせたものとなっている。この実施形態
では、第1、第2実施形態よりも遮光性能が高くなるので、フレアの発生が
確実に抑制される。

[0189] 図7に第4実施形態の固体撮像装置40を示す。なお、第1実施形態のも
のと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置40は、CMOSセンサ3と、回路基板4と、セラミック基
板5と、IRカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、レンズホルダ8と、保
持筒9とを備えている。IRカットフィルタ6の入射面6aの端部及び側端
面に、全周に亘って上述した遮光膜（遮光層）31が形成されている。

また、セラミック基板5の内壁面には、遮光膜（遮光層）41が形成され
ている。撮影レンズ7から出射され、IRカットフィルタ6を通過してセラ

ミック基板5の内壁面で反射した反射光がCMOSセンサ3に入射した場合には、撮影画像のフレアが発生する原因となる。遮光膜41は、セラミック基板5の内壁面よりも遮光性能が高くなるので、フレアの発生が確実に抑制される。

実施例

[0190] 以下、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」「%」は質量基準である。また、室温は25℃を指す。

なお、本実施例に関しては、後述する分散物の調整後、及び、後述する組成物を調製後のそれぞれについて、全て日本ポール製DFA4201NXY（0.45μmナイロンフィルター）を用いてろ過を行った。

[0191] <チタンブラックA-1の作製>

BET比表面積110m²/gの酸化チタンTTO-51N（商品名：石原産業製）を120g、BET表面積300m²/gのシリカ粒子AEROSIL300（登録商標）300/30（エポニック製）を25g、及び、分散剤Disperbyk190（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KURABO製MAZERSTAR KK-400Wを使用して、公転回転数1360rpm、自転回転数1047rpmにて混合物を30分間処理することにより均一な水溶液を得た。この水溶液を石英容器に充填し、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で920℃に加熱した。その後、小型ロータリーキルン内を窒素で雰囲気を置換し、同温度でアンモニアガスを100mL/minで小型ロータリーキルン内に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碎し、Si原子を含み、粉末状の比表面積85m²/gのチタンブラック（A-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。

[0192] <チタンブラック分散物（TB分散液1）の調製>

下記組成1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。

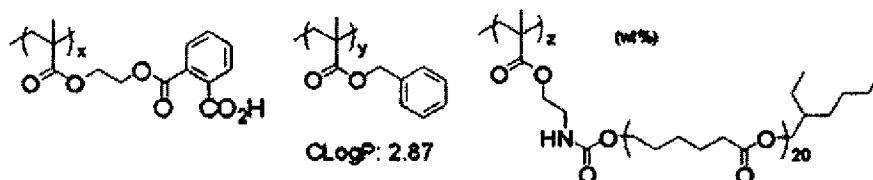
なお、以下に記載の特定樹脂1は特開2013-249417号公報の記載を参照して合成した。なお、特定樹脂1の式中、xは43質量%、yは49質量%、zは8質量%であった。また、特定樹脂1の重量平均分子量は30000であり、酸価は60mg KOH/gであり、グラフト鎖の原子数（水素原子を除く）は117であった。

[0193] (組成1)

- ・上記のようにして得られたチタンブラック (A-1) . . .
25質量部
- ・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 . . .
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

[0194] [化21]

特定樹脂1



[0195] 得られた分散物aに対し、寿工業(株)製のウルトラアベックスミルUAM015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物(以下、TB分散液1と表記する。)を得た。

[0196] (分散条件)

- ・ビーズ径: $\phi 0.05\text{ mm}$

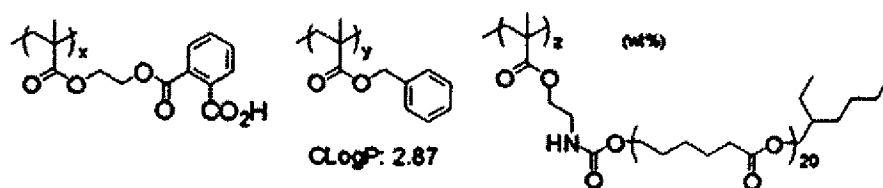
- ・ビーズ充填率：75体積%
- ・ミル周速：8 m / s e c
- ・分散処理する混合液量：500 g
- ・循環流量（ポンプ供給量）：13 kg / h o u r
- ・処理液温度：25～30℃
- ・冷却水：水道水
- ・ビーズミル環状通路内容積：0.15 L
- ・パス回数：90パス

[0197]（特定樹脂2の合成）

特開2010-106268号公報の段落0338～0340の製造方法に従い、特定樹脂2を得た。なお、特定樹脂2の式中、 x は90質量%、 y は0質量%、 z は10質量%であった。また、特定樹脂2の重量平均分子量は40000であり、酸価は100 mg KOH / 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。

[0198] [化22]

特定樹脂2



[0199]（合成例：含フッ素樹脂1の合成）

以下に示す2つのステップを経て合成することができる。

（Step 1：含フッ素樹脂1aの合成）

－組成1－

・ i 6 FMA <メタクリル酸1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル>

5.98 g

・ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート〔モノマー〕

5.98 g

・ M-5300< ω -カルボキシーポリカプロラクトン ($n \div 2$) モノアクリレート>〔東亜合成株式会社製、モノマー〕

2.56 g

・ 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)〔開始剤〕

0.096 g

・ プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート〔溶剤〕

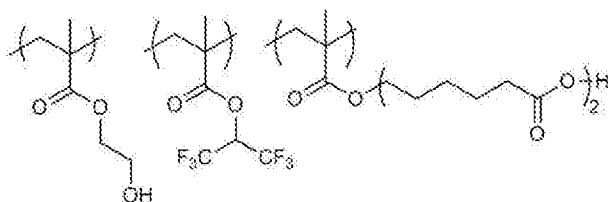
14.9 g

[0200] 組成1に示す成分を混合して得た滴下用モノマー溶液を、窒素雰囲気下、80℃に加熱したプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.0 g中に、3時間かけて滴下した。

その後、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオン酸メチル)0.096 gを反応液に添加し、反応液を90℃に昇温後、2時間加熱した。その後、得られた反応液の成分濃度を調整して、30質量%の溶液として、下記に示す含フッ素樹脂1aを得た。

[0201] [化23]

(含フッ素樹脂1a)



[0202] (Step 2: 含フッ素樹脂1の合成)

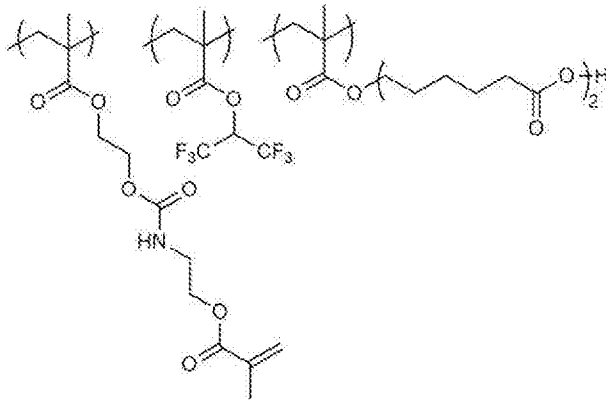
上記Step 1で得た含フッ素樹脂1aの溶液と、ジブチルヒドロキシトルエン0.014 gと、ジオクタン酸ジオクチル錫(IV)0.290 gとを混合し、混合液の内温50℃にて攪拌した。さらにメタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工株式会社製、「カレンズMOI」)0.522 gを1時間かけて、混合液に滴下した。滴下終了後、混合液を1時間攪拌し、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートが消失したことをNMR

(核磁気共鳴)で確認し、下記に示す含フッ素樹脂 1 を得た。

なお、含フッ素樹脂 1 の各繰り返し単位の含有量は、以下の構造式の左側の繰り返し単位から、モル基準で、37/6/57であった。

[0203] [化24]

(含フッ素樹脂 1)



[0204] [実施例 1 : 硬化性組成物 1 の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物 1 を得た。

また、硬化性化合物中におけるエチレン性不飽和基の量は 3.2 mol/g であった。

なお、後述のメガファック RS-72-K は、上述したように、特開 2010-164965 号公報の請求項 10 に記載の構造式 (I) で表される繰り返し単位 A に類似する繰り返し単位 (式 (A1) で表される繰り返し単位)、及び、一般式 (I1) で表される繰り返し単位 B に類似する繰り返し単位 (式 (A2) で表される繰り返し単位) を有する。

[0205] TB 分散液 1 63.9 質量部

アルカリ可溶性樹脂：特定樹脂 2 (固形分 30%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 10.24 質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02 (BASF ジャパン社製) 1.81 質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA (商品名：日本化薬 (株) 製) 6.29 質量部

界面活性剤：DIC（株）社製メガファックF781F（DIC（株）製、含フッ素ポリマー型界面活性剤） 0.02質量部

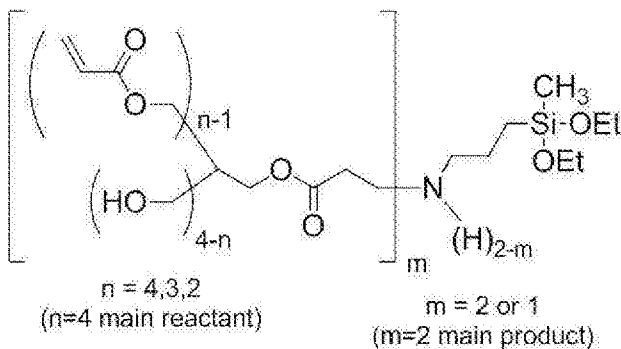
溶剤：シクロヘキサノン 4.66質量部

硬化性化合物：メガファックRS-72-K（DIC（株）製、固形分30%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 10.65質量部

シランカップリング剤：以下の化合物1 0.36質量部

[0206] 化合物1

[化25]



[0207] [実施例2：硬化性組成物2の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物2を得た。

TB分散液1 63.9質量部

アルカリ可溶性樹脂：特定樹脂2（固形分30%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 10.24質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.81質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 6.94質量部

界面活性剤：DIC（株）社製メガファックF781F（DIC（株）製、含フッ素ポリマー型界面活性剤） 0.02質量部

溶剤：シクロヘキサノン 4.66質量部

硬化性化合物：メガファックRS-72-K（DIC（株）製、固形分30

%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 10.65質量部

シランカップリング剤：化合物1 1.08質量部

[0208] [実施例3：硬化性組成物3の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物3を得た。

TB分散液1 69.2質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 2.354質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.41質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 4.91質量部

溶剤：シクロヘキサノン 7.93質量部

硬化性化合物：メガファックRS-72-K（DIC（株）製、固形分30%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 10.38質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.730質量部

[0209] [実施例4：硬化性組成物4の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物4を得た。

TB分散液1 69.2質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 4.06質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.57質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 5

． 4 5 質量部

溶剤：シクロヘキサノン 10.14 質量部

硬化性化合物：メガファックRS-72-K（DIC（株）製、固形分30％、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 5.77 質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.730 質量部

[0210] [実施例5：硬化性組成物5の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物5を得た。

TB分散液1 69.2 質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40％、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 4.91 質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.65 質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 5.72 質量部

溶剤：シクロヘキサノン 11.24 質量部

硬化性化合物：メガファックRS-72-K（DIC（株）製、固形分30％、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 3.46 質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.730 質量部

[0211] [実施例6：硬化性組成物6の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物6を得た。

TB分散液1 69.2 質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40％、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 5

． 7 6 質量部

重合開始剤：I r g a c u r e O X E 0 2 （B A S F ジャパン社製） 1

． 7 3 質量部

重合性化合物：K A Y A R A D D P H A （商品名：日本化薬（株）製） 6

． 0 0 質量部

溶剤：シクロヘキサノン 1 2 . 4 質量部

硬化性化合物：メガファック R S - 7 2 - K （D I C （株）製、固形分 3 0 %、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 1 . 1 5 質量部

シランカップリング剤：K B M - 4 8 0 3 （信越化学（株）製） 1 . 7 3 質量部

[0212] [実施例 7：硬化性組成物 7 の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物 7 を得た。

T B 分散液 1 6 3 . 9 質量部

アルカリ可溶性樹脂：特定樹脂 2 （固形分 3 0 %、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 1 0 . 2 4 質量部

重合開始剤：I r g a c u r e O X E 0 2 （B A S F ジャパン社製） 1 . 8 1 質量部

重合性化合物：K A Y A R A D D P H A （商品名：日本化薬（株）製） 6 . 9 4 質量部

界面活性剤：D I C （株）社製メガファック F 7 8 1 F （D I C （株）製、含フッ素ポリマー型界面活性剤） 0 . 0 2 質量部

溶剤：シクロヘキサノン 1 2 . 1 1 質量部

硬化性化合物：含フッ素樹脂 1 3 . 2 0 質量部

シランカップリング剤：化合物 1 1 . 0 8 質量部

[0213] [実施例 8：硬化性組成物 8 の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物 8 を得た。

T B 分散液 1 6 9 . 2 質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 4.06質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.57質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 5.45質量部

溶剤：シクロヘキサノン 16.34質量部

硬化性化合物：含フッ素樹脂1 1.73質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.73質量部

[0214] [実施例9：硬化性組成物9の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物9を得た。

TB分散液1 69.2質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 4.06質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.57質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 5.45質量部

溶剤：シクロヘキサノン 11.59質量部

硬化性化合物：メガファックRS-55（DIC（株）製、固形分40%、溶剤：メチルイソブチルケトン） 4.32質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.730質量部

[0215] [実施例10：硬化性組成物10の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物10を得た。

T B分散液 1 69.2質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 4.06質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.57質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 5.45質量部

溶剤：シクロヘキサノン 11.59質量部

硬化性化合物：メガファックRS-56（DIC（株）製、固形分40%、溶剤：メチルイソブチルケトン） 4.32質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.730質量部

[0216] [比較例1：硬化性組成物11の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物11を得た。

T B分散液 1 69.2質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル） 6.19質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.78質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 6.13質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.730質量部

溶剤：シクロヘキサノン 12.9質量部

[0217] [比較例2：硬化性組成物12の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物12を得た。

T B分散液 1 69.2質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート） 2.354質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.41質量部

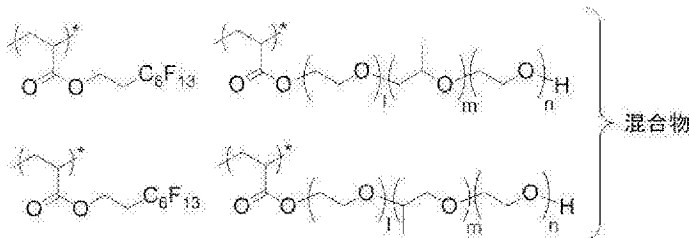
重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 4.91質量部

シランカップリング剤：KBM-4803（信越化学（株）製） 1.730質量部

以下の化合物 2：3.11質量部

[0218] 化合物 2

[化26]



[0219] [比較例3：硬化性組成物13の調製]

下記成分を混合することで、硬化性組成物13を得た。

T B分散液 1 69.2質量部

アルカリ可溶性樹脂：アクリキュアーRD-F8（日本触媒（株）、固形分40%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテル） 4.48質量部

重合開始剤：Irgacure OXE02（BASFジャパン社製） 1.61質量部

重合性化合物：KAYARAD DPHA（商品名：日本化薬（株）製） 5.59質量部

硬化性化合物：メガファックRS-72-K（DIC（株）製、固形分30

%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 10.38質量部

溶剤：シクロヘキサノン 6.65質量部

[0220] [比較例4]

上述した特許文献1（特開2012-169556号公報）の段落0200に記載の黒色感放射線性組成物Aを作製して、後述する各種評価を実施した。なお、黒色感放射線性組成物Aには、硬化性化合物及びシランカップリング剤は含まれていなかった。

[0221] <遮光膜の作製>

上記で作製した硬化性組成物1~10、11~13のいずれかを8inchガラス基板Eagle XG（コーニング社製）にスピンコート法により塗布した後、80℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行い、ガラス基板上に組成物層を形成した。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して線形300μm（幅300μm、長さ4mm）を有するマスクを介して、200mJ/cm²の露光量で、上記で得られた組成物層を露光した。次に、AD-1200（ミカサ（株）製）を使用して、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）0.01質量%を用いたパドル現像処理（現像時間：40秒間）を、露光された組成物層に対して施した。さらに、クリーンオープンCLH-21CDH（光洋サーモ（株）製）を用いて、現像処理が施された組成物層に対して、150℃で1時間加熱処理（ポストベーク）を行うことにより、膜厚が2~2.5μmの遮光膜を形成した。

[0222] <OD（光学濃度）の評価>

作製した遮光膜に、400~700nmの光を入射し、その透過率を日立ハイテクノロジー製分光器UV4100（商品名）により測定した。

[0223] <反射率の評価>

作製した遮光膜に、入射角度5°で400~700nmの光を入射し、その反射率を日立ハイテクノロジー製分光器UV4100（商品名）により測

定した。

[0224] <遮光膜の欠け評価：テーププルの評価>

作製した線形 $300\mu\text{m}$ （幅 $300\mu\text{m}$ 、長さ 4mm ）の遮光膜に、CT-18（ニチバン（株）製）を強く圧着させ、テープの端を 45 度の角度で一気に引き剥がし、光学顕微鏡MT-3600LW（FLOVEL社製）を使用して、テープ剥離（テーププル）後の遮光膜の状態をテーププル前の遮光膜の状態と比較して、以下のような評価基準で評価した。「2」以上を許容内とした。

「3」：ガラス基板上において、 $300\mu\text{m}$ 線形遮光膜のパターンエッジの破壊が確認されず、合格レベル

「2」：ガラス基板上において、 $300\mu\text{m}$ 線形遮光膜のパターンエッジの破壊が1箇所以上5箇所以下であり、合格レベル

「1」：ガラス基板上において、 $300\mu\text{m}$ 線形遮光膜のパターンエッジの破壊が6箇所以上であり、不合格レベル

[0225] <直線性の評価>

光学顕微鏡MT-3600LW（FLOVEL社製）を使用して、作製した線形 $300\mu\text{m}$ の遮光膜の線幅を255点測定して、線幅の 3σ を算出し、以下のような評価基準で評価した。尚、「2」以上を許容範囲とした。

「3」：線形 $300\mu\text{m}$ の線幅の 3σ が $1\mu\text{m}$ 未満

「2」：線形 $300\mu\text{m}$ の線幅の 3σ が $1\mu\text{m}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 未満

「1」：線形 $300\mu\text{m}$ の線幅の 3σ が $5\mu\text{m}$ 以上

[0226] なお、以下の表1中の「遮光膜膜厚」は、平均膜厚を表す。平均膜厚の測定方法は上述の通りである。

また、「黒色顔料濃度（質量％）」、「硬化性化合物」欄の「量（質量％）」、及び、「シランカップリング剤」欄の「量（質量％）」は、いずれも組成物中の全固形分に対する各成分の質量％を示す。

[0227]

[表1]

表1	黒色顔料濃度 (質量%)	硬化性化合物		シランカップリング剤		遮光膜 膜厚 (μm)	評価			
		種類	量 (質量%)	種類	量 (質量%)		OD	反射率 (%)	直線性	欠け
実施例1	45	メガファックRS-72-K	9	化合物1	1	2.2	3	1.9	3	3
実施例2	45	メガファックRS-72-K	9	化合物1	3	2.2	3	2	3	3
実施例3	50	メガファックRS-72-K	9	KBM-4803	5	2	3	2	3	3
実施例4	50	メガファックRS-72-K	5	KBM-4803	5	2	3	2.6	3	3
実施例5	50	メガファックRS-72-K	3	KBM-4803	5	2	3	3.9	3	3
実施例6	50	メガファックRS-72-K	1	KBM-4803	5	2	3	4	3	2
実施例7	45	含フッ素樹脂1	9	化合物1	3	2	3	1.4	3	3
実施例8	50	含フッ素樹脂1	5	KBM-4803	5	2	3	1.5	3	3
実施例9	50	メガファックRS-55	5	KBM-4803	5	2	3	2	2	3
実施例10	50	メガファックRS-55	5	KBM-4803	5	2	3	1.6	2	3
比較例1	50	—	0	KBM-4803	5	2	3	5.1	3	3
比較例2	50	—(化合物2)	9	KBM-4803	5	2	3	4	1	2
比較例3	50	メガファックRS-72-K	9	—	0	2	3	2	3	1
比較例4	特許文献1の黒色感光線性組成物A					2	3	5.1	3	1

[0228] 表1に示すように、所定の成分を含む硬化性組成物より形成される遮光膜は優れた特性を有していた。なかでも、硬化性化合物の含有量が多くなるにつれて、各種効果がより優れることが確認された。

一方、硬化性化合物を使用していない比較例1及び2、並びに、シランカップリング剤を使用していない比較例3においては、所望の効果は得られなかった。

[0229] 実施例3のチタンブラックをカーボンブラック（商品名「カラーブラック S170」、デグサ社製、平均一次粒子径17nm、BET比表面積200m²/g、ガスブラック方式により製造されたカーボンブラック）に変えたほかは同様にして、硬化性組成物3-Aを得た。実施例3と同様の評価を行なったところ、欠けが「2」となった以外は実施例3と同等であることが分かった。

[0230] 実施例3の重合開始剤をIRGACURE-907（BASFジャパン社製）に変えたほかは同様にして、硬化性組成物3-Bを得た（実施例3-Bとする）。これを用い、実施例3と同様の評価を行なったところ、欠けが2

となった以外は実施例3と同等であることが分かった。

[0231] 実施例3の重合開始剤をIrgacure OXE03 (BASFジャパン社製)に変えたほかは同様にして、硬化性組成物3-Cを得た(実施例3-Cとする)。これを用い、実施例3と同様の評価を行なったところ、実施例3と同等であることが分かった。また、それぞれ膜厚を1.3倍として同様の評価を行なったところ、直線性、及び欠けが実施例3-Cが、実施例3に比べより優れることが分かった。

[0232] 実施例3の重合性化合物をKAYARAD DPHA (2.91質量部)及びPET-30 (ペンタエリスリトールトリアクリレート、日本化薬(株)製) (2.0質量部)に変えたほかは同様にして硬化性組成物3-Dを得た。実施例3と同様の評価を行なったところ、実施例3と同等であることが分かった。

[0233] (黒色顔料分散液CBの調製)

下記成分を混合することにより混合液を得て、得られた混合液に対してビーズミルにより分散処理を施すことにより黒色顔料分散液CBを得た。

<組成>

・顔料(商品名「カラーブラック S170」、デグサ社製、平均一次粒子径17nm、BET比表面積200m²/g、ガスブラック方式により製造されたカーボンブラック

) 25.

0質量部

・分散剤:商品名「Disperbyk111」(ビックケミージャパン製)

11.

3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 31.

9質量部

・ブチルアセテート 31.

9 質量部

上記を秤量、混合し攪拌することで混合液を得た。

得られた混合液に対し、寿工業社製のWhole length-Sepa APEX MILLを使用して、下記分散条件にて分散処理を行なった。

[0234] <分散条件>

- ・ビーズ径： $\phi 0.03\text{ mm}$
- ・ビーズ種：ジルコニアビーズ（Y T Z ボール、ニッカトー製）
- ・ビーズ充填率：40体積%
- ・ミル周速： 4 m/sec
- ・分散処理する混合液量：500 g
- ・循環流量（ポンプ供給量）： 2 kg/hour
- ・処理液温度： $15\sim 20^{\circ}\text{C}$
- ・冷却水：水道水

[0235] 実施例3のTB分散液1を黒色顔料分散液CBに変えたほかは同様にして硬化性組成物3-Eを得た。実施例3と同様の評価を行なったところ、欠けと直線性が2となった以外は実施例3と同等であることが分かった。

[0236] 黒色顔料分散液CBの調製において、顔料をピグメントレッド254（チバスペシャリティケミカルズ社製、商品名BK-CF）に変えたほかは同様にして、顔料分散液Rを得た。

[0237] 実施例3のTB分散液1の代わりに、TB分散液1を62.0質量部及び顔料分散液Rを7.2質量部使用したほかは同様にして、硬化性組成物3-Fを得た。実施例3と同様の評価を行なったところ、実施例3と同等である他、遮光性に優れることが分かった。

符号の説明

- [0238] 2, 20, 30, 40 固体撮像装置
- 3 CMOSセンサ
- 4 回路基板
- 5 セラミック基板

5 a 開口

5 b 内壁面

6 I Rカットフィルタ

7 撮影レンズ

8 レンズホルダ

9 保持筒

1 0, 1 1, 2 1, 3 1, 4 1 遮光膜（遮光層）

1 2 黒色層

1 4 被覆層

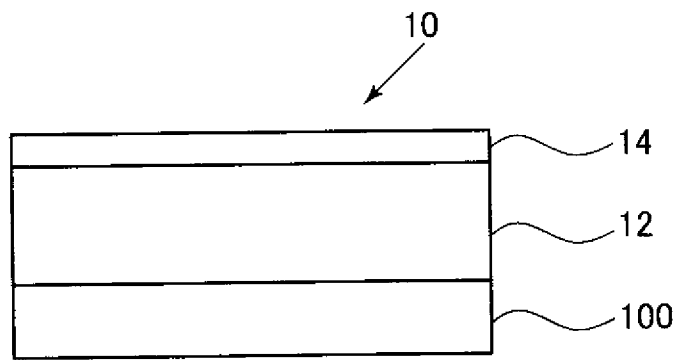
1 0 0 基板

請求の範囲

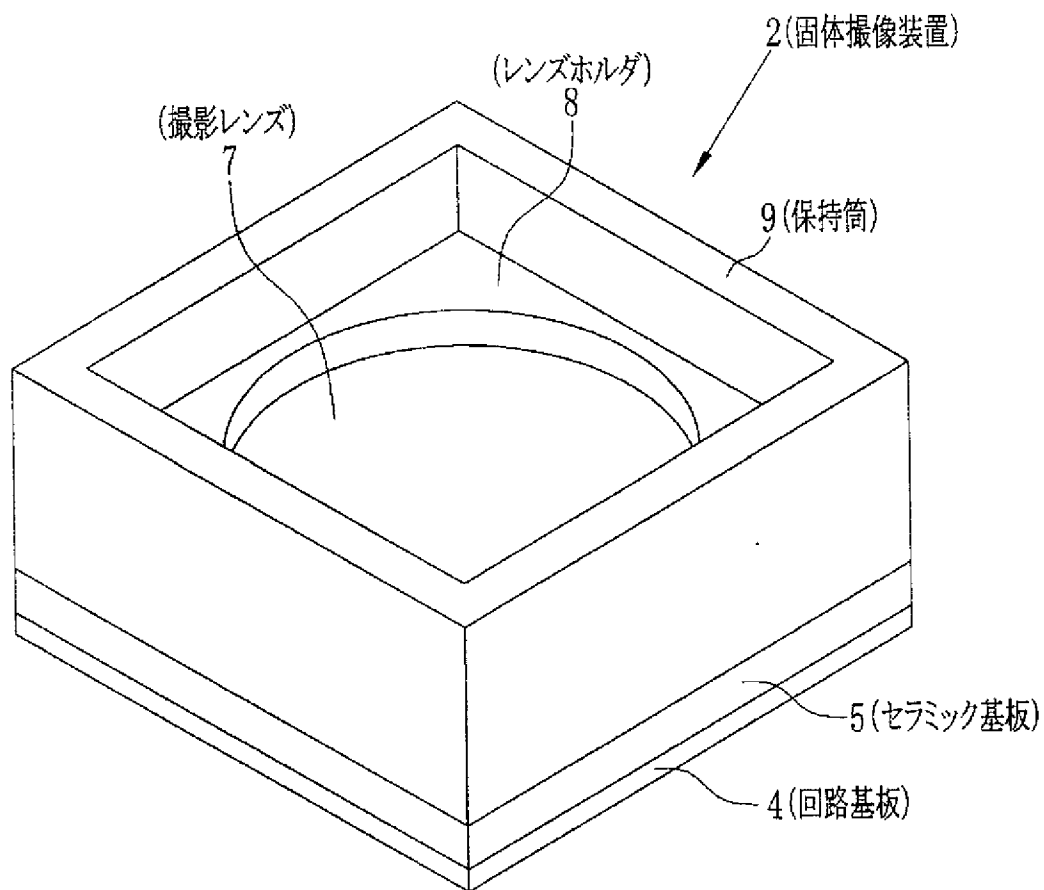
- [請求項1] フッ素原子、珪素原子、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基からなる群から選択される1種以上、並びに、硬化性官能基を有する硬化性化合物と、
- シランカップリング剤と、
- 黒色顔料と、を含む、硬化性組成物。
- [請求項2] 前記シランカップリング剤が、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を有する分子量270以上のシランカップリング剤である、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記硬化性化合物が、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、オキセタニル基、イソシアナート基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基、アルコキシシリル基、メチロール基、ビニル基、（メタ）アクリルアミド基、スチリル基、及び、マレイミド基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を有する、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記硬化性化合物が、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] さらに、重合性化合物、重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂、及び、溶剤を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 前記硬化性化合物が、前記硬化性化合物単独で波長550nmにおける屈折率が1.1～1.5の膜を形成可能である、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項7] 前記シランカップリング剤の含有量が、硬化性組成物中の全固形分に対して、0.1～10質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性組成物。

- [請求項8] 前記硬化性化合物の含有量が、硬化性組成物中の全固形分に対して、0.1～20質量%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項9] 前記黒色顔料の含有量が、硬化性組成物中の全固形分に対して、20～80質量%である、請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項10] 前記黒色顔料がチタンブラックである、請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項11] 赤外光カットフィルタと、
前記赤外光カットフィルタの表面上の少なくとも一部に配置された、請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性組成物より形成された遮光膜と、を有する、遮光膜付き赤外光カットフィルタ。
- [請求項12] 請求項11に記載の赤外光カットフィルタを備える、固体撮像装置。

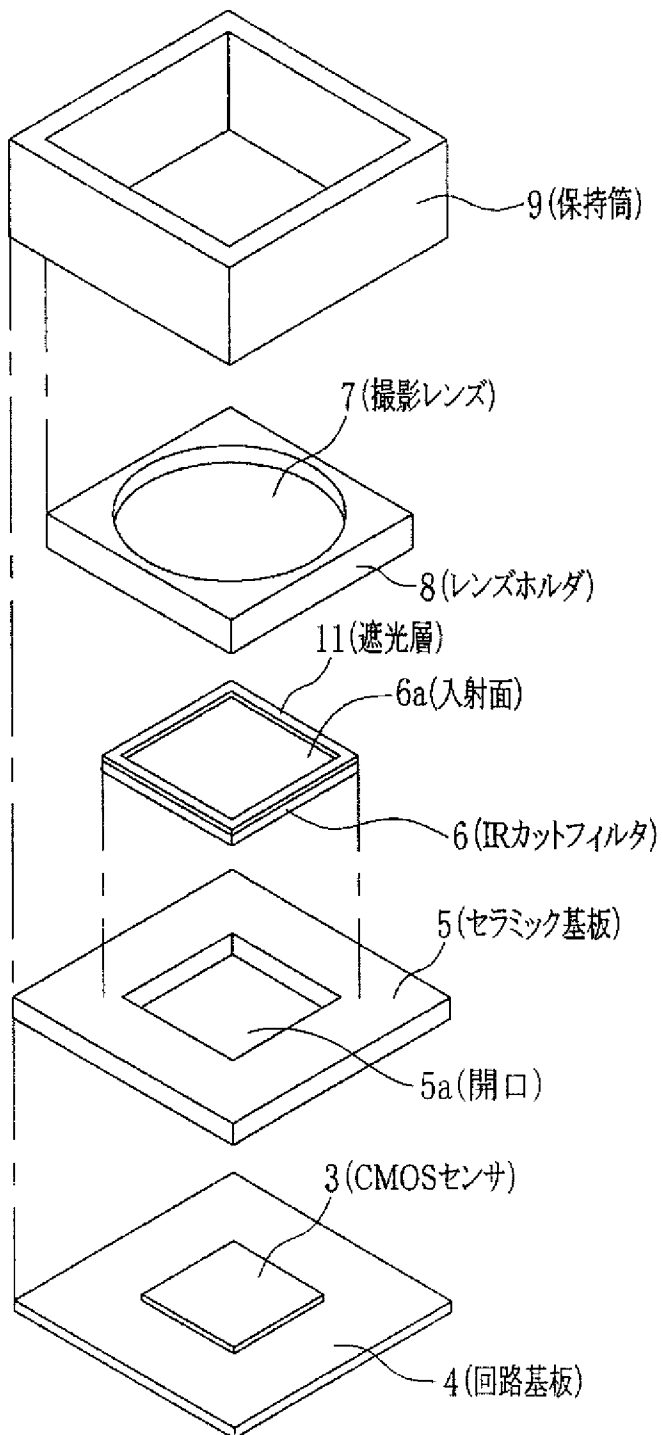
[図1]



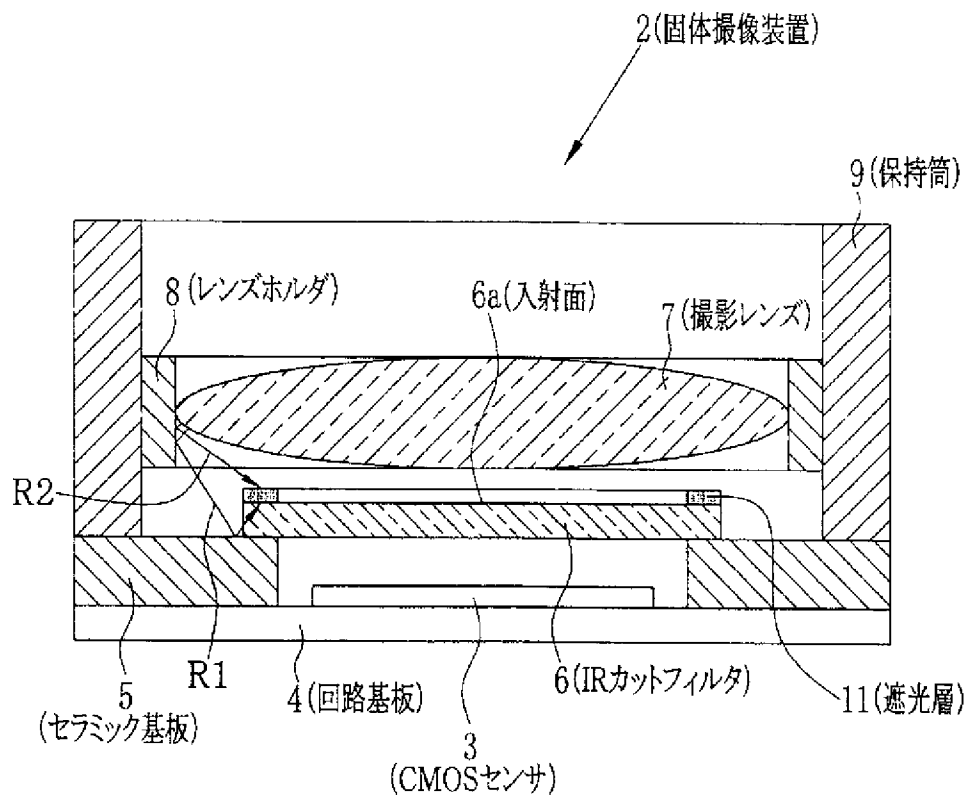
[図2]



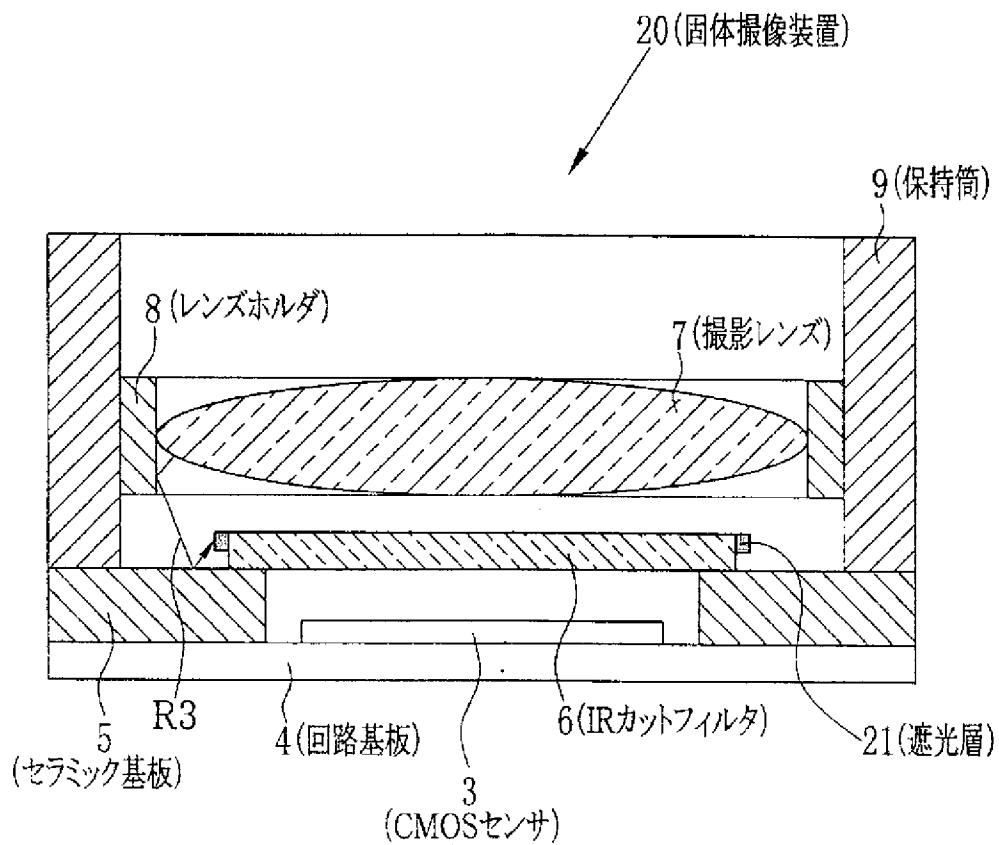
[図3]



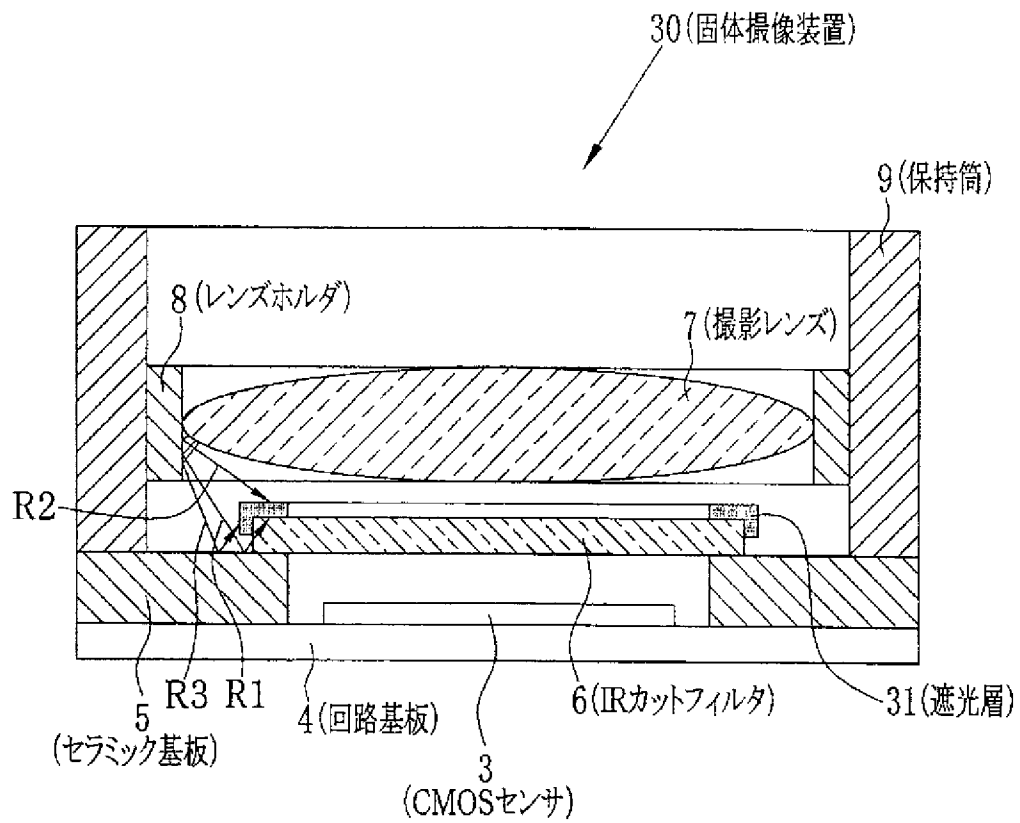
[図4]



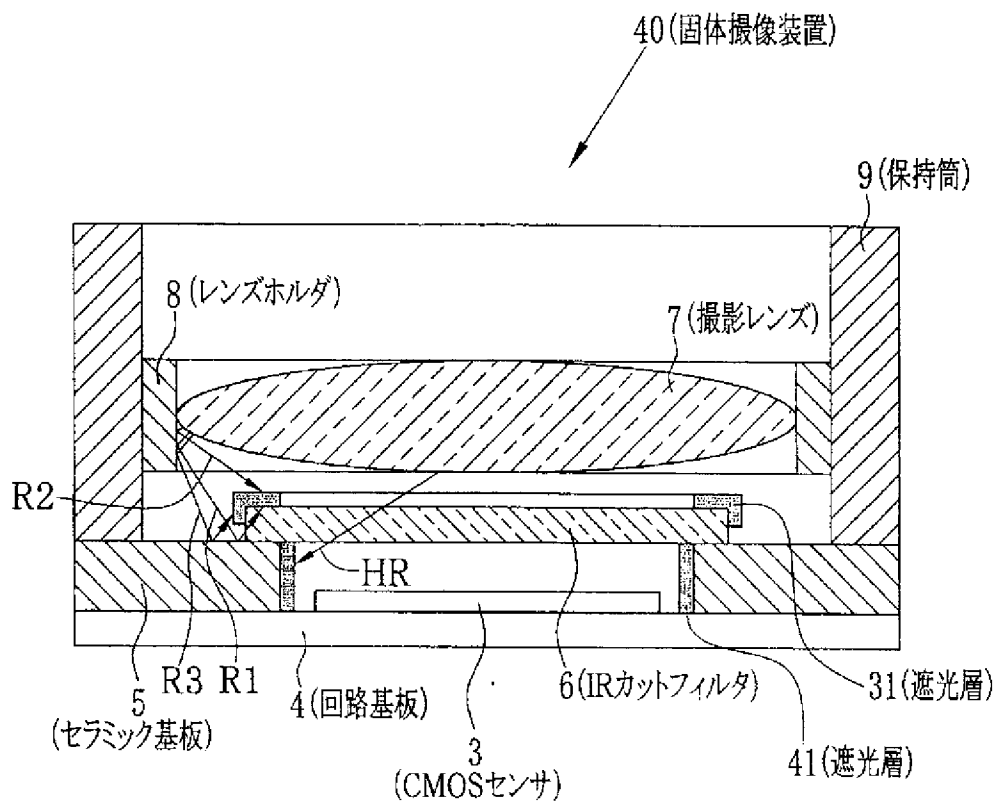
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/051059

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/12(2006.01)i, G02B5/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)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)

C08F290/12, G02B5/00, G03F7/004, G03F7/075, H01L27/14, H04N5/369

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2004/079454 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 16 September 2004 (16.09.2004), claims 1 to 12; page 26, lines 13 to 24; page 30, line 22 to page 41, line 5; examples 6, 10 & US 2006/0003256 A1 example 10 & CN 1756995 A	1-10 11, 12
A	WO 2006/121062 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 November 2006 (16.11.2006), claims 1, 10; paragraphs [0105], [0128], [0129], [0132], [0134] to [0137], [0141], [0142], [0144] & CN 101006393 A	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 March 2016 (04.03.16)

Date of mailing of the international search report
15 March 2016 (15.03.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/12(2006.01)i, G02B5/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i, H04N5/369(2011.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/12, G02B5/00, G03F7/004, G03F7/075, H01L27/14, H04N5/369

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WO 2004/079454 A1 (旭硝子株式会社) 2004.09.16, 請求項 1-12、第 26 頁第 13-24 行、第 30 頁 22 行-第 41 頁第 5 行実施例 6、10 & US 2006/0003256 A1、実施例 10 & CN 1756995 A	1-10 11、12
A	WO 2006/121062 A1 (凸版印刷株式会社) 2006.11.16 請求項 1、10、[0105]、[0128]、[0129]、[0132]、[0134] - [0137]、 [0141]、[0142]、[0144] & CN 101006393 A	1-12

☐ 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

04.03.2016

国際調査報告の発送日

15.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 英司

4 J

4 7 7 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3457