

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6800949号
(P6800949)

(45) 発行日 令和2年12月16日 (2020. 12. 16)

(24) 登録日 令和2年11月27日 (2020. 11. 27)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 101/00 (2006.01) CO8L 101/00
CO8K 3/28 (2006.01) CO8K 3/28
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36
CO8K 5/5435 (2006.01) CO8K 5/5435
CO8K 5/33 (2006.01) CO8K 5/33

請求項の数 26 (全 94 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-502964 (P2018-502964)
 (86) (22) 出願日 平成29年2月3日 (2017. 2. 3)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/003918
 (87) 国際公開番号 W02017/150069
 (87) 国際公開日 平成29年9月8日 (2017. 9. 8)
 審査請求日 平成30年8月2日 (2018. 8. 2)
 (31) 優先権主張番号 特願2016-38467 (P2016-38467)
 (32) 優先日 平成28年2月29日 (2016. 2. 29)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100152984
 弁理士 伊東 秀明
 (74) 代理人 100148080
 弁理士 三橋 史生
 (72) 発明者 留場 恒光
 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
 (72) 発明者 久保田 誠
 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

審査官 尾立 信広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、樹脂膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像装置、及び、画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銅、銀、金、ニッケル、バナジウム、鉄及びタングステンから選ばれる少なくとも一種の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子と、

バインダー樹脂と、

フィラーと、

重合開始剤と、を含有する、樹脂組成物であって、

前記バインダー樹脂が、重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂である、樹脂組成物。

ただし、前記チタン窒化物含有粒子は、前記フィラーに含めない。

【請求項 2】

銅、銀、金、ニッケル、バナジウム、鉄及びタングステンから選ばれる少なくとも一種の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子と、

バインダー樹脂と、

フィラーと、

重合開始剤と、

重合性化合物と、を含有する、樹脂組成物。

ただし、前記チタン窒化物含有粒子は、前記フィラーに含めない。

【請求項 3】

前記フィラーが、シリカ粒子及びアクリル粒子の少なくとも1種である、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。

10

20

【請求項 4】

前記フィラーが中空シリカである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

前記フィラーの粒径分布における極大値が、50 ~ 500 nm である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

銅、銀、金、ニッケル、バナジウム、鉄及びタングステンから選ばれる少なくとも一種の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子と、

バインダー樹脂と、

フッ素原子及び硬化性官能基を有する重合体と、を含有する、樹脂組成物。

10

【請求項 7】

前記重合体の含有量が、前記樹脂組成物中の全固形分に対して、1 ~ 15 質量%である、請求項 6 に記載の樹脂組成物。

【請求項 8】

前記重合体が、フッ素原子を含有する繰り返し単位と、重合性基を有する繰り返し単位と、を含む高分子化合物である、請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物。

【請求項 9】

更に、重合開始剤を含有する、請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

前記重合開始剤がオキシム化合物である、請求項 1 ~ 5、及び、9 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

20

【請求項 11】

CuK α 線をX線源として前記チタン窒化物含有粒子のX線回折スペクトルを測定した場合において、前記チタン窒化物含有粒子のTiN(200)面に由来するピークの回折角2 θ が42.5°以上43.5°以下の範囲にある、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 12】

前記チタン窒化物含有粒子が、銀、ニッケル、バナジウム、鉄及びタングステンから選ばれる少なくとも一種の金属原子を含有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

30

【請求項 13】

前記チタン窒化物含有粒子が、バナジウム、鉄及びタングステンから選ばれる少なくとも一種の金属原子を含有する、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 14】

更に、分散樹脂を含有する、請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 15】

更に、エポキシ基を有するシランカップリング剤を含有する、請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 16】

カルド骨格を有する重合性化合物を含有する、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

40

【請求項 17】

前記カルド骨格を有する重合性化合物が、9,9-ビスアリーールフルオレン骨格を有する重合性化合物である、請求項 16 に記載の樹脂組成物。

【請求項 18】

前記チタン窒化物含有粒子の含有量が、前記樹脂組成物中の全固形分に対して、30 ~ 60 質量%である、請求項 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物。

【請求項 19】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜であって、前記樹脂膜の最表面の表面粗さRaが100 ~ 2000 である、樹脂膜。

50

【請求項 2 0】

前記樹脂膜が、前記チタン窒化物含有粒子をそれぞれ含有する顔料層 X 1 及び顔料層 X 2 を隣接して積層した樹脂膜であり、

前記顔料層 X 2 に含まれる前記チタン窒化物含有粒子の濃度が、前記顔料層 X 1 に含まれる前記チタン窒化物含有粒子の濃度よりも小さく、

前記樹脂膜の前記顔料層 X 2 側の表面の表面粗さ R a が 1 0 0 ~ 2 0 0 0 である、請求項 1 9 に記載の樹脂膜。

【請求項 2 1】

請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物を用いて形成される樹脂膜であって、チタン原子以外の金属原子を少なくとも 1 種以上含有するチタン窒化物含有粒子を含む顔料層と、

前記重合体を用いて形成される表面層と、を含む樹脂膜。

【請求項 2 2】

銅、銀、金、ニッケル、バナジウム、鉄及びタングステンから選ばれる少なくとも一種の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子をそれぞれ含有する顔料層 Y 1 及び顔料層 Y 2 を隣接して積層した樹脂膜であり、

前記顔料層 Y 1 と前記顔料層 Y 2 中に含まれる前記チタン窒化物含有粒子の濃度が互いに異なる、樹脂膜であって、

前記顔料層 Y 1 は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物である樹脂組成物 D を用いて形成され、

前記顔料層 Y 2 は、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物である樹脂組成物 E を用いて形成される、樹脂膜。

【請求項 2 3】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び請求項 1 9 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えたカラーフィルタ。

【請求項 2 4】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び請求項 1 9 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えた遮光膜。

【請求項 2 5】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び請求項 1 9 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えた固体撮像素子。

【請求項 2 6】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び請求項 1 9 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えた画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、樹脂組成物、樹脂膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像装置、及び、画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

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 C C D (電荷結合素子) 及び C M O S (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、可視光の反射による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2007-115921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、様々な特性が求められている。

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、本発明者らは、チタンブラックを含む遮光膜が高温高湿下に曝されるとその分光性能が低下する（すなわち「耐湿性」に劣る）ことを知見するに至った。遮光膜の分光性能が低下すると所望の遮光能を発現しない場合があるため、改善が望まれる。

【0005】

本発明は、上記実情に鑑みて、低反射性に優れ、かつ、耐湿性にも優れた樹脂膜を形成できる樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、低反射性に優れ、かつ、耐湿性にも優れた樹脂膜、上記樹脂膜を備えるカラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子及び画像表示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】

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、所定のチタン窒化物含有粒子と、バインダー樹脂と、フィラー、並びに、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物から選ばれる少なくともいずれかと、を組み合わせた樹脂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、以下の構成により上記目的を達成できることを見出した。

【0007】

(1) チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子と、

バインダー樹脂と、

フィラー、並びに、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物から選ばれる少なくともいずれかと、を含有する、樹脂組成物。

(2) CuK α 線をX線源として上記チタン窒化物含有粒子のX線回折スペクトルを測定した場合において、上記チタン窒化物含有粒子のTiN(200)面に由来するピークの回折角 2θ が 42.5° 以上 43.5° 以下の範囲にある、(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 上記フィラーが、シリカ粒子及びアクリル粒子の少なくとも1種である、(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

(4) 上記フィラーが中空シリカである、(3)に記載の樹脂組成物。

(5) 上記フィラーの粒径分布における極大値が、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ である、(1)～(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(6) 上記フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含有し、上記フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物の含有量が、上記樹脂組成物中の全固形分に対して、 $1 \sim 15 \text{ 質量\%}$ である、(1)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(7) 上記フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物が、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する繰り返し単位と、重合性基を有する繰り返し単位と、を含む高分子化合物である、(1)～(6)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(8) 上記フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物が、反応性シリコンである、(1)～(6)のいずれかに記載の樹脂組成物。

(9) 更に、分散樹脂を含有する、(1)～(8)のいずれかに記載の樹脂組成物。

10

20

30

40

50

(1 0) 更に、重合開始剤を含有する、(1) ~ (9) のいずれかに記載の樹脂組成物。

(1 1) 上記重合開始剤がオキシム化合物である、(1 0) に記載の樹脂組成物。

(1 2) 更に、エポキシ基を有するシランカップリング剤を含有する、(1) ~ (1 1) のいずれかに記載の樹脂組成物。

(1 3) 更に、カルド骨格を有する重合性化合物を含有する、(1) ~ (1 2) のいずれかに記載の樹脂組成物。

(1 4) 上記カルド骨格を有する重合性化合物が、9 , 9 - ビスアリールフルオレン骨格を有する重合性化合物である、(1 3) に記載の樹脂組成物。

(1 5) 上記チタン室化合物含有粒子の含有量が、上記樹脂組成物中の全固形分に対して、30 ~ 60 質量%である、(1) ~ (1 4) のいずれかに記載の樹脂組成物。

(1 6) チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン室化合物含有粒子と、

バインダー樹脂と、を含む樹脂膜であって、

上記樹脂膜の最表面の表面粗さ R_a が 100 ~ 2000 である、樹脂膜。

(1 7) 更に、フィラーを含む、(1 6) に記載の樹脂膜。

(1 8) 上記フィラーの粒径分布における極大値が、50 ~ 500 nmである、(1 7) に記載の樹脂膜。

(1 9) 更に、ポリシロキサン構造を有する樹脂を含む、(1 6) ~ (1 8) のいずれかに記載の樹脂膜。

(2 0) 上記樹脂膜が、上記チタン室化合物含有粒子をそれぞれ含有する顔料層 X 1 及び顔料層 X 2 を隣接して積層した樹脂膜であり、

上記顔料層 X 2 に含まれる上記チタン室化合物含有粒子の濃度が、上記顔料層 X 1 に含まれる上記チタン室化合物含有粒子の濃度よりも小さく、

上記樹脂膜の上記顔料層 X 2 側の表面の表面粗さ R_a が 100 ~ 2000 である、(1 6) ~ (1 9) のいずれかに記載の樹脂膜。

(2 1) チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン室化合物含有粒子を含む顔料層と、

上記顔料層上に隣接して配置された、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含む表面層と、を含む樹脂膜。

(2 2) 上記フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物が、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂を含む、(2 1) に記載の樹脂膜。

(2 3) 上記フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂が、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する繰り返し単位と、重合性基を有する繰り返し単位と、を含む、(2 2) に記載の樹脂膜。

(2 4) チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン室化合物含有粒子をそれぞれ含有する顔料層 Y 1 及び顔料層 Y 2 を隣接して積層した樹脂膜であり、

上記顔料層 Y 1 と上記顔料層 Y 2 中に含まれる上記チタン室化合物含有粒子の濃度が互いに異なる、樹脂膜。

(2 5) (1) ~ (1 5) のいずれかに記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び(1 6) ~ (2 4) のいずれかに記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えたカラーフィルタ。

(2 6) (1) ~ (1 5) のいずれかに記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び(1 6) ~ (2 4) のいずれかに記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えた遮光膜。

(2 7) (1) ~ (1 5) のいずれかに記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び(1 6) ~ (2 4) のいずれかに記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えた固体撮像素子。

(2 8) (1) ~ (1 5) のいずれかに記載の樹脂組成物から形成された樹脂膜及び(1 6) ~ (2 4) のいずれかに記載の樹脂膜から選ばれるいずれかを備えた画像表示装置。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、低反射性に優れ、かつ、耐湿性にも優れた樹脂膜を形成できる樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、低反射性に優れ、かつ、耐湿性にも優れた樹脂膜、上記樹脂膜を備えるカラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子及び画像表示装置を提供することもできる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。

10

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。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。

本明細書中において、“（メタ）アクリレート”はアクリレート及びメタクリレートを表し、“（メタ）アクリル”はアクリル及びメタクリルを表し、“（メタ）アクリロイル”はアクリロイル及びメタクリロイルを表す。

本発明における「顔料」とは、例えば、溶剤に溶解しない不溶性の色素化合物を意味する。ここで、「溶剤」とは、後述する溶剤の欄で例示する溶剤が挙げられる。したがって、これらの溶剤に溶解しない色素化合物が本発明における顔料に該当する。

20

また、本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV光）、X線、電子線等を意味する。また本発明において「光」とは、活性光線又は放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、EUV光などによる露光のみならず、電子線及びイオンビーム等の粒子線による描画も露光に含める。

本明細書において「～」とはそ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意味で使用される。

また、本発明書において、「1」又は「0.1ナノメートル（nm）」と同義である。

30

【0010】

〔第1の実施形態：Raが100～2000の樹脂膜〕

第1の実施形態における樹脂膜は、チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子とバインダー樹脂とを含み、その最表面の表面粗さRaが100～2000であることを特徴とする。

今般、本発明者らは、チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子を含有する樹脂膜の最表面の表面粗さを上記数値範囲とすることで、得られる膜が低反射性と耐湿性に優れることを見出している。特に、樹脂膜中にフィラー（好ましくは、シリカ粒子）又はポリシロキサン構造を有する樹脂を含有させて膜表面を荒らす手法を用いた場合（それぞれ、後述する実施形態1A、1B）には、得られる膜の低反

40

射性能がより向上するほか、耐湿性が顕著に優れることを確認している。

【0011】

樹脂膜の表面粗さ（算術平均粗さRa）は、本発明の効果がより優れる点で、表面粗さRaが300～2000（オングストローム）が好ましく、300～1500がより好ましい。

表面粗さRaは、BRUKER社製Dektak XTを用い、1μm/点の解像度で樹脂膜1mmの距離を測定し、算出する。

【0012】

樹脂膜の厚みは特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、0.2～10μmが好ましく、0.5～3μmがより好ましい。上記厚みは平均厚みであり、樹脂膜の任意の

50

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。

【0013】

以下、第1の実施態様の樹脂膜を構成するための各種材料、製造方法について説明する。

以下ではまず、膜表面を荒らす手法として、樹脂膜中にフィラーを含有させる態様を説明する。

【0014】

〔実施形態1A〕

樹脂膜を構成する材料としては、チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子と、バインダー樹脂と、更にフィラーが挙げられる。樹脂膜は、上述の構成材料又はその前駆体材料を含有する樹脂組成物を基板上に塗布することで形成することができる。

また、上記樹脂組成物は露光・現像性を有する感光性樹脂組成物とすることもできる。この場合には、樹脂組成物中に、重合開始剤、重合性化合物等を更に配合すればよい。更に、バインダー樹脂、重合性化合物、後述する分散樹脂等をアルカリ可溶性材料としてもよい。

以下に、上述した樹脂組成物（以下、「樹脂組成物A」とする）に含まれる各種材料について詳述する。

【0015】

〔樹脂組成物A〕

<チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子>

樹脂組成物Aは、黒色顔料として、チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子（以下、「チタン窒化物含有粒子」ともいう。）を含む。チタン窒化物含有粒子は、チタン原子と、チタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上とを含有する。また、以下の説明において「金属原子」とは「チタン原子以外の金属原子」を意味する。

【0016】

上述のチタン窒化物含有粒子は、チタン窒化物粒子と金属微粒子とからなる複合微粒子である。「複合微粒子」とは、チタン窒化物粒子と金属微粒子とが複合化しているか、高度に分散した状態にある粒子のことをいう。ここで、「複合化している」とは、チタン窒化物と金属の両成分によって粒子が構成されていることを意味し、「高度に分散した状態」とは、チタン窒化物粒子と金属粒子がそれぞれ個別で存在し、かつ少量成分の粒子が凝集せず均一、一様に分散していることを意味する。

また、「チタン窒化物粒子」とは、主成分として窒化チタンを含み、通常、副成分として酸化チタン TiO_2 、 Ti_nO_{2n-1} （ $1 \leq n \leq 20$ ）で表される低次酸化チタン及び TiN_yO_z （ y, z はそれぞれ0より大きく2未満の数）で表される酸窒化チタンを含有する。

【0017】

金属原子の含有量及びチタン原子の含有量はICP（高周波誘導結合プラズマ）発光分光分析法により分析し、窒素原子の含有量は不活性ガス融解・熱伝導度法により分析し、酸素原子の含有量は不活性ガス融解・熱伝導度法により分析することができる。これらの分析結果を基に、粒子中に含まれる元素量を算出する。但し、微粒子の製造方法によっては、上記チタン原子、窒素原子、酸素原子、金属原子以外の原子を不純物として含有することがあるが、不純物量が僅かで特定が困難な場合には、不純物を考慮せずに算出を行う。

分散安定性及び遮光性の観点から、チタン窒化物含有粒子の比表面積は $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。比表面積はBET法により求めることができる。

【0018】

金属原子（金属微粒子）としては特に限定されず、例えば、銅、銀、金、バナジウム、

10

20

30

40

50

白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル、カルシウム、チタン、ビスマス、アンチモン及び鉛、並びにこれらの合金、から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。中でも、銅、銀、金、鉄、白金、パラジウム、ニッケル、バナジウム、錫、コバルト、ロジウム及びイリジウム、並びにこれらの合金から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、銅、銀、金、ニッケル、バナジウム、白金、錫及び鉄、並びにこれらの合金から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。耐湿性により優れる観点から、銀及び鉄から選ばれる少なくとも1種であることが更に好ましく、銀であることが特に好ましい。

チタン窒化物含有粒子中、金属原子（金属微粒子）の含有量としては、チタン窒化物含有粒子の全質量に対して0.001質量%超50質量%未満であることが好ましく、0.01質量%以上30質量%以下であることがより好ましく、0.2質量%以上30質量%以下であることが特に好ましい。なお、金属原子（金属微粒子）を複数種含む場合には、その総含有量が上記の数値範囲に含まれる意味である。

金属原子の含有量が0.001質量%超であることで、硬化膜のパターニング性が優れる。金属原子の含有量が50質量%未満であることで、耐湿性及び耐擦り性に優れる。硬化膜による電極の防食性が優れる。つまり、硬化膜が電極を腐食することを抑制できる。

チタン窒化物含有粒子中に含まれる金属原子は、電極および基板に対する密着性に優れており、チタン窒化物含有粒子中のチタン窒化物は、金属原子を介して、電極および基板に付着していたと考えられる。そのため、現像処理などの硬化膜のパターニング後において、金属原子が電極および基板上に残留し、チタン窒化物が除去されやすくなったと考えられる。そのため、チタン窒化物含有粒子中の金属原子の含有量を所定量以上にするすることで、硬化膜のパターニング性が向上するものと推測される。

【0019】

この他、高温高湿での保管をする場合においては、金属原子の含有量が0.001質量%以上0.4質量%未満であることが好ましい。チタン窒化物含有粒子中の金属原子の含有量を0.4質量%未満にすることで、電極の防食性が優れたものになったと推測される。この効果を得る場合には、0.01~0.2質量%であることがより好ましく、0.02~0.1質量%であることがさらに好ましい。

【0020】

チタン窒化物含有粒子における金属微粒子は、表面被覆等の処理を行うことなく微粒子として安定な状態で存在している。

金属微粒子としてより高い遮光性を得るためには、適度に微粒子化することが好ましい。金属微粒子のX線回折スペクトルにおいて最も強度の強いメインピークの半値幅より求めた結晶子サイズとしては、50nm以下であることが好ましく、20nm以上50nm以下であることがより好ましい。結晶子サイズはX線回折ピークの半値幅より、シェラーの式を用いて算出することができる。

例えば、銀のX線回折スペクトルはCuK α 線をX線源とした場合、最も強度の強いピークとして(111)面に由来するピークが $2\theta = 38.1^\circ$ 近傍にみられる。この(111)面の半値幅より求めた結晶子サイズとしては、50nm以下であることが好ましく、20nm以上50nm以下であることがより好ましい。

【0021】

チタン窒化物粒子は、遮光性を向上させるべく、下記の特徴を有していることが好ましい。

窒化チタンのX線回折スペクトルはCuK α 線をX線源とした場合、最も強度の強いピークとしてTiNは(200)面に由来するピークが $2\theta = 42.5^\circ$ 近傍にみられ、TiOは(200)面に由来するピークが $2\theta = 43.4^\circ$ 近傍にみられる。一方、最も強度の強いピークではないが、アナターゼ型TiO₂は(200)面に由来するピークが $2\theta = 48.1^\circ$ 近傍に観測され、ルチル型TiO₂は(200)面に由来するピークが $2\theta = 39.2^\circ$ 近傍に観測される。よって、窒素原子及び酸素原子を有する結晶構造をと

10

20

30

40

50

るチタン化合物は回折角 2θ が 42.5° から 43.4° の範囲において最も強度の強いピークがみられ、酸素原子を多く含有する結晶状態であるほどピーク位置は 42.5° に対して高角度側にシフトする。

【0022】

遮光性の観点から、チタン窒化物粒子は、主成分として TiN を含み、その (200) 面に由来するピークの回折角 2θ が 42.5° 以上 43.5° 以下であることが好ましく、 42.5° 以上 42.8° 以下であることがより好ましく、 42.5° 以上 42.7° 未満であることが更に好ましい。チタン窒化物粒子は、粒子表面の酸化などにより、通常、一部酸素原子を含有して酸窒化物の形態をとっている。通常、チタン窒化物粒子の合成時における酸素の混入は、粒子径が小さい場合に特に顕著となる。含有する酸素量が少ない方がより高い遮光性が得られるため好ましく、とりわけ副成分として TiO_2 を含有しないことが好ましい。酸素原子の含有量としては、チタン窒化物粒子の質量に対して 10 質量% 以下であることが好ましく、 6.0 質量% 以下であることがより好ましい。

10

【0023】

遮光性の観点から、チタン窒化物粒子の結晶子サイズとしては 50 nm 以下であることが好ましく、 20 nm 以上 50 nm 以下であることが更に好ましい。結晶子サイズが 20 nm 以上であることで、活性の有する粒子表面が粒子体積に対して占める割合が小さくなり良好なバランスとなる。その結果、耐熱性又は耐久性が顕著に優れたチタン窒化物含有粒子が得られる。

【0024】

20

上記チタン窒化物含有粒子の TiN (200) 面に由来するピークの回折角 2θ は、遮光性の観点から、 42.5° 以上 43.5° 以下であることが好ましく、遮光性を高めるためには、 42.5° 以上 42.8° 以下であることがより好ましく、 42.5° 以上 42.7° 未満であることが更に好ましい。また、副成分として酸化チタン TiO_2 を含有する場合、最も強度の強いピークとしてアナターゼ型 TiO_2 (101) に由来するピークが $2\theta = 25.3^\circ$ 近傍に見られ、ルチル型 TiO_2 (110) に由来するピークが $2\theta = 27.4^\circ$ 近傍に見られる。しかし、 TiO_2 は白色であり、遮光性を低下させる要因となるため、ピークとして観察されない程度に低減されていることが好ましい。

【0025】

チタン窒化物含有粒子は、 Ti と金属元素とを気相状態で混合・凝縮する工程を経て製造されたものであることが好ましく、窒素含有ガスをプラズマガスとして用いる熱プラズマ法により製造されたものであることがより好ましい。

30

【0026】

チタン窒化物含有粒子としては、更に、国際公開第 $2010/147098$ 号、特開 $2007-153662$ 号公報等に記載のものを参照することができる。

チタン窒化物含有粒子の含有量は、樹脂組成物中の全固形分に対して、 $30 \sim 60$ 質量% であることが好ましく、 $35 \sim 60$ 質量% であることがより好ましく、 $40 \sim 55$ 質量% であることが更に好ましい。

【0027】

チタン窒化物含有粒子の製造方法としては、国際公開第 $2010/147098$ 号の段落 $<0037> \sim <0089>$ に記載のものを参照することができる。

40

さらに、チタン窒化物含有粒子は、粒子を製造した後、直ちに大気にさらすことなく、酸素濃度が制御された密閉容器内において、所定時間（好ましくは $12 \sim 72$ 時間、より好ましくは $12 \sim 48$ 時間、さらに好ましくは $12 \sim 24$ 時間）静置することが好ましい。なお、その際、水分の含有量が制御されているとより好ましい。これにより、チタン窒化物含有粒子の表面および結晶粒界が安定となり、組成物の性能が良化するものと推測される。具体的には、本発明の組成物を用いて得られる硬化膜のピンホールの発生を抑制できる。

上記酸素濃度が制御された密閉容器内における酸素 (O_2) 濃度、及び水分の含有量がそれぞれ 100 質量 ppm 以下であることが好ましく、 10 質量 ppm 以下であることが

50

より好ましく、1質量ppm以下であることがさらに好ましい。上記の酸素(O_2)濃度、及び水分の含有量の調整については、上記の酸素(O_2)濃度、及び水分の含有量の上記の範囲内の酸素(O_2)、及び水分を含む窒素ガス又はアルゴンガスなどの不活性ガスを用いることが好ましく、この中でも窒素ガスを用いることがより好ましい。これにより、チタン窒化物含有粒子の表面および結晶粒界が安定となり、組成物の性能が良化するものと推測される。具体的には、光学濃度が高いチタン窒化物含有粒子が得られる他、本発明の組成物を用いて得られる硬化膜のピンホールの発生を抑制できる。また、所定時間静置する温度は300以下であることが好ましく、200以下であることがより好ましく、100以下であることが特に好ましい。この範囲であるとより光学濃度が高いチタン窒化物含有粒子が得られる。

10

【0028】

チタン窒化物含有粒子の製造に使用するチタン粉末材料は、高純度のものであることが好ましい。チタン粉末材料としては、特に限定されず、チタン元素の純度が99.99質量%以上であるものが好ましく、99.999質量%以上のものがより好ましく用いられる。

【0029】

また、チタン粉末材料中におけるケイ素原子の含有量は、チタン粉末材料全量に対して0.3質量%未満であることが好ましく、0.1質量%未満であることがより好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。

また、チタン粉末材料中における水分の含有量は、チタン粉末材料全量に対して1質量%未満であることが好ましく、0.1質量%未満であることがより好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。上記の範囲であると、所望の効果をより顕著に得ることができる。

20

【0030】

チタン窒化物含有粒子を分散させるプロセスとしては、分散に用いる機械力として圧縮、圧搾、衝撃、剪断又はキャビテーションなどを使用するプロセスが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、高速インペラー、サンドグライNDER、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散及びマイクロフルイダイザー等が挙げられる。また「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2005年7月15日」又は「サスペンション(固/液分散系)を中心とした分散技術と工業的応用の実際 総合資料集、経営開発センター出版部発行、1978年10月10日」に記載のプロセス及び分散機を好適に使用できる。ソルトミリング工程による顔料の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、処理条件等は、例えば特開2015-194521号公報、特開2012-046629号公報に記載のものを使用することができる。

30

これらの中でもサンドミル(ビーズミル)が好ましい。またサンドミル(ビーズミル)における顔料の粉碎においては、径の小さいビーズを使用する、又は、ビーズの充填率を大きくすること等により粉碎効率を高めた条件で処理することが好ましく、更に粉碎処理後に濾過、遠心分離などで素粒子を除去することが好ましい。

【0031】

上記のチタン窒化物含有粒子は後述する顔料を分散させるプロセスにも好適に用いられる。

40

【0032】

<バインダー樹脂>

樹脂組成物Aは、バインダー樹脂を含む。

バインダー樹脂は、フッ素原子及び珪素原子をいずれも含まないことが好ましい。ここで、「フッ素原子及び珪素原子をいずれも含まない」とは、樹脂中においてフッ素原子及び珪素原子が実質的に含まれないことを意味し、それぞれの含有量が樹脂全質量に対して3質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましい。

【0033】

50

バインダー樹脂としては、特に限定されず、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。

バインダー樹脂の分子量としては、特に定めるものではなく、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、重量平均分子量（ M_w ）が5000～100,000であることが好ましい。また、数平均分子量（ M_n ）は、1000～20,000であることが好ましい。

GPC法は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel 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。

10

【0034】

上述のとおり樹脂組成物Aは露光・現像性を有することができる。したがって、樹脂組成物Aが感光性樹脂組成物である場合、バインダー樹脂としては、水現像又は弱アルカリ水現像が可能な樹脂であることが好ましく、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であることがより好ましい。なかでも、バインダー樹脂としては、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。

【0035】

アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、特に定めるものではなく、重量平均分子量（ M_w ）が5000～100,000であることが好ましい。また、数平均分子量（ M_n ）は、1000～20,000であることが好ましい。重量平均分子量及び数平均分子量は、

20

上述の方法により測定することができる。
アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子ポリマーであってもよく、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。

【0036】

アルカリ可溶性樹脂としては、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、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、アクリル/アクリルアミド共重合体樹脂がより好ましい。

30

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、フェノール性ヒドロキシル基などが挙げられ、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い。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。

【0037】

アルカリ可溶性樹脂の製造には、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、溶媒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。

【0038】

40

アルカリ可溶性樹脂としては、側鎖にカルボキシル基を有するポリマーが好ましく、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、ノボラック型樹脂などのアルカリ可溶性フェノール樹脂等、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、ヒドロキシル基を有するポリマーに酸無水物を付加させたものが挙げられる。特に、（メタ）アクリル酸と、（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとの共重合体が、アルカリ可溶性樹脂として好適である。（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、アルキル（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレート、ビニル化合物、N位置換マレイミドモノマーなどが挙げられる。アルキル（メタ）アクリレート及びアリール（メタ）アクリレートとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ

50

）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等、ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等、特開平10-300922号公報に記載のN位置換マレイミドモノマーとして、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。なお、これらの（メタ）アクリル酸と共重合可能な他のモノマーは1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

10

【0039】

また、樹脂組成物Aの架橋効率を向上させるために、重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂を使用してもよい。重合性基としては、（メタ）アリル基、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂は、重合性基を側鎖に有するアルカリ可溶性樹脂等が有用である。

重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂としては、ダイヤナ-ルNRシリーズ（三菱レイヨン株式会社製）、Photomer 6173（COOH含有、polyurethane acrylic oligomer, Diamond Shamrock Co. Ltd., 製）、ビスコートR-264、KSレジスト106（いずれも大阪有機化学工業株式会社製）、サイクロマーPシリーズ（例えば、ACA230AA）、プラクセルCF200シリーズ（いずれもダイセル化学工業株式会社製）、Ebecryl 3800（ダイセルユーシービー株式会社製）、アクリキュア-RD-F8（日本触媒社製）などが挙げられる。

20

【0040】

アルカリ可溶性樹脂としては、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート共重合体、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸／他のモノマーからなる多元共重合体を好ましく用いることができる。また、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを共重合したもの、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も好ましく用いることができる。

30

また、市販品としては、例えばFF-426（藤倉化成社製）などを用いることもできる。

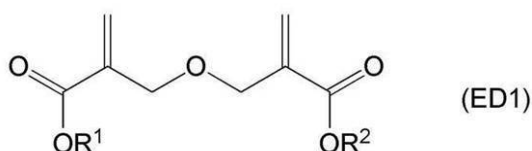
【0041】

アルカリ可溶性樹脂は、下記一般式（ED1）で表される化合物及び／又は下記一般式（ED2）で表される化合物（以下、これらの化合物を「エーテルダイマー」と称することもある。）を含むモノマー成分を重合してなるポリマー（a）を含むことも好ましい。

40

【0042】

【化1】



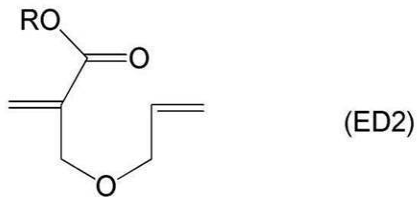
50

【 0 0 4 3 】

一般式 (E D 1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 2 5 の炭化水素基を表す。

【 0 0 4 4 】

【 化 2 】



10

【 0 0 4 5 】

一般式 (E D 2) 中、 R は、水素原子又は炭素数 1 ~ 3 0 の有機基を表す。一般式 (E D 2) の具体例としては、特開 2 0 1 0 - 1 6 8 5 3 9 号公報の記載を参酌できる。

【 0 0 4 6 】

一般式 (E D 1) 中、 R^1 及び R^2 で表される置換基を有していてもよい炭素数 1 ~ 2 5 の炭化水素基としては、特に制限はなく、例えば、メチル基、エチル基、 n -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、 $tert$ -アミル基、ステアリル基、ラウリル基、2-エチルヘキシル基等の直鎖状又は分岐状のアルキル基；フェニル基等のアリール基；シクロヘキシル基、 $tert$ -ブチルシクロヘキシル基、ジシクロペンタジエニル基、トリシクロデカニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル基等の脂環式基；1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル基等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等のような酸又は熱で脱離しにくい 1 級又は 2 級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

エーテルダイマーの具体例としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 3 1 7 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。エーテルダイマーは、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。一般式 (E D 1) で表される化合物及び / 又は一般式 (E D 2) で表される化合物由来の構造体は、その他のモノマーを共重合させてもよい。

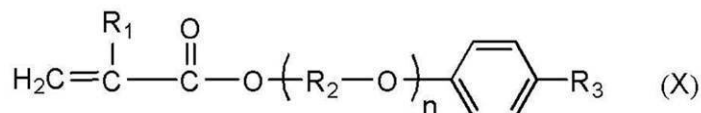
30

【 0 0 4 8 】

アルカリ可溶性樹脂は、下記式 (X) で示される化合物に由来する構造単位を含んでいてもよい。

【 0 0 4 9 】

【 化 3 】



40

【 0 0 5 0 】

式 (X) において、 R_1 は、水素原子又はメチル基を表し、 R_2 は炭素数 2 ~ 1 0 のアルキレン基を表し、 R_3 は、水素原子又はベンゼン環を含んでもよい炭素数 1 ~ 2 0 のアルキル基を表す。 n は 1 ~ 1 5 の整数を表す。

【 0 0 5 1 】

上記式 (X) において、 R_2 のアルキレン基の炭素数は、2 ~ 3 が好ましい。また、 R_3 のアルキル基の炭素数は 1 ~ 2 0 であり、より好ましくは 1 ~ 1 0 であり、 R_3 のアルキル基はベンゼン環を含んでもよい。 R_3 で表されるベンゼン環を含むアルキル基としては、ベンジル基、2-フェニル(イソ)プロピル基等を挙げることができる。

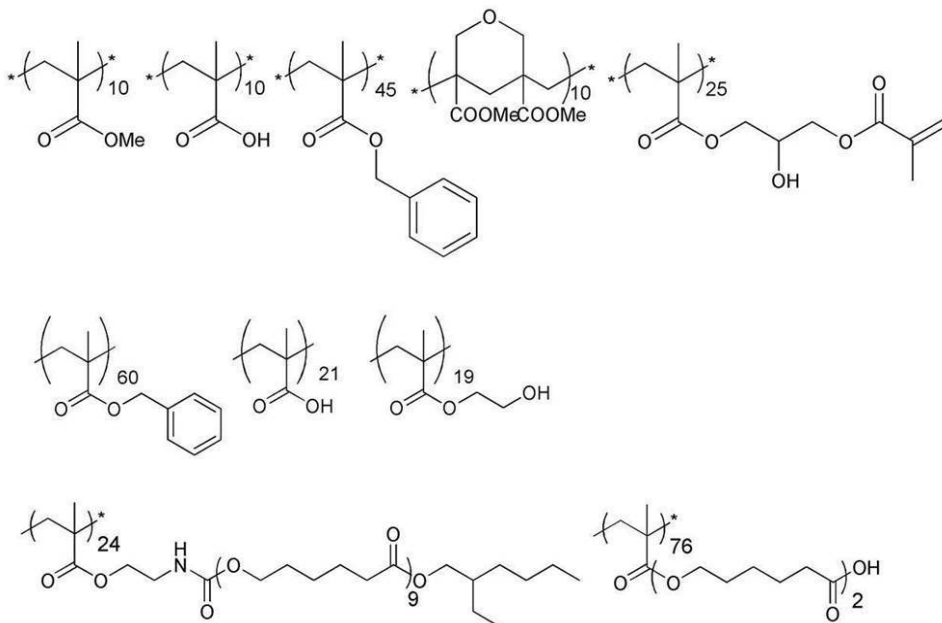
50

【 0 0 5 2 】

アルカリ可溶性樹脂の具体例としては、以下が挙げられる。なお、「Me」とはメチル基を意味する。

【 0 0 5 3 】

【 化 4 】



10

20

【 0 0 5 4 】

アルカリ可溶性樹脂は、特開 2 0 1 2 - 2 0 8 4 9 4 号公報の段落番号 0 5 5 8 ~ 0 5 7 1 (対応する米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 3 5 0 9 9 号明細書の < 0 6 8 5 > ~ < 0 7 0 0 >) 以降の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

更に、特開 2 0 1 2 - 3 2 7 6 7 号公報の段落番号 0 0 2 9 ~ 0 0 6 3 に記載の共重合体 (B) 及び実施例で用いられているアルカリ可溶性樹脂、特開 2 0 1 2 - 2 0 8 4 7 4 号公報の段落番号 0 0 8 8 ~ 0 0 9 8 に記載のバインダー樹脂及び実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2 0 1 2 - 1 3 7 5 3 1 号公報の段落番号 0 0 2 2 ~ 0 0 3 2 に記載のバインダー樹脂及び実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2 0 1 3 - 0 2 4 9 3 4 号公報の段落番号 0 1 3 2 ~ 0 1 4 3 に記載のバインダー樹脂及び実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2 0 1 1 - 2 4 2 7 5 2 号公報の段落番号 0 0 9 2 ~ 0 0 9 8 及び実施例で用いられているバインダー樹脂、特開 2 0 1 2 - 0 3 2 7 7 0 号公報の段落番号 0 0 3 0 ~ 0 0 7 2 に記載のバインダー樹脂を用いることもできる。これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

30

【 0 0 5 5 】

アルカリ可溶性樹脂の酸価は、3 0 ~ 5 0 0 m g K O H / g が好ましい。下限は、5 0 m g K O H / g 以上がより好ましく、7 0 m g K O H / g 以上が更に好ましい。上限は、4 0 0 m g K O H / g 以下がより好ましく、2 0 0 m g K O H / g 以下が更に好ましく、1 5 0 m g K O H / g 以下が特に好ましく、1 2 0 m g K O H / g 以下が最も好ましい。

40

【 0 0 5 6 】

また、その他の樹脂として、国際公開第 2 0 0 8 / 1 2 3 0 9 7 号に記載のポリイミド樹脂も有用である。

【 0 0 5 7 】

樹脂組成物 A におけるバインダー樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、0 . 0 1 ~ 4 0 質量 % が好ましい。下限は、0 . 1 質量 % 以上がより好ましく、0 . 5 質量 % 以上が更に好ましく、1 質量 % 以上が特に好ましく、1 . 5 質量 % 以上が最も好ましい。上限は、3 0 質量 % 以下がより好ましく、2 0 質量 % 以下が更に好ましい。樹脂組成物 A 中、バインダー樹脂を、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。

50

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。

【0058】

<フィラー>

樹脂組成物Aは、フィラーを含む。ここで、「フィラー」とは表面を荒らす目的で付与される粒子である。なお、上述のチタン窒化物含有粒子は、フィラーには含まれない。また、その他の顔料等の着色性付与に用いられる粒子はフィラーには含まれず、フィラーとしては非着色性のものが好ましい。

フィラーの組成は特に限定されず、無機粒子及び有機粒子のいずれを用いてもよい。

無機粒子としては特に限定されず、例えば、珪素、チタン、アルミニウム、スズ、亜鉛、アンチモンなどの酸化物が挙げられる。無機粒子としては、内部が多孔質又は空洞（中空）構造であってもよい。

10

有機粒子としては特に限定されず、その材料としては、例えば、セルロース誘導体、アクリル樹脂、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリカーポネート、ポリスチレン、ビニルアセテート、ビニルアルコール、塩化ビニル又はビニルブチラールのホモ重合体あるいは共重合体のようなビニルポリマー、ジエンのホモ重合体及び共重合体等の樹脂が挙げられる。

低反射性の観点から、なかでも、シリカ粒子、アクリル粒子であることが好ましく、中空構造を有する中空シリカ（中空シリカ粒子）であることがより好ましい。

【0059】

フィラーの粒径分布における極大値は50～1000nmであることが好ましく、耐湿性及び耐擦り性がより優れる観点から50～500nmであることがより好ましい。

20

フィラーの粒径分布における極大値は、マイクロトラック・ベル社製ナノトラックUPA-EXにより測定することができる。

【0060】

フィラーを樹脂組成物Aに含有させる場合、その含有量は、組成物中の全固形分に対して、1～25質量%であることが好ましく、2～20質量%であることがより好ましく、3～15質量%であることが更に好ましい。

樹脂組成物A中、フィラーを、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。

【0061】

30

<分散樹脂>

樹脂組成物Aは、分散樹脂を含有してもよい。分散樹脂は、上述したチタン窒化物含有粒子（以後、適宜「黒色顔料」とも称する）のほか、所望により併用するその他の顔料などの着色顔料の分散性向上に寄与する。

分散樹脂としては、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等を挙げることができる。

分散樹脂（以下、「高分子化合物」ともいう）は、その構造から更に直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及びブロック型高分子に分類することができる。

40

【0062】

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、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、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、チタン窒化物含有粒子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。

【0063】

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。

50

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、黒色顔料等の着色顔料の分散性、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、一方グラフト鎖が長すぎると黒色顔料等の着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であるものが更に好ましい。

10

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。

【0064】

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（メタ）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（メタ）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。

20

【0065】

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、特に限定されず、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。

【0066】

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）製）、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）、アロニックスM-110（商品名、東亜合成（株）製）、アロニックスM-5300（商品名、東亜合成（株）製）、アロニックスM-5400（商品名、東亜合成（株）製）、アロニックスM-5700（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）、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）製）、AB-6（商品名、東亜合成（株）製）、AS-6（商品名、東亜合成（株）製）、AN-6（商品名、東亜合成（株）製）、アロニックスM-110（商品名、東亜合成（株）製）、アロニックスM-5300（商品名、東亜合成（株）製）、ブレンマーPME-4000（商品名、日油（株）製）などが用いられる。

30

40

【0067】

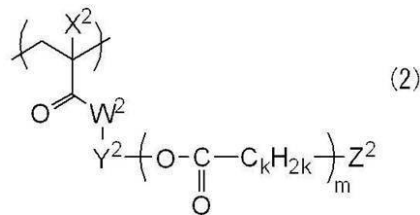
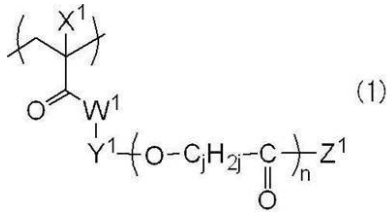
高分子化合物は、グラフト鎖を有する構造単位として、下記式（1）～式（4）のい

50

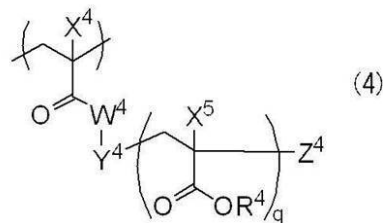
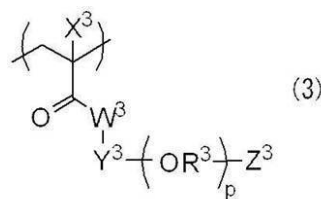
れかで表される構造単位を含むことが好ましく、下記式(1A)、下記式(2A)、下記式(3A)、下記式(3B)、及び下記(4)のいずれかで表される構造単位を含むことがより好ましい。

【0068】

【化5】



10



【0069】

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。

20

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。

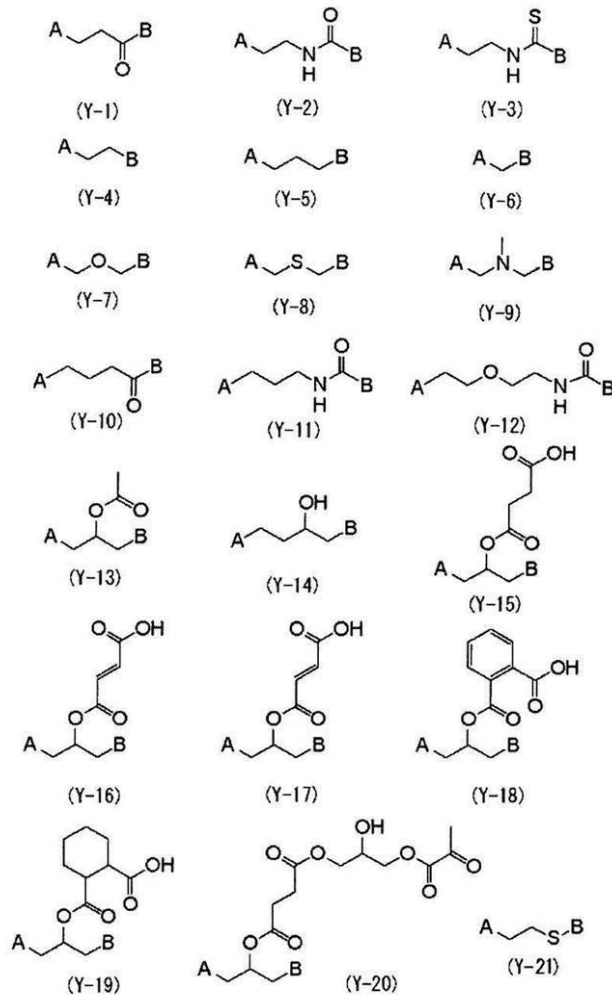
【0070】

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。

30

【0071】

【化 6】



10

20

【0072】

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、特に限定されず、具体的には、アルキル基、水酸基、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、環状のいずれでもよい。

30

【0073】

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。

40

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、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。

【0074】

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

50

構造上限定はされない。 R^4 として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、及びヘテロアリール基が挙げられ、より好ましくは、水素原子、又はアルキル基である。 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更に好ましい。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。

【0075】

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。

10

【0076】

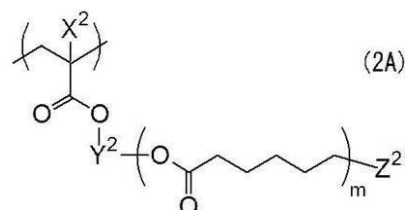
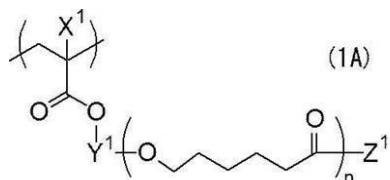
式(1)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(1A)で表される構造単位であることがより好ましい。

また、式(2)で表される構造単位としては、分散安定性、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。

20

【0077】

【化7】



30

【0078】

式(1A)中、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n は、式(1)における X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n と同義であり、好ましい範囲も同様である。式(2A)中、 X^2 、 Y^2 、 Z^2 及び m は、式(2)における X^2 、 Y^2 、 Z^2 及び m と同義であり、好ましい範囲も同様である。

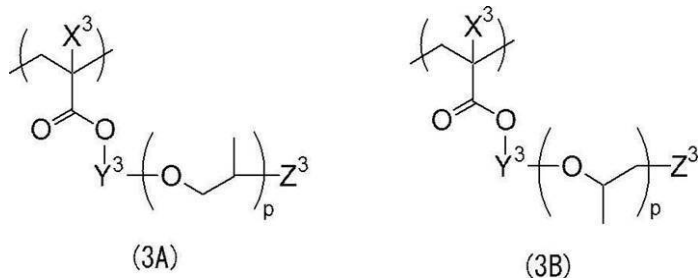
【0079】

また、式(3)で表される構造単位としては、分散安定性、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。

40

【0080】

【化 8】



【0081】

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。

10

【0082】

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。

【0083】

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等の着色顔料の分散性が高く、着色層を形成する際の現像性が良好である。

20

【0084】

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、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基等)を有さない構造単位である。

【0085】

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。

30

【0086】

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 $\log P$ ”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 $\log P$ 寄与分を合計することにより化合物の $\log P$ 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。

40

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 $\log P$ oct from structure. Chem. Rev., 93, 1281-1306, 1993.

【0087】

50

$\log P$ 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。

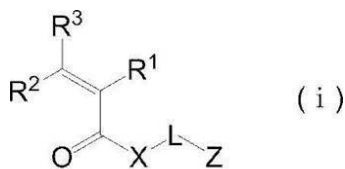
【0088】

10

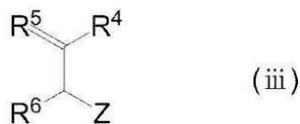
高分子化合物は、疎水性構造単位として、下記一般式 (i) ~ (iii) で表される単量体に由来の構造単位から選択された 1 種以上の構造単位を有することが好ましい。

【0089】

【化9】



20



【0090】

30

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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素原子数が 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、又は炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基であり、更に好ましくは、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特に好ましい。

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。

【0091】

40

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 (- NR^{3 1} - 、ここで $R^{3 1}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル基 (- C O -)、又は、これらの組合せ等が挙げられる。

【0092】

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。脂肪族基の炭素原子数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 10 が更に好ましい。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く、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、

50

芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

【0093】

2価の芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。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。

【0094】

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、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R^{3 2}、ここでR^{3 2}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、又は、複素環基が挙げられる。

【0095】

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いてもよい。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。

【0096】

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、アリール基、置換アリール基、アリーレン基、置換アリーレン基)、複素環基、又は、これらの組み合わせが挙げられる。これらの基には、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ基(-NR^{3 1}-、ここでR^{3 1}は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル基(-CO-)が含まれていてもよい。

【0097】

脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基には、更に環集合炭化水素基、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、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、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、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、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、パーヒドロ-1,4-メタノ-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、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。

【0098】

芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。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。

【0099】

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、ヒドロキシ基、オキシ基(=O)、チオキシ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R^{3 2}、ここでR^{3 2}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。

【0100】

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、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、炭素原子数が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。

10

【0101】

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個の連結基であって、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(ii)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。

20

【0102】

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。

30

【0103】

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。

【0104】

高分子化合物は、黒色顔料等の着色顔料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、黒色顔料等の着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更に有することが好ましい。

この黒色顔料等の着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、反応性を有する官能基等が挙げられる。

40

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、反応性を有する官能基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、更に、酸基として、カルボン酸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、樹脂組成物Aは、黒色顔料等の着色顔料の分散に寄与する分散樹脂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

50

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等の着色顔料と相互作用しやすく、高分子化合物が黒色顔料等の着色顔料を安定的に分散すると共に、黒色顔料等の着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。

【 0 1 0 5 】

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く、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。

10

【 0 1 0 6 】

黒色顔料等の着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、カルボン酸基、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、カルボン酸基、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、特に好ましいものは、黒色顔料等の着色顔料への吸着力が良好で、且つ、その分散性が高いカルボン酸基である。

すなわち、高分子化合物は、カルボン酸基、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更に有することが好ましい。

20

【 0 1 0 7 】

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く、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。

【 0 1 0 8 】

黒色顔料等の着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、アミド基などがあり、特に好ましいものは、黒色顔料等の着色顔料への吸着力が良好で、且つ、その分散性が高い第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種或いは2種以上、有することができる。

30

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く、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。

【 0 1 0 9 】

黒色顔料等の着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、酸塩化物などが挙げられる。特に好ましいものは、黒色顔料等の着色顔料への吸着力が良好で分散性が高い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。

40

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く、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。

【 0 1 1 0 】

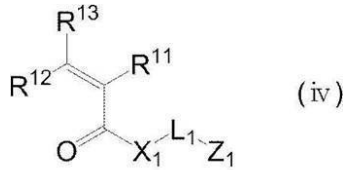
本発明における高分子化合物が、グラフト鎖以外に、黒色顔料等の着色顔料と相互作用を形成しうる官能基を有する場合、上述したような、各種の黒色顔料等の着色顔料と相互作用を形成しうる官能基を含有していればよく、これらの官能基がどのように導入されて

50

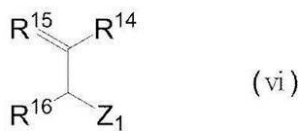
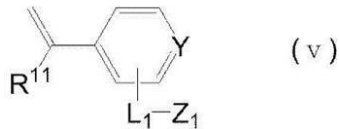
いるかは特に限定はされず、高分子化合物は、下記一般式 (iv) ~ (vi) で表される単量体に由来の構造単位から選択された 1 種以上の構造単位を有することが好ましい。

【0111】

【化10】



10



【0112】

20

一般式 (iv) ~ 一般式 (vi) 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）、又は炭素原子数が 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 (iv) ~ 一般式 (vi) 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、又は炭素原子数が 1 ~ 3 のアルキル基であり、より好ましくは、それぞれ独立に水素原子又はメチル基である。一般式 (iv) 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。

【0113】

一般式 (iv) 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。

30

また、一般式 (v) 中の Y は、メチン基又は窒素原子を表す。

【0114】

また、一般式 (iv) ~ 一般式 (vi) 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 (-NR³¹'), -、ここで R^{31} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、カルボニル結合 (-CO-)、又は、これらの組合せ等が挙げられる。

【0115】

40

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。脂肪族基の炭素原子数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 10 が更に好ましい。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。

【0116】

2 価の芳香族基の炭素原子数は、6 ~ 20 が好ましく、6 ~ 15 がより好ましく、6 ~ 10 が更に好ましい。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、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。

【0117】

50

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、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R^{3 2}、ここでR^{3 2}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。

【0118】

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、L₁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いてもよい。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。

10

【0119】

一般式(i v)~一般式(v i)中、Z₁は、グラフト鎖以外に黒色顔料等の着色顔料と相互作用を形成しうる官能基を表し、カルボン酸基、第三級アミノ基であることが好ましく、カルボン酸基であることがより好ましい。

【0120】

一般式(v i)中、R^{1 4}、R^{1 5}、及びR^{1 6}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)、炭素原子数が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)、-Z₁、又は-L₁-Z₁を表す。ここでL₁及びZ₁は、上記におけるL₁及びZ₁と同義であり、好ましい例も同様である。R^{1 4}、R^{1 5}、及びR^{1 6}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。

20

【0121】

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^{1 1}、R^{1 2}、及びR^{1 3}がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L₁がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であって、X₁が酸素原子又はイミノ基であって、Z₁がカルボン酸基である化合物が好ましい。

30

また、一般式(v)で表される単量体として、R^{1 1}が水素原子又はメチル基であって、L₁がアルキレン基であって、Z₁がカルボン酸基であって、Yがメチン基である化合物が好ましい。

更に、一般式(v i)で表される単量体として、R^{1 4}、R^{1 5}、及びR^{1 6}がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L₁が単結合又はアルキレン基であって、Zがカルボン酸基である化合物が好ましい。

【0122】

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水酸基を有する化合物(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水酸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水酸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水酸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水酸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、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。

40

【0123】

黒色顔料等の着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

50

色顔料等の着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%が更に好ましい。

【0124】

更に、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、黑色顔料等の着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）を更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、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。

10

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、特に好ましくは、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。

【0125】

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

20

高分子化合物の酸価が160mg KOH/g以下であれば、樹脂層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、黑色顔料等の着色顔料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。

【0126】

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。

【0127】

30

本発明における高分子化合物の重量平均分子量は、樹脂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以下であることが更に好ましく、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TSK gel SuperHZM-H、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel 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。

40

【0128】

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、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。

【0129】

50

本発明に用いる高分子化合物の具体例としては、楠木化成株式会社製「DA-7301」、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）」、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合体）、111（リン酸系分散剤）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170、190（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA4330～4340（ブロック共重合体）、4400～4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレントG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo.50E、No.300（アクリル系共重合体）」、楠木化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール（株）製「ソルスパス5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、12000、17000、20000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト共重合体）」、日光ケミカルズ社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-IEX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル（株）製「ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業（株）製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商（株）製「W001：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」等のアニオン系界面活性剤、森下産業（株）製「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」、サンノブコ（株）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」等の高分子分散剤、（株）ADEKA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」、及び三洋化成（株）製「イオネット（商品名）S-20」等が挙げられる。また、アクリベースFFS-6752、アクリベースFFS-187、アクリキュア-RD-F8、サイクロマーPを用いることもできる。

また、両性樹脂の市販品としては、例えば、ビックケミー社製のDISPERBYK-130、DISPERBYK-140、DISPERBYK-142、DISPERBYK-145、DISPERBYK-180、DISPERBYK-187、DISPERBYK-191、DISPERBYK-2001、DISPERBYK-2010、DISPERBYK-2012、DISPERBYK-2025、BYK-9076、味の素ファインテクノ社製のアジスパーPB821、アジスパーPB822、アジスパーPB881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使用してもよい。

【0130】

なお、高分子化合物の具体例の例としては、特開 2 0 1 3 - 2 4 9 4 1 7 号公報の段落 0 1 2 7 ~ 0 1 2 9 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。

【 0 1 3 1 】

また、分散樹脂としては、上述した高分子化合物以外に、特開 2 0 1 0 - 1 0 6 2 6 8 号公報の段落 0 0 3 7 ~ 0 1 1 5 (対応する U S 2 0 1 1 / 0 1 2 4 8 2 4 の段落 0 0 7 5 ~ 0 1 3 3) 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 2 0 1 1 - 1 5 3 2 8 3 号公報の段落 0 0 2 8 ~ 0 0 8 4 (対応する U S 2 0 1 1 / 0 2 7 9 7 5 9 の段落 0 0 7 5 ~ 0 1 3 3) 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。

10

【 0 1 3 2 】

樹脂組成物 A における分散樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、0 . 1 ~ 5 0 質量 % が好ましく、1 ~ 4 0 質量 % がより好ましく、1 ~ 3 0 質量 % が更に好ましい。

【 0 1 3 3 】

なお、顔料を分散させるプロセスとしては、分散に用いる機械力として圧縮、圧搾、衝撃、剪断、又は、キャピテーションなどを使用するプロセスが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、ボールミル、高速インペラー、サンドグライNDER、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化、超音波分散、又は、マイクロフルイダイザー等などが挙げられる。また「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2 0 0 5 年 7 月 1 5 日」又は「サスペンション(固/液分散系)を中心とした分散技術と工業的応用の実際 総合資料集、経営開発センター出版部発行、1 9 7 8 年 1 0 月 1 0 日」に記載のプロセス及び分散機を好適に使用できる。ソルトミリング工程による顔料の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器、及び、処理条件等は、例えば、特開 2 0 1 5 - 1 9 4 5 2 1 号公報、特開 2 0 1 2 - 0 4 6 6 2 9 号公報に記載のものを使用することができる。

20

これらの中でもサンドミル(ビーズミル)が好ましい。またサンドミル(ビーズミル)における顔料の粉碎においては、径の小さいビーズを使用する、ビーズの充填率を大きくする事等により粉碎効率を高めた条件で処理することが好ましく、更に粉碎処理後に濾過、遠心分離などで素粒子を除去することが好ましい。

30

【 0 1 3 4 】

< 重合開始剤 >

樹脂組成物 A 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。

40

また、光重合開始剤は、約 3 0 0 n m ~ 8 0 0 n m (3 3 0 n m ~ 5 0 0 n m がより好ましい。) の範囲内に少なくとも約 5 0 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。

【 0 1 3 5 】

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シド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリールビイミダゾール、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、ヒドロキシアセトフェノンなどが挙げられ

50

る。上記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5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載の化合物、米国特許第4212976号明細書に記載されている化合物、などが挙げられる。

【0136】

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、及び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。

【0137】

更に好ましくは、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、及び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1種の化合物が特に好ましい。

【0138】

特に、本発明の樹脂膜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必要があるために、硬化性ととも未露光部に残渣がなく現像されることが好ましい。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特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、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特に好ましい。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。

【0139】

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、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、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、365nm又は405nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179号公報に記載の化合物も用いることができる。

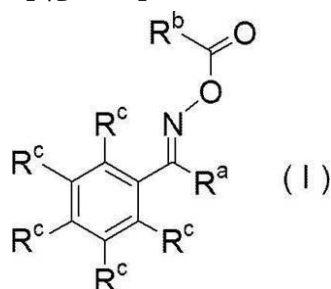
アシルホスフィン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE-819又はDAROCUR-TPO(商品名:いずれもBASF社製)を用いることができる。

【 0 1 4 0 】

樹脂組成物 A は、重合開始剤として、下記式 (I) で表されるオキシム化合物を含むことが好ましい。

【 0 1 4 1 】

【 化 1 1 】



10

【 0 1 4 2 】

式 (I) 中、 R^a は、アルキル基、アシル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、 R^b は、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、複数の R^c は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、 $-OR^h$ で表される基を表す。 R^h は、電子求引性基、又は、アルキルエーテル基を表す。ただし、複数の R^c の少なくともいずれかは、 $-OR^h$ で表される基を表す。

【 0 1 4 3 】

式 (I) 中、 R^a は、アルキル基、アシル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、アリール基又はヘテロ環基が好ましく、ヘテロ環基がより好ましい。

アルキル基の炭素数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 10 が更に好ましく、1 ~ 4 が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖又は分岐が好ましい。

アシル基の炭素数は、2 ~ 20 が好ましく、2 ~ 15 がより好ましい。アシル基としては、アセチル基、ベンゾイル基などが挙げられる。

アリール基の炭素数は、6 ~ 20 が好ましく、6 ~ 15 がより好ましく、6 ~ 10 が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

ヘテロ環基は、5 員環又は 6 員環が好ましい。ヘテロ環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。縮合数は、2 ~ 8 が好ましく、2 ~ 6 がより好ましく、3 ~ 5 が更に好ましく、3 ~ 4 が特に好ましい。ヘテロ環基を構成する炭素原子の数は 3 ~ 40 が好ましく、3 ~ 30 がより好ましく、3 ~ 20 がより好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子の数は 1 ~ 3 が好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子が好ましく、窒素原子がより好ましい。

【 0 1 4 4 】

R^a が表す上述した基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、 $-OR^{X1}$ 、 $-SR^{X1}$ 、 $-COR^{X1}$ 、 $-COOR^{X1}$ 、 $-OCOR^{X1}$ 、 $-NR^{X1}R^{X2}$ 、 $-NHCOOR^{X1}$ 、 $-CONR^{X1}R^{X2}$ 、 $-NHCONR^{X1}R^{X2}$ 、 $-NHCOOR^{X1}$ 、 $-SO_2R^{X1}$ 、 $-SO_2OR^{X1}$ 、 $-NH SO_2R^{X1}$ などが挙げられる。 R^{X1} 及び R^{X2} は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、フッ素原子が好ましい。

置換基としてのアルキル基、並びに、 R^{X1} 及び R^{X2} が表すアルキル基の炭素数は、1 ~ 20 が好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖又は分岐が好ましい。アルキル基は、水素原子の一部又は全部がハロゲン原子（好ましくは、フッ素原子）で置換されていてよい。また、アルキル基は、水素原子の一部又は全部が、上記置換基で置換されていてよい。

置換基としてのアリール基、並びに、 R^{X1} 及び R^{X2} が表すアリール基の炭素数は、6 ~

50

20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。また、アリール基は、水素原子の一部又は全部が、上記置換基で置換されていてもよい。

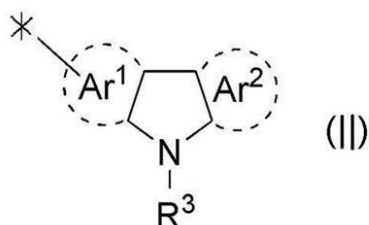
置換基としてのヘテロ環基、並びに、 R^{X1} 及び R^{X2} が表すヘテロ環基は、5員環又は6員環が好ましい。ヘテロ環基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。ヘテロ環基を構成する炭素原子の数は3～30が好ましく、3～18がより好ましく、3～12がより好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子の数は1～3が好ましい。ヘテロ環基を構成するヘテロ原子は、窒素原子、酸素原子又は硫黄原子が好ましい。また、ヘテロ基は、水素原子の一部又は全部が、上記置換基で置換されていてもよい。

【0145】

R^a が表すヘテロ環基は、下記式(II)で表される基であることが好ましい。

【0146】

【化12】



【0147】

式(II)中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表し、 R^3 は、アルキル基又はアリール基を表し、*は結合位置を表す。

式(II)中、 Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ独立に、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素環を表す。

芳香族炭化水素環は、単環でもよく、縮合環であってもよい。芳香族炭化水素環の環を構成する炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が特に好ましい。芳香族炭化水素環は、ベンゼン環及びナフタレン環が好ましい。なかでも、 Ar^1 及び Ar^2 の少なくとも一方がベンゼン環であることが好ましく、 Ar^1 がベンゼン環であることがより好ましい。 Ar^2 は、ベンゼン環又はナフタレン環が好ましく、ナフタレン環がより好ましい。

Ar^1 及び Ar^2 が有してもよい置換基としては、 R^a で説明した置換基が挙げられる。

Ar^1 は、無置換が好ましい。 Ar^2 は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、 $-COR^{X1}$ が好ましい。 R^{X1} は、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基が好ましく、アリール基がより好ましい。アリール基は置換基を有していてもよく、無置換であってもよい。置換基としては、炭素数1～10のアルキル基などが挙げられる。

式(II)中、 R^3 は、アルキル基又はアリール基を表し、アルキル基が好ましい。アルキル基及びアリール基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、上述した R^a で説明した置換基が挙げられる。

アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖又は分岐が好ましい。

アリール基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。アリール基は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。

【0148】

式(I)中、 R^b は、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、アルキル基又はアリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。アルキル基、アリール基及びヘテロ環基は、 R^a で説明した基と同義である。これらの基は、無置換であってもよく、置換基を有していてもよい。置換基としては、 R^a で説明した置換基が挙げられる。

【 0 1 4 9 】

式 (I) 中、複数の R^c は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、又は、 $-OR^h$ で表される基を表す。 R^h は、電子求引性基、又は、アルキルエーテル基を表す。ただし、複数の R^c の少なくともいずれかは、 $-OR^h$ で表される基を表す。

【 0 1 5 0 】

R^c が表すアルキル基の炭素数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 10 が更に好ましく、1 ~ 4 が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖又は分岐が好ましい。

【 0 1 5 1 】

$-OR^h$ における R^h が表す電子求引性基としては、例えば、ニトロ基、シアノ基、フッ素原子、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1 ~ 20のアルキル基などが挙げられる。

10

これらのうち、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1 ~ 20のアルキル基が好ましい。このアルキル基は、炭素数が1 ~ 15であることが好ましく、1 ~ 10がより好ましく、1 ~ 4が更に好ましく、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖又は分岐が好ましい。

【 0 1 5 2 】

$-OR^h$ における R^h が表すアルキルエーテル基は、アルコキシ基で置換されているアルキル基を意味する。アルキルエーテル基におけるアルキル基、及び、アルキルエーテル基におけるアルコキシ基におけるアルキル基は、炭素数が、1 ~ 20であることが好ましく、1 ~ 15がより好ましく、1 ~ 10が更に好ましく、1 ~ 4が特に好ましい。アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖又は分岐が好ましい。

20

アルキルエーテル基の炭素数の総数は、2 ~ 8が好ましく、2 ~ 6がより好ましく、2 ~ 4がより好ましい。

【 0 1 5 3 】

複数の R^c のうち、1個又は2個が、 $-OR^h$ で表される基であることが好ましい。このとき、 $-OR^h$ における R^h が電子求引性基（例えば、少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された炭素数1 ~ 20のアルキル基）である場合、残りの R^c は、水素原子であることが好ましい。一方、 $-OR^h$ における R^h がアルキルエーテル基である場合、残りの R^c は、1個がアルキル基でその他が水素原子であることが好ましい。

30

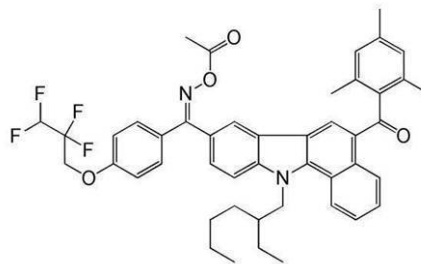
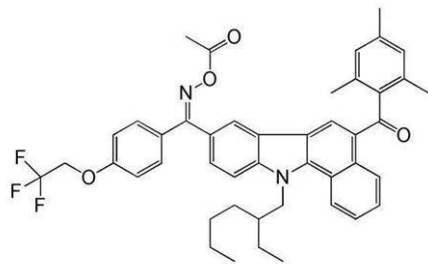
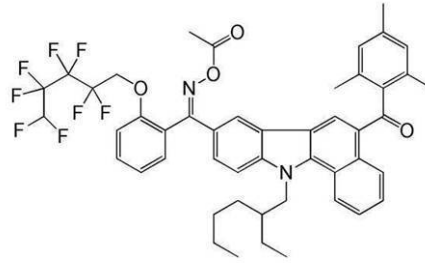
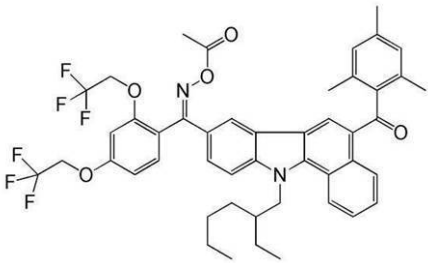
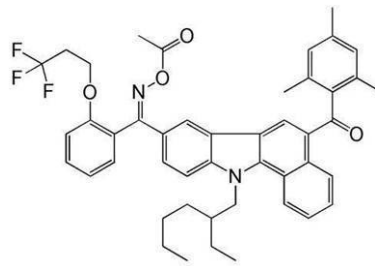
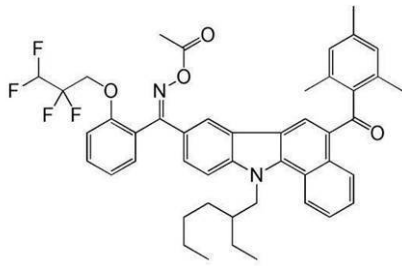
また、 R^c が結合しているベンゼン環において、 R^c が結合していない1個の炭素に対して、 R^c が表すアルキル基、又は、 $-OR^h$ で表される基は、オルト位又はパラ位に位置することが好ましい。

【 0 1 5 4 】

式 (I) 又は式 (I I) で表される光重合開始剤の具体例としては、例えば、下記化合物が挙げられる。

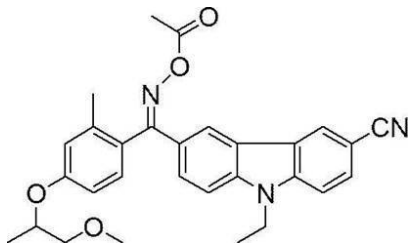
【 0 1 5 5 】

【化 1 3】



【 0 1 5 6】

【化 1 4】

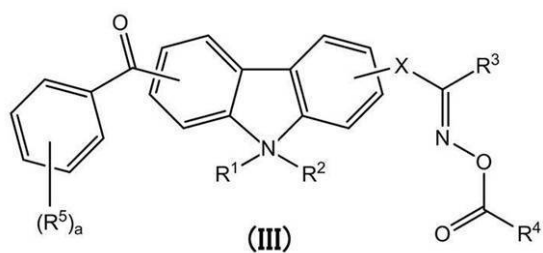


【 0 1 5 7】

樹脂組成物 A は、重合開始剤として、下記式 (I I I) で表されるオキシム化合物を含むことも好ましい。

【 0 1 5 8】

【化 1 5】



【 0 1 5 9】

式 (I I I) 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

10

20

30

40

50

IRGACURE OXE 01 (1, 2 - オクタンジオン 1 - [4 - (フェニルチオ) - 2 - (O - ベンゾイルオキシム)])、IRGACURE OXE 02 (エタノン 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] - 1 - (O - アセチルオキシム))、2 - (アセチルオキシイミノメチル) チオキサンテン - 9 - オン、O - アシルオキシム系化合物 (例えば、ADEKA社製 アデカオプトマー N - 1919、アデカアークルズ NCI - 831)、アデカアークルズ NCI - 930 等も挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

【0165】

重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対し 0.1 ~ 30 質量% が好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 20 質量% であり、更に好ましくは 1 ~ 10 質量% であり、特に好ましくは 1 ~ 7 質量% である。

10

樹脂組成物 A 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。

【0166】

< シランカップリング剤 >

樹脂組成物 A は、シランカップリング剤を含んでもよい。

「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と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。

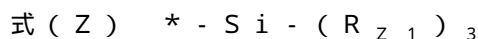
「加水分解性基」とは、珪素原子に直結し、加水分解反応及び / 又は縮合反応によってシロキサン結合を生じ得る置換基をいう。加水分解性基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基が挙げられる。加水分解性基が炭素原子を有する場合、その炭素数は 6 以下であることが好ましく、4 以下であることがより好ましい。特に、炭素数 4 以下のアルコキシ基又は炭素数 4 以下のアルケニルオキシ基が好ましい。

20

また、シランカップリング剤は基板と硬化膜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) を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は含まないことが好ましい。

【0167】

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、 R_{Z1} は加水分解性基を表し、その定義は上述の通りである。

【0168】

シランカップリング剤は、(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。なかでも、密着性向上、耐現像性、及び、耐溶剤性の観点から、エポキシ基が好ましい。

40

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。

【0169】

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。

【0170】

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。



50

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。 L_z 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。

10

【0171】

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）、3-グリシドキシ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-402）、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 LS-2940）、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）などが挙げられる。

20

【0172】

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。

30

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、置換基と結合できる。それらは同じ原子、置換基であっても異なってもよい。結合しうる原子、置換基は、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、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、アリーロキシ基などが挙げられる。これらの置換基は、更に、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。

40

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、上記式(Z)で表される基が含まれていてもよい。

【0173】

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。

50

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。これらは更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、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。

10

【0174】

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 には、硬化性官能基は一分子中に少なくとも一つ以上有していればよいが、硬化性官能基を 2 以上有す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、更に好ましくは分子内に硬化性官能基を 6 ~ 10 有する。

【0175】

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ず、上述した範囲 (270 以上が好ましい) が挙げられる。

20

【0176】

樹脂組成物 A 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 % が更に好ましい。

樹脂組成物 A 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。

【0177】

< 重合性化合物 >

樹脂組成物 A は、重合性化合物を含有してもよい。

30

重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を有する基を 1 個以上有する化合物が好ましく、2 個以上有する化合物がより好ましく、3 個以上有することが更に好ましく、5 個以上有することが特に好ましい。上限は、たとえば、15 個以下である。エチレン性不飽和結合を有する基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アリル基、(メタ)アクリロイル基などが挙げられる。

【0178】

重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、及びオリゴマー、又はそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよい。モノマーが好ましい。

重合性化合物の分子量は、100 ~ 3000 が好ましく、250 ~ 1500 がより好ましい。

40

重合性化合物は、3 ~ 15 官能の (メタ) アクリレート化合物であることが好ましく、3 ~ 6 官能の (メタ) アクリレート化合物であることがより好ましい。

モノマー、プレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸 (例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など) 又はそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、上記不飽和カルボ

50

ン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との反応物、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との反応物も好適である。また、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

これらの具体的な化合物としては、特開 2 0 0 9 - 2 8 8 7 0 5 号公報の段落〔 0 0 9 5 〕～〔 0 1 0 8 〕に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

10

【 0 1 7 9 】

本発明において、重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を有する基を 1 個以上有する、常圧下で 1 0 0 以上の沸点を持つ化合物も好ましい。その例としては、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 2 2 7、特開 2 0 0 8 - 2 9 2 9 7 0 号公報の段落 0 2 5 4 ～ 0 2 5 7 に記載の化合物を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

【 0 1 8 0 】

重合性化合物は、ジペンタエリスリトールトリアクリレート（市販品としては K A Y A R A D D - 3 3 0 ; 日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては K A Y A R A D D - 3 2 0 ; 日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては K A Y A R A D D - 3 1 0 ; 日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては K A Y A R A D D P H A ; 日本化薬株式会社製、A - D P H - 1 2 E ; 新中村化学社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造（例えば、サートマー社から市販されている、S R 4 5 4、S R 4 9 9）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、N K エステル A - T M M T（ペンタエリスリトールテトラアクリレート、新中村化学（株）製）、K A Y A R A D R P - 1 0 4 0（日本化薬株式会社製）などを使用することもできる。

20

以下に好ましい重合性化合物の態様を示す。

30

【 0 1 8 1 】

重合性化合物は、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を有する重合性化合物としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた重合性化合物がより好ましく、更に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトール及び／又はジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の、アロニックス T O - 2 3 4 9、M - 3 0 5、M - 5 1 0、M - 5 2 0 などが挙げられる。

【 0 1 8 2 】

40

酸基を有する重合性化合物の好ましい酸価としては、0 . 1 ～ 4 0 m g K O H / g であり、より好ましくは 5 ～ 3 0 m g K O H / g である。重合性化合物の酸価が 0 . 1 m g K O H / g 以上であれば、現像溶解特性が良好であり、4 0 m g K O H / g 以下であれば、製造及び取扱い上、有利である。更には、光重合性能が良好で、硬化性に優れる。

【 0 1 8 3 】

重合性化合物は、カプロラクトン構造を有する化合物も好ましい態様である。

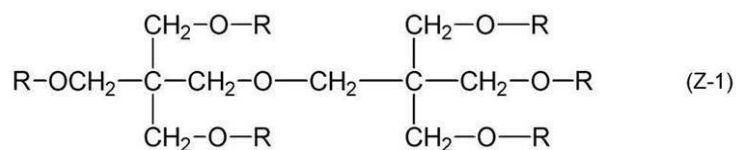
カプロラクトン構造を有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を有する限り特に限定されず、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラ

50

ミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸及びε-カプロラクトンとをエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げるができる。なかでも下記一般式(Z-1)で表されるカプロラクトン構造を有する化合物が好ましい。

【0184】

【化17】



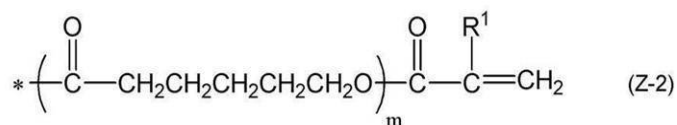
10

【0185】

一般式(Z-1)中、6個のRは全てが下記一般式(Z-2)で表される基であるか、又は6個のRのうち1~5個が下記一般式(Z-2)で表される基であり、残余が下記一般式(Z-3)で表される基である。

【0186】

【化18】



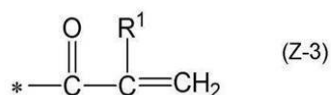
20

【0187】

一般式(Z-2)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、mは1又は2の数を示し、「*」は結合手であることを示す。

【0188】

【化19】



30

【0189】

一般式(Z-3)中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。

【0190】

カプロラクトン構造を有する重合性化合物は、例えば、日本化薬(株)からKAYARAD DPCHAシリーズとして市販されており、DPCHA-20(上記式(Z-1)~(Z-3)においてm=1、式(Z-2)で表される基の数=2、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCHA-30(同式、m=1、式(Z-2)で表される基の数=3、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCHA-60(同式、m=1、式(Z-2)で表される基の数=6、R¹が全て水素原子である化合物)、DPCHA-120(同式においてm=2、式(Z-2)で表される基の数=6、R¹が全て水素原子である化合物)等が挙げられる。

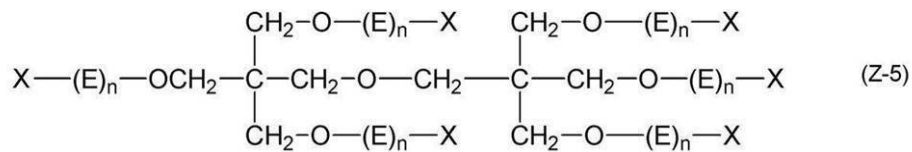
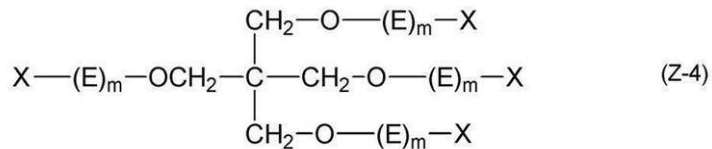
40

【0191】

重合性化合物は、下記一般式(Z-4)又は(Z-5)で表される化合物を用いることもできる。

【0192】

【化 20】



10

【0193】

一般式 (Z - 4) 及び (Z - 5) 中、E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を表し、y は、各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、X は、各々独立に、(メタ)アクリロイル基、水素原子、又はカルボキシ基を表す。

一般式 (Z - 4) 中、(メタ)アクリロイル基の合計は 3 個又は 4 個であり、m は各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、各 m の合計は 0 ~ 40 の整数である。

一般式 (Z - 5) 中、(メタ)アクリロイル基の合計は 5 個又は 6 個であり、n は各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、各 n の合計は 0 ~ 60 の整数である。

20

【0194】

一般式 (Z - 4) 中、m は、0 ~ 6 の整数が好ましく、0 ~ 4 の整数がより好ましい。

また、各 m の合計は、2 ~ 40 の整数が好ましく、2 ~ 16 の整数がより好ましく、4 ~ 8 の整数が更に好ましい。

一般式 (Z - 5) 中、n は、0 ~ 6 の整数が好ましく、0 ~ 4 の整数がより好ましい。

また、各 n の合計は、3 ~ 60 の整数が好ましく、3 ~ 24 の整数がより好ましく、6 ~ 12 の整数が更に好ましい。

また、一般式 (Z - 4) 又は一般式 (Z - 5) 中の $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ は、酸素原子側の末端が X に結合する形態が好ましい

30

【0195】

一般式 (Z - 4) 又は一般式 (Z - 5) で表される化合物は 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上併用してもよい。特に、一般式 (Z - 5) において、6 個の X 全てがアクリロイル基である形態、一般式 (Z - 5) において、6 個の X 全てがアクリロイル基である化合物と、6 個の X のうち、少なくとも 1 個が水素原子ある化合物との混合物である態様が好ましい。このような構成とすることにより、現像性をより向上できる。

【0196】

また、一般式 (Z - 4) 又は一般式 (Z - 5) で表される化合物の重合性化合物中における全含有量としては、20 質量% 以上が好ましく、50 質量% 以上がより好ましい。

40

【0197】

一般式 (Z - 4) 又は一般式 (Z - 5) で表される化合物は、従来公知の工程である、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド又はプロピレンオキシドを開環付加反応により開環骨格を結合する工程と、開環骨格の末端ヒドロキシ基に、例えば (メタ)アクリロイルクロライドを反応させて (メタ)アクリロイル基を導入する工程と、から合成することができる。各工程はよく知られた工程であり、当業者は容易に一般式 (Z - 4) 又は (Z - 5) で表される化合物を合成することができる。

【0198】

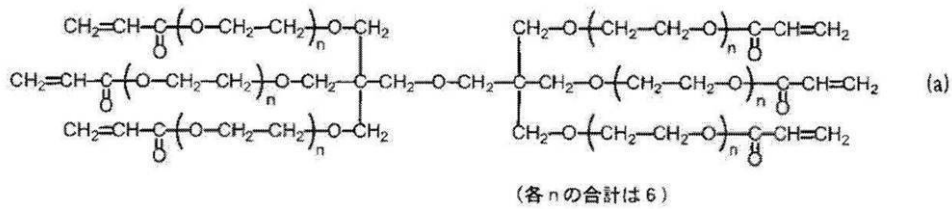
一般式 (Z - 4) 又は一般式 (Z - 5) で表される化合物の中でも、ペンタエリスリトール誘導体及び / 又はジペンタエリスリトール誘導体がより好ましい。

50

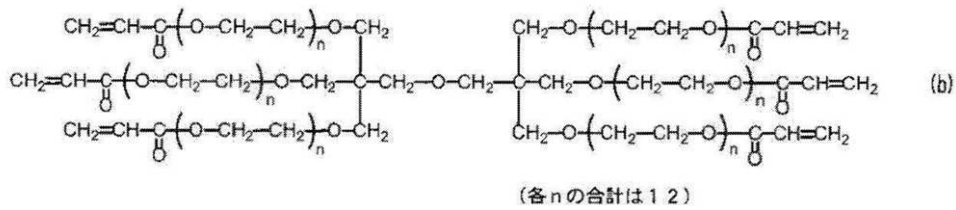
具体的には、下記式 (a) ~ (f) で表される化合物 (以下、「例示化合物 (a) ~ (f)」とも称する。) が挙げられ、中でも、例示化合物 (a)、(b)、(e)、(f) が好ましい。

【 0 1 9 9 】

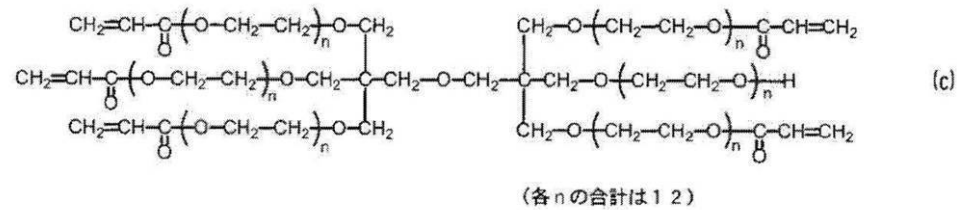
【 化 2 1 】



10

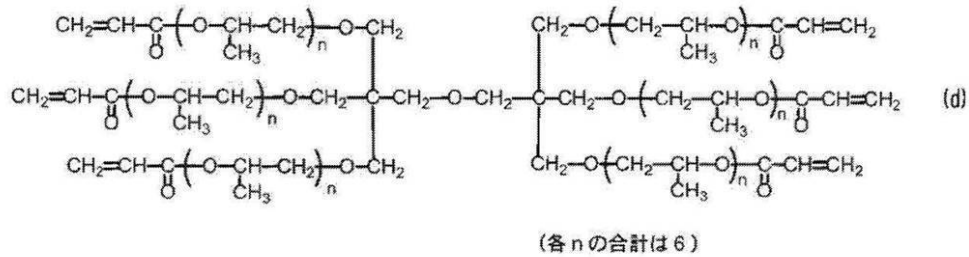


20

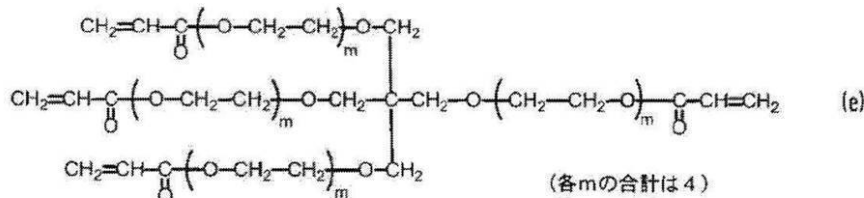


【 0 2 0 0 】

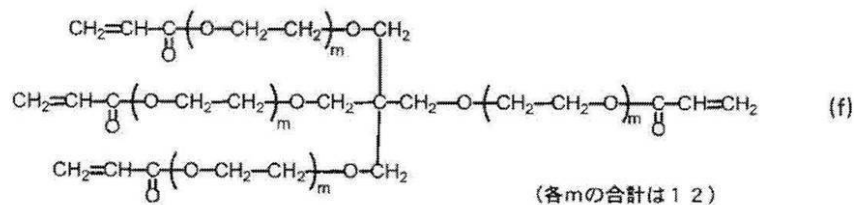
【化 2 2】



10



20



【 0 2 0 1 】

一般式(Z - 4)、(Z - 5)で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサトマー社製のエチレンオキシ鎖を4個有する4官能アクリレートであるSR - 494、日本化薬株式会社製のペンチレンオキシ鎖を6個有する6官能アクリレートであるDPCA - 60、イソブチレンオキシ鎖を3個有する3官能アクリレートであるTPA - 330などが挙げられる。

30

【 0 2 0 2 】

重合性化合物としては、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されているようなウレタンアクリレート類のほか、特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、特公昭62-39418号公報に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。また、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平1-105238号公報に記載される、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、非常に感光スピードに優れた樹脂組成物Aを得ることができる。

40

市販品としては、ウレタンオリゴマー UAS - 10、UAB - 140（山陽国策パルプ社製）、UA - 7200（新中村化学社製）、DPHA - 40H（日本化薬社製）、UA - 306H、UA - 306T、UA - 306I、AH - 600、T - 600、AI - 600（共栄社製）などが挙げられる。

【 0 2 0 3 】

また、本発明に使用される重合性化合物は、SP（溶解パラメータ）値が、9.50以上であることが好ましく、10.40以上であることがより好ましく、10.60以上が更に好ましい。

なお、本明細書において S P 値は、特に断らない限り、H o y 法によって求める (H .

50

L. Hoy Journal of Painting, 1970, Vol. 42, 76 - 118)。また、SP値については単位を省略して示しているが、その単位は $\text{cal}^1 / 2 \text{ cm}^{-3 / 2}$ である。

【0204】

また、樹脂組成物Aは、耐現像性向上の観点から、カルド骨格を有する重合性化合物を有することも好ましい。

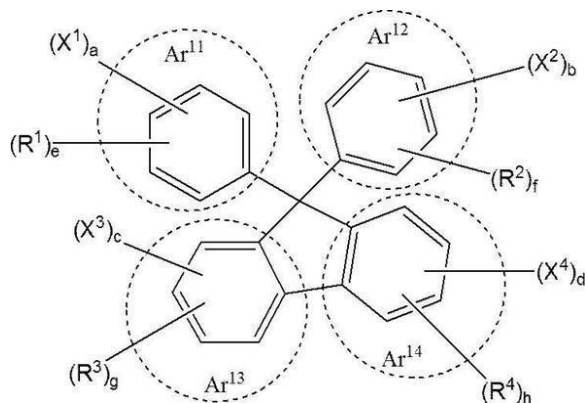
カルド骨格を有する重合性化合物としては、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有する重合性化合物が好ましく、下記式(Q3)で表される化合物がより好ましい。

【0205】

一般式(Q3)

10

【化23】



20

【0206】

上記一般式(Q3)中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基を表す。

a及びbはそれぞれ独立に1～5の整数を表し、c及びdはそれぞれ独立に0～4の整数を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、e、f、g及びhはそれぞれ独立に0以上の整数を表し、e、f、g及びhの上限値はそれぞれ $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ が有することができる置換基の数からa、b、c又はdを減じた値である。但し、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む多環芳香族炭化水素基である場合は、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ 及び $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

30

【0207】

上記一般式(Q3)中、 $\text{Ar}^{11} \sim \text{Ar}^{14}$ が表す破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基は、炭素数6～14のアリール基であることが好ましく、炭素数6～10のアリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基)であることがより好ましく、フェニル基(破線で囲まれたベンゼン環のみ)であることが更に好ましい。

【0208】

上記一般式(Q3)中、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ はそれぞれ独立に重合性基を有する置換基を表し、上記置換基中の炭素原子はヘテロ原子によって置換されていてもよい。 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ が表す重合性基を有する置換基としては特に制限はなく、重合性基を有する脂肪族基であることが好ましい。

40

$\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基としては、特に制限はなく、重合性基以外における炭素数が1～12のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2～10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数2～5のアルキレン基であることが更に好ましい。

また、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基において、上記脂肪族基がヘテロ原子によって置換される場合は、-NR-(Rは置換基)、酸素原子、硫黄原子によって置換されていることが好ましく、上記脂肪族基中の隣り合わない-CH₂-が酸素原子又は

50

硫黄原子で置換されていることがより好ましく、上記脂肪族基中の隣り合わない $-CH_2-$ が酸素原子で置換されていることが更に好ましい。 $X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基は、ヘテロ原子によって1～2箇所置換されていることが好ましく、ヘテロ原子によって1箇所置換されていることがより好ましく、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ が表す破線で囲まれたベンゼン環を含むアリール基に隣接する1箇所がヘテロ原子によって置換されていることが更に好ましい。

$X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を有する脂肪族基に含まれる重合性基としては、ラジカル重合又はカチオン重合可能な重合性基（以下、それぞれラジカル重合性基及びカチオン重合性基とも言う）が好ましい。

ラジカル重合性基としては、一般に知られているラジカル重合性基を用いることができ、好適なものとしてラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する重合性基を挙げることができる。中でも、（メタ）アクリロイルオキシ基などを挙げることができる。中でも、（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましく、アクリロイルオキシ基がより好ましい。

カチオン重合性基としては、一般に知られているカチオン重合性を用いることができ、具体的には、脂環式エーテル基、環状アセタール基、環状ラクトン基、環状チオエーテル基、スピロオルソエステル基、ビニルオキシ基などを挙げることができる。中でも、脂環式エーテル基、ビニルオキシ基が好適であり、エポキシ基、オキセタニル基、ビニルオキシ基が特に好ましい。

$Ar^1 \sim Ar^4$ が含む置換基が有する上記重合性基は、ラジカル重合性基であることが好ましい。

$Ar^1 \sim Ar^4$ のうち2つ以上は重合性基を有する置換基を含み、 $Ar^1 \sim Ar^4$ のうち2～4個が重合性基を有する置換基を含むことが好ましく、 $Ar^1 \sim Ar^4$ のうち2又は3個が重合性基を有する置換基を含むことがより好ましく、 $Ar^1 \sim Ar^4$ のうち2個が重合性基を有する置換基を含むことが更に好ましい。

$Ar^{11} \sim Ar^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む多環芳香族炭化水素基である場合は、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

【0209】

上記一般式（Q3）中、 a 及び b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、1又は2であることが好ましく、 a 及び b がいずれも1であることがより好ましい。

上記一般式（Q3）中、 c 及び d はそれぞれ独立に0～4の整数を表し、0又は1であることが好ましく、 c 及び d がいずれも0であることがより好ましい。

【0210】

上記一般式（Q3）中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$ が表す置換基としては特に制限はなく、例えば、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、アルケニル基、アシル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、脂環基などを挙げることができる。 $R^1 \sim R^4$ が表す置換基はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又はフェニル基であることがより好ましく、メチル基、メトキシ基又はフェニル基であることが更に好ましい。

上記一般式（Q3）中、 $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む多環芳香族炭化水素基である場合は、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

【0211】

上記一般式（Q3）中、 e 、 f 、 g 及び h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e 、 f 、 g 及び h の上限値はそれぞれ $Ar^{11} \sim Ar^{14}$ が有することができる置換基の数から a 、 b 、 c 又は d を減じた値である。

e、f、g 及び h はそれぞれ独立に 0 ~ 4 であることが好ましく、0 ~ 2 であることがより好ましく、0 であることが更に好ましい。

$Ar^{11} \sim Ar^{14}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含む多環芳香族炭化水素基である場合、e、f、g 及び h は 0 又は 1 であることが好ましく、0 であることがより好ましい。

【0212】

上記式 (Q3) で表される化合物としては、例えば、9,9-ビス[4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン等が挙げられる。9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有する重合性化合物としては、特開 2010-254732 号公報記載の化合物類も好適に用いることができる。

10

【0213】

市販のカルド骨格を有する重合性化合物としては、限定されず、例えば、オンコート EX シリーズ (長瀬産業社製)、オグソール (大阪ガスケミカル社製) 等が挙げられる。

【0214】

樹脂組成物 A において、重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対し、0.1 ~ 40 質量% が好ましい。下限は、例えば 0.5 質量% 以上がより好ましく、2 質量% 以上が更に好ましい。上限は、例えば、35 質量% 以下がより好ましく、30 質量% 以下が更に好ましい。

重合性化合物は、1 種単独であってもよいし、2 種以上を併用してもよい。2 種以上を併用する場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

20

【0215】

なお、樹脂組成物 A において、上述する分散樹脂とバインダー樹脂との総含有量 (B) に対する重合性化合物の総含有量 (M) の質量比 (M/B) は、0.3 ~ 2.0 が好ましく、耐擦り性により優れる観点から、0.45 ~ 1.5 がより好ましい。

【0216】

<有機溶剤>

樹脂組成物 A は、有機溶剤を含有してもよい。

有機溶剤は、各成分の溶解性又は樹脂組成物 A の塗布性を満足すれば基本的には特に制限はなく、重合性化合物、バインダー樹脂等の溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

30

【0217】

有機溶剤としては、エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸シクロヘキシル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸アルキル (例えば、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル (例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等))、3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類 (例えば、3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等 (例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、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等))、2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類 (例えば、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等 (例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル))、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル及び 2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル (例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等)、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等、並びに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート

40

50

、エチルセロソルブアセテート、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、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テート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等、並びに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等、並びに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン等が好適に挙げられる。

【0218】

これらの有機溶剤は、重合性化合物、バインダー樹脂等の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合することも好ましい。この場合、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、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選択される2種以上で構成される混合溶液である。

本発明において、有機溶剤は、過酸化物の含有率が0.8mmol/L以下であることが好ましく、過酸化物を実質的に含まないことがより好ましい。

【0219】

有機溶剤の樹脂組成物Aにおける含有量は、塗布性の観点から、組成物の全固形分濃度が5～80質量%になる量とすることが好ましく、5～60質量%がより好ましく、10～50質量%が更に好ましい。

樹脂組成物Aは、有機溶剤を、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。

【0220】

<その他添加剤>

樹脂組成物Aには、必要に応じて、各種添加物、例えば、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、重合禁止剤、凝集防止剤、界面活性剤、赤外線吸収剤、紫外線吸収剤等を含有することができる。これらの添加物としては、例えば、特開2004-295116号公報の段落0155～0156に記載のもの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。

樹脂組成物Aは、例えば、特開2004-295116号公報の段落0078に記載の増感剤又は光安定剤、同公報の段落0081に記載の熱重合防止剤などを含有することができる。

また、上記チタン窒化物含有粒子以外の顔料又は染料も配合することができる。その他の顔料としては、例えば下記のものが挙げられる。

【0221】

<その他の顔料>

顔料としては、従来公知の種々の無機顔料又は有機顔料を挙げることができる。

無機顔料としては、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン、タングステン等の金属酸化物のほか、上記金属の複合酸化物を挙げることができる。

有機顔料として、以下のものを挙げることができる。但し本発明は、これらに限定されない。

カラーインデックス(C.I.)ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36, 36:1, 37, 37:1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94, 95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 123, 125, 126, 12

10

20

30

40

50

7, 128, 129, 137, 138, 139, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 199, 213, 214 等、

C. I. ピグメントオレンジ 2, 5, 13, 16, 17: 1, 31, 34, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60, 61, 62, 64, 71, 73 等、

C. I. ピグメントレッド 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 14, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48: 1, 48: 2, 48: 3, 48: 4, 49, 49: 1, 49: 2, 52: 1, 52: 2, 53: 1, 57: 1, 60: 1, 63: 1, 66, 67, 81: 1, 81: 2, 81: 3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 171, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 209, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254, 255, 264, 270, 272, 279

C. I. ピグメントグリーン 7, 10, 36, 37, 58, 59

C. I. ピグメントバイオレット 1, 19, 23, 27, 32, 37, 42

C. I. ピグメントブルー 1, 2, 15, 15: 1, 15: 2, 15: 3, 15: 4, 15: 6, 16, 22, 60, 64, 66, 79, 80

カーボンブラック、リグニンブラック、アセチレンブラック、アニリンブラック、C. I. ピグメントブラック 27

【0222】

<染料>

また、染料としては、従来公知の種々の染料を挙げることができる。

【0223】

染料としては、例えば特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特許第2592207号、米国特許4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、米国特許5667920号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報及び特開平6-194828号公報等に記載されている色素を使用できる。化学構造として区分すると、ピラゾールアゾ化合物、ピロメテン化合物、アニリノアゾ化合物、トリフェニルメタン化合物、アントラキノン化合物、ベンジリデン化合物、オキソノール化合物、ピラゾロトリアゾールアゾ化合物、ピリドンアゾ化合物、シアニン化合物、フェノチアジン化合物及びピロロピラゾールアゾメチン化合物等を使用できる。また、染料としては色素多量体を用いてもよい。色素多量体としては、特開2011-213925号公報及び特開2013-041097号公報に記載されている化合物が挙げられる。

【0224】

これら有機顔料又は染料は、単独若しくは色純度を上げるため種々組合せて用いることができる。2種以上併用してもよい。

【0225】

例えば、色味を調整する観点から赤色顔料と上記チタン窒化物含有粒子とを併用することが好ましく、特に限定はされないが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。また、遮光性を高める観点から黄色顔料と上記チタン窒化物含有粒子とを併用することが好ましく、特に限定はされないが黄色顔料としてはピグメントイエロー150であることが好ましい。

【0226】

<界面活性剤>

本発明の組成物は、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を含有させてもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

【0227】

本発明の組成物にフッ素系界面活性剤を含有させることで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上し、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力が低下して、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行うことができる。

10

【0228】

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

【0229】

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

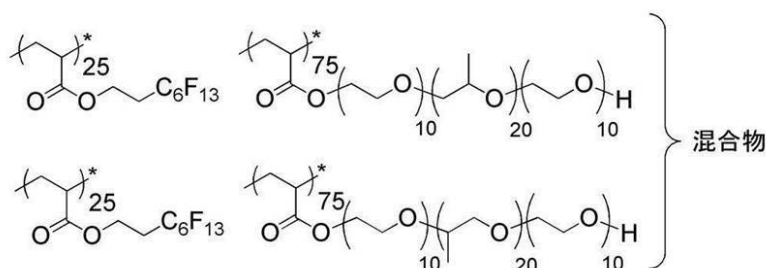
20

フッ素系界面活性剤は、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を2以上（好ましくは5以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する繰り返し単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく用いることができ、下記化合物も本発明で用いられるフッ素系界面活性剤として例示される。

30

【0230】

【化24】



40

【0231】

上記の化合物の重量平均分子量は、好ましくは3,000～50,000であり、例えば、14,000である。

なお、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物は、ここで述べるフッ素系界面活性剤には含まれない。

【0232】

ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレートおよびプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエ

50

ーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。また、和光純薬工業社製の、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002を使用することもできる。

【0233】

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

【0234】

アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）製）、サンデットBL（三洋化成（株）製）等が挙げられる。

【0235】

シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコンDC3PA、トーレシリコンSH7PA、トーレシリコンDC11PA、トーレシリコンSH21PA、トーレシリコンSH28PA、トーレシリコンSH29PA、トーレシリコンSH30PA、トーレシリコンSH8400（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-4445、TSF-4460、TSF-4452（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、KP341、KF6001、KF6002（以上、信越シリコン株式会社製）、BYK307、BYK323、BYK330（以上、ビックケミー社製）等が挙げられる。なお、後述するポリシロキサン構造を有する樹脂、反応性シリコンは、ここで述べるシリコン系界面活性剤には含まれない。

【0236】

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。界面活性剤の含有量は、本発明の組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.005～1.0質量%がより好ましく、0.005～0.98質量%が最も好ましい。

【0237】

〔実施形態1B〕

次に、膜表面を荒らす手法として、樹脂膜中にポリシロキサン構造を有する樹脂を含有させる態様について説明する。

樹脂膜を構成する材料としては、少なくとも上述するチタン窒化物含有粒子と、バインダー樹脂と、更にポリシロキサン構造を有する樹脂が挙げられる。樹脂膜は、上述の構成材料又はその前駆体材料を含有する樹脂組成物を形成し、これを基板上に塗布することで形成することができる。

また、上記樹脂組成物は露光・現像性を有する感光性樹脂組成物とすることもできる。この場合には、樹脂組成物中に、重合開始剤、重合性化合物等を更に配合すればよい。更に、バインダー樹脂、重合性化合物、後述する分散樹脂等をアルカリ可溶性材料としてもよい。

以下に、上述した樹脂組成物（以下、「樹脂組成物B」とする）に含まれる各種材料について詳述する。

樹脂組成物Bにおける材料は、樹脂組成物A中のフィラーを反応性シリコンとした以外は同様であり、また、好適態様についても同様である。

【0238】

〔樹脂組成物B〕

<ポリシロキサン構造を有する樹脂、反応性シリコン>

10

20

30

40

50

本発明においては、樹脂膜の表面を荒らす他の手段として、樹脂膜中にポリシロキサン構造を有する樹脂を含有させることもできる。

ここでいう、ポリシロキサン構造を有する樹脂とは、後述する反応性シリコンから形成される樹脂であることが好ましい。反応性シリコンは有機無機ハイブリッド材料であり、かつ、自由表面エネルギーが小さい。このため、反応性シリコンとバインダー樹脂（更に、前述する重合性化合物）とを含有する樹脂組成物を基板上に塗布すると、反応性シリコンがバインダー樹脂（更に、後述する重合性化合物）に対して相溶せずに表面に偏在し、凹凸形状を形成する。

なお、ポリシロキサン構造を有する樹脂についても、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物に相当する。

10

【0239】

反応性シリコン樹脂としては、ポリシロキサンの側鎖、片末端又は両末端にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基等の置換基が置換した反応性タイプの変性シリコン樹脂である。アミノ変性シリコン樹脂として、具体的にはKF-860、KF-861、X-22-161A、X-22-161B（以上、信越化学工業株式会社製）、FM-3311、FM-3325（以上、チッソ株式会社製）、エポキシ変性シリコン樹脂としては、KF-105、X-22-163A、X-22-163B、KF-101、KF-1001（以上、信越化学工業株式会社製）、ポリエーテル変性シリコン樹脂としてはX-22-4272、X-22-4952、カルボキシル変性シリコン樹脂としてはX-22-3701E、X-22-3710（以上、信越化学工業株式会社製）、カルピノール変性シリコン樹脂としてはKF-6001、KF-6003（以上、信越化学工業株式会社製）、メタクリル変性シリコン樹脂としてはX-22-164C（以上、信越化学工業株式会社製）、メルカプト変性シリコン樹脂としてはKF-2001（以上、信越化学工業株式会社製）、フェノール変性シリコン樹脂としてはX-22-1821（以上、信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。水酸基変性シリコン樹脂としては、FM-4411、FM-4421、FM-DA21、FM-DA26（以上、チッソ株式会社製）が挙げられる。

20

【0240】

その他、片末端反応性シリコン樹脂のX-22-170DX、X-22-2426、X-22-176F（以上、信越化学工業株式会社製）等も反応性シリコン樹脂として用いることができる。

30

【0241】

また、凹凸形状を安定してより良く発現する点、及び塗布液の安定性からバインダー樹脂に対して反応性シリコンの含有質量比率（バインダー樹脂：反応性シリコン）は、100：1～100：30であることが好ましく、100：5～100：30であることがより好ましい。

【0242】

反応性シリコンを樹脂組成物Bに含有させる場合、その含有量は、組成物中の全固形分に対して、0.2～20質量%であることが好ましく、0.5～15質量%であることがより好ましく、1～15質量%であることが更に好ましく、1～10質量%であることが特に好ましい。

40

樹脂組成物Bは、反応性シリコンを、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。

【0243】

[樹脂組成物A、Bの調製方法]

樹脂組成物A、Bは、それぞれ前述の成分を混合して調製できる。

樹脂組成物A、Bの調製に際しては、樹脂組成物A、Bを構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を溶剤に溶解又は分散した後に逐次配合してもよい。また、配合する際の投入順序及び作業条件は特に制約を受けない。例えば、全成分を同時に溶剤に溶解又

50

は分散して組成物を調製してもよいし、必要に応じては、各成分を適宜2つ以上の溶液又は分散液としておいて、使用時（塗布時）にこれらを混合して組成物として調製してもよい。

樹脂組成物A、Bは、異物の除去又は欠陥の低減などの目的で、フィルタでろ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、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素樹脂、ナイロン-6、ナイロン-6,6等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

10

フィルタの孔径は、0.01～7.0μm程度が適しており、好ましくは0.01～3.0μm程度、より好ましくは0.05～0.5μm程度である。この範囲とすることにより、後工程において均一及び平滑な樹脂組成物の調製を阻害する、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

【0244】

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。

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、日本ボール株式会社（DFA4201NXYなど）、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

20

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。

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

【0245】

[樹脂膜の製造方法]

次に、樹脂膜の製造方法について説明する。

第1の実施形態の樹脂膜は、樹脂組成物A又は樹脂組成物Bを用いて製造することが好ましい。

30

樹脂組成物A又はBを用いて第1の実施形態の樹脂膜を製造する場合、樹脂膜の製造方法としては、樹脂組成物A又はBを基板上に付与し、樹脂膜を形成する工程（樹脂膜形成工程）を少なくとも有することが好ましい。

樹脂組成物A又はBが重合開始剤及び重合性化合物等の活性線硬化型材料を含有する硬化性組成物である場合には、樹脂膜の製造方法としては、樹脂組成物A又はBを基板上に付与して、塗膜を形成する工程（塗膜形成工程）と、塗膜を露光する工程（露光工程）とを有することが好ましい。

さらに、樹脂組成物A又はBが重合開始剤及び重合性化合物等の活性線硬化型材料を含有する硬化性組成物である場合には、パターン状の樹脂膜を形成することが可能となる。具体的な手順としては、上記塗膜形成工程と、塗膜をパターン状に露光する工程（パターン露光工程）と、未露光部を現像除去してパターン状の樹脂膜を形成する工程（現像工程）とを有することが好ましい。

40

以下、上記手順のうち、代表例として、塗膜形成工程と、パターン露光工程と、現像工程とを有する樹脂膜の製造方法について詳述する。

なお、後段で詳述するように、樹脂膜形成工程の手順自体は塗膜形成工程の手順と同じである。また、露光工程とパターン露光工程とは、パターン露光工程において露光をパターン状に行う点以外は、同じ手順である。

【0246】

<塗膜形成工程>

50

本工程では、樹脂組成物 A 又は B を用いて、基板上に塗膜を形成する。

塗膜は、樹脂組成物 A 又は B によって形成される膜である。樹脂組成物 A を用いた場合、上述したチタン窒化物含有粒子と、バインダー樹脂と、フィラーと、重合開始剤及び重合性化合物等の活性線硬化型材料とを有する塗膜が形成される。また、樹脂組成物 B を用いた場合、上述したチタン窒化物含有粒子と、バインダー樹脂と、反応性シリコン等から形成されたポリシロキサン構造を有する樹脂と、重合開始剤及び重合性化合物等の活性線硬化型材料とを有する塗膜が形成される。

基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等から構成される透明基板を挙げることができる。これらの透明基板上に、有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）素子を駆動するための薄膜トランジスタが形成されていてもよい。

10

また、基板上に CCD（電荷結合素子）又は CMOS（相補性金属酸化膜半導体）等の固体撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を用いることができる。

基板上への樹脂組成物 A 又は B の適用方法としては、スリット塗布法、インクジェット法、回転塗布法、スプレー塗布法、流延塗布法、ロール塗布法、スクリーン印刷法等の各種の方法を用いることができる。

塗膜の膜厚が均一で得られる点から、回転塗布法、スプレー塗布法が好ましい。基板表面が平らでない場合、膜厚が均一で得られる点から、スプレー塗布法、インクジェット法が好ましい。

【0247】

20

なお、基板上に形成した塗膜に対して、加熱処理（プリバーク）を施してもよく、この際の温度は、150 以下が好ましく、120 以下がより好ましく、100 以下が更に好ましい。

プリバーク時間は、10～300 秒が好ましく、40～250 秒がより好ましい。加熱は、ホットプレート、オープン等で行うことができる。

【0248】

なお、上述したように、樹脂組成物 A 又は B に活性線硬化型材料が含まれていない場合は、上記塗膜形成工程で述べた手順を実施することにより、基板上に樹脂膜を形成することができる。

【0249】

30

<パターン露光工程>

本工程は、塗膜形成工程で得られた塗膜をパターン状に露光する工程である。露光の方法としては、例えば、ステッパー等の露光装置を用いて、所定のマスクパターンを有するマスクを介して露光することで、パターン露光することができる。これにより、露光部分を硬化することができる。

露光に際して用いることができる放射線（光）としては、g 線、i 線等の紫外線が好ましく（特に好ましくは i 線）用いられる。照射量（露光量）は、例えば、30～1500 mJ/cm² が好ましく、50～1000 mJ/cm² がより好ましく、80～500 mJ/cm² が更に好ましい。

なお、露光部においては活性線硬化型材料の硬化が進行する。

40

【0250】

<現像工程>

本工程は、未露光部を現像除去してパターン状の樹脂膜を形成する工程である。未露光部の現像除去は、現像液を用いて行うことができる。これにより、露光工程における未露光部の塗膜が現像液に溶出し、光硬化した部分（樹脂膜）だけが残る。

現像液としては、下地の固体撮像素子及び回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が望ましい。

現像液の温度は、例えば、20～30 が好ましい。現像時間は、20～180 秒が好ましい。

【0251】

50

現像液に用いるアルカリ剤としては、例えば、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、1, 8 - ジアザピシクロ - [5、4、0] - 7 - ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物が挙げられる。これらのアルカリ剤を濃度が 0.001 ~ 10 質量%、好ましくは 0.005 ~ 6 質量%、特に好ましくは 0.01 ~ 5 質量% となるように溶解した水溶液が挙げられる。

また、現像液には無機アルカリを用いてもよい。無機アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、又はメタ珪酸ナトリウムなどが好ましい。

10

また、現像液には、界面活性剤を用いてもよい。界面活性剤の例としてはノニオン系界面活性剤が好ましい。

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

【0252】

[樹脂膜の層構成]

樹脂膜は、チタン窒化物含有粒子を含む顔料層の1層からなる構成であってもよいし、複数の顔料層を有していてもよい。低反射性と耐湿性をより向上させる観点から、チタン窒化物含有粒子をそれぞれ含有する顔料層X1及び顔料層X2を隣接して積層した構成とすることが好ましい。このとき、顔料層X2に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度が、顔料層X1に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度よりも小さく、かつ、樹脂膜の顔料層X2側の表面の表面粗さRaを100以上2000以下とすることが好ましい。つまり、樹脂膜の最表面側（基板と最も離れた層位置）にチタン窒化物含有粒子の含有濃度が最も小さい顔料層（顔料層X2）が位置することで、顔料層X2側表面からの入光に対して優れた光散乱を発現して、より低反射性に優れたものとすることができる。

20

ここで、「顔料層X1中に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度」及び「顔料層X2中に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度」とは、各顔料層の全固形分に対するチタン窒化物含有粒子の含有量に相当する。

【0253】

30

樹脂膜を顔料層X1と顔料層X2の2層構成とする場合、高濃度となる顔料層X1中のチタン窒化物含有粒子の濃度は、10 ~ 65 質量%であることが好ましく、20 ~ 55 質量%であることがより好ましい。一方、低濃度となる顔料層X2中のチタン窒化物含有粒子の濃度は、0.1 ~ 50 質量%であることが好ましく、0.1 ~ 40 質量%であることがより好ましい。また、（顔料層X1に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度） - （顔料層X2に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度）は、5 ~ 40 質量%であることが好ましい。

【0254】

〔第2の実施形態：フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方が表面偏在した樹脂膜〕

第2の実施形態における樹脂膜は、上述するチタン原子以外の金属原子を1種以上含むチタン窒化物含有粒子を含む顔料層（以下、単に「顔料層」という。）と、顔料層上に隣接して配置された、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含む表面層（以下、単に「表面層」という。）と、を有する構成であることを特徴とする。

40

樹脂膜の厚みは特に制限されず、0.2 ~ 25 μm が好ましく、1.0 ~ 10 μm がより好ましい。上記厚みは平均厚みであり、樹脂膜の任意の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。

また、樹脂層中における表面層の厚みは、0.050 ~ 0.200 μm が好ましい。

【0255】

上記樹脂膜は、上述するチタン原子以外の金属原子を1種以上含むチタン窒化物含有粒子と、バインダー樹脂と、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物と

50

を少なくとも含有する樹脂組成物（以下、「樹脂組成物C」という。）を調製し、これを基板上に塗布することで形成することができる。

【0256】

樹脂組成物Cは、上述のとおり、後述するフッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物（好ましくは、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂）を用いるが、これらの化合物は低表面自由エネルギーを示す。そのため、例えば、基板上に樹脂組成物C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上記化合物が濃縮して存在しやすい。この表面偏在性は、上記化合物として、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂を用いた場合に特に顕著に発現する。結果として、得られる塗膜は、黒色顔料であるチタン窒化物含有粒子を含む顔料層（下側層）と、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含んで形成される表面層（上側層）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、表面層の表面で反射される光と、表面層と顔料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、低反射性とすることができる。

10

更に、上記の樹脂膜は、顔料層中に黒色顔料としてチタン窒化物含有粒子を含んでおり、このチタン窒化物含有粒子とフッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物とが相乗することで、優れた耐湿性を示すことが確認されている。

（メタ）アクリル系ポリマー等の樹脂には微量のラジカル開始剤及び未反応モノマーが存在しており、湿熱環境下、熱、酸素、及び、水分により、ポリマーの切断、切断時に発生したラジカルによる連鎖的な分解が原因となる樹脂の黄変を伴うヘイズ及び透明性の悪化を引き起こす（特開2011-65146号公報段落〔0017〕参照）。

20

疎水的なフッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物が表面に偏在することで、水分の膜中への混入を防ぎ、上記樹脂の劣化を防ぐ。

また、メカニズムは定かではないが、膜中に混入した水分があっても、チタン原子以外の金属原子を1種以上含むチタン窒化物含有粒子が、生じたラジカルを補足するものと考えている。

【0257】

また、上記樹脂組成物Cは露光・現像性を有する感光性樹脂組成物とすることもできる。この場合には、樹脂組成物C中に、重合開始剤、重合性化合物等を更に配合すればよい。更に、バインダー樹脂、重合性化合物、分散樹脂等をアルカリ可溶性材料としてもよい。

30

以下、樹脂組成物Cの各種材料、製造方法について説明する。

【0258】

〔樹脂組成物C〕

<フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物>

樹脂組成物Cは、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含有する。

フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物（以下、「特定化合物」ともいう。）としては、特に限定されず、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方、並びに、硬化性官能基を有することが好ましい。なお、樹脂膜の反射率がより低い、樹脂膜のパターン直線性がより優れる、及び、樹脂膜の欠けがより生じにくい観点から、特定化合物は、フッ素原子を有することが好ましい。

40

また、特定化合物は、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。特定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、特定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より好ましい。

なお、上述したシランカップリング剤は、特定化合物には含まれない。

【0259】

50

特定化合物がフッ素原子を含む場合、特定化合物は、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であることが更に好ましい。

10

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更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。

【0260】

なかでも、樹脂膜の反射率がより低い、樹脂膜のパターン直線性がより優れる、及び、樹脂膜の欠けがより生じにくい観点から、特定化合物は、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。

20

式(X) $- (L_A - O) -$

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であることが更に好ましい。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。

30

式(X)で表される基（繰り返し単位）は繰り返して連結していてもよく、その繰り返し単位数は特に制限されず、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) $- (L_A - O)_r -$

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

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

40

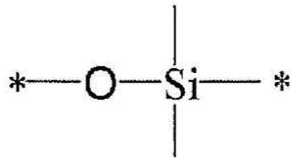
【0261】

特定化合物が珪素原子を含む場合、アルキルシリル基、アリー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)

【0262】

【化 25】



【0263】

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が更に好ましい。アルキルシリル基、トリアルキルシリル基が好ましい。

10

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、 $-\text{Si}(\text{R})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R})_2-$ (Rは炭素数1～3のアルキル基)、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。

【0264】

特定化合物は、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を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、特定化合物は、フッ素原子及び珪素原子の組み合わせを有していてもよい。

20

【0265】

特定化合物は、硬化性官能基を1つ以上有していることが好ましく、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、オキセタニル基、イソシアナート基、ヒドロキシシル基、アミノ基、カルボキシシル基、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。

30

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、特定化合物中におけるエチレン性不飽和基の量は0.001～10.0mmol/gが好ましく、0.01～5.00mmol/gがより好ましい。

【0266】

特定化合物が単量体である場合、1分子中における、フッ素原子及び珪素原子から選ばれる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ず、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ず、10つ以下の場合が多く、6つ以下の場合がより多い。

40

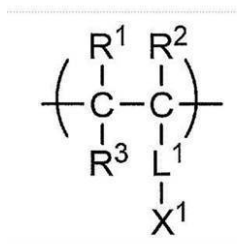
【0267】

特定化合物が重合体である場合、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する繰り返し単位と、重合性基を有する繰り返し単位と、を含む構造であることが好ましく、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。

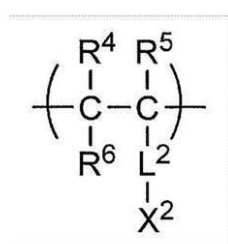
【0268】

【化 2 6】

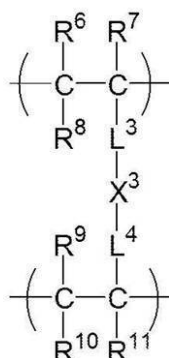
式(B1)



式(B2)



式(B3)



10

【0 2 6 9】

式(B1)～(B3)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、又は、上記部分構造(S)を含む基を表し、 X^3 は式(X-1)で表される繰り返し単位を表す。

【0 2 7 0】

式(B1)～(B3)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(B1)～(B3)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、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数2～10のアルキレン基及びハロゲン原子が置換していてもよい炭素数6～12の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、ハロゲン原子が置換していてもよい炭素数2～10のアルキレン基、 $-CO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR^{12}-$ 、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。

30

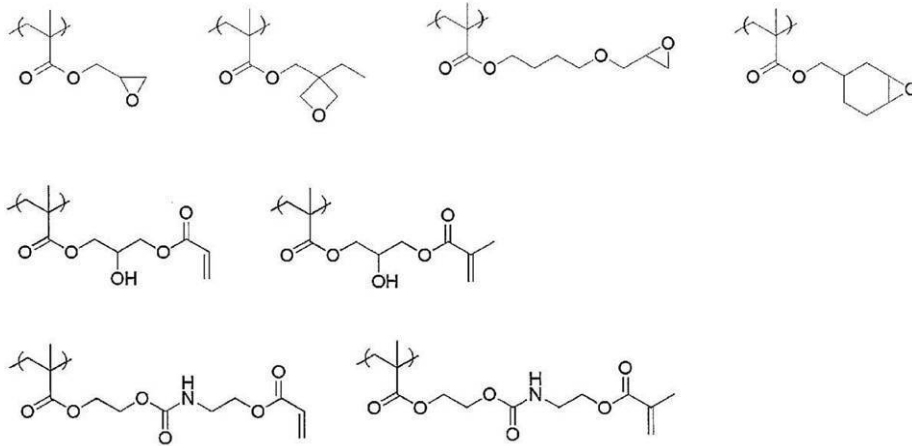
【0 2 7 1】

式(B1)で表される繰り返し単位的具体例としては、以下が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0 2 7 2】

40

【化 2 7】



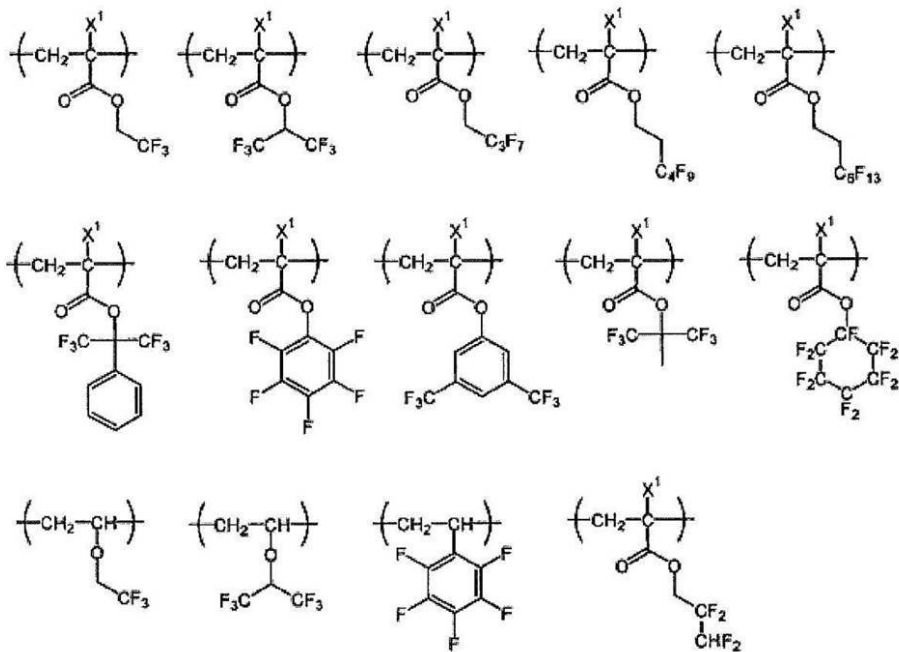
10

【 0 2 7 3】

また、上記式 (B 2) で表される繰り返し単位的具体例としては、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より好ましい。Me はメチル基を表す。

【 0 2 7 4】

【化 2 8】

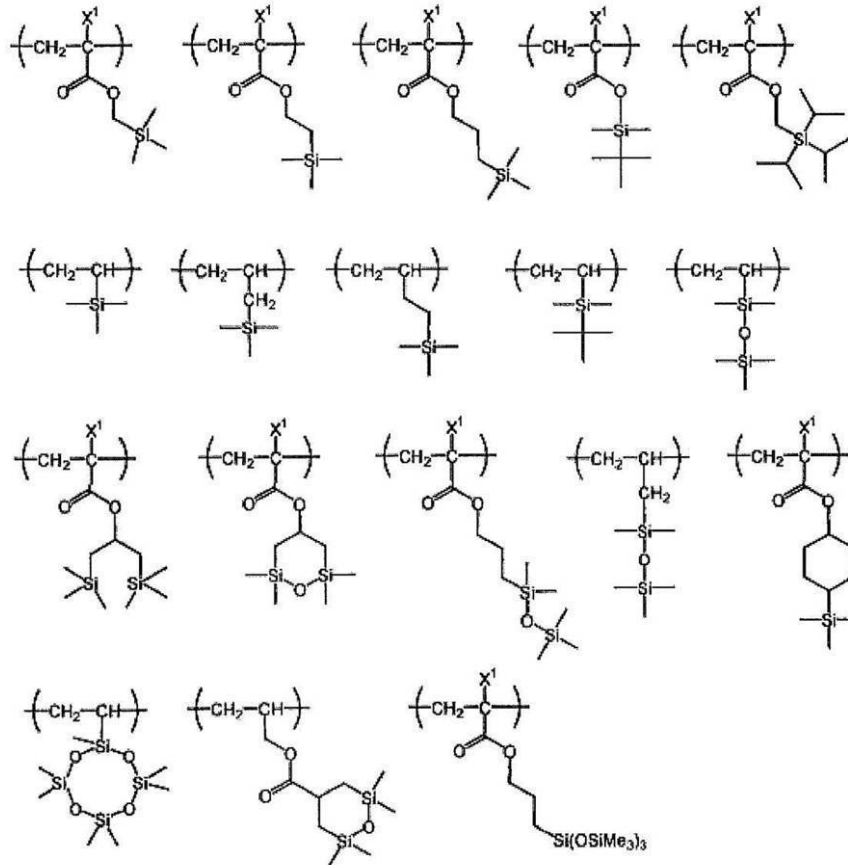


20

30

【 0 2 7 5】

【化 2 9】



10

20

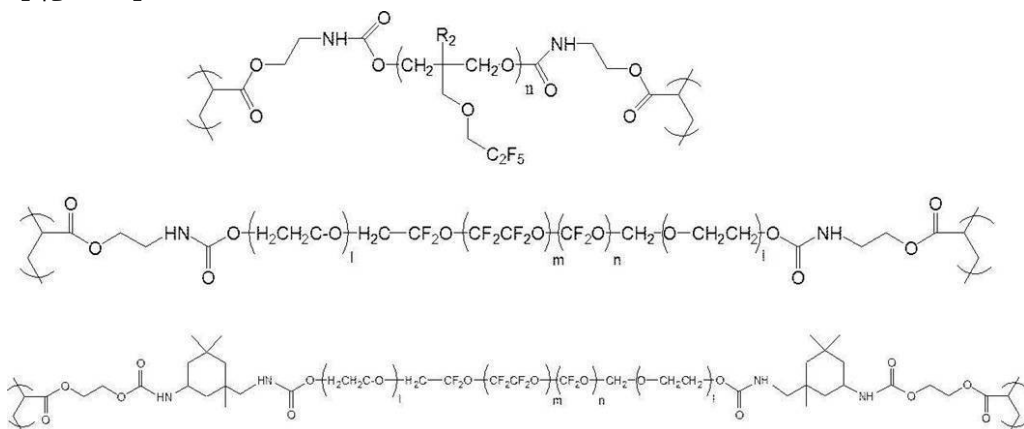
【 0 2 7 6】

また、上記式 (B 3) で表される繰り返し単位的具体例としては、以下が挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。具体例中、1、m、n、h、j 及び k は、1 ~ 100 の整数を表す。

【 0 2 7 7】

30

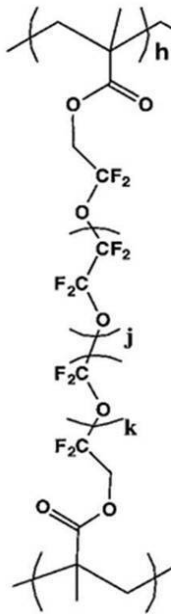
【化 3 0】



40

【 0 2 7 8】

【化 3 1】



10

【 0 2 7 9 】

上記式 (B 1) で表される繰り返し単位の含有量は、特定化合物中の全繰り返し単位に対して、5 ~ 98 モル % であることが好ましく、30 ~ 95 モル % であることがより好ましい。

20

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、特定化合物中の全繰り返し単位に対して、1 ~ 70 モル % であることが好ましく、5 ~ 60 モル % であることがより好ましい。

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。

【 0 2 8 0 】

また、特定化合物は、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、特定化合物中の全繰り返し単位に対して、50 モル % 以下であることが好ましく、30 モル % 以下であることがより好ましい。

30

【 0 2 8 1 】

特定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 2,000 ~ 100,000 であることが好ましく、5,000 ~ 50,000 であることがより好ましい。また、特定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。

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、4.6 mm ID × 15 cm) 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。

40

【 0 2 8 2 】

特定化合物の市販品としては、例えば、フッ素原子を有する特定化合物として、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、メガファックRS - 77、珪素原子を有する特定化合物として、BYK社製のBYK - UV 3500、BYK - UV 3530、BYK - UV 3570、EVONIK社製のTEGO Rad 2010、TEGO Rad

50

2011、TEGO Rad 2100、TEGO Rad 2200N、TEGO Rad 2250、TEGO Rad 2300、TEGO Rad 2500、TEGO Rad 2600、TEGO Rad 2650、TEGO Rad 2700等を利用することができる。

【0283】

特定化合物は、特定化合物単独で波長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、特定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、樹脂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。

10

【0284】

また、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物として、樹脂組成物Bに含まれる反応性シリコンも使用することができる。なお、反応性シリコンの好適態様は上述した通りである。

【0285】

組成物中における特定化合物の含有量は、樹脂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、1～15質量%が更に好ましく、1～10質量%が特に好ましい。

組成物は、特定化合物を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。組成物が特定化合物を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。

20

【0286】

<その他の材料>

樹脂組成物Cにおける材料は、樹脂組成物A中のフィラーを、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物とした以外は同様であり、また、好適態様についても同様である。

【0287】

[樹脂組成物Cの調製方法]

樹脂組成物Cは、前述の成分を混合して調製できる。樹脂組成物Cの調製方法についても、前述した樹脂組成物A、Bと同様であり、好適態様も同様である。

【0288】

30

本発明の樹脂組成物は、チタン窒化物含有粒子に含まれるもの以外の金属、ハロゲンを含む金属塩、酸及びアルカリ等の不純物を含まないことが好ましい。これら材料に含まれる不純物の含有量としては、1ppm以下が好ましく、1ppb以下がより好ましく、100ppt以下が更に好ましく、10ppt以下が特に好ましく、実質的に含まないこと（測定装置の検出限界以下であること）が最も好ましい。

各種材料から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、フィルタを用いた濾過、又は、蒸留による精製工程（特に薄膜蒸留、分子蒸留等）を挙げることができる。蒸留による精製工程は例えば、「<工場操作シリーズ>増補・蒸留、1992年7月31日発行、化学工業社」又は「化学工学ハンドブック、2004年9月30日発行、朝倉書店、95頁～102頁」が挙げられる。フィルタ孔径としては、ポアサイズ10nm以下が好ましく、5nm以下がより好ましく、3nm以下が更に好ましい。フィルタの材質としては、ポリテトラフルオロエチレン製、ポリエチレン製又はナイロン製のフィルタが好ましい。フィルタは、これらの材質とイオン交換メディアを組み合わせた複合材料であってもよい。フィルタは、有機溶剤であらかじめ洗浄したものをを用いてもよい。フィルタ濾過工程では、複数種類のフィルタを直列又は並列に接続して用いてもよい。複数種類のフィルタを使用する場合は、孔径及び/又は材質が異なるフィルタを組み合わせ使用しても良い。また、各種材料を複数回濾過してもよく、複数回濾過する工程が循環濾過工程であってもよい。

40

また、各種材料に含まれる金属等の不純物を低減する方法としては、各種材料を構成する原料として金属含有量が少ない原料を選択する、各種材料を構成する原料に対してフィ

50

ルタ濾過を行う、又は、装置内をテフロン（登録商標）でライニングする等してコンタミネーションを可能な限り抑制した条件下で蒸留を行う等の方法を挙げることができる。各種材料を構成する原料に対して行うフィルタ濾過における好ましい条件は、上記した条件と同様である。

フィルタ濾過の他、吸着材による不純物の除去を行っても良く、フィルタ濾過と吸着材を組み合わせ使用しても良い。吸着材としては、公知の吸着材を用いることができ、例えば、シリカゲル又はゼオライトなどの無機系吸着材、活性炭などの有機系吸着材を使用することができる。

【0289】

[樹脂膜の製造方法]

次に、樹脂膜の製造方法について説明する。

第2の実施形態の樹脂膜は、樹脂組成物Cを用いて製造することが好ましい。なお、顔料層を形成した後に、顔料層の上面にフッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を用いて表面層を形成する手法を妨げるものではない。

樹脂組成物Cを用いて第2の実施形態の樹脂膜を製造する場合、樹脂組成物Cを基板上に付与して、顔料層と表面層とからなる樹脂膜を形成する工程（樹脂層形成工程）を少なくとも有することが好ましい。

樹脂組成物Cが重合開始剤及び重合性化合物等の活性線硬化型材料を含有する硬化性組成物である場合には、樹脂膜の製造方法としては、樹脂組成物Cを基板上に付与して、塗膜を形成する工程（塗膜形成工程）と、塗膜を露光する工程（露光工程）とを有することが好ましい。

さらに、樹脂組成物Cが重合開始剤及び重合性化合物等の活性線硬化型材料を含有する硬化性組成物である場合には、パターン状の樹脂膜を形成することが可能となる。具体的な手順としては、上記塗膜形成工程と、塗膜をパターン状に露光する工程（パターン露光工程）と、未露光部を現像除去してパターン状の樹脂膜を形成する工程（現像工程）とを有することが好ましい。

上記各工程の具体的な手順は、第1の実施形態における各工程の手順と同様であり、またその好適態様も同様である。

【0290】

[第3の実施形態：Raが100～2000であり、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物が表面偏在した樹脂膜]

更に、第1の実施形態の変形例（第3の実施形態）として、第1の実施形態の樹脂膜を、上述するチタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子を含む顔料層と、顔料層上に隣接して配置されたフッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含む表面層とを含む2層構成とし、樹脂膜の最表面となる表面層の表面粗さRaを100～2000としてもよい。

樹脂膜を上記構成とすることで、優れた耐湿性を示すとともに、更に優れた低反射性を示す。

【0291】

上記態様とする場合には、上述した樹脂組成物Aに、更にフッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を配合すればよい。

なお、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含む化合物は樹脂組成物Cで上述したものと同様であり、好適態様（配合量を含む）についても同様である。

また、第3の実施形態の樹脂膜の製造方法も、第1の実施形態と同様であり、その好適態様も同様である。

【0292】

[第4の実施形態：光学濃度の異なる顔料層を積層した樹脂膜]

第4の実施形態における樹脂膜は、上述するチタン原子以外の金属原子を少なくとも1種以上含有するチタン窒化物含有粒子をそれぞれ含有する顔料層Y1及び顔料層Y2を隣接して積層した樹脂膜であり、顔料層Y1と顔料層Y2中に含まれるチタン窒化物含有粒

10

20

30

40

50

子の濃度が互いに異なることを特徴とする。

ここで、「顔料層 Y 1 中に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度」及び「顔料層 Y 2 中に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度」とは、各顔料層の全固形分に対するチタン窒化物含有粒子の含有量に相当する。

【0293】

第4の実施形態における樹脂膜を製造する方法としては、特に限定されず、顔料層 Y 1 を形成する樹脂組成物（以下、「樹脂組成物 D」ともいう。）を用いて基板上に顔料層 Y 1 を形成する工程（顔料層 Y 1 形成工程）と、顔料層 Y 2 を形成する樹脂組成物（以下、「樹脂組成物 E」ともいう。）を用いて顔料層 Y 1 上に顔料層 Y 2 を形成する工程（顔料層 Y 2 形成工程）と、を少なくとも有する。

10

顔料層 Y 1 と顔料層 Y 2 中に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度は互いに異なり、顔料層 Y 1 と顔料層 Y 2 のいずれか一方がチタン窒化物含有粒子の濃度がより小さい顔料層となる。このような2層構造が形成されると、チタン窒化物含有粒子の濃度がより小さい顔料層側から入射する光に対して低反射性を発現する。例えば、顔料層 Y 2 をチタン窒化物含有粒子の濃度がより小さい顔料層として、顔料層 Y 2 側から光を入射した場合、顔料層 Y 1 の表面で反射される光と、顔料層 Y 1 と顔料層 Y 2 との界面で反射される光とが干渉により打ち消されて、低反射性とすることができる。一方、基板側の顔料層 Y 1 をチタン窒化物含有粒子の濃度がより小さい顔料層として、顔料層 Y 1 側から光を入射した場合にも同様の効果が得られる。

【0294】

20

高濃度となる顔料層中のチタン窒化物含有粒子の濃度は、10～65質量%であることが好ましく、30～55質量%であることがより好ましい。低濃度となる顔料層中のチタン窒化物含有粒子の濃度は、1～45質量%であることが好ましく、1～40質量%であることがより好ましい。（顔料層 Y 1 に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度）-（顔料層 Y 2 に含まれるチタン窒化物含有粒子の濃度）の絶対値は、5～40質量%であることが好ましい。

【0295】

顔料層 Y 1 及び Y 2 の膜厚は、それぞれ0.3～1.2 μmであることが好ましく、0.4～1.0 μmであることがより好ましい。また、両層を合わせた全体の膜厚は、0.5～2.0 μmであることが好ましく、1.0～1.5 μmであることがより好ましい。上記厚みは平均厚みであり、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。

30

【0296】

樹脂膜の光学濃度（optical density、以下、「OD値」）は、波長380～700 nmの可視光域において3以上が好ましく、4～5がより好ましい。全体のOD値が3未満であると、バックライトの光が一部透過してコントラストの低下原因となる。一方で、5を超えると、黒色顔料の添加量が増えて相対的に反射率が高くなる傾向がある。

【0297】

チタン窒化物含有粒子の濃度が低濃度となる顔料層のOD値は、0.5～2.0が好ましく、0.8～1.5がより好ましい。一方、チタン窒化物含有粒子の濃度が高濃度となる顔料層のOD値は、1.0～5.0が好ましく、2.0～3.5がより好ましい。

40

【0298】

樹脂組成物 D、E に含まれる材料としては、第1実施形態の樹脂組成物 A に含まれる材料が例示され、また好適範囲も同様である。

樹脂組成物 D、E が重合開始剤及び重合性化合物等の活性線硬化型材料を含有する硬化性組成物である場合には、更に顔料層を露光する工程（露光工程）と、を備えていてもよい。露光工程を、顔料層をパターン状に露光する工程とする場合は、この露光工程の後に、未露光部を現像除去して着色パターンを形成する工程（現像工程）を更に備えていてもよい。

50

上記塗膜形成工程、露光工程、現像工程の好適態様については、第1の実施形態における顔料層形成工程、露光工程、現像工程とそれぞれ同様であり、またその好適態様も同様である。

【0299】

〔カラーフィルタ、遮光膜〕

本発明の第1～第4の実施形態の樹脂膜は、カラーフィルタ又は遮光膜として好ましく用いることができる。特に、上記樹脂膜が露光により硬化された膜を好ましく用いることができる。なお、後述するように、遮光膜は各部材上に適宜配置され、例えば、額縁状に配置されていてもよい。

【0300】

カラーフィルタは、CCD（電荷結合素子）又はCMOS（相補性金属酸化膜半導体）等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD又はCMOS等に好適である。カラーフィルタは、例えば、CCD又はCMOSを構成する各画素の受光部と、集光するためのマイクロレンズと、の間に配置して用いることができる。

【0301】

また、カラーフィルタは、有機EL素子用として好ましく用いることができる。有機EL素子としては、白色有機EL素子が好ましい。有機EL素子は、タンデム構造であることが好ましい。有機EL素子のタンデム構造については、特開2003-45676号公報、三上明義監修、「有機EL技術開発の最前線-高輝度・高精度・長寿命化・ノウハウ集-」、技術情報協会、326-328ページ、2008年などに記載されている。有機EL素子のタンデム構造としては、例えば、基板の一面において、光反射性を備えた下部電極と光透過性を備えた上部電極との間に有機EL層を設けた構造などが挙げられる。下部電極は、可視光の波長域において十分な反射率を有する材料により構成されていることが好ましい。有機EL層は、複数の発光層を含み、それら複数の発光層が積層された積層構造（タンデム構造）を有していることが好ましい。有機EL層は、例えば、複数の発光層には、赤色発光層、緑色発光層及び青色発光層を含むことができる。そして、複数の発光層とともに、それらは発光層を発光させるための複数の発光補助層を併せて有することが好ましい。有機EL層は、例えば、発光層と発光補助層とが交互に積層する積層構造とすることができる。こうした構造の有機EL層を有する有機EL素子は、白色光を発光することができる。その場合、有機EL素子が発光する白色光のスペクトルは、青色領域（430nm-485nm）、緑色領域（530nm-580nm）及び黄色領域（580nm-620nm）に強い極大発光ピークを有するものが好ましい。これらの発光ピークに加え更に赤色領域（650nm-700nm）に極大発光ピークを有するものがより好ましい。白色光を発光する有機EL素子（白色有機EL素子）と、本発明のカラーフィルタとを組み合わせることにより、色再現性上優れた分光が得られ、より鮮明な映像又は画像を表示可能である。

【0302】

遮光膜は、画像表示装置又はセンサモジュール内の各種部材（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、固体撮像素子裏面など）などに形成して用いることができる。

また、赤外光カットフィルタの表面上の少なくとも一部に、遮光膜を形成して、遮光膜付き赤外光カットフィルタとしてもよい。

遮光膜の厚さは特に制限されず、0.2～25μmが好ましく、1.0～10μmがより好ましい。上記厚さは平均厚さであり、遮光膜の任意の5点以上の厚さを測定し、それらを算術平均した値である。

遮光膜の反射率は、10%以下が好ましく、8%以下がより好ましく、6%以下が更に好ましく、4%以下が特に好ましい。なお、遮光膜の反射率は、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社製分光器UV4100（商品名）により測定した値である。

10

20

30

40

50

【 0 3 0 3 】

〔 固体撮像素子 〕

本発明の固体撮像素子は、上述した第 1 ～ 4 の実施形態の樹脂膜（カラーフィルタ、遮光膜など）を備える。本発明の固体撮像素子の構成としては、本発明の樹脂膜を備え、固体撮像素子として機能する構成であれば特に限定はなく、例えば、以下のような構成が挙げられる。

【 0 3 0 4 】

基板上に、固体撮像素子（CCDイメージセンサー、CMOSイメージセンサー等）の受光エリアを構成する複数のフォトダイオード及びポリシリコン等からなる転送電極を有し、フォトダイオード及び転送電極上にフォトダイオードの受光部のみ開口した遮光膜を有し、遮光膜上に遮光膜全面及びフォトダイオード受光部を覆うように形成された窒化シリコン等からなるデバイス保護膜を有し、デバイス保護膜上に、カラーフィルタを有する構成である。

更に、デバイス保護層上であってカラーフィルタの下（基板に近い側）に集光手段（例えば、マイクロレンズ等）を有する構成、カラーフィルタ上に集光手段を有する構成などであってもよい。また、カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各色画素を形成する硬化膜が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各色画素に対して低屈折率であることが好ましい。このような構造を有する撮像素子の例としては、特開 2 0 1 2 - 2 2 7 4 7 8 号公報、特開 2 0 1 4 - 1 7 9 5 7 7 号公報に記載の装置が挙げられる。

【 0 3 0 5 】

〔 画像表示装置 〕

本発明の硬化膜（カラーフィルタ、遮光膜など）は、液晶表示装置又は有機エレクトロルミネッセンス表示装置などの、画像表示装置に用いることができる。

【 0 3 0 6 】

表示装置の定義又は各表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 1990年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載されている。また、液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 1994年発行）」に記載されている。本発明が適用できる液晶表示装置に特に制限はなく、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている色々な方式の液晶表示装置に適用できる。

【 0 3 0 7 】

本発明におけるカラーフィルタは、カラーTFT（Thin Film Transistor）方式の液晶表示装置に用いてもよい。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。更に、本発明はIPS（In Plane Switching）などの横電界駆動方式、MVA（Multi-domain Vertical Alignment）などの画素分割方式などの視野角が拡大された液晶表示装置のほか、STN（Super-Twist Nematic）、TN（Twisted Nematic）、VA（Vertical Alignment）、OCS（on-chip spacer）、FFS（fringe field switching）、及び、R-OCB（Reflective Optically Compensated Bend）等にも適用できる。

また、本発明におけるカラーフィルタは、明るく高精細なCOA（Color-filter On Array）方式にも供することが可能である。COA方式の液晶表示装置にあっては、カラーフィルタに対する要求特性は、前述のような通常の要求特性に加えて、層間絶縁膜に対する要求特性、すなわち低誘電率及び剥離液耐性が要求とされることがある。本発明のカラーフィルタは、耐光性などに優れるので、解像度が高く長期耐久性に優れたCOA方式の液晶表示装置を提供することができる。なお、低誘電率の要求特性

を満足するためには、カラーフィルタ層の上に樹脂被膜を設けてもよい。

これらの画像表示方式については、例えば、「E L、P D P、L C Dディスプレイ - 技術と市場の最新動向 - (東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行)」の43ページなどに記載されている。

【0308】

本発明の液晶表示装置は、本発明におけるカラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成されてもよい。本発明のカラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場(島健太郎(株)シーエムシー 1994年発行)」、「2003液晶関連市場の現状と将来展望(下巻)(表良吉(株)富士キメラ総研、2003年発行)」に記載されている。

バックライトに関しては、SID meeting Digest 1380(2005)(A.Konno et.al)のほか、月刊ディスプレイ 2005年12月号の18~24ページ(島康裕)、同25~30ページ(八木隆明)などに記載されている。

【0309】

また、硬化性組成物を硬化して得られた硬化膜は、パーソナルコンピュータ、タブレット、携帯電話、スマートフォン又はデジタルカメラなどのポータブル機器；プリンタ複合機又はスキャナなどのOA(Office Automation)機器；監視カメラ、バーコードリーダ、現金自動預け払い機(ATM)、ハイスピードカメラ、又は顔画像認証を使用した本人認証などの産業用機器；車載用カメラ機器；内視鏡、カプセル内視鏡、又はカテーテルなどの医療用カメラ機器；生体センサー、バイオセンサー、軍事偵察用カメラ、立体地図用カメラ、気象・海洋観測カメラ、陸地資源探査カメラ、又は宇宙の天文・深宇宙ターゲット用の探査カメラなどの宇宙用機器などに使用される光学フィルタ又はモジュールの遮光部材、遮光層、反射防止部材又は反射防止層に用いることができる。

【0310】

また、硬化性組成物を硬化して得られた硬化膜は、マイクロLED(Light Emitting Diode)又はマイクロOLED(Organic Light Emitting Diode)などの用途にも用いることができる。特に限定されず、マイクロLED又はマイクロOLEDに使用される光学フィルタ又は光学フィルムのほか、遮光機能又は反射防止機能を付与する部材に対して好適に用いられる。

マイクロLED又はマイクロOLEDの例としては特表2015-500562号公報又は特表2014-533890号公報のものが挙げられる。

【0311】

また、硬化性組成物を硬化して得られた硬化膜は、量子ドットディスプレイなどの用途にも用いることができる。特に限定されず、量子ドットディスプレイに使用される光学フィルタ又は光学フィルムのほか、遮光機能又は反射防止機能を付与する部材に対して好適に用いられる。

量子ドットディスプレイの例としては、米国特許出願公開第2013/0335677号、米国特許出願公開第2014/0036536号、米国特許出願公開第2014/0036203号又は米国特許出願公開第2014/0035960号のものが挙げられる。

【実施例】

【0312】

以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。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。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「%」は、質量基準である。

【0313】

以下、実施例及び比較例で用いた各成分について詳述する。

【 0 3 1 4 】

(顔 料)

(黒色顔料 P i g - 1)

黒色顔料 P i g - 1 を以下の条件で作製した。

高周波電力 5 . 5 k W

プラズマガス流量 アルゴン 5 L / m i n + 窒素 5 L / m i n

噴霧ガス流量 窒素 2 0 L / m i n

粉体供給 日本電子製粉末供給装置 T P - 9 9 0 1 0 F D R

供給ガス 窒素 1 5 L / m i n

供給量 1 5 g / m i n

粉体 T i 粉末 東邦チタニウム製 T C - 2 0 0

A g 粉末 三井金属製 S P Q 0 3 R

F e 粉末 J F E スチール製 J I P 2 7 0 M

10

【 0 3 1 5 】

プラズマ処理後の粒子を、A r ガス雰囲気下で O₂ 濃度 5 0 p p m 以下、3 0 の条件で 2 4 時間静置した後、O₂ 濃度が 1 0 0 p p m となるように A r ガス雰囲気中に O₂ ガスを導入した状態において 3 0 の条件で 2 4 時間静置した。

【 0 3 1 6 】

得られたチタン窒化物含有粒子 (黒色顔料 P i g - 1) について、I C P 発光分光分析法によって、チタン (T i) 原子、金属原子の含有量を測定した。

20

黒色顔料 P i g - 1 の全量 (1 0 0 質量 %) に対して、T i 原子の含有量が 6 0 質量 % 、A g 原子の含有量が 1 5 質量 % 、F e 原子の含有量が 1 質量 % であった。なお、I C P 発光分光分析法には、セイコーインスツルメンツ社製の I C P 発光分光分析装置「S P S 3 0 0 0」(商品名) を用いた。

また、窒素原子、酸素原子の含有量については、堀場製作所製の酸素・窒素分析装置「E M G A - 6 2 0 W / C」(商品名) を用いて測定し、不活性ガス融解 - 熱伝導度法により算出した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 1 の全量 (1 0 0 質量 %) に対して 1 9 質量 % であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 1 の全量 (1 0 0 質量 %) に対して 5 質量 % であった。

【 0 3 1 7 】

30

また、黒色顔料 P i g - 1 について、下記の方法により X 線回折試験を行った。

X 線回折は粉末試料をアルミ製標準試料ホルダーに詰め、広角 X 線回折法 (理学電機社製 R U - 2 0 0 R) により測定した。測定条件としては、X 線源は C u K α 線とし、出力は 5 0 k V / 2 0 0 m A 、スリット系は 1 ° - 1 ° - 0 . 1 5 m m - 0 . 4 5 m m 、測定ステップ (2 θ) は 0 . 0 2 ° 、スキャン速度は 2 ° / 分とした。回折角 2 θ = 4 6 ° 付近に観察される T i N (2 0 0) 面に由来するピークの回折角を測定した。

その結果、黒色顔料 P i g - 1 の T i N (2 0 0) 面に由来するピークの回折角 2 θ は、4 2 . 5 ° であった。

【 0 3 1 8 】

黒色顔料 P i g - 1 の比表面積は、日本ベル (株) 製高精度全自動ガス吸着装置 (“ B E L S O R P ” 3 6) を用い、1 0 0 で真空脱気後、N₂ ガスの液体窒素温度 (7 7 K) における吸着等温線を測定し、この等温線を B E T 法で解析して求めた。その結果、B E T 法を用いて求められた黒色顔料 P i g - 1 の比表面積は、2 9 m² / g であった。

40

【 0 3 1 9 】

(黒色顔料 P i g - 2)

黒色顔料 P i g - 2 を以下の条件で作製した。

高周波電力 5 . 5 k W

プラズマガス流量 アルゴン 5 L / m i n + 窒素 5 L / m i n

噴霧ガス流量 窒素 2 0 L / m i n

粉体供給 日本電子製粉末供給装置 T P - 9 9 0 1 0 F D R

50

供給ガス 窒素 15 L / min
 供給量 15 g / min
 粉体 Ti 粉末 東邦チタニウム製 TC - 200
 Ag 粉末 三井金属製 SPQ03R
 Ni 粉末 東邦チタニウム製

【0320】

プラズマ処理後の粒子を、Ar ガス雰囲気下で O_2 濃度 50 ppm 以下、30 の条件で 24 時間静置した後、 O_2 濃度が 100 ppm となるように Ar ガス雰囲気中に O_2 ガスを導入した状態において 30 の条件で 24 時間静置した。

【0321】

得られたチタン窒化物含有粒子（黒色顔料 Pig - 2）について、ICP 発光分光分析法によって、チタン（Ti）原子、金属原子の含有量を測定した。

黒色顔料 Pig - 2 の全量（100 質量％）に対して、Ti 原子の含有量が 65 質量％、Ag 原子の含有量が 8 質量％、Ni 原子の含有量が 2 質量％であった。なお、ICP 発光分光分析法には、セイコーインスツルメンツ社製の ICP 発光分光分析装置「SPS3000」（商品名）を用いた。

また、窒素原子、酸素原子の含有量については、堀場製作所製の酸素・窒素分析装置「EMGA - 620W/C」（商品名）を用いて測定し、不活性ガス融解 - 熱伝導度法により算出した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 Pig - 2 の全量（100 質量％）に対して 20 質量％であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 Pig - 2 の全量（100 質量％）に対して 5 質量％であった。

【0322】

また、黒色顔料 Pig - 2 について、下記の方法により X 線回折試験を行った。

X 線回折は粉末試料をアルミ製標準試料ホルダーに詰め、広角 X 線回折法（理学電機社製 RU - 200R）により測定した。測定条件としては、X 線源は Cu K α 線とし、出力は 50 kV / 200 mA、スリット系は 1° - 1° - 0.15 mm - 0.45 mm、測定ステップ（2 θ ）は 0.02°、スキャン速度は 2° / 分とした。回折角 2 θ = 46° 付近に観察される TiN（200）面に由来するピークの回折角を測定した。

その結果、黒色顔料 Pig - 2 の TiN（200）面に由来するピークの回折角 2 θ は、42.6° であった。

【0323】

黒色顔料 Pig - 2 の比表面積は、日本ベル（株）製高精度全自動ガス吸着装置（“BELSORP”36）を用い、100 で真空脱気後、 N_2 ガスの液体窒素温度（77 K）における吸着等温線を測定し、この等温線を BET 法で解析して求めた。その結果、BET 法を用いて求められた黒色顔料 Pig - 2 の比表面積は、33 m² / g であった。

【0324】

（黒色顔料 Pig - 3）

以下の粉体を用いた他は黒色顔料 Pig - 2 と同じ方法により、黒色顔料 Pig - 3 を作製した。なお、V 粉末はバナジウム粉末を指す。

粉体 Ti 粉末 東邦チタニウム製 TC - 200
 Ag 粉末 三井金属製 SPQ03R
 V 粉末 太陽鋳工製 VN200

【0325】

プラズマ処理後の粒子を、Ar ガス雰囲気下で O_2 濃度 50 ppm 以下、100 の条件で 24 時間静置した後、 O_2 濃度が 100 ppm となるように Ar ガス雰囲気中に O_2 ガスを導入した状態において 100 の温度下、24 時間静置した。

【0326】

黒色顔料 Pig - 2 と同じ方法で、得られたチタン窒化物含有粒子（黒色顔料 Pig - 3）のチタン（Ti）原子、金属原子の含有量を測定した。

結果、黒色顔料 Pig - 3 の全量（100 質量％）に対して、Ti 原子の含有量が 50

10

20

30

40

50

質量%、A g 原子の含有量が 20 質量%、V 原子の含有量が 1 質量%であった。

また、窒素原子、酸素原子の含有量についても黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で測定した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 3 の全量 (100 質量%) に対して 19 質量%であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 3 の全量 (100 質量%) に対して 10 質量%であった。

【 0 3 2 7 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で T i N (200) 面に由来するピークの回折角 2θ 評価したところ、黒色顔料 P i g - 3 の T i N (200) 面に由来するピークの回折角 2θ は、 42.8° であった。

【 0 3 2 8 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で黒色顔料 P i g - 3 の比表面積を求めたところ、比表面積は、 $25\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【 0 3 2 9 】

(黒色顔料 P i g - 4)

以下の粉体を用いた他は黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法により、黒色顔料 P i g - 4 を作製した。なお、W 粉末はタンゲステン粉末を指す。

粉体 T i 粉末 東邦チタニウム製 T C - 200
 W 粉末 日本新金属製 W - H
 F e 粉末 J F E スチール製 J I P 270M

【 0 3 3 0 】

プラズマ処理後の粒子を、A r ガス雰囲気下で O_2 濃度 50 ppm 以下、200 の条件で 24 時間静置した後、 O_2 濃度が 100 ppm となるように A r ガス雰囲気中に O_2 ガスを導入した状態において 200 の温度下、24 時間静置した。

【 0 3 3 1 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で、得られたチタン窒化物含有粒子 (黒色顔料 P i g - 4) のチタン (T i) 原子、金属原子の含有量を測定した。

結果、黒色顔料 P i g - 4 の全量 (100 質量%) に対して、T i 原子の含有量が 50 質量%、W 原子の含有量が 12.99 質量%、F e 原子の含有量が 0.01 質量%であった。

また、窒素原子、酸素原子の含有量についても黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で測定した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 4 の全量 (100 質量%) に対して 20 質量%であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 4 の全量 (100 質量%) に対して 17 質量%であった。

【 0 3 3 2 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で T i N (200) 面に由来するピークの回折角 2θ 評価したところ、黒色顔料 P i g - 4 の T i N (200) 面に由来するピークの回折角 2θ は、 43.0° であった。

【 0 3 3 3 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で黒色顔料 P i g - 4 の比表面積を求めたところ、比表面積は、 $27\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【 0 3 3 4 】

(黒色顔料 P i g - 5) 以下の粉体を用いた他は黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法により、黒色顔料 P i g - 5 を作製した。

粉体 T i 粉末 東邦チタニウム製 T C - 200
 N i 粉末 東邦チタニウム製
 F e 粉末 J F E スチール製 J I P 270M

【 0 3 3 5 】

プラズマ処理後の粒子を、A r ガス雰囲気下で O_2 濃度 50 ppm 以下、200 の条件で 24 時間静置した後、 O_2 濃度が 1000 ppm となるように A r ガス雰囲気中に O_2 ガスを導入した状態において 200 の温度下、24 時間静置した。

【 0 3 3 6 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で、得られたチタン窒化物含有粒子（黒色顔料 P i g - 5）のチタン（T i）原子、金属原子の含有量を測定した。

結果、黒色顔料 P i g - 5 の全量（100質量％）に対して、T i 原子の含有量が52質量％、N i 原子の含有量が5質量％、F e 原子の含有量が2質量％であった。

また、窒素原子、酸素原子の含有量についても黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で測定した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 5 の全量（100質量％）に対して20質量％であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 5 の全量（100質量％）に対して21質量％であった。

【 0 3 3 7 】

10

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で T i N（200）面に由来するピークの回折角 2θ 評価したところ、黒色顔料 P i g - 5 の T i N（200）面に由来するピークの回折角 2θ は、 43.5° であった。

【 0 3 3 8 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で黒色顔料 P i g - 5 の比表面積を求めたところ、比表面積は、 $34\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【 0 3 3 9 】

（黒色顔料 P i g - 6）

以下の粉体を用いた他は黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法により、黒色顔料 P i g - 6 を作製した。

20

粉体	T i 粉末	東邦チタニウム製 T C - 200
	A g 粉末	三井金属製 S P Q 03R
	W 粉末	日本新金属製 W - H
	V 粉末	太陽鉬工製 V N 200

【 0 3 4 0 】

プラズマ処理後の粒子を、A r ガス雰囲気下で O_2 濃度 50ppm 以下、30 の条件で24時間静置した後、 O_2 濃度が100ppmとなるように A r ガス雰囲気にて O_2 ガスを導入した状態において30 の温度下、24時間静置した。

【 0 3 4 1 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で、得られたチタン窒化物含有粒子（黒色顔料 P i g - 6）のチタン（T i）原子、金属原子の含有量を測定した。

30

結果、黒色顔料 P i g - 6 の全量（100質量％）に対して、T i 原子の含有量が57質量％、A g 原子の含有量が10質量％、W 原子の含有量が7.99質量％、V 原子の含有量が0.01質量％であった。

また、窒素原子、酸素原子の含有量についても黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で測定した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 6 の全量（100質量％）に対して18質量％であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 6 の全量（100質量％）に対して7質量％であった。

【 0 3 4 2 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で T i N（200）面に由来するピークの回折角 2θ 評価したところ、黒色顔料 P i g - 6 の T i N（200）面に由来するピークの回折角 2θ は、 42.7° であった。

40

【 0 3 4 3 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で黒色顔料 P i g - 6 の比表面積を求めたところ、比表面積は、 $32\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【 0 3 4 4 】

（黒色顔料 P i g - 7）

以下の粉体を用いた他は黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法により、黒色顔料 P i g - 7 を作製した。

粉体	T i 粉末	東邦チタニウム製 T C - 200
----	--------	--------------------

50

A g 粉末 三井金属製 S P Q 0 3 R

F e 粉末 J F E スチール製 J I P 2 7 0 M

【 0 3 4 5 】

プラズマ処理後の粒子を、A r ガス雰囲気下で O₂ 濃度 5 0 p p m 以下、3 0 0 の条件で 2 4 時間静置した後、O₂ 濃度が 1 0 0 0 p p m となるように A r ガス雰囲気に O₂ ガスを導入した状態において 3 0 0 の温度下、2 4 時間静置した。

【 0 3 4 6 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で、得られたチタン窒化物含有粒子（黒色顔料 P i g - 7）のチタン（T i）原子、金属原子の含有量を測定した。

結果、黒色顔料 P i g - 7 の全量（1 0 0 質量％）に対して、T i 原子の含有量が 5 0 質量％、A g 原子の含有量が 5 質量％、F e 原子の含有量が 2 質量％であった。

また、窒素原子、酸素原子の含有量についても黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で測定した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 7 の全量（1 0 0 質量％）に対して 2 0 質量％であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 7 の全量（1 0 0 質量％）に対して 2 3 質量％であった。

【 0 3 4 7 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で T i N（2 0 0）面に由来するピークの回折角 2 θ 評価したところ、黒色顔料 P i g - 7 の T i N（2 0 0）面に由来するピークの回折角 2 θ は、4 3 . 7 ° であった。

【 0 3 4 8 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で黒色顔料 P i g - 7 の比表面積を求めたところ、比表面積は、3 0 m² / g であった。

【 0 3 4 9 】

（黒色顔料 P i g - 8）

以下の粉体を用いた他は黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法により、黒色顔料 P i g - 8 を作製した。

粉体 T i 粉末 東邦チタニウム製 T C - 2 0 0

N i 粉末 東邦チタニウム製

V 粉末 太陽鋳工製 V N 2 0 0

【 0 3 5 0 】

プラズマ処理後の粒子を、A r ガス雰囲気下で O₂ 濃度 5 0 p p m 以下、3 0 0 の条件で 2 4 時間静置した後、O₂ 濃度が 1 0 0 0 p p m となるように A r ガス雰囲気に O₂ ガスを導入した状態において 3 0 0 の温度下、2 4 時間静置した。

【 0 3 5 1 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で、得られたチタン窒化物含有粒子（黒色顔料 P i g - 8）のチタン（T i）原子、金属原子の含有量を測定した。

結果、黒色顔料 P i g - 8 の全量（1 0 0 質量％）に対して、T i 原子の含有量が 4 7 質量％、N i 原子の含有量が 1 0 質量％、V 原子の含有量が 2 質量％であった。

また、窒素原子、酸素原子の含有量についても黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で測定した。その結果、窒素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 8 の全量（1 0 0 質量％）に対して 1 8 質量％であり、酸素原子の含有量は、黒色顔料 P i g - 8 の全量（1 0 0 質量％）に対して 2 3 質量％であった。

【 0 3 5 2 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で T i N（2 0 0）面に由来するピークの回折角 2 θ 評価したところ、黒色顔料 P i g - 8 の T i N（2 0 0）面に由来するピークの回折角 2 θ は、4 3 . 7 ° であった。

【 0 3 5 3 】

黒色顔料 P i g - 2 と同じ方法で黒色顔料 P i g - 8 の比表面積を求めたところ、比表面積は、2 6 m² / g であった。

【 0 3 5 4 】

黒色顔料 P i g - 1 ~ 黒色顔料 P i g - 8 の組成、製法、物性を下記表 1 に示す。

【 0 3 5 5 】

【表 1】

黒色顔料種	組成(比率(質量比))						製法		物性	
	Ti	第2金属	第3金属	第4金属	N量	O量	保持	酸素	2θ(°)	比表面積
黒色顔料Pig-1	Ti	Ag	Fe	—	N	O	30℃	100ppm	42.5	29
	60	15	1	—	19	5				
黒色顔料Pig-2	Ti	Ag	Ni	—	N	O	30℃	100ppm	42.6	33
	65	8	2	—	20	5				
黒色顔料Pig-3	Ti	Ag	V	—	N	O	100℃	100ppm	42.8	25
	50	20	1	—	19	10				
黒色顔料Pig-4	Ti	W	Fe	—	N	O	200℃	100ppm	43.0	27
	50	12.99	0.01	—	20	17				
黒色顔料Pig-5	Ti	Ni	Fe	—	N	O	200℃	1000ppm	43.5	34
	52	5	2	—	20	21				
黒色顔料Pig-6	Ti	Ag	W	V	N	O	30℃	100ppm	42.7	32
	57	10	7.99	0.01	18	7				
黒色顔料Pig-7	Ti	Ag	Fe	—	N	O	300℃	1000ppm	43.7	30
	50	5	2	—	20	23				
黒色顔料Pig-8	Ti	Ni	V	—	N	O	300℃	1000ppm	43.7	26
	47	10	2	—	18	23				

【 0 3 5 6 】

(顔料分散液 A の作製方法)

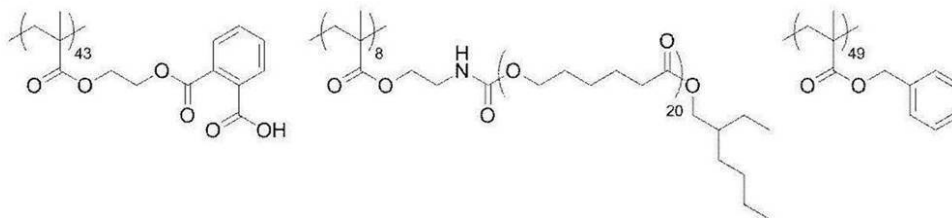
下記組成 1 に示す成分を、攪拌機 (I K A 社製 E U R O S T A R) を使用して、15 分間混合し、分散物 A を得た。

なお、以下に記載の樹脂 (X - 1) は、特開 2 0 1 3 - 2 4 9 4 1 7 号公報の記載を参照して合成した。また、樹脂 (X - 1) の重量平均分子量は 3 0 , 0 0 0 であり、酸価は 6 0 m g K O H / g であり、グラフト鎖の原子数 (水素原子を除く。) は 1 1 7 であった。

【 0 3 5 7 】

【化 3 2】

X-1



【 0 3 5 8 】

- 組成 1 -

- ・ 黒色顔料 P i g - 1 : 2 5 質量部
- ・ 樹脂 (X - 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 3 0 質量 % 溶液 : 2 5 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 (P G M E A) (溶剤) : 2 3 質量部
- ・ 酢酸ブチル (B A) (溶剤) : 2 7 質量部

【 0 3 5 9 】

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 N P M P i l o t を使用して下記条件にて分散処理を行い、顔料分散液 A を得た。

(分散条件)

- ・ ビーズ径 : φ 0 . 0 5 m m
- ・ ビーズ充填率 : 6 5 体積 %
- ・ ミル周速 : 1 0 m / s e c
- ・ セパレーター周速 : 1 1 m / s
- ・ 分散処理する混合液量 : 1 5 . 0 g
- ・ 循環流量 (ポンプ供給量) : 6 0 k g / h o u r
- ・ 処理液温度 : 2 0 ~ 2 5

- ・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

【0360】

(顔料分散液 B の作製方法)

黒色顔料 Pig - 1 を Pig - 2 に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 B を作製した。

【0361】

(顔料分散液 C の作製方法)

黒色顔料 Pig - 1 を三菱マテリアル社製「13M - T (商品名)」に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 C を作製した。

なお、三菱マテリアル社製「13M - T (商品名)」中に含まれる顔料粒子は、酸窒化チタンである。

【0362】

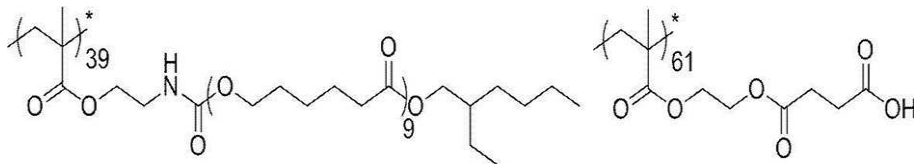
(顔料分散液 D の作製方法)

樹脂 (X - 1) を下記構造の樹脂 (X - 2) に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 D を作製した。

【0363】

(樹脂 (X - 2))

【化33】



【0364】

なお、樹脂 (X - 2) の重量平均分子量は 25000 であり、酸価は 53 mg KOH / g であり、グラフト鎖の原子数 (水素原子を除く。) は 72 であった。

【0365】

(顔料分散液 E の作製方法)

黒色顔料 Pig - 1 を黒色顔料 Pig - 3 に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 E を作製した。

【0366】

(顔料分散液 F の作製方法)

黒色顔料 Pig - 1 を黒色顔料 Pig - 4 に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 F を作製した。

【0367】

(顔料分散液 G の作製方法)

黒色顔料 Pig - 1 を黒色顔料 Pig - 5 に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 G を作製した。

【0368】

(顔料分散液 H の作製方法)

黒色顔料 Pig - 1 を黒色顔料 Pig - 6 に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 H を作製した。

【0369】

(顔料分散液 I の作製方法)

黒色顔料 Pig - 1 を黒色顔料 Pig - 7 に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 I を作製した。

【0370】

(顔料分散液 J の作製方法)

黒色顔料 P i g - 1 を黒色顔料 P i g - 8 に替えた以外は上記顔料分散液 A の作製方法と同じ方法で顔料分散液 J を作製した。

【 0 3 7 1 】

(赤色顔料分散液)

次いで、文献 (国際公開第 2 0 1 5 / 0 2 9 6 4 3 号) の段落 < 0 4 0 9 > を参考に赤色顔料分散液を作製した。

【 0 3 7 2 】

(バインダー樹脂)

・ P - 1 : アクリベース F F - 1 8 7 (藤倉化成株式会社製)

・ P - 2 : アクリキュア R D - F 8 (日本触媒株式会社製)

10

【 0 3 7 3 】

・ P - 3 :

4 , 4 ' - ジアミノフェニルエーテル (0 . 3 0 モル当量) 、パラフェニレンジアミン (0 . 6 5 モル当量) 、ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (0 . 0 5 モル当量) 、 γ - ブチロラクトン 8 5 0 g 及び N - メチル - 2 - ピロリドン 8 5 0 g を混合して混合物を得た後、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - オキシジフタルカルボン酸二無水物 (0 . 9 9 7 5 モル当量) をさらに混合物に添加して、その後、混合物を 8 0 で 3 時間反応させた。得られた反応物に更に無水マレイン酸 (0 . 0 2 モル当量) を添加して、8 0 で 1 時間反応させて、ポリマー 3 としてポリアミック酸 (ポリマー濃度 2 0 質量 %) 溶液を得た。

20

【 0 3 7 4 】

・ P - 4 :

文献 (特許第 3 1 2 0 4 7 6 号公報 ; 実施例 1) 記載の方法により、メチルメタクリレート / メタクリル酸 / スチレン共重合体 (質量比 3 0 / 4 0 / 3 0) を合成後、グリシジルメタクリレート 4 0 質量部を付加させた。その後、精製水で再沈した後、濾過により固形分を回収し、固形分を乾燥することにより、ポリマー 4 として、平均分子量 (M w) 4 0 , 0 0 0 、酸価 1 1 0 (m g K O H / g) のアクリルポリマー粉末を得た。

【 0 3 7 5 】

・ P - 5 : アクリベース F F - 4 2 6 (藤倉化成株式会社)

【 0 3 7 6 】

(フィラー)

・中空シリカ : スルーリア 5 3 2 0 、粒子分布極大値 : 7 5 n m 、日揮触媒化成社製 (2 0 w t % M I B K (メチルイソブチルケトン) 溶液)

・シリカ 1 : F F - D - B 1 、粒子分布極大値 : 3 0 0 n m 、公進ケミカル社製 (7 2 w t % P G M E 溶液)

・シリカ 2 : F F - B - B 1 、粒子分布極大値 : 3 0 n m 、公進ケミカル社製 (6 0 w t % P G M E 溶液)

・アクリル粒子 1 : M X - 8 0 H 3 w T 、粒子分布極大値 : 8 0 0 n m 、綜研化学社製 (粉体)

・アクリル粒子 2 : M P - 3 0 0 、粒子分布極大値 : 1 0 0 n m 、綜研化学社製

40

【 0 3 7 7 】

(フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物)

・ S - 1 : メガファック R S - 7 2 - K (D I C 社製)

・ S - 2 : メガファック R S - 5 5 (フッ素原子及び珪素原子含有、D I C 社製)

・ S - 3 : K F - 6 0 0 1 (ヒドロキシル基含有シリコーン、信越化学工業 (株) 製)

なお、上記 S - 1 、 S - 2 は、いずれもフッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する繰り返し単位と、側鎖に重合性基を有する繰り返し単位とを含む高分子化合物である。

【 0 3 7 8 】

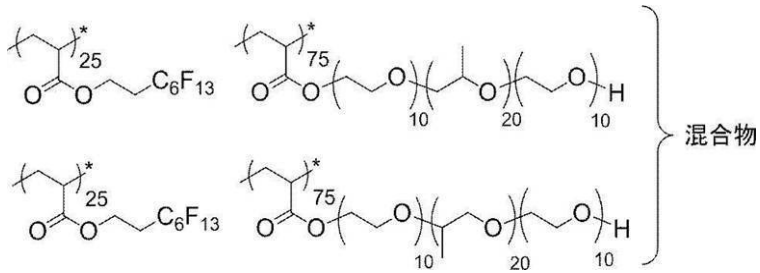
(界面活性剤)

50

F - 1 : 下記構造式で表される混合物 (Mw = 1 4 0 0 0)

【 0 3 7 9 】

【 化 3 4 】



10

【 0 3 8 0 】

(溶 剤)

- ・ P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
- ・ P G M E : 1 - メトキシ - 2 - プロパノール
- ・ 高沸点溶剤 : ハイソルブ B D M (ジエチレングリコールブチルメチルエーテル、沸
点 2 1 2 、東邦化学工業株式会社製)

【 0 3 8 1 】

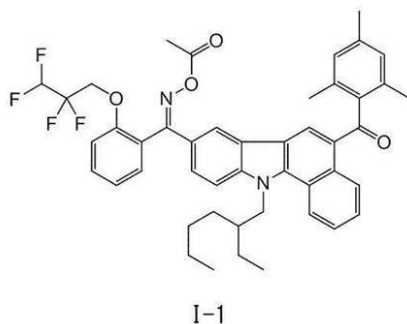
(重 合 開 始 剤)

- ・ K - 1 : I r g a c u r e O X E 0 2 (B A S F ジャパン社製)
- ・ K - 2 : 下記構造で表される化合物
- ・ K - 3 : N C I - 8 3 1 ((株) アデカ製)
- ・ K - 4 : I r g a c u r e 3 6 9 (B A S F 社製)
- ・ K - 5 : K A Y A C U R E D E T X - S (荘司産業株式会社製)

20

【 0 3 8 2 】

【 化 3 5 】



30

【 0 3 8 3 】

(重 合 性 化 合 物)

- ・ M - 1 : 下記構造の化合物 (日本化薬社製)

【 化 3 6 】



40

【 0 3 8 4 】

- ・ M - 2 : O G S O L E A - 0 2 0 0 (大阪ガスケミカル社製)
- ・ M - 3 : アロニックス T O - 2 3 4 9 (東亜合成株式会社)

なお、上記 M - 2 は、カルド構造を有し、9 , 9 - ビスアリアルフルオレン骨格を有する重合性化合物に相当する。

50

【0385】

(シランカップリング剤)

・エポキシシラン：LS-2940（信越化学工業社製）

【0386】

〔樹脂膜1の作製及び評価〕

(1) 樹脂組成物の調製

後述する表2、3に示すような各成分を攪拌、混合して樹脂組成物を調製した。

なお、実施例1～16の樹脂組成物は、いずれも組成物中の固形分が27.5質量%となるように調製した。また、実施例1～16の樹脂組成物は、実施例7以外は組成物中の全固形分量に対する顔料濃度が50質量%、実施例7については30質量%となるように調製した。また、実施例8～14、実施例1A、2Aの樹脂組成物は、いずれも分散樹脂とバインダー樹脂との合計含有量(B)に対する重合性化合物の含有量(M)の質量比(M/B)が約0.9となるように調製し、実施例15、16は、それぞれ0.39、1.1となるように調製した。

10

【0387】

(実施例1)

200gの容器(ディスポカップ)に、P-1(40%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)溶液)を14g、PGMEAを10g、スルーリア5320(20%MI BK溶液)を21g、顔料分散液Aを55g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

20

【0388】

(実施例2)

スルーリア5320(20%MI BK溶液)をシリカ1(FF-D-B1、粒子分布極大値：300nm、公進ケミカル社製)(72wt%PGMEA溶液)に替えた以外は実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。なお、PGMEAを調整することで所望の固形分濃度とした。

【0389】

(実施例3)

スルーリア5320(20%MI BK溶液)をアクリル粒子2(MP-300、粒子分布極大値：100nm、綜研化学社製)に替えた以外は実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。なお、PGMEAを調整することで所望の固形分濃度とした。

30

【0390】

(実施例4)

200gの容器(ディスポカップ)に、P-1を6g、PGMEAを35g、KF-6001(S-3)を4g、顔料分散液Aを55g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0391】

(実施例5)

顔料分散液Aを顔料分散液Bに替えた以外は実施例1と同様に樹脂組成物を調製した。

【0392】

(実施例6)

200gの容器(ディスポカップ)に、P-4を6g、PGMEAを28g、乳酸エチルを7g、KF-6001(S-3)を4g、顔料分散液Aを55g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

40

【0393】

(比較例1)

顔料分散液Aを顔料分散液Cに替えた以外は実施例1と同様にして、比較例1の樹脂組成物を調製した。

【0394】

(比較例2)

50

200 gの容器（ディスボカップ）に、P - 1（40%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）溶液）を24 g、PGMEAを21 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0395】

（実施例7）

200 gの容器（ディスボカップ）に、P - 2（40%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）溶液）を30 g、NMP（N - メチルピロリドン）を13 g、P - 3（20%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）溶液）を7 g、スルーリア5320（20%MI BK溶液）を17 g、顔料分散液A（黒色顔料：8.2 g、樹脂X - 1：2.5 g、PGMEA：13 g、酢酸ブチル：9.1 g）を33 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0396】

（実施例8）

200 gの容器（ディスボカップ）に、M - 1を5 g、P - 2（40%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）溶液）を3 g、PGMEAを22 g、Irgacure OXE02（BASFジャパン社製）を1 g、スルーリア5320（20%MI BK溶液）を14 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0397】

（実施例9）

200 gの容器（ディスボカップ）に、M - 1を5 g、P - 2（40%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）溶液）を3 g、PGMEAを32 g、Irgacure OXE02（BASFジャパン社製）を1 g、シリカ1（FF - D - B1、粒子分布極大値：300 nm、公進ケミカル社製、72 wt % PGMEA溶液、シリカは固形分中42 wt %）を4 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0398】

（実施例10）

スルーリア5320（20%MI BK溶液）をアクリル粒子1（MX - 80H3WT、粒子分布極大値：800 nm、綜研化学社製）（粉体）に替えた以外は実施例8と同様に樹脂組成物を調製した。なお、PGMEAを調整することで所望の固形分濃度とした。

【0399】

（実施例11）

200 gの容器（ディスボカップ）に、M - 1を5 g、P - 2（40%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）溶液）を3 g、PGMEAを33 g、Irgacure OXE02（BASFジャパン社製）を1 g、KF - 6001（S - 3）を3 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0400】

（実施例12）

顔料分散液Aを顔料分散液Bに替えた以外は実施例8と同様に樹脂組成物を調製した。

【0401】

（実施例13）

200 gの容器（ディスボカップ）に、M - 1を5 g、P - 2（40%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）溶液）を2 g、PGMEAを17 g、K - 2を1 g、スルーリア5320（20%MI BK溶液）を13 g、赤色分散液（国際公開第2015/029643号の段落<0409>の方法で調製）を12 g、顔料分散液Aを50 g（黒色顔料：12 g、樹脂X - 1：3.7 g、PGMEA：21.3 g、酢酸ブチル：13 g）、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0402】

(実施例14)

200 gの容器(ディスポカップ)に、M-1を5 g、P-2(40%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)溶液)を2 g、P-5(40%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)溶液)を1 g、PGMEAを34 g、Irgacure OXE02(BASFジャパン社製)を1 g、KF-6001を3 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0403】

(実施例15)

200 gの容器(ディスポカップ)に、M-1を3 g、P-2(40%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)溶液)を9 g、PGMEAを18 g、Irgacure OXE02(BASFジャパン社製)を1 g、スルーリア5320(20%MI BK溶液)を14 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0404】

(実施例16)

200 gの容器(ディスポカップ)に、M-1を5 g、P-2(40%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)溶液)を1 g、PGMEAを24 g、Irgacure OXE02(BASFジャパン社製)を1 g、スルーリア5320(20%MI BK溶液)を14 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0405】

(実施例1A)

200 gの容器(ディスポカップ)に、M-1を4 g、P-2(40%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)溶液)を1 g、PGMEAを32 g、Irgacure OXE02(BASFジャパン社製)を1 g、シリカ2(FF-B-B1、粒子分布極大値:30 nm、公進ケミカル社製、60 wt%PGMEA溶液、シリカは固形分中10 wt%)を7 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0406】

(実施例2A)

200 gの容器(ディスポカップ)に、M-1を6 g、P-2(40%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)溶液)を6 g、PGMEAを31.7 g、Irgacure OXE02(BASFジャパン社製)を1 g、シリカ1(FF-D-B1、粒子分布極大値:300 nm、公進ケミカル社製、72 wt%PGMEA溶液、シリカは固形分中42 wt%)を0.3 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0407】

(2)樹脂膜の作製

ガラス基板(Corning 1737[商品名]、Corning社製)上に各実施例及び比較例の樹脂組成物をそれぞれスピン塗布した後、100のホットプレートを用いて2分間加熱処理(プリバーク)を行った。その後、所定のマスクを介して、上記で得られた塗膜に対して露光処理(露光装置UX3100-SR(ウシオ電機(株)製)、露光量1000 mJ/cm²)を実施した。

この後、基板を220のホットプレートを用いて300秒間加熱処理(ポストバーク)し、樹脂膜付き基板を作製した。

【0408】

(3)評価

<接触角の評価>

作製した樹脂膜付き基板を用い、接触角の評価を行った。具体的には、基板上的樹脂膜上に純水を1滴滴下した後、5秒経過した際の静的接触角を自動接触角計（（株）協和界面化学製 Drop Master 500 [商品名]）を用い、 $\theta/2$ 法にて自動測定を行った（測定温度：25）。同様の測定を5回行い、その平均値を純水に対する静的接触角とした。

結果を表2、3に示す。

【0409】

< 反射率の評価 >

作製した樹脂膜付き基板を用い、反射率の評価を行った。具体的には、作製した樹脂膜付き基板に対し、樹脂膜に入射角度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ズ社製分光器UV4100（商品名）により測定した。表中、反射率の数値が小さいほど、低反射性であることを示す。

10

結果を表2、3に示す。

【0410】

< 表面粗さ（算術平均粗さRa）の評価 >

作製した樹脂膜付き基板を用い、表面粗さ（算術平均粗さRa）の評価を行った。具体的には、BRUKER社製Dektak XTを用い、基板上的樹脂膜1mmの距離における表面粗さを測定し（解像度：1μm/点）、算術平均粗さRaを求めた。

結果を表2、3に示す。

【0411】

20

< 耐湿性の評価 >

作製した樹脂膜付き基板を用い、耐湿性の評価を行った。具体的には、高加速度寿命試験装置（エスベック社製EHS-221）を用いて温度85、湿度95%の条件下で750時間の高温高湿試験を実施した。

耐湿試験前後の樹脂膜付き基板について、波長400nmにおける反射率（反射率の測定には、日立ハイテクノロジーズ社製分光器「UV4100（商品名）」を用いた。）の変化率が絶対値で3%以上のものを「D」、同変化率が1%以上3%未満であるものを「C」、同変化率が0.5%以上1%未満のものを「B」、同変化率が0.5%未満のものを「A」として評価を行った。

なお、耐湿試験に抛る反射率の低下は、表面に膜面荒れのような現象が生じるためであり、耐湿試験による反射率の低下は好ましいものではない。

30

結果を表2、3に示す。

【0412】

< 擦り試験評価 >

作製した樹脂膜付き基板を用い、擦り試験評価を行った。具体的には、ラビング用布を1kgfの力で10回擦りつけ、樹脂膜表面に付いた傷を目視で観察した。同様の評価を3回行い、いずれの評価においても傷が確認できたものはC、3回の評価のうちいずれか1つの基板に傷が確認できたものをB、いずれの評価においても傷が確認できなかったものをAとした。

結果を表2、3に示す。

40

【0413】

【表 2】

表2		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
感光性樹脂組成物	顔料分散液	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液B	分散液A	分散液C	分散液A
	バインダー樹脂	P-1	P-1	P-1	P-1	P-1	P-4	P-1	P-1
	フィラー	中空シリカ	シリカ1	アクリル粒子2	-	中空シリカ	-	中空シリカ	-
	フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-
	反応性シリコーン	-	-	-	S-3	-	S-3	-	-
	溶剤	PGMEA MIBK	PGMEA PGME	PGMEA	PGMEA	PGMEA MIBK	PGMEA 乳酸エチル	PGMEA MIBK	PGMEA
	重合開始剤	-	-	-	-	-	-	-	-
	重合性化合物	-	-	-	-	-	-	-	-
樹脂膜の評価	接触角	110	105	95	100	110	110	100	75
	反射率@400nm	2	4	4	3	2	3	3	6
	表面粗さ[Å]	300	1000	1500	1500	300	1500	300	20
	耐湿性	A	A	A	A	B	A	D	C
	擦り試験	A	A	A	A	A	A	A	C

【 0 4 1 4 】

【表 3】

表3	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例1A	実施例2A
原料分散液	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液B	分散液A/ 紫色分散液 (50:12(質量 比))	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A
バインダー樹脂	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2 P-5	P-2	P-2	P-2	P-2
フィラー	中空シリカ	シリカ1	アクリル粒子1	-	中空シリカ	中空シリカ	-	中空シリカ	中空シリカ	シリカ2	シリカ1
チタン原子及び珪素原子の少なくとも一方 を含有する樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反応性シリコン	-	-	-	S-3	-	-	S-3	-	-	-	-
溶剤	PGMEA MIBK	PGMEA PGME	PGMEA	PGMEA	PGMEA MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA	PGMEA MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA PGME	PGMEA PGME
重合開始剤	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1	K-2	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1
重合性化合物	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
接触角	110	105	95	100	110	110	100	110	110	100	105
反射率@400nm	2	3	4	3	2	2	3	2	2	5	4
表面粗さ[Ra]	300	1000	1500	1500	300	400	2000	400	300	100	200
耐湿性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	B	B
擦り試験	A	A	B	A	A	A	A	B	A	A	A

【0415】

また、実施例7については、接触角は110°であり、反射率は2%(400nmでの反射率)、表面粗さは300Raであった。実施例7の耐湿性は「B」であり、擦り試験は「A」であった。

【0416】

上記の結果から、チタン原子以外の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子と、バインダー樹脂と、を含み、かつ、表面粗さ(算術平均粗さRa)が100~2000Raである樹脂膜は、低反射性に優れるとともに、耐湿性にも優れることが確認された。

特に、フィラーとして中空シリカを用いた場合(実施例1、5、7、8、12、13、

10

20

30

40

50

15、16)、低反射性により優れることが確認された。

また、実施例1と実施例5との比較から、チタン原子以外の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子として、銀及び鉄を金属原子として含有する粒子を用いた場合には、耐湿性により優れることが確認された。

また、分散樹脂とバインダー樹脂との合計含有量(B)に対する重合性化合物の含有量(M)の質量比(M/B)が各々異なる実施例8(M/B:約0.9)、実施例15(M/B:0.39)、実施例16(M/B:1.1)を比較すると、M/Bが0.45~1.5の範囲にある実施例8と実施例16において、より優れた耐擦り性が確認された。

【0417】

実施例16において、バインダー樹脂と重合性化合物の合計量は変更せずに、M/Bが1.6になるようにバインダー樹脂と重合性化合物の量を調整した以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。実施例16と同様の評価を行なったところ、擦り試験の結果が「B」となった以外は実施例16と同様の結果が得られた。

【0418】

また、実施例9及び1Aを対比すると、添加したフィラーの極大分布における極大値が30nmである実施例1Aでは耐湿性が低くなることが確認された。また、実施例9及び10を対比すると、添加したフィラーの極大分布における極大値が800nmである実施例10では擦り試験による結果が低くなった。

【0419】

また、実施例9と実施例2Aとを対比すると、フィラー含有量が1.0質量%未満である実施例2Aでは、耐湿性が低くなった。

【0420】

一方、比較例1の樹脂膜は、チタン原子以外の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子を含有しなかったため、実施例の樹脂膜と比較すると耐湿性が低かった。上述のとおり、(メタ)アクリルポリマー系等の樹脂膜中には微量のラジカル開始剤や未反応モノマー等が存在しており、湿熱環境下、熱、酸素そして水分により、これらがラジカルを発生させ、さらにポリマーの切断、切断時に発生したラジカルによる連鎖的な分解が生じる場合がある。実施例の樹脂膜は、チタン原子以外の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子が含まれており、この金属原子によって膜中に生じたラジカルがトラップされたことから、膜の変質が生じにくく耐湿性に優れたものと推測される。一方、比較例1の樹脂膜は、ラジカルによって表面変質が生じ、耐湿性が悪い結果となった。

【0421】

また、比較例2の樹脂膜は、表面に所定の凹凸構造を有していなかったため、低反射性、耐湿性のいずれについても所望の程度を満たさなかった。

また、凹凸の形成成分として含有されているフィラー(特にシリカ粒子)は、樹脂膜の表面に偏在して、チタン窒化物含有粒子と水分の接触を抑制する機能をも有していると推測している。比較例2ではこのフィラーを含まなかったことも耐湿性を低下させていると考えられる。

【0422】

比較例1及び比較例2と実施例との比較から、実施例の樹脂膜は、低反射性と耐湿性を顕著に向上させていることが明らかである。

【0423】

〔樹脂膜2の作製及び評価〕

(1)樹脂組成物の調製

後述する表4、5に示すような各成分を混合して樹脂組成物(実施例17~22、実施例1B~3B、比較例2、3)を調製した。なお、実施例17~22の樹脂組成物は、いずれも組成物中の固形分が27.5質量%、組成物中の全固形分に対する顔料濃度が50質量%となるように調製した。また、実施例20~22の樹脂組成物は、分散樹脂とバインダー樹脂との合計含有量(B)に対する重合性化合物の含有量(M)の質量比(M/B)が約0.9となるように調製した。また、表5中の実施例1B及び2Bの樹脂組成物は

、それぞれ (M/B) が 0.37、1.2 である以外は、実施例 20 と同様の組成である。

【0424】

また、後述する表 6 に示すような各成分を混合して樹脂組成物 (実施例 1C ~ 6C) を調製した。なお、実施例 1C ~ 6C の組成は、分散液種が異なる以外は実施例 20 と同様の組成である。

【0425】

(実施例 17)

200 g の容器 (ディスポカップ) に、P-1 (40% 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) 溶液) を 20 g、PGMEA を 20 g、メガファック RS-72-K (S-1) (30 wt% PGMEA 溶液) 5 g、顔料分散液 A を 55 g、この順に加え、スターラーで 30 分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0426】

(実施例 18)

メガファック RS-72-K (S-1) (30 wt% PGMEA 溶液) 5 g を、メガファック RS-72-K (S-1) (30 wt% PGMEA 溶液) 1.7 g とメガファック RS-55 (S-2) (100 wt% 溶液) 1 g に替えた以外は実施例 17 と同様に樹脂組成物を調製した。なお、PGMEA を調整することで所望の固形分濃度とした。

【0427】

(実施例 19)

P-1 (40% 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) 溶液) 20 g を、P-3 (20% 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) 溶液) 40 g に替えた以外は実施例 17 と同様に樹脂組成物を調製した。なお、PGMEA を調整することで所望の固形分濃度とした。

【0428】

(実施例 20)

200 g の容器 (ディスポカップ) に、M-1 を 5 g、P-2 (40% 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) 溶液) を 4 g、PGMEA を 29 g、Irgacure OXE02 (BASF ジャパン社製) を 1 g、メガファック RS-72-K (S-1) (30 wt% PGMEA 溶液) 6 g、顔料分散液 A を 55 g、この順に加え、スターラーで 30 分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0429】

(実施例 21)

メガファック RS-72-K (S-1) (30 wt% PGMEA 溶液) をメガファック RS-55 (S-2) (100 wt% 溶液) に替え、さらに重合開始剤を Irgacure OXE02 (BASF ジャパン社製) から K-2 に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。なお、PGMEA を調整することで所望の固形分濃度とした。

【0430】

(実施例 22)

重合性化合物 M-1 5 g を、重合性化合物 M-1 3 g と M-2 2 g に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。

【0431】

(比較例 2)

比較例 2 は、上記表 2 に記載した比較例 2 と同じ組成のものを用いた。

【0432】

(比較例 3)

顔料分散液 A を顔料分散液 C に替えた以外は実施例 17 と同様にして、比較例 3 の樹脂組成物を調製した。

【0433】

(実施例 1 B)

200 g の容器 (ディスポカップ) に、M - 1 を 3 g、P - 2 (40 % P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 溶液) を 10 g、P G M E A を 25 g、I r g a c u r e O X E 0 2 (B A S F ジャパン社製) を 1 g、メガファック R S - 7 2 - K (S - 1) (30 w t % P G M E A 溶液) 6 g、顔料分散液 A を 55 g、この順に加え、スターラーで 30 分攪拌して樹脂組成物を調製した (M / B = 0 . 37)。

【 0 4 3 4 】

(実施例 2 B)

200 g の容器 (ディスポカップ) に、M - 1 を 6 g、P - 2 (40 % P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 溶液) を 2 g、P G M E A を 30 g、I r g a c u r e O X E 0 2 (B A S F ジャパン社製) を 1 g、メガファック R S - 7 2 - K (S - 1) (30 w t % P G M E A 溶液) を 6 g、顔料分散液 A を 55 g、この順に加え、スターラーで 30 分攪拌して樹脂組成物を調製した (M / B = 1 . 2)。

【 0 4 3 5 】

(実施例 3 B)

分散液 A から分散液 B に変えた以外は実施例 20 と同様にして、実施例 3 B の樹脂組成物を調製した。

【 0 4 3 6 】

(実施例 1 C)

顔料分散液 A を、顔料分散液 E に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。

【 0 4 3 7 】

(実施例 2 C)

顔料分散液 A を、顔料分散液 F に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。

【 0 4 3 8 】

(実施例 3 C)

顔料分散液 A を、顔料分散液 G に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。

【 0 4 3 9 】

(実施例 4 C)

顔料分散液 A を、顔料分散液 H に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。

【 0 4 4 0 】

(実施例 5 C)

顔料分散液 A を、顔料分散液 I に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。

【 0 4 4 1 】

(実施例 6 C)

顔料分散液 A を、顔料分散液 J に替えた以外は実施例 20 と同様に樹脂組成物を調製した。

【 0 4 4 2 】

(2) 樹脂膜の作製

ガラス基板 (C o r n i n g 1737 [商品名]、C o r n i n g 社製) 上に各実施例及び比較例の樹脂組成物をそれぞれスピン塗布した後、100 のホットプレートを用いて 2 分間加熱処理 (プリベーク) を行った。その後、所定のマスクを介して、上記で得られた塗膜に対して露光処理 (露光装置 U X 3 1 0 0 - S R (ウシオ電機 (株) 製)、露光量 1000 m J / c m²) を実施した。

この後、基板を 220 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) し、樹脂膜付き基板を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 4 4 3 】

(3) 評価

作製した樹脂膜付き基板を用い、上記樹脂膜 1 と同様の方法により、樹脂膜 2 についても、接触角、反射率、耐湿性、擦り試験についての各種評価を行った。結果を表 4、5、6 に示す。

【 0 4 4 4 】

【表 4】

表4		実施例17	実施例18	実施例19	比較例2	比較例3
感光性樹脂組成物	顔料分散液	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液C
	バインダー樹脂	P-1	P-1	P-3	P-1	P-1
	フィラー	-	-	-	-	-
	フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂	S-1	S-1 S-2	S-1	-	S-1
	反応性シリコン	-	-	-	-	-
	溶剤	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA
	重合開始剤	-	-	-	-	-
	重合性化合物	-	-	-	-	-
樹脂膜の評価	接触角	105	105	110	75	95
	反射率@400nm	3	2	2	6	4
	耐湿性	A	A	A	C	D
	擦り試験	A	B	A	C	A

【 0 4 4 5 】

【表 5】

表5		実施例20	実施例21	実施例22	実施例1B	実施例2B	実施例3B
感光性樹脂組成物	顔料分散液	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液B
	バインダー樹脂	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2
	フィラー	-	-	-	-	-	-
	フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂	S-1	S-2	S-1	S-1	S-1	S-1
	反応性シリコン	-	-	-	-	-	-
	溶剤	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA
	重合開始剤	K-1	K-2	K-1	K-1	K-1	K-1
	重合性化合物	M-1	M-1	M-1 M-2	M-1	M-1	M-1
樹脂膜の評価	接触角	105	105	105	105	105	105
	反射率@400nm	3	2	4	3	3	3
	耐湿性	A	A	A	A	A	B
	擦り試験	A	B	A	B	A	A

【 0 4 4 6 】

上述の実施例の樹脂膜は、いずれも、基板上に、黒色顔料を含む顔料層と、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含む表面層とを隣接して有しており、低反射性に優れるとともに、耐湿性にも優れることが確認された。

【 0 4 4 7 】

また、分散樹脂とバインダー樹脂との合計含有量 (B) に対する重合性化合物の含有量 (M) の質量比 (M / B) が各々異なる実施例 2 0 (M / B : 約 0 . 9)、実施例 1 B (M / B : 0 . 3 7)、実施例 2 B (M / B : 1 . 2) を比較すると、M / B が 0 . 4 5 ~ 1 . 5 の範囲にある実施例 2 0 と実施例 2 B において、より優れた耐擦り性が確認された。

【 0 4 4 8 】

実施例 2 B において、バインダー樹脂と重合性化合物の合計量は変更せずに、M / B が 1 . 6 になるようにバインダー樹脂と重合性化合物の量を調整した以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。実施例 2 B と同様の評価を行なったところ、擦り試験の結果が B となった以外は実施例 2 B と同様の結果が得られた。

また、実施例 2 0 と実施例 3 B との比較から、チタン原子以外の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子として、銀及び鉄を金属原子として含有する粒子を用いた場合には、

耐湿性により優れることが確認された。

【 0 4 4 9 】

比較例 2 の樹脂膜は、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含む表面層が形成されていないため、低反射性及び耐湿性のいずれもが所望の程度を満たさなかった。

一方、比較例 3 の樹脂膜も、基板上に、黒色顔料を含む顔料層と、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含む表面層とを隣接して有していたが、チタン窒化物含有粒子がチタン原子以外の金属原子を含有していなかったため、耐湿性が悪かった。

更に、比較例 2 及び比較例 3 と実施例との比較から、実施例の樹脂膜は、低反射性と耐湿性を顕著に向上させていることが明らかである。

【 0 4 5 0 】

【表 6】

表6		実施例20	実施例1C	実施例2C	実施例3C	実施例4C	実施例5C	実施例6C
感光性樹脂組成物	顔料分散液	分散液A	分散液E	分散液F	分散液G	分散液H	分散液I	分散液J
	バインダー樹脂	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2
	フィラー	-	-	-	-	-	-	-
	フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	反応性シリコン	-	-	-	-	-	-	-
	溶剤	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA
	重合開始剤	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1	K-1
	重合性化合物	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
樹脂膜の評価	接触角	105	105	105	105	105	105	105
	反射率@400nm	3	3	3	3	3	3	3
	耐湿性	A	A	A	A	A	A	B
	擦り試験	A	A	A	A	A	A	A

【 0 4 5 1 】

実施例 1 C ~ 6 C についても、実施例 2 0 と同様に良好な低反射性及び耐湿性が得られた。

また、実施例 3 C の光学濃度がやや下がり、実施例 5 C 及び実施例 6 C でさらに光学濃度が下がることが分かったが、実用上問題なかった。

【 0 4 5 2 】

〔樹脂膜 3 の作製及び評価〕

(1) 樹脂組成物の調製

後述する表 7、8 に示すような各成分を混合して樹脂組成物 (実施例 2 3 ~ 3 7、実施例 1 D、2 D、比較例 4、5、6) を調製した。なお、実施例 2 3 ~ 3 7、比較例 4、5、6 の樹脂組成物は、いずれも組成物中の固形分が 2 7 . 5 質量 % であり、分散樹脂とバインダー樹脂との合計含有量 (B) に対する重合性化合物の含有量 (M) の質量比 (M / B) が約 0 . 9 となるように調製した。

また、実施例 2 3 ~ 3 7 の樹脂組成物は、実施例 2 4 及び 2 7 の樹脂組成物以外は組成物中の全固形分に対する顔料濃度を 5 0 質量 % とした。実施例 2 4 及び 2 7 については、組成物中の全固形分に対する顔料濃度が 4 0 質量 % となるように調製した。

【 0 4 5 3 】

なお、樹脂膜 3 は、上述した樹脂膜 1 又は樹脂膜 2 を露光現像したパターン状の樹脂膜に相当する。

【 0 4 5 4 】

(実施例 2 3)

2 0 0 g の容器 (ディスポカップ) に、M - 1 を 4 g、P - 2 (4 0 % P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 溶液) を 2 g、P G M E A を 1 5 g、I r g a c u r e O X E 0 2 (B A S F ジャパン社製) を 1 g、スルーリア 5 3 2 0 (2 0 % M I B K 溶液) を 2 1 g、F - 1 (1 % P G M E A 溶液) を 2 g、顔料分散液 A を

55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0455】

(実施例24)

重合開始剤K-1を、重合開始剤K-2に替えた以外は実施例23と同様に樹脂組成物を調製した。

【0456】

(実施例25)

重合開始剤K-1を、重合開始剤K-3に替えた以外は実施例23と同様に樹脂組成物を調製した。

【0457】

(実施例26)

200 gの容器(ディスボカップ)に、M-1を4 g、P-2(40%PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート)溶液)を1 g、PGMEAを16 g、Irgacure OXE02(BASFジャパン社製)を1 g、スルーリア5320(20%MIBK溶液)を20.7 g、F-1(1%PGMEA溶液)を2 g、LS-2940を0.3 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0458】

(実施例27)

重合性化合物M-1を、重合性化合物M-2に替えた以外は実施例23と同様に樹脂組成物を調製した。

【0459】

(実施例28)

200 gの容器(ディスボカップ)に、M-1を4 g、P-2(40%PGMEA(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセレート)溶液)を2 g、PGMEAを15 g、ハイスルプBDMを2 g、Irgacure OXE02(BASFジャパン社製)を1 g、スルーリア5320(20%MIBK溶液)を21 g、F-1(1%PGMEA溶液)を2 g、顔料分散液Aを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0460】

(実施例29)

重合開始剤K-1 1 gを、重合開始剤K-4 0.8 gとK-5 0.2 gに替えた以外は実施例23と同様に樹脂組成物を調製した。

【0461】

(実施例30)

重合開始剤K-1を重合開始剤K-3に替え、さらに重合性化合物M-1 4 gを、重合性化合物M-1 2 gとM-2 2 gに替えた以外は実施例23と同様に樹脂組成物を調製した。

【0462】

(実施例31)

重合開始剤K-1を重合開始剤K-3に替え、PGMEA 15 gをPGMEA 7 gとPGME 8 gに替え、さらに重合性化合物M-1 4 gを重合性化合物M-1 2 gとM-3 2 gに替えた以外は、実施例23と同様に樹脂組成物を調製した。

【0463】

(実施例32)

顔料分散液Aを顔料分散液Dに替え、重合開始剤K-1を重合開始剤K-2に替え、さらに重合性化合物M-1を、重合性化合物M-2に替えた以外は実施例23と同様に樹脂組成物を調製した。

【0464】

(実施例33)

10

20

30

40

50

200 gの容器（ディスボカップ）に、M - 1を5 g、P - 2（40%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）溶液）を7 g、PGMEAを20 g、Irgacure OXE02（BASFジャパン社製）を1 g、スルーリア5320（20%MI BK溶液）を21 g、F - 1（1%PGMEA溶液）を2 g、顔料分散液Aを44 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0465】

（実施例34）

200 gの容器（ディスボカップ）にM - 1を5 g、P - 2（40%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）溶液）を4 g、K - 2を1 g、PGMEAを27 g、F - 1（1%PGMEA溶液）を2 g、メガファックRS - 72 - K（S - 1）（30wt%PGMEA溶液）6 g、顔料分散液Aを55 gをこの順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

10

【0466】

（実施例1D）

200 gの容器（ディスボカップ）にM - 1を6 g、P - 2（40%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）溶液）を6 g、K - 2を1.5 g、PGMEAを29 g、F - 1（1%PGMEA溶液）を2 g、メガファックRS - 72 - K（S - 1）（30wt%PGMEA溶液）0.5 g、顔料分散液Aを55 gをこの順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した（組成物全固形分に対するS - 1の含有量：0.5質量%）。

20

【0467】

（実施例2D）

200 gの容器（ディスボカップ）にM - 1を4 g、P - 2（40%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）溶液）を1 g、K - 2を1 g、PGMEAを22 g、F - 1（1%PGMEA溶液）を2 g、メガファックRS - 72 - K（S - 1）（30wt%PGMEA溶液）15 g、顔料分散液Aを55 gをこの順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した（組成物全固形分に対するS - 1の含有量：17質量%）。

【0468】

（実施例35）

重合開始剤K - 2を重合開始剤K - 3に替えた以外は、実施例34と同様に樹脂組成物を調製した。

30

【0469】

（実施例36）

200 gの容器（ディスボカップ）にM - 1を4 g、P - 2（40%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）溶液）を3 g、K - 2を1 g、PGMEAを27 g、F - 1（1%PGMEA溶液）を2 g、LS - 2940を1 g、顔料分散液Aを55 g、メガファックRS - 72 - K（S - 1）（30wt%PGMEA溶液）：6 gをこの順に加え、スターラーで30分攪拌、混合して樹脂組成物を調製した。

【0470】

（実施例37）

重合開始剤K - 2を重合開始剤K - 1に替え、さらに重合性化合物M - 1を、重合性化合物M - 2に替えた以外は実施例34と同様に樹脂組成物を調製した。

40

【0471】

（比較例4）

200 gの容器（ディスボカップ）に、M - 1を4 g、P - 2（40%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）溶液）を1 g、PGMEAを16 g、Irgacure OXE02（BASFジャパン社製）を1 g、スルーリア5320（20%MI BK溶液）を21 g、F - 1（1%PGMEA溶液）を2 g、顔料分散液Cを55 g、この順に加え、スターラーで30分攪拌して樹脂組成物を調製した。

50

【 0 4 7 2 】

(比較例 5)

200 g の容器 (ディスポカップ) に M - 1 を 6 g 、 P - 2 (40 % P G M E A (プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート) 溶液) を 6 g 、 I r g a c u r e O X E 0 2 (B A S F ジャパン社製) を 1 g 、 P G M E A を 30 g 、 F - 1 (1 % P G M E A 溶液) を 2 g 、顔料分散液 C を 55 g 、この順に加え、スターラーで 30 分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【 0 4 7 3 】

(比較例 6)

実施例 34 の調製において、顔料分散液 A を顔料分散液 C に替えた以外は同様の方法により比較例 6 の樹脂組成物を調製した。

(2) 樹脂膜の作製と評価

< 密着性の評価 >

ガラス基板 (C o r n i n g 1737 [商品名] 、 C o r n i n g 社製) 上に各実施例及び比較例の樹脂組成物をそれぞれスピン塗布した後、100 のホットプレートを用いて 2 分間加熱処理 (プリベーク) を行った。なお、このときの OD 値が 2 となるような膜厚で以下の評価を行った。

プリベーク後の基板に対し、所定のマスク (150 μm □ 型アイランドパターン) を介して、プロキシ露光 (露光装置 U X 3100 - S R (ウシオ電機 (株) 製) 、露光量 1000 mJ/cm^2) を行った。

この後、TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) 2 . 38 wt % の現像液を用いて、得られた基板を 10 ~ 60 秒 (パターン露光をした場合に解像するのに必要な時間) パドル現像した。水洗して乾燥後、基板を 220 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) し、パターンを有する基板を作製した。

得られたアイランドパターンに対し、JIS - K 5400 に準拠して、テーププル試験を行った。パターンが全部残った場合を A 、パターンの一部に剥がれが生じた場合は B 、パターンが全て剥がれた場合を C とした。

結果を表 7 、 8 に示す。

【 0 4 7 4 】

< 解像性の評価 >

ガラス基板 (C o r n i n g 1737 [商品名] 、 C o r n i n g 社製) 上に各実施例及び比較例の樹脂組成物をそれぞれスピン塗布した後、100 のホットプレートを用いて 2 分間加熱処理 (プリベーク) を行った。

その後、プレベーク後の基板に対し、種々のラインアンドスペース線幅を有する所定のマスクを介して、プロキシ露光 (露光装置 U X 3100 - S R (ウシオ電機 (株) 製) 、露光量 500 mJ/cm^2) を行った。

この後、TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) 2 . 38 wt % の現像液を用いて、得られた基板を 10 ~ 60 秒 (パターン露光をした場合に解像するのに必要な時間) パドル現像した。水洗して乾燥後、基板を 220 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) し、パターンを有する基板を作製した。

得られたパターンを光学顕微鏡で観察し、ラインアンドスペースパターンが剥がれていない最小の線幅 (μm) を解像性の数値とした。

例えば、100 μm のラインアンドスペースが解像しており、かつ剥がれが生じていない場合、100 μm の解像性を有すると判断する。

結果を表 7 、 8 に示す。

なお、実施例 23 ~ 33 の各樹脂膜については、露光処理前にその表面粗さ (算術平均 R a) が 100 ~ 2000 であることを確認している。表面粗さ (算術平均 R a) の測定方法は上述の通りである。また、実施例 34 ~ 35 は、基板上に、黒色顔料を含む顔料層と、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する化合物を含む表面層とが隣接して形成されていることを確認している。

10

20

30

40

50

【 0 4 7 5 】

【表 7】

表7		実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
感光性樹脂組成物	顔料分散液	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液D
	バインダー樹脂	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2
	フィラー	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ	中空シリカ
	フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	反応性シリコーン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剤	PGMEA MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA ハインシルブ MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA MIBK	PGMEA PGME MIBK	PGMEA MIBK
	重合開始剤	K-1	K-2	K-3	K-1	K-1	K-1	K-4 K-5	K-3	K-3	K-2
	重合性化合物	M-1	M-1	M-1	M-1	M-2	M-1	M-1	M-1 M-2	M-1 M-3	M-2
	シランカップリング剤	-	-	-	エボキシシラン	-	-	-	-	-	-
樹脂膜の評価	反射率@400nm	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	耐湿性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	B	A	A	A	A	B	B	A	B	A

【 0 4 7 6 】

【表 8】

表8		実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	比較例4	比較例5	比較例6	実施例1D	実施例2D
感光性樹脂組成物	顔料分散液	分散液A	分散液A	分散液A	分散液A	分散液C	分散液C	分散液C	分散液A	分散液A
	バインダー樹脂	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2	P-2
	フィラー	-	-	-	-	中空シリカ	-	-	-	-
	フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を含有する樹脂	S-1	S-1	S-1	S-1	-	-	S-1	S-1	S-1
	反応性シリコーン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	溶剤	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA MIBK	PGMEA	PGMEA	PGMEA	PGMEA
	重合開始剤	K-2	K-3	K-2	K-1	K-1	K-1	K-2	K-2	K-2
	重合性化合物	M-1	M-1	M-1	M-2	M-1	M-1	M-1	M-1	M-1
	シランカップリング剤	-	-	エボキシシラン	-	-	-	-	-	-
樹脂膜の評価	反射率@400nm	3	3	3	3	3	6	3	5	4
	耐湿性	A	A	A	A	C	D	D	B	A
	密着性	A	A	A	A	B	B	B	A	B
	解像性[μm]	30	30	50	50	300	100	50	30	100

【 0 4 7 7 】

また、実施例 3 3 ついては、反射率は 2 % (4 0 0 n m での反射率) であり、耐湿性は「 A 」であり、密着性は「 A 」であった。

【 0 4 7 8 】

実施例の樹脂膜は、いずれも低反射性に優れ、耐湿性にも優れており、更に密着性についても良好な結果が得られた。特に、実施例 3 4 ~ 3 5 の樹脂膜は解像性にも優れていることが確認された。

一方、比較例 4、5、6 の結果から、チタン原子以外の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子を含有しない場合には、耐湿性及び密着性に劣ることが確認された。また、例えば、実施例 3 4 と比較例 6 との対比により、チタン原子以外の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子を含有しない場合には解像性が劣ることが分かった。比較例 4 では、フィラーの添加によりパターンの側壁にも凹凸ができ、これによっても解像性が低下していると推測される。

また、実施例 3 4 ~ 3 7 の対比により、重合開始剤として K - 2 又は K - 3 を用いることで、解像性をより向上できることがわかった。

また、実施例 3 4、実施例 1 D 及び 2 D の対比により、フッ素原子及び珪素原子の少なくとも一方を有する樹脂を組成物全固形分に対して 1 ~ 1 5 質量 % 含有することで、耐湿性と解像性が良好に両立できることが確認された。

【 0 4 7 9 】

〔樹脂膜 4 の作製及び評価〕

(実施例 3 8)

ガラス基板 (Corning 1737 [商品名]、Corning 社製) 上に実施例 3 4 の樹脂組成物 (顔料濃度 5 0 %) をスピン塗布した後、 1 0 0 のホットプレート

10

20

30

40

50

用いて2分間加熱処理（プリベーク）を行った。その後、所定のマスクを介して、上記で得られた塗膜に対して露光処理（露光装置UX3100-SR（ウシオ電機（株）製）、露光量1000mJ/cm²）を実施した。

この後、基板を220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）し、顔料層Y1を作製した。OD値が1.0となる膜厚で塗布を行った。

更に、得られた顔料層Y1上に、実施例33の樹脂組成物（顔料濃度40%）をスピン塗布した後、100のホットプレートを用いて2分間加熱処理（プリベーク）を行った。その後、所定のマスクを介して、上記で得られた塗膜に対して露光処理（露光装置UX3100-SR（ウシオ電機（株）製）、露光量1000mJ/cm²）を実施した。

この後、基板を220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）を実施して顔料層Y2を形成し、顔料層Y1と顔料層Y2とを隣接して有する樹脂膜を得た。なお、顔料層Y2単独でのODが0.5になる膜厚で塗布を行った。

【0480】

OD値は、下記の方法により求めた値である。

厚み0.7mmの無アルカリガラスの上に所望の膜厚の顔料層を形成し、顕微分光器（MCPD2000；大塚電子製）を用いて入射光及び透過光それぞれの強度を測定し、下記式により算出した。

$$OD値 = \log_{10} (I_0 / I)$$

I₀：入射光強度

I：透過光強度

【0481】

作製した樹脂膜付き基板に対し、樹脂膜に入射角度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ズ社製分光器UV4100（商品名）により測定した。

このときの400nmにおける反射率は3.0であった。

また、この樹脂膜付き基板に対し、高加速度寿命試験装置（エスベック社製EHS-221）を用いて温度85、湿度95%の条件下で750時間の高温高湿試験を実施した。

耐湿試験前後の樹脂膜付き基板の波長400nmにおける透過率を、日立ハイテクノロジーズ社製分光器UV4100（商品名）により測定したところ、その変化率ΔT（%）は1%未満であった。

【0482】

（実施例39）

実施例38の樹脂膜付き基板の作製方法に準じ、顔料層Y1と顔料層Y2とを隣接して有する樹脂膜付き基板を作製した。実施例39では、顔料層Y1をOD値が0.5となる膜厚で塗布形成し、次いでその上層に顔料層Y2を、顔料層Y2単独でのODが1.0になる膜厚で塗布形成した。

作製した樹脂膜付き基板に対し、実施例38とは逆の方向である基板面側から、樹脂膜に入射角度5°で400～700nmの光を入射し、その反射率を測定した。

このときの400nmにおける反射率は2.5%であった。

また、この樹脂膜付き基板に対し、高加速度寿命試験装置（エスベック社製EHS-221）を用いて温度85、湿度95%の条件下で750時間の高温高湿試験を実施した。

耐湿試験前後の樹脂膜付き基板の波長400nmにおける透過率を、測定したところ、その変化率ΔT（%）は0.5%未満であった。

【0483】

実施例38、39に示す通り、2種以上の金属原子を含有するチタン窒化物含有粒子を含み、層中における顔料濃度の異なる顔料層を複層構造とした場合にも、優れた低反射性と耐湿性が発現されることが確認された。

【0484】

(実施例 40)

200 g の容器 (ディスポカップ) に M - 1 を 6 g、P - 2 (40% 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) 溶液) を 6 g、Irgacure OXE02 (BAS F ジャパン社製) を 1 g、PGMEA を 30 g、F - 1 (1% PGMEA 溶液) を 2 g、顔料分散液 A を 55 g、この順に加え、スターラーで 30 分攪拌して樹脂組成物を調製した。

【0485】

(積層膜の作製)

実施例 38 の樹脂膜付き基板の作製方法に準じ、顔料層 Y1 と顔料層 Y2 とを隣接して有する樹脂膜付基板を作製した。

10

本実施例では、上記で調製した樹脂組成物を用い、ガラス基板上に順に OD1.0 (顔料層 Y1)、OD0.5 (顔料層 Y2) となるように、塗布膜を積層した。

作製した樹脂膜付き基板に対し、樹脂膜に入射角度 5° で 400 ~ 700 nm の光を入射し、その反射率を日立ハイテクノロジーズ社製分光器 UV4100 (商品名) により測定した。このときの 400 nm における反射率は 4.0% であった。

また、この樹脂膜付き基板に対し、高加速度寿命試験装置 (エスベック社製 EHS - 221) を用いて温度 85、湿度 95% の条件下で 750 時間の高温高湿試験を実施したところ、その変化率 ΔT (%) は 1% 未満であった。

【0486】

(実施例 41)

20

実施例 38 の樹脂膜付き基板の作製方法に準じ、顔料層 Y1 と顔料層 Y2 とを隣接して有する樹脂膜付基板を作製した。

本実施例では、実施例 40 で調製した樹脂組成物を用い、ガラス基板上に順に OD0.5 (顔料層 Y1)、OD1.0 (顔料層 Y2) となるように、塗布膜を積層した。

作製した樹脂膜付き基板に対し、実施例 39 と同様に、基板面側から樹脂膜に入射角度 5° で 400 ~ 700 nm の光を入射し、その反射率を測定した。このとき 400 nm における反射率は 4.0% であった。

また、この樹脂膜付き基板に対し、高加速度寿命試験装置 (エスベック社製 EHS - 221) を用いて温度 85、湿度 95% の条件下で 750 時間の高温高湿試験を実施したところ、その変化率 ΔT (%) は 1% 未満であった。

30

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 L	27/146	(2006.01)	H 0 1 L	27/146	D
G 0 2 B	5/20	(2006.01)	G 0 2 B	5/20	1 0 1
G 0 2 F	1/1335	(2006.01)	G 0 2 F	1/1335	5 0 0

(56)参考文献 特開 2 0 1 5 - 1 6 1 8 1 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 4 / 1 3 6 7 3 8 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 7 - 2 9 3 3 0 5 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 2 2 7 2 8 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)