(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/210175 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/20 (2006.01)　*C09D 7/63* (2018.01)
C09B 67/20 (2006.01)　*G02B 5/00* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01)　*G03F 7/004* (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01)　*G03F 7/027* (2006.01)
C09D 7/62 (2018.01)　*H01L 27/146* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/013566

(22) 国際出願日：　2022年3月23日(23.03.2022)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-055075　2021年3月29日(29.03.2021)　JP
特願 2021-097851　2021年6月11日(11.06.2021)　JP

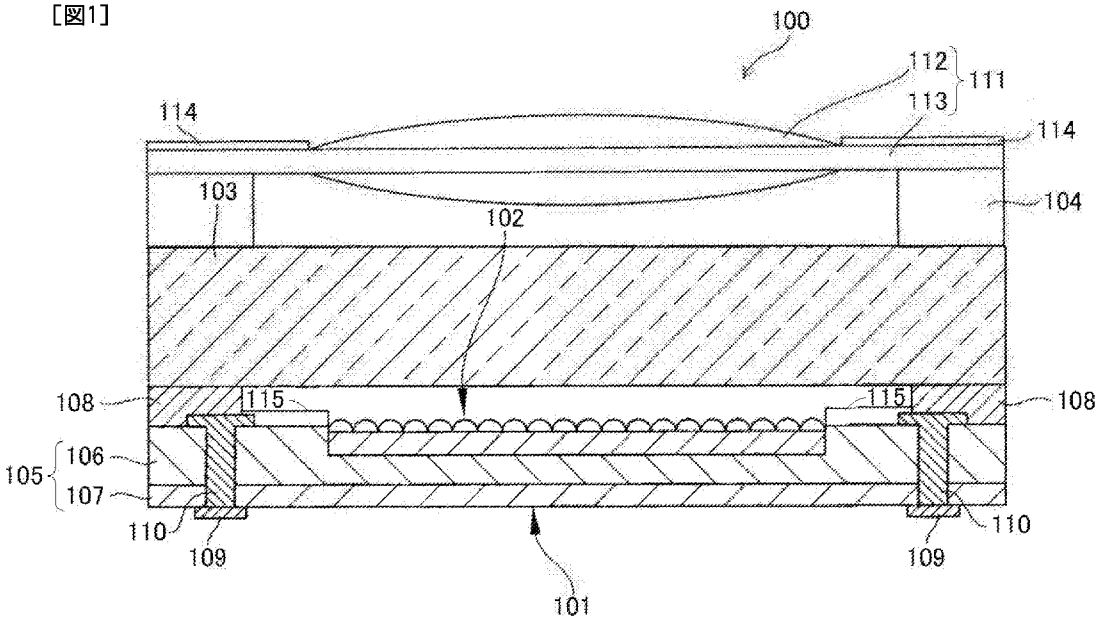
(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安達　未紗保 (**ADACHI Misaho**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 出井 宏明 (**IDEI Hiroaki**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 横山 憲文 (**YOKOYAMA Norifumi**); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(54) **Title:** BLACK PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, MANUFACTURING METHOD OF BLACK PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, LIGHT-SHIELDING FILM, OPTICAL ELEMENT, SOLID-STATE IMAGE CAPTURING ELEMENT, AND HEADLIGHT UNIT

(54) 発明の名称： 黒色感光性組成物、黒色感光性組成物の製造方法、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、光学素子、固体撮像素子、ヘッドライトユニット

［図1］



(57) **Abstract:** The present invention provides a black photosensitive composition that excels in residue suppression property when forming a pattern and can form a pattern having excellent adhesion at a smaller exposure amount, and also provides a manufacturing method of the black photosensitive composition, a cured film, a color filter, a light-shielding film, an optical element, a solid-state image capturing element, and a headlight unit. The black photosensitive composition

WO 2022/210175 A1

［続葉有］

(74) 代理人：伊 東　秀 明，外 (**ITOH Hideaki** et al.)；〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

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

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

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

according to the present invention includes a black pigment, a resin, a carboxylic acid anhydride, and a polymerizable compound, wherein the carboxylic acid anhydride has a molecular weight of 50-550, the content of the carboxylic acid anhydride is 0.30-10.0% by mass with respect to the total solid content of the black photosensitive composition, and the average particle size of the black pigment is 250 nm or less.

(57) 要約：本発明は、パターンを形成した際の残渣抑制性に優れ、より少ない露光量で密着性に優れるパターンを形成できる、黒色感光性組成物、黒色感光性組成物の製造方法、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、光学素子、固体撮像素子及びヘッドライトユニットを提供する。本発明の黒色感光性組成物は、。黒色顔料と、樹脂と、カルボン酸無水物と、重合性化合物とを含有する黒色感光性組成物であって、カルボン酸無水物の分子量が５０～５５０であり、カルボン酸無水物の含有量が、黒色感光性組成物の全固形分に対して、０．３０～１０．０質量％であり、黒色顔料の平均粒径が２５０ｎｍ以下である。

明　細　書

発明の名称 ：

黒色感光性組成物、黒色感光性組成物の製造方法、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、光学素子、固体撮像素子、ヘッドライトユニット

技術分野

[0001] 本発明は、黒色感光性組成物、黒色感光性組成物の製造方法、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、光学素子、固体撮像素子及びヘッドライトユニットに関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置に用いられるカラーフィルタには、着色画素間の光を遮蔽し、コントラストを向上させる等の目的で、ブラックマトリクスと呼ばれる遮光膜が備えられている。

また、現在、携帯電話及びＰＤＡ（Ｐｅｒｓｏｎａｌ　Ｄｉｇｉｔａｌ　Ａｓｓｉｓｔａｎｔ）等の電子機器の携帯端末には、小型で薄型な撮像ユニットが搭載されている。ＣＣＤ（Ｃｈａｒｇｅ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｄｅｖｉｃｅ）イメージセンサ及びＣＭＯＳ（Ｃｏｍｐｌｅｍｅｎｔａｒｙ　Ｍｅｔａｌ－Ｏｘｉｄｅ　Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）イメージセンサ等の固体撮像素子には、ノイズ発生防止及び画質の向上等を目的として遮光膜が設けられている。

[0003] 例えば、特許文献１には、「黒色着色剤（Ａ）、バインダー樹脂（Ｂ）、エチレン性不飽和結合を有し付加重合可能な化合物（Ｃ）、１種又は２種以上の光重合開始剤（Ｄ）、炭素数１２以上２４以下の脂肪族モノカルボン酸（Ｅ）及び溶剤（Ｆ）を含有する黒色感光性樹脂組成物。」が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００５－２５８２５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者らは、特許文献１に記載の黒色感光性樹脂組成物について検討した所、上記黒色感光性組成物を用いてパターンを形成する際の残渣の抑制と、形成されるパターンの基材への密着性とを両立することが困難であることを知見した。特に、密着性に関しては、より少ない露光量で密着性に優れるパターンが形成されることが好ましい。

[0006] そこで、本発明は、パターンを形成した際の残渣抑制性に優れ、より少ない露光量で密着性に優れるパターンを形成できる、黒色感光性組成物の提供を課題とする。

また、本発明は、黒色感光性組成物の製造方法、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、光学素子、固体撮像素子及びヘッドライトユニットの提供も課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、鋭意検討した結果、以下の構成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。

[0008] （１） 黒色顔料と、樹脂と、カルボン酸無水物と、重合性化合物とを含有する黒色感光性組成物であって、

カルボン酸無水物の分子量が５０～５５０であり、

カルボン酸無水物の含有量が、黒色感光性組成物の全固形分に対して、０．３０～１０．０質量％であり、

黒色顔料の平均粒径が２５０ｎｍ以下である、黒色感光性組成物。

（２） カルボン酸無水物が、環状カルボン酸無水物であり、

環状カルボン酸無水物が開環してなる化合物のｐＫａが、－１．２０～４．５０である、（１）に記載の黒色感光性組成物。

（３） カルボン酸無水物のＣｌｏｇＰ値が６．００以下である、（１）又は（２）に記載の黒色感光性組成物。

（４） カルボン酸無水物の炭素数が１～４０である、（１）～（３）のい

ずれかに記載の黒色感光性組成物。

（５）　カルボン酸無水物が、後述する式（Ｐ１）で表されるカルボン酸無水物、及び、後述する式（Ｐ２）で表されるカルボン酸無水物からなる群から選択されるカルボン酸無水物である、（１）～（４）のいずれかに記載の黒色感光性組成物。

（６）　２価の有機基は、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、又は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、

アルキレン基中の－ＣＨ$_2$－基は－ＮＨ－基に置換されていてもよく、

アルキレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、アルケニレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、アリーレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、

４価の有機基は、置換基を有していてもよい４価の芳香環基、置換基を有していてもよい４価の脂肪族基、後述する式（Ｑ１）で表される４価の基、又は、後述する式（Ｑ２）で表される４価の基を表す、（５）に記載の黒色感光性組成物。

（７）　黒色顔料が、チタンブラック、カーボンブラック及びビスベンゾフラノン化合物からなる群から選択される１種以上である、（１）～（６）のいずれかに記載の黒色感光性組成物。

（８）　黒色顔料とは異なる無機粒子を含有するか、または、

黒色顔料とは異なる無機粒子および無機粒子の少なくとも一部を被覆する被覆層を有する修飾無機粒子を含有する、（１）～（７）のいずれかに記載の黒色感光性組成物。

（９）　（１）～（８）のいずれかに記載の黒色感光性組成物の製造方法であって、

黒色顔料と、樹脂と、カルボン酸無水物とを含有するプレ混合物をビーズミルで混合して混合物を得る工程１及び

混合物と重合性化合物とを混合して黒色感光性組成物を得る工程２を有する、黒色感光性組成物の製造方法。

（１０）　（１）～（８）のいずれかに記載の黒色感光性組成物を用いて形成された、硬化膜。

（１１）　（１０）に記載の硬化膜を含有する、カラーフィルタ。

（１２）　（１０）に記載の硬化膜を含有する、遮光膜。

（１３）　（１０）に記載の硬化膜を含有する、光学素子。

（１４）　（１０）に記載の硬化膜を含有する、固体撮像素子。

（１５）　車両用灯具のヘッドライトユニットであって、

光源と、

光源から出射された光の少なくとも一部を遮光する遮光部とを有し、

遮光部が、（１０）に記載の硬化膜を含有する、ヘッドライトユニット。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、パターンを形成した際の残渣抑制性に優れ、より少ない露光量で密着性に優れるパターンを形成できる、黒色感光性組成物を提供できる。

また、本発明によれば、黒色感光性組成物の製造方法、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、光学素子、固体撮像素子及びヘッドライトユニットも提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]固体撮像装置の構成例を示す概略断面図である。

[図2]図１で示す固体撮像装置が備える撮像部を拡大して示す概略断面図である。

[図3]赤外線センサの構成例を示す概略断面図である。

[図4]ヘッドライトユニットの構成例を示す模式図である。

[図5]ヘッドライトユニットの遮光部の構成例を示す模式的斜視図である。

[図6]ヘッドライトユニットによる配光パターンの一例を示す模式図である。

[図7]ヘッドライトユニットによる配光パターンの他の例を示す模式図である

。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされる場合があるが、本発明はそのような実施態様に制限されない。

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

[0012] また、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は、置換基を含有しない基と共に置換基を含有する基をも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を含有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を含有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含する。

また、本明細書において有機基とは、少なくとも１つの炭素原子を含む基である。

[0013] 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、遠紫外線、極紫外線（ＥＵＶ：Ｅｘｔｒｅｍｅ ｕｌｔｒａｖｉｏｌｅｔ ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ）、Ｘ線及び電子線等を意味する。また、本明細書中における「光」とは、活性光線及び放射線を意味する。本明細書中における「露光」とは、特に断らない限り、遠紫外線、Ｘ線及びＥＵＶ光等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包含する。

[0014] また、本明細書における「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタアクリレートを意味する。本明細書における「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタアクリルを意味する。本明細書における「（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意味する。本明細書における「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミド及びメタアクリルアミドを意味する。本明細書中における「単量体」と「モノマー」とは、同義である。

[0015] 本明細書における「ｐｐｍ」は、「ｐａｒｔｓ－ｐｅｒ－ｍｉｌｌｉｏｎ

（10^{-6}）」を意味し、「ｐｐｂ」は「ｐａｒｔｓ－ｐｅｒ－ｂｉｌｌｉｏｎ（10^{-9}）」を意味し、「ｐｐｔ」は「ｐａｒｔｓ－ｐｅｒ－ｔｒｉｌｌｉｏｎ（10^{-12}）」を意味する。

[0016] また、本明細書における「重量平均分子量（Ｍｗ）」は、ＧＰＣ（Ｇｅｌ Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：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である。

本明細書における「ＧＰＣ法」は、測定機器としてＨＬＣ－８０２０ＧＰＣ（東ソー製）を、カラムとしてＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｈ、ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺ４０００、ＴＳＫｇｅｌ ＳｕｐｅｒＨＺ２０００（東ソー製、４．６ｍｍＩＤ×１５ｃｍ）を、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いる方法を意味する。

[0017] 本明細書における表記される２価の基（例えば、－ＣＯＯ－）の結合方向は、特に断らない限り、制限されない。例えば、「Ｘ－Ｙ－Ｚ」なる式で表される化合物中の、Ｙが－ＣＯＯ－である場合、上記化合物は「Ｘ－Ｏ－ＣＯ－Ｚ」であってもよく、「Ｘ－ＣＯ－Ｏ－Ｚ」であってもよい。

[0018] 本明細書において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

[0019] ［黒色感光性組成物］

本発明の黒色感光性組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）は、黒色顔料と、樹脂と、カルボン酸無水物と、重合性化合物とを含有する組成物であって、上記カルボン酸無水物の分子量が５０～５５０であり、上記カルボン酸無水物の含有量が、組成物の全固形分に対して、０．３～１０質量％であり、上記黒色顔料の平均粒径が２５０ｎｍ以下である。

上記構成の組成物を用いた場合、本発明の課題が解決されるメカニズムは必ずしも定かではないが、本発明者らは、以下のように推測している。

すなわち、組成物が所定のカルボン酸無水物を所定量以上含有することで、組成物を用いて形成される塗膜の酸性度が増大するとともに、組成物中で適当量のカルボン酸無水物が黒色顔料表面に相互作用している。そのため、

本発明の組成物における非露光部は現像液との親和性が良好であり、現像してパターンを形成する際の残渣が抑制される。また、組成物中に含まれるカルボン酸無水物の量が所定量以下であるため、パターンの基材に対する密着性も良好に保たれる。また、現像前にはカルボン酸無水物は開環せずに親水度が大きくならないため、現像液が浸透しづらく、パターンの基材に対する密着性が向上しているとも推測される。更に、黒色感光性組成物は平均粒径が所定値以下の黒色顔料を含有し、上記黒色顔料は平均粒径が大きすぎないことから、パターン形成の際の現像時にパターン間等に残渣として残留することが抑制されている、と推測している。

また、本発明の組成物は、形成されるパターンのアンダーカットも抑制できる。

以下、組成物を用いてパターンを形成した際の残渣抑制性がより優れること、より少ない露光量でより優れた密着性を示すパターンを形成できること、及び、組成物を用いて形成されるパターンのアンダーカット抑制性がより優れること、の少なくとも１つ以上の効果が得られることを、本発明の効果がより優れるともいう。

以下、本発明の組成物が含有する成分について説明する。

[0020]〔カルボン酸無水物（特定酸無水物）〕

本発明の組成物は、カルボン酸無水物を含有する。

上記カルボン酸無水物の分子量は５０～５５０の範囲内であり、上記分子量の要件を満たす酸無水物を特定酸無水物ともいう。

カルボン酸無水物は、カルボン酸無水物基（－ＣＯ－Ｏ－ＣＯ－で表される基）を有する化合物である。

[0021] 特定酸無水物が有するカルボン酸無水物基の数は１以上であり、１～５が好ましく、１又は２がより好ましい。

特定酸無水物は、環状カルボン酸無水物であることも好ましい。環状カルボン酸無水物とは、環状構造を形成する構成要素としてカルボン酸無水物基を含有する環（酸無水環）を有する化合物である。

環状カルボン酸無水物がカルボン酸無水物基を複数有する場合、一部のカルボン酸無水物基のみが酸無水環に含まれていてもよいし、全てのカルボン酸無水物基が酸無水環に含まれていてもよい。

環状カルボン酸無水物は、通常、アルカリ（後述するアルカリ現像液等）と接触して酸無水環を開環（加水分解）する。

特定酸無水物が有し得る酸無水環の環員原子数は、４～２０が好ましく、５～６がより好ましい。なお、ここでいう酸無水環の好ましい環員原子数は、酸無水環が他の環と縮環している場合であっても、酸無水物基を含有する環のみの環員原子数を意図する。例えば－ＣＯ－Ｏ－ＣＯ－で表される基がその両末端で、ベンゼン環基における隣り合う炭素原子同士にそれぞれ結合している場合、形成される酸無水環の環員原子数は５である。

[0022] 特定酸無水物の分子量は、５０～５５０であり、７４～４５０が好ましく、９０～３５８がより好ましい。

特定酸無水物の炭素数は、１～４０が好ましく、２～３０がより好ましく、４～２０が更に好ましい。

[0023] 特定酸無水物のＣｌｏｇＰ値は、本発明の効果がより優れる点から、８．００以下が好ましく、６．００以下がより好ましく、５．００以下が更に好ましく、３．００以下が特に好ましい。特定酸無水物のＣｌｏｇＰ値は、－６．００以上が好ましく、－３．００以上がより好ましい。

また、特定酸無水物が環状カルボン酸無水物である場合、上記特定酸無水物がアルカリと接触する等して開環してなる化合物のＣｌｏｇＰ値は、８．００以下が好ましく、６．００以下がより好ましく、５．００以下が更に好ましく、３．００以下が特に好ましい。上記開環してなる化合物のＣｌｏｇＰ値は、－６．００以上が好ましく、－３．００以上がより好ましい。

[0024] ＣｌｏｇＰ値は、Ｄａｙｌｉｇｈｔ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ Ｓｙｓｔｅｍ，　Ｉｎｃ．から入手できるプログラム「ＣＬＯＧＰ」で計算された値である。このプログラムは、Ｈａｎｓｃｈ，　Ｌｅｏのフラグメントアプローチ（下記文献参照）により算出される「計算ＬｏｇＰ

」の値を提供する。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、化学構造を部分構造（フラグメント）に分割し、そのフラグメントに対して割り当てられたｌｏｇＰ寄与分を合計して化合物のｌｏｇＰ値を推算している。その詳細は以下の文献に記載されている。本明細書では、プログラムＣＬＯＧＰ　ｖ４．８２により計算したＣｌｏｇＰ値を用いる。

Ａ．Ｊ．Ｌｅｏ，Ｃｏｍｐｒｅｈｅｎｓｉｖｅ Ｍｅｄｉｃｉｎａｌ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｖｏｌ．４，Ｃ．Ｈａｎｓｃｈ，Ｐ．Ｇ．Ｓａｍｍｎｅｎｓ，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 ｌｏｇＰｏｃｔ ｆｒｏｍ ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．，９３，１２８１－１３０６，１９９３．

[0025] ｌｏｇＰ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。

ｌｏｇＰ＝ｌｏｇ（Ｃｏｉｌ／Ｃｗａｔｅｒ）

式中、Ｃｏｉｌは油相中の化合物のモル濃度を、Ｃｗａｔｅｒは水相中の化合物のモル濃度を表す。

ｌｏｇＰ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。

[0026] 特定酸無水物のｐＫａは、本発明の効果がより優れ得る点から、－３．００～８．００が好ましく、－２．００～６．００がより好ましく、－１．４

０～４．５０が更に好ましい。

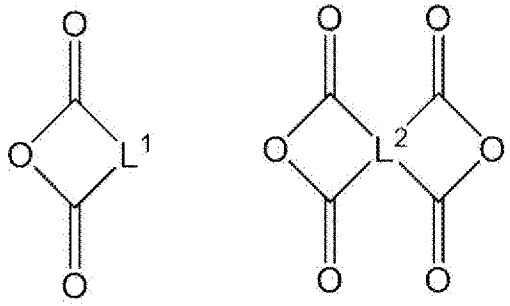
また、特定酸無水物が環状酸無水物である場合、上記特定酸無水物がアルカリと接触する等して開環してなる化合物のｐＫａは、－３．００～８．００が好ましく、－２．００～６．００がより好ましく、－１．２０～４．５０が更に好ましい。

[0027] 本明細書において酸解離定数（ｐＫａ）とは、水溶液中でのｐＫａを表し、具体的には、下記ソフトウェアパッケージ１を用いて、ハメットの置換基定数及び公知文献値のデータベースに基づいた値を、計算により求められる値である。本明細書中に記載したｐＫａの値は、全て、このソフトウェアパッケージを用いて計算により求めた値を示す。

[0028] ソフトウェアパッケージ１： Ａｄｖａｎｃｅｄ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ Ｄｅｖｅｌｏｐｍｅｎｔ （ＡＣＤ／Ｌａｂｓ） Ｓｏｆｔｗａｒｅ Ｖ８．１４ ｆｏｒ Ｓｏｌａｒｉｓ （１９９４－２００７ ＡＣＤ／Ｌａｂｓ）。

[0029] 特定酸無水物としては、本発明の効果がより優れる点で、式（Ｐ１）で表されるカルボン酸無水物、又は、式（Ｐ２）で表されるカルボン酸無水物が好ましい。

[0030] [化1]



(P1) (P2)

[0031] Ｌ^{1}は、２価の有機基を表す。

２価の有機基としては、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基、及び、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基と－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ^{a}

－、－ＣＯ－、又は、２価の複素環基とを組み合わせた基が挙げられる。

Ｒ^{a}は、水素原子又はアルキル基を表す。

上記組み合わせた基としては、－ＮＲ^{a}－２価の炭化水素基-－、及び、－２価の炭化水素基－ＣＯ－２価の炭化水素基－等が挙げられる。

２価の炭化水素基は、１つの置換基を有してもよいし、複数（２以上）の置換基を有していてもよい。

置換基は、１価の置換基であってもよいし、２価の置換基であってもよい。

１価の置換基は特に制限されず、例えば、アルキル基、カルボキシル基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、芳香族ヘテロ環オキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、芳香族ヘテロ環チオ基、ウレイド基、ハロゲン原子、シアノ基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基（例えば、ヘテロアリール基）、シリル基、及び、これらを組み合わせた基（例えば、＊－ＮＨ－ＣＯ－Ｏ－アルキレン基－アリール基。＊は結合位置を表す。）などが挙げられる。なお、上記置換基は、更に置換基で置換されていてもよい。

２価の置換基は特に制限されず、例えば、＊＝Ｐ（Ｐｈ）$_{3}$が挙げられる。＊は、結合位置を表す。

２価の炭化水素基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよい。形成される環は、芳香族環でもよいし、脂肪族環でもよい。

形成される環は、単環でもよいし、多環でもよい。

芳香族環としては、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が挙げられる。

芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及び、ピレン環が挙げられる。芳香族複素環としては、フラン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、チオフェン環、

オキサゾール環、及び、チアゾール環が挙げられる。

芳香環を構成する芳香環が多環である場合、芳香族炭化水素環と芳香族複素環とを組み合わせた多環であってもよい。

[0032] ２価の炭化水素基としては、アルキレン基、アルケニレン基、及び、アルキニレン基等の２価の脂肪族炭化水素基、アリーレン基等の２価の芳香族炭化水素基、並びに、これらを組み合わせた基が挙げられる。組み合わせた基としては、－２価の脂肪族炭化水素基－２価の芳香族炭化水素基－が挙げられる。

上記２価の脂肪族炭化水素基（アルキレン基、アルケニレン基）及び上記２価の芳香族炭化水素基は、置換基を有してもよい。つまり、２価の炭化水素基としては、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、及び、置換基を有していてもよいアリーレン基であってもよい。

上記置換基の種類は特に制限されず、上述した２価の炭化水素基が有していてもよい置換基で例示した基が挙げられる。

また、２価の脂肪族炭化水素基（アルキレン基、アルケニレン基）及び２価の芳香族炭化水素基（アリーレン基）が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよい。形成される環の種類は、上述した、２価の炭化水素基が複数の置換基を有する場合で説明した通りである。

[0033] ２価の炭化水素基に含まれる炭素数は特に制限されず、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましい。

アルキレン基の炭素数は特に制限されず、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、２～３が更に好ましい。

上記アルキレン基は、直鎖状でも、分岐鎖状でも、環状でもよい。

アルケニレン基及びアルキニレン基の炭素数は特に制限されず、２～１０が好ましく、２～５がより好ましく、２～３が更に好ましい。

上記アリーレン基は、単環でも多環でもよく、炭素数は６～１５が好ましい。上記アリーレン基は、フェニレン基（１，２－フェニレン基等）又はナ

フタレンジイル基（ナフタレン－１，８－ジイル基）が好ましい。

[0034] なかでも、L^1で表される２価の連結基としては、本発明の効果がより優れる点で、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、又は、置換基を有していてもよいアリーレン基が好ましい。

なお、アルキレン基中の－CH_2－基は－NH－基に置換されていてもよい。

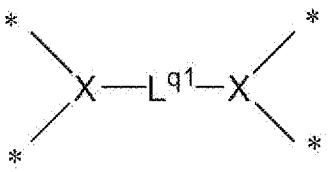
また、アルキレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、アルケニレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、アリーレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよい。

[0035] L^2は、４価の有機基を表す。

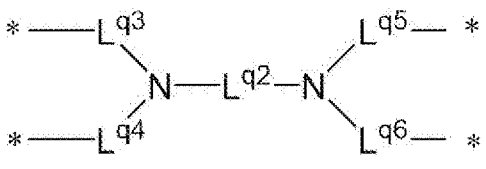
４価の有機基は特に制限されず、エチレン及びプロパン等の鎖式炭化水素を基本骨格に有する化合物；シクロヘキサン等の環式炭化水素を基本骨格に有する化合物；ベンゼン及びナフタレン等の芳香族炭化水素を基本骨格に有する化合物；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン骨格を有する化合物；ジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル骨格を有する化合物；ジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン骨格を有する化合物；ビフェニル等のビフェニル骨格を有する化合物；などの種々の化合物から任意の４個の水素原子を除いて形成される基が挙げられる。

４価の連結基としては、本発明の効果がより優れる点で、置換基を有していてもよい４価の芳香環基、置換基を有していてもよい４価の脂肪族基、式（Ｑ１）で表される４価の基、又は、式（Ｑ２）で表される４価の基が挙げられる。

[0036] [化2]



(Q1)



(Q2)

[0037] ４価の芳香環基は、芳香環から任意の４個の水素原子を除いて形成される基を表す。４価の芳香環基を構成する芳香環としては、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が挙げられ、芳香族炭化水素環が好ましい。

芳香環は、単環でもよいし、多環でもよい。

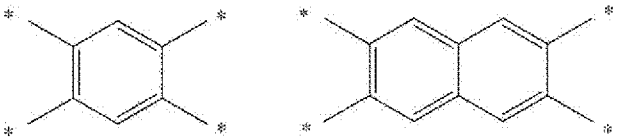
芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及び、ピレン環が挙げられる。

４価の芳香環基は、置換基を有していてもよい。置換基の数は特に制限されず、１つでも、複数でもよい。置換基の種類は特に制限されず、上述した２価の炭化水素基が有していてもよい置換基で例示した基が挙げられる。

また、４価の芳香環基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよい。形成される環の種類は、上述した、２価の炭化水素基が複数の置換基を有する場合で説明した通りである。

４価の芳香環基としては、例えば、以下の基が挙げられる。式中、＊は結合位置を表す。

[0038] [化3]



[0039] ４価の脂肪族基は、脂肪族から任意の４個の水素原子を除いて形成される基を表す。

４価の脂肪族基の炭素数は特に制限されず、２～２０が好ましく、３～１５がより好ましい。

脂肪族は、直鎖状でも、分岐鎖状でも、環状でもよい。脂肪族が環状である場合、任意の４個の水素原子が除かれることにより、４価の脂肪族環基が形成される。

４価の脂肪族環基を構成する脂肪族環としては、脂肪族炭化水素環及び脂肪族複素環が挙げられ、脂肪族炭化水素基が好ましい。

脂肪族環は、単環でもよいし、多環でもよい。

脂肪族炭化水素環としては、シクロヘキサン環、及び、シクロヘプタン環

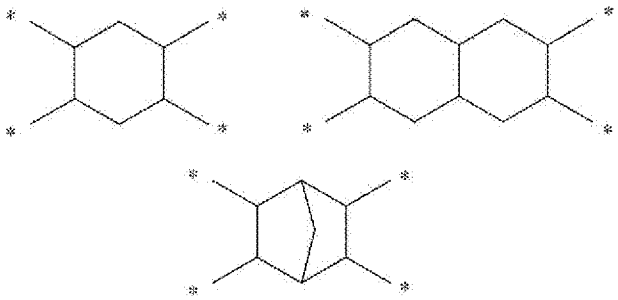
が挙げられる。

４価の脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の数は特に制限されず、１つでも、複数でもよい。置換基の種類は特に制限されず、上述した２価の炭化水素基が有していてもよい置換基で例示した基が挙げられる。

また、４価の脂肪族基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよい。形成される環の種類は、上述した、２価の炭化水素基が複数の置換基を有する場合で説明した通りである。

４価の脂肪族環基としては、以下の基が挙げられる。式中、＊は結合位置を表す。

[0040] [化4]



[0041] 式（Ｑ１）中、Ｘは、それぞれ独立に、３価の芳香環基又は３価の脂肪族環基を表す。

３価の芳香環基は、芳香環から任意の３個の水素原子を除いて形成される基を表す。３価の芳香環基を構成する芳香環としては、芳香族炭化水素環及び芳香族複素環が挙げられ、芳香族炭化水素環が好ましい。

芳香環は、単環でもよいし、多環でもよい。

芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、及び、ピレン環が挙げられる。

３価の脂肪族環基は、脂肪族環から任意の３個の水素原子を除いて形成される基を表す。３価の脂肪族環基を構成する脂肪族環としては、脂肪族炭化水素環及び脂肪族複素環が挙げられ、脂肪族炭化水素基が好ましい。

脂肪族環は、単環でもよいし、多環でもよい。

脂肪族炭化水素環としては、シクロヘキサン環、及び、シクロヘプタン環

が挙げられる。

[0042] L^{q1}は、単結合又は２価の連結基を表す。

２価の連結基は特に制限されず、例えば、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基（例えば、アルキレン基、アルケニレン基、及び、アルキニレン基などの２価の脂肪族炭化水素基、並びに、アリーレン基などの２価の芳香族炭化水素基）、２価の複素環基、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＲ^{a}－、－ＣＯ－、又は、これらを組み合わせた基（例えば、－ＣＯ－Ｏ－、－Ｏ－２価の炭化水素基－、－２価の炭化水素基－ＮＲ^{a}－２価の炭化水素基－、－２価の炭化水素基－Ｏ－ＣＯ－、及び、－ＣＯ－Ｏ－２価の炭化水素基－Ｏ－ＣＯ－など）が挙げられる。R^{a}は、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。R^{a}で表されるアルキル基が有していてもよい置換基としては、上述した２価の炭化水素基が有していてもよい置換基で例示した基が挙げられる。

２価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、上述した２価の炭化水素基が有していてもよい置換基で例示した基が挙げられる。

アルキレン基の炭素数は特に制限されず、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、２～３が更に好ましい。

上記アルキレン基は、直鎖状でも、分岐鎖状でも、環状でもよい。

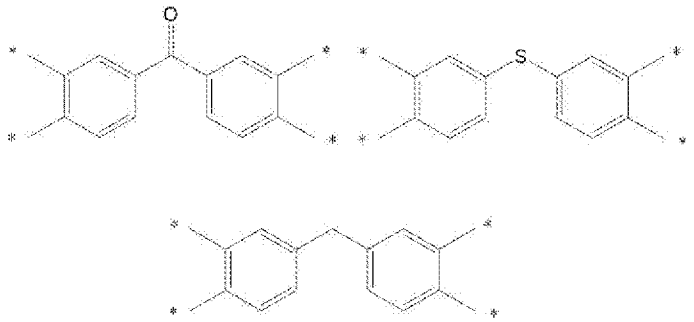
アルケニレン基及びアルキニレン基の炭素数は特に制限されず、２～１０が好ましく、２～５がより好ましく、２～３が更に好ましい。

上記アリーレン基は、単環でも多環でもよく、炭素数は６～１５が好ましい。上記アリーレン基は、フェニレン基が好ましい。

式（Ｑ１）で表される４価の基としては、以下の基が挙げられる。式中、＊は結合位置を表す。

[0043]

[化5]



[0044] L^{q2}は、２価の連結基を表す。

L^{q2}で表される２価の連結基としては、L^{q1}で表される２価の連結基で例示した基が挙げられる。

L^{q3}～L^{q6}は、それぞれ独立に、アルキレン基を表す。

アルキレン基の炭素数は特に制限されず、１～１０が好ましく、１～５がより好ましく、１～３が更に好ましい。

上記アルキレン基は、直鎖状でも、分岐鎖状でも、環状でもよい。

[0045] カルボン酸無水物としては、例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水酪酸、無水２－メチル酪酸、ピバル酸無水物、無水イソ吉草酸、無水吉草酸、無水２－メチル吉草酸、無水３－メチル吉草酸、無水４－メチル吉草酸、無水ヘキサン酸、無水２－メチルヘキサン酸、無水３－メチルヘキサン酸、無水４－メチルヘキサン酸、無水５－メチルヘキサン酸、無水ヘプタン酸、無水２－メチルヘプタン酸、無水３－メチルヘプタン酸、無水４－メチルヘプタン酸、無水５－メチルヘプタン酸、無水６－メチルヘプタン酸、３－フェニルプロピオン酸無水物、無水フェニル酢酸、無水メタクリル酸、無水アクリル酸、無水トリクロロ酢酸、無水トリフルオロ酢酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水グルタル酸等の脂肪族カルボン酸無水物；

無水安息香酸、無水フタル酸、４－メチル無水フタル酸、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水ナフタル酸、４，４’－ビフタル酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物；が挙げられる。

[0046] カルボン酸無水物の市販品としては、例えば、リカシッドＭＨ、リカシッ

ドＨＮＡ－１００、リカシッドＯＳＡ及びリカシッドＤＤＳＡ（新日本理化社製）等が挙げられる。

[0047] カルボン酸無水物の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．３０～１０．０質量％であり、０．５０～８．０質量％が好ましい。

本明細書における組成物の「固形分」とは、硬化膜を形成する成分を意味し、組成物が溶剤（有機溶剤、水等）を含有する場合、溶剤を除いた全ての成分を意味する。また、硬化膜を形成する成分であれば、液体状の成分も固形分とみなす。

組成物はカルボン酸無水物を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0048] 〔黒色顔料〕

本発明の組成物は、黒色顔料を含有する。

本明細書において、黒色顔料は、波長４００～７００ｎｍの全ての範囲にわたって吸収を有する顔料を意味する。

より具体的には、例えば、以下に説明する評価基準Ｚに適合する黒色顔料が好ましい。

まず、黒色顔料と、透明な樹脂マトリックス（アクリル樹脂等）と、溶剤とを含有し、全固形分に対する黒色顔料の含有量が６０質量％である組成物を調製する。得られた組成物を、ガラス基板上に、乾燥後の硬化膜の膜厚が１μｍになるように塗布し、硬化膜を形成する。乾燥後の硬化膜の遮光性を、分光光度計（日立株式会社製ＵＶ－３６００等）を用いて評価する。乾燥後の硬化膜の波長４００～７００ｎｍにおける透過率の最大値が１０％未満であれば、上記色材は評価基準Ｚに適合する黒色着色剤であると判断できる。黒色着色剤は、評価基準Ｚにおいて、乾燥後の硬化膜の波長４００～７００ｎｍにおける透過率の最大値が８％未満であることがより好ましく、５％未満であることが更に好ましい。

[0049] 黒色顔料としては、単独では黒色顔料として使用できない顔料を複数組み

合わせ、全体として黒色になるように調整して黒色顔料としてもよい。

例えば、単独では黒色以外の色を有する顔料を複数組み合わせて黒色顔料として使用してもよい。

[0050] 本発明の組成物が含有する黒色顔料は、平均粒径が、２５０ｎｍ以下であり、２００ｎｍ以下が好ましく、１５０ｎｍ以下がより好ましい。上記平均粒径は、ハンドリング性がより優れる点から、１ｎｍ以上が好ましく、５ｎｍ以上がより好ましく、２０ｎｍ以上が更に好ましい。

[0051] 上記平均粒径は、以下の方法にて算出される。

本発明の組成物をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）で希釈して、固形分濃度が０．２質量％である測定溶液を用意する。次に、ＪＩＳ８８２６：２００５に準じた動的光散乱式粒径分布測定装置（堀場製作所社製ＬＢ－５００（商品名））を用いて、温度２５℃で２ｍＩの測定用石英セルを使用して、上記測定溶液のデータ取り込みを５０回行い、得られた個数基準の粒径を算術平均して平均粒径とする。

なお、上記では本発明の組成物を用いて測定溶液を用意したが、黒色顔料を分散させた色材分散液を用いて、上記測定を実施してもよい。例えば、本発明の組成物に黒色顔料以外の他の粒子が含まれる場合、本発明の組成物の調製に使用される黒色顔料を分散させた色材分散液を用いて、黒色顔料の平均粒径を測定してもよい。また、本発明の組成物に黒色顔料以外の他の粒子が含まれる場合、何れかの方法により黒色顔料と他の粒子を分離した上で、黒色顔料の平均粒径を測定してもよい。

[0052] 黒色顔料としては、単独で黒色を発現する顔料が好ましい。また、単独で黒色を発現し、かつ、赤外線を吸収する黒色顔料を使用してもよい。

ここで、赤外線を吸収する黒色顔料は、赤外領域（好ましくは、波長６５０～１３００ｎｍ）の波長領域に吸収を有する。波長６７５～９００ｎｍの波長領域に極大吸収波長を有する黒色顔料も好ましい。

[0053] 黒色顔料としては、粒子径が所定の範囲内であれば、各種公知の黒色顔料を使用できる。黒色顔料は、無機顔料であっても有機顔料であってもよい。

黒色顔料は、遮光膜の耐光性がより優れる点から、無機顔料が好ましい。

中でも、黒色顔料は、チタンブラック、カーボンブラック及びビスベンゾフラノン化合物からなる群から選択される１種以上が好ましい。

[0054] ＜無機顔料＞

黒色顔料として使用される無機顔料としては、遮光性を有し、無機化合物を含有する粒子であれば、特に制限されないが、公知の無機顔料が使用できる。

遮光膜の低反射性及び遮光性がより優れる点から、黒色着色剤としては、無機顔料が好ましい。

[0055] 無機顔料としては、チタン（Ｔｉ）及びジルコニウム（Ｚｒ）等の第４族の金属元素、バナジウム（Ｖ）及びニオブ（Ｎｂ）等の第５族の金属元素、イットリウム（Ｙ）、アルミニウム（Ａｌ）、コバルト（Ｃｏ）、クロム（Ｃｒ）、銅（Ｃｕ）、マンガン（Ｍｎ）、ルテニウム（Ｒｕ）、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、錫（Ｓｎ）、並びに、銀（Ａｇ）からなる群から選択される１種又は２種以上の金属元素を含有する、金属酸化物、金属窒化物及び金属酸窒化物が挙げられる。

なかでも、チタン（Ｔｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、バナジウム（Ｖ）、イットリウム（Ｙ）、アルミニウム（Ａｌ）及び鉄（Ｆｅ）からなる群から選択される１種又は２種以上の金属元素を含有する、金属酸化物、金属窒化物又は金属酸窒化物が好ましい。つまり、無機顔料は、２種以上の金属原子を含有してもよい。

上記金属酸化物、金属窒化物及び金属酸窒化物としては、更に他の金属原子が混在した粒子を使用してもよい。上記としては、例えば、更に周期表１３～１７族元素から選択される原子（好ましくは酸素原子及び／又は硫黄原子）を含有する金属窒化物含有粒子が使用できる。

また、上記金属酸化物、金属窒化物及び金属酸窒化物は、無機物及び／又は有機物で被覆していてもよい。

上記無機物としては、上記無機顔料に含まれる金属原子が挙げられる。

上記有機物としては、上記疎水性基を有する有機物が挙げられ、シラン化合物が好ましい。

[0056] 上記の金属窒化物、金属酸化物又は金属酸窒化物の製造方法としては、所望とする物性を有する黒色顔料が得られるものであれば、特に制限されないが、気相反応法等の公知の製造方法を使用できる。気相反応法としては、電気炉法及び熱プラズマ法等が挙げられるが、不純物の混入が少なく、粒子径が揃いやすく、また、生産性が高い点から、熱プラズマ法が好ましい。

上記の金属窒化物、金属酸化物又は金属酸窒化物には、表面修飾処理が施されていてもよい。例えば、シリコーン基とアルキル基とを併せ持つ表面処理剤で表面修飾処理が施されていてもよい。そのような無機粒子としては、「ＫＴＰ－０９」シリーズ（信越化学工業社製）が挙げられる。

[0057] 無機顔料としては、例えば、イットリウムを含有する窒化ジルコニウムも挙げられる。

組成物がイットリウムを含有する窒化ジルコニウムを含有する場合、ｉ線透過率を保ちつつ、可視遮光性を向上できる。

イットリウムを含有する窒化ジルコニウムの粒子径（平均一次粒子径）は、波長５５０ｎｍ（可視光）における遮光性の低下を抑制できる点から、１０～１００ｎｍが好ましい。イットリウム含有の窒化ジルコニウム粉末の平均一次粒子径は、比表面積の測定値からの球形換算により測定できる。

なお、イットリウムは、窒化ジルコニウム粉末に対して、固溶した状態で含有される。

イットリウムを含有する窒化ジルコニウム粉末の濃度を５０ｐｐｍの分散液としたときの分光透過スペクトルにおいて、波長５５０ｎｍの光透過率をＸ１とし、波長３６５ｎｍの光透過率をＸ２とするとき、Ｘ１は、７．５％以下が好ましく、６．５％以下がより好ましい。Ｘ２は、２５％以上が好ましく、２６％以上がより好ましい。

Ｘ１に対するＸ２の比（Ｘ２／Ｘ１）は、３．５以上が好ましく、４．０以上がより好ましい。

[0058] イットリウムの含有量は、窒化ジルコニウム及びイットリウムの合計質量に対して、波長５５０ｎｍ（可視光）における遮光性の低下を抑制できる点から、１．０～１２．０質量％が好ましく、２．０～１１．０質量％がより好ましい。上記含有量は、ＩＣＰ発光分光分析法により測定できる。

[0059] イットリウムを含有する窒化ジルコニウム及びその製造方法としては、例えば、特開２０２０－１８００３６号公報に記載のものが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0060] 無機顔料としては、例えば、アルミニウムを含有する窒化ジルコニウムも挙げられる。

アルミニウムを含有するジルコニウムとしては、アルミナで被覆された窒化ジルコニウムが好ましい。窒化ジルコニウムがアルミナで被覆されることで、耐湿性が向上する。

アルミナで被覆された窒化ジルコニウムの体積抵抗率は、$1\times10^{6}\Omega\cdot cm$以上が好ましく、$1\times10^{7}\Omega\cdot cm$以上がより好ましい。

アルミナで被覆された窒化ジルコニウムの体積抵抗率は、次のようにして求められる。

アルミナで被覆された窒化ジルコニウムを圧力容器に入れて５～１０ＭＰａで圧縮して圧粉体とし、この圧粉体の抵抗値をデジタルマルチメーターで測定する。そして、得られた抵抗値に対し、圧粉体の厚み及び装置形状と圧粉体の厚みを元に参照される抵抗率補正係数（ＲＣＦ）とを乗ずることで、粉体の体積抵抗率（Ω・ｃｍ）が得られる。

アルミナの被覆量は、窒化ジルコニウム１００質量％に対して、１．５～９質量％が好ましく、３～７質量％がより好ましい。

アルミナで被覆された窒化ジルコニウムの等電点は、５．７以上が好ましく、５．８以上がより好ましい。

「アルミナで被覆された窒化ジルコニウムの等電点」とは、アルミナで被覆された窒化ジルコニウムが分散した分散液のｐＨを変化させたとき、１個あたりの電荷が全体としてゼロになり、分散液に電圧を印加しても粉末が移

動しないｐＨを意味する。

換言すれば、窒化ジルコニウム粉末のような無機窒化物粉末は、ｐＨが変わるとゼータ電位が大きく変化し、ある特定のｐＨで表面電位（ゼータ電位）がゼロとなり、電気泳動を全く示さない等電点を有する。なお、「ゼータ電位」とは、分散液中で、ある極性の電荷を持つ粉末の周りに、反対極性の電荷を持つイオンが引き寄せられて形成された電気的二重構造である電気二重層に、液体流動が起こり始めるスベリ面の電位を意味する。このゼータ電位は、例えば、ＤｉｓｐｅｒｓｉｏｎＴｅｃｈｎｏｒｏｇｙ社製のゼータ電位計（型式：ＤＴ１２０２）を用いて次のように測定される。本装置は、コロイド振動電流法を用いて測定される。上記分散液を容器に入れて一対の電極で挟み、これらの電極に所定の電圧を印加して分散液中の粉末が移動する。その結果、荷電粒子とその周囲のカウンターイオンの分極を生じコロイド振動電位と呼ばれる電場が発生し電流として検出できる。この電流がコロイド振動電流となる。測定されたコロイド振動電流からＳｍｏｌｕｃｈｏｗｓｋｉの式と連結総理論とを用いてゼータ電位が求められる。そして、ゼータ電位がゼロになったときのｐＨが上記粉末の等電点である。

[0061] アルミナで被覆された窒化ジルコニウムのＬ*値は、１３以下が好ましい。

「アルミナで被覆された窒化ジルコニウムのＬ*値」とは、ＣＩＥ１９７６Ｌ*ａ*ｂ*色空間（測定用光源Ｃ：色温度６７７４Ｋ）における明度指数である。上記ＣＩＥ１９７６Ｌ*ａ*ｂ*色空間は、国際照明委員会（ＣＩＥ）が１９７６年にＣＩＥＸＹＺ表色系を変換し、表色系内の一定距離がどの色の領域でもほぼ知覚的に等歩度の差をもつように定めた色空間である。また、明度指数Ｌ*値、ａ*値及びｂ*値は、ＣＩＥ１９７６Ｌ*ａ*ｂ*色空間内の直交座標系で定められる量であり、式（１）～（３）で表される。

$$L^* = 116\,(Y/Y_0)^{1/3} - 16 \qquad (1)$$

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

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

ただし、X/X_0、Y/Y_0、$Z/Z_0 > 0.008856$であり、Ｘ、Ｙ、

Ｚは、物体色の三刺激値である。また、X_0、Y_0、Z_0は物体色を照明する光源の三刺激値であり、Y_0＝１００に基準化されている。また、アルミナで被覆された窒化ジルコニウムの明度指数Ｌ*値は、例えば、日本電色工業社製の分光色差計（型式：ＳＥ７７００）を用いて求める。Ｌ*値が１３以下である場合、黒色度が充足して黒色顔料として所定の色調が得られる。

[0062] アルミナで被覆された窒化ジルコニウムのＢＥＴ比表面積としては、２０ｍ^2／ｇ以上が好ましい。上限は、１０００ｍ^2／ｇ以下が好ましい。

ＢＥＴ比表面積は、例えば、柴田科学社製の比表面積測定装置（型式：ＳＡ１１００）を用いて、上記粉末（黒色顔料）の表面に、吸着占有面積の分かったガス分子（例えば、窒素ガス等）を吸着させ、その吸着量から求められる。ただし、アルミナで被覆された窒化ジルコニウムの表面に吸着したガス分子が１層目の吸着から多層吸着に移行する過程の情報に対して、ＢＥＴの式（一定温度で吸着平衡状態であるとき、吸着平衡圧とこの圧力での吸着量との関係を示す式）を適用することにより、１層だけのガス分子の量が測定され、正確な比表面積を測定できるようになっている。ＢＥＴ比表面積が２０ｍ^2／ｇ以上である場合、着色力（発色力）の低下を抑制できる。

[0063] アルミナで被覆された窒化ジルコニウム及びその製造方法としては、例えば、特開２０２０－１５８３７７号公報の記載の物が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0064] 中でも、遮光膜を形成する際のアンダーカットの発生を抑制できる点から、チタン、バナジウム、ジルコニウム、ニオブ及び鉄からなる群から選択される１種以上の金属の窒化物又は酸窒化物がより好ましく、ジルコニウムの窒化物若しくは酸窒化物又はチタンの窒化物若しくは酸窒化物（チタンブラック）が更に好ましい。

[0065] チタンブラックは、酸窒化チタンを含有する黒色粒子である。

チタンブラックは、分散性向上、凝集性抑制等の目的で必要に応じ、表面を修飾することが可能である。チタンブラックは、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム又は酸化ジルコ

ニウムで被覆することが可能であり、また、特開２００７－３０２８３６号公報に表されるような撥水性物質での処理も可能である。

[0066] チタンブラックの製造方法としては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気で加熱し還元する方法（特開昭４９－０５４３２号公報）、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを、水素を含有する還元雰囲気中で還元する方法（特開昭５７－２０５３２２号公報）、二酸化チタン又は水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭６０－０６５０６９号公報、特開昭６１－２０１６１０号公報）及び二酸化チタン又は水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭６１－２０１６１０号公報）が挙げられる。

[0067] チタンブラックの粒子径は、特に制限されないが、１０～４５ｎｍが好ましく、１２～２０ｎｍがより好ましい。チタンブラックの比表面積は、特に制限されないが、撥水化剤で表面処理した後の撥水性が所定の性能となるために、ＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ，Ｅｍｍｅｔｔ，Ｔｅｌｌｅｒ）法にて測定した値が５～１５０ｍ^2／ｇであることが好ましく、２０～１００ｍ^2／ｇであることがより好ましい。

[0068] チタンブラックとしては、例えば、チタンブラック１０Ｓ、１２Ｓ、１３Ｒ、１３Ｍ、１３Ｍ－Ｃ、１３Ｒ、１３Ｒ－Ｎ、１３Ｍ－Ｔ（商品名、三菱マテリアル株式会社製）、ティラック（Ｔｉｌａｃｋ）Ｄ（商品名、赤穂化成株式会社製）及びＭＴ－１５０Ａ（商品名、テイカ株式会社製）が挙げられる。

[0069] 組成物は、チタンブラックを、チタンブラック及びＳｉ原子を含有する被分散体として含有することも好ましい。この形態において、チタンブラックは、組成物中において被分散体として含有される。被分散体中のＳｉ原子とＴｉ原子との含有比（Ｓｉ／Ｔｉ）が質量換算で０．０５～０．５であることが好ましく、０．０７～０．４であることがより好ましい。ここで、上記被分散体は、チタンブラックが一次粒子の状態であるもの、凝集体（二次粒子）の状態であるものの双方を包含する。

また、被分散体のＳｉ／Ｔｉが所定値以上であれば、被分散体を使用した組成物層を光リソグラフィー等によりパターニングした際に、除去部に残渣が残りにくくなり、被分散体のＳｉ／Ｔｉは所定値以下であれば遮光能が良好になりやすい。

[0070] 被分散体のＳｉ／Ｔｉを変更する（例えば０．０５以上とする）ためには、以下のような手段を用いることができる。まず、酸化チタンとシリカ粒子とを分散機を用いて分散することにより分散物を得て、この混合物を高温（例えば、８５０～１０００℃）にて還元処理することにより、チタンブラック粒子を主成分とし、ＳｉとＴｉとを含有する被分散体を得ることができる。Ｓｉ／Ｔｉが調整されたチタンブラックは、例えば、特開２００８－２６６０４５公報の段落［０００５］及び［００１６］～［００２１］に記載の方法により作製できる。

なお、被分散体中のＳｉ原子とＴｉ原子との含有比（Ｓｉ／Ｔｉ）は、例えば、国際公開第２０１１/０４９０９０号公報の段落［００５４］～［００５６］に記載の方法（２－１）又は方法（２－３）を用いて測定できる。

[0071] チタンブラック及びＳｉ原子を含有する被分散体において、チタンブラックは、上記したものを使用できる。また、この被分散体においては、チタンブラックと共に、分散性、着色性等を調整する目的で、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｖ及びＮｉ等から選択される複数の金属の複合酸化物、酸化コバルト、酸化鉄、カーボンブラック、並びに、アニリンブラック等からなる黒色顔料を、１種又は２種以上を組み合わせて、被分散体として併用してもよい。この場合、全被分散体中の５０質量％以上をチタンブラックからなる被分散体が占めることが好ましい。

[0072] 無機顔料としては、カーボンブラックも挙げられる。

カーボンブラックとしては、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック及びランプブラックが挙げられる。

カーボンブラックとしては、オイルファーネス法等の公知の方法で製造さ

れたカーボンブラックを使用してもよく、市販品を使用してもよい。

カーボンブラックの市販品の具体例としては、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラック７等の無機顔料が挙げられる。

[0073] カーボンブラックとしては、表面処理がされたカーボンブラックが好ましい。表面処理により、カーボンブラックの粒子表面状態を改質でき、組成物中での分散安定性を向上させることができる。表面処理としては、樹脂による被覆処理、酸性基を導入する表面処理及びシランカップリング剤による表面処理が挙げられる。

[0074] カーボンブラックとしては、樹脂による被覆処理がされたカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックの粒子表面を絶縁性の樹脂で被覆することにより、遮光膜の遮光性及び絶縁性を向上させることができる。また、リーク電流の低減等により、画像表示装置の信頼性等を向上させることができる。このため、遮光膜を絶縁性が要求される用途に用いる場合等に好適である。

被覆樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリアミドイミド、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、ウレア樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン、ジアリルフタレート樹脂、アルキルベンゼン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート及び変性ポリフェニレンオキサイドが挙げられる。

被覆樹脂の含有量は、遮光膜の遮光性及び絶縁性がより優れる点から、カーボンブラック及び被覆樹脂の合計に対して、０．１～４０質量％が好ましく、０．５～３０質量％がより好ましい。

[0075] 無機顔料の結晶子サイズは、１０ｎｍ以上が好ましく、２０ｎｍ以上がより好ましい。上限は、６０ｎｍ以下が好ましく、５０ｎｍ以下がより好ましく、４０ｎｍ以下が更に好ましい。

無機顔料の結晶子サイズを上記範囲とすることにより、着色膜の透過光はそのピーク波長が４００ｎｍ以下であるような青紫色を呈し、紫外領域における光透過性を向上させることができる。従来の遮光材よりも紫外領域（特

にｉ線（３６５ｎｍ））における透過性に優れるため、膜底部まで光硬化又は光溶解が十分進み、感度を向上させることができる。

結晶子サイズが１０ｎｍ以上である場合、粒子表面が酸化されにくくなり、遮光性の低下が抑制される。結晶子サイズが６０ｎｍ以下である場合、着色膜とした際の透過ピークが長波長へシフトが抑制され紫外領域における光透過性が低下するのが抑制されるとともに、可視光領域における遮光性の低下が抑制される。

[0076] 結晶子サイズは、例えば、次の方法で求められる。

ＣｕＫα線をＸ線源としたときのＸ線回折スペクトルにおける（１１１）面に由来するＸ線回折ピークの半値幅から計算できる。

例えば、窒化ジルコニウム、酸化ジルコニウム及び／又は酸窒化ジルコニウムを含有するジルコニア化合物粒子の、ＣｕＫα線をＸ線源としたときのＸ線回折スペクトルは、窒化ジルコニウムの場合、（１１１）面に由来するピークが回折角２θ＝３３．５～３４．０°近傍に観測される。酸化ジルコニウムの場合、（０１１）面に由来するピークが回折角２θ＝３０．３°近傍に、（－１１１）面に由来するピークが回折角２θ＝２８．２°近傍に観測される。酸窒化ジルコニウムの場合、（２１１）面に由来するピークが２θ＝３３．４°近傍に観測される。そして、これらのＸ線回折ピークの半値幅から、下記式（４）に示すシェラーの式により、結晶子サイズを算出することができる。

$$\text{結晶子サイズ（nm）} = K\lambda / \beta \cos\theta \qquad (4)$$

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

式（４）中、Ｋは定数０．９を表す。λは０．１５４０６（ｎｍ）を表す。βは上記式（５）で表される値である。θは上記のとおりである。式（５）中、β_eは、回折ピークの半値幅を表す。β_Oは半値幅の補正値（０．１２°）を表す。ただし、β、β_e及びβ_Oはラジアンで計算される。

Ｘ線回折スペクトルは、Ｘ線源をＣｕＫα線として、広角Ｘ線回折法により測定する。

Ｘ線回折装置としては、例えば、理学社製ＲＵ－２００Ｒを用いることができる。測定条件は、出力は５０ｋＶ／２００ｍＡ、スリット系は１°－１°－０．１５ｍｍ－０．４５ｍｍ、測定ステップ（２θ）は０．０２°、スキャン速度は２°／分とする。

また、上記Ｘ回析ピークの値としては、例えば、特開２００９－０９１２０５号公報の段落［００２７］～［００２８］が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0077] 結晶子サイズを上記範囲とする方法としては、例えば、気相反応による粒子合成の際に、結晶成長条件を調整する方法が挙げられる。例えば、熱プラズマ法においては、粒子を気化した後の冷却時間及び冷却速度を調整することにより、結晶子サイズを上述の範囲に容易に調整することができる。

[0078] 黒色着色剤として使用される無機顔料としては、例えば、特開２０１７－２２２５５９号公報、国際公開第２０１９／１３０７７２号、国際公開第２０１９／０５９３５９号及び特開２００９－０９１２０５号公報のジルコニウムが挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0079] ＜有機顔料＞

黒色顔料として使用される有機顔料としては、遮光性を有し、有機化合物を含有する粒子であれば、特に制限されないが、公知の有機顔料が使用できる。

本発明において、有機顔料としては、例えば、ビスベンゾフラノン化合物、アゾメチン化合物、ペリレン化合物及びアゾ系化合物が挙げられ、ビスベンゾフラノン化合物又はペリレン化合物が好ましい。

[0080] ビスベンゾフラノン化合物としては、特表２０１０－５３４７２６号公報、特表２０１２－５１５２３３号公報及び特表２０１２－５１５２３４号公報に記載された化合物が挙げられる。ビスベンゾフラノン化合物は、ＢＡＳＦ社製の「Ｉｒｇａｐｈｏｒ　Ｂｌａｃｋ」（商品名）として入手可能である。

ペリレン化合物としては、特開昭６２－００１７５３号公報及び特公昭６

３－０２６７８４号公報に記載された化合物が挙げられる。ペリレン化合物は、Ｃ．Ｉ．Ｐｉｇｍｅｎｔ　Ｂｌａｃｋ　２１、３０、３１、３２、３３及び３４として入手可能である。

[0081] 黒色顔料の含有量は、組成物の全固形分に対して、１０～９０質量％が好ましく、２５～８０質量％がより好ましく、４５～７０質量％が更に好ましい。

組成物は黒色顔料を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0082] ＜無機粒子、修飾無機粒子＞

本発明の組成物は、無機粒子、または、修飾無機粒子を含有していてもよい。

無機粒子とは、上述した黒色顔料とは異なる粒子である。

修飾無機粒子は、黒色顔料とは異なる無機粒子と、その無機粒子の少なくとも一部を被覆する被覆層とを有する。つまり、修飾無機粒子とは、その表面に被覆層を有する無機粒子である。

[0083] 無機粒子の粒子径は、硬化膜の各性能及びハンドリング性のバランスが優れる点から、２００ｎｍ以下が好ましく、１００ｎｍ未満がより好ましく、１０～９０ｎｍが更に好ましく、２０～８０ｎｍが特に好ましく、３０～７０ｎｍが最も好ましい。

なお、「粒子径」は、以下の方法により測定した粒子の平均一次粒子径を意味する。平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　Ｅｌｅｃｔｒｏｎ　Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ、ＴＥＭ）を用いて測定できる。透過型電子顕微鏡としては、例えば、日立ハイテクノロジーズ社製の透過型顕微鏡ＨＴ７７００を使用できる。

透過型電子顕微鏡を用いて得た粒子像の最大長（Ｄｍａｘ：粒子画像の輪郭上の２点における最大長さ）、及び最大長垂直長（ＤＶ－ｍａｘ：最大長に平行な２本の直線で画像を挟んだ時、２直線間を垂直に結ぶ最短の長さ）

を測長し、その相乗平均値（Ｄｍａｘ×ＤＶ－ｍａｘ）$^{1/2}$を粒子径とした。この方法で１００個の粒子の粒子径を測定し、その算術平均値を粒子の平均一次粒子径とした。

[0084] 無機粒子の形状として、例えば、繊維状、針状、板状、球状、テトラポット状、及び、バルーン状が挙げられ、球状が好ましい。

無機粒子の形態は、単分散粒子であってもよく、凝集粒子であってもよい。

[0085] 無機粒子は、中空粒子であってもよく、中実粒子であってもよい。

中空粒子は、粒子の内部に空洞が存在する粒子をいう。中空粒子は、粒子が、内部の空洞と、空洞を包囲する外殻とからなる構造であってもよい。また、中空粒子は、粒子の内部に空洞が複数存在する構造であってもよい。

中空粒子の空隙率は、３％以上が好ましい。上限は特に制限されないが、１００％未満が好ましく、９０％以下がより好ましい。

[0086] 中空粒子としては、例えば、特開２００１－２３３６１１号公報、及び、特許第３２７２１１１号公報に記載されている中空シリカ粒子、並びに、スルーリア４１１０（商品名、日揮触媒化成社製）が挙げられる。

[0087] 中実粒子は、粒子の内部に空洞が実質的に存在しない粒子をいう。

具体的には、中実粒子の空隙率は、３％未満が好ましい。

中実粒子としては、例えば、ＩＰＡ－ＳＴ－Ｌ（商品名、日産化学社製）が挙げられる。

[0088] 無機粒子の形態としては、複数の無機粒子が鎖状に連なった粒子凝集体（以下、数珠状無機粒子ともいう。）であってもよい。数珠状無機粒子としては、粒子径が５～５０ｎｍの複数の球状コロイダル無機粒子が、金属酸化物含有無機粒子によって接合されたものが好ましい。

数珠状無機粒子としては、例えば、特許第４３２８９３５号公報、及び、特開２０１３－２５３１４５号公報に記載されているシリカゾルが挙げられ、数珠状コロイダル無機粒子が好ましい。

[0089] 無機粒子は、黒色以外であるのが好ましい。無機粒子は、赤、青、黄、緑

、紫、橙、又は、白等の色を有していてもよく、無色であってもよい。中でも、無機粒子は、白色又は無色であることが好ましい。

[0090] 無機粒子を構成する材料としては、例えば、無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、及び、これらのうち２種以上の複合化物が挙げられ、無機酸化物、無機窒化物、又は、炭酸塩が好ましく、無機酸化物がより好ましい。なお、無機粒子は、少なくともケイ素を含有することが好ましい。

[0091] 無機粒子を構成する材料としては、例えば、シリカ（二酸化ケイ素）、チタニア（二酸化チタン）、アルミナ（酸化アルミニウム）、雲母化合物、酸化亜鉛、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、及び、硫化亜鉛が挙げられる。

中でも、シリカ、チタニア、アルミナ、雲母化合物、硝子、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、及び、硫酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも１種を含有する無機粒子が好ましく、シリカ、チタニア、アルミナ、及び、炭酸カルシウムからなる群から選択される少なくとも１種を含有する無機粒子がより好ましく、シリカ、チタニア、及び、アルミナからなる群から選択される少なくとも１種を含有する無機粒子が更に好ましく、シリカを含有する無機粒子が特に好ましい。

[0092] 無機粒子の屈折率は、１．１０～１．４０が好ましく、１．１５～１．３５がより好ましい。

[0093] 無機粒子は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

無機粒子がシリカ（二酸化ケイ素）を含有する場合、シリカ（二酸化ケイ素）の含有量は、無機粒子の全質量に対して、７５～１００質量％が好ましく、９０～１００質量％がより好ましく、９９～１００質量％が更に好ましい。

[0094] 修飾無機粒子は、無機粒子の少なくとも一部を被覆する被覆層を有する。

言い換えれば、被覆層は、無機粒子の一部又は全部を被覆する層である。つまり、被覆層による無機粒子の被覆は、無機粒子の全面を被覆してもよく、無機粒子の一部のみを被覆してもよい。上記被覆層による無機粒子の被覆率は、無機粒子の全表面積に対して、１０％以上が好ましく、３０％以上がより好ましく、５０％以上が更に好ましい。上限は、無機粒子の全表面積に対して、１００％以下が好ましく、８０％以下がより好ましい。

被覆層は無機粒子の表面に直接配置されていてもよく、無機粒子との間に他の層を介して配置されていてもよい。

[0095] 被覆層は置換基を有していてもよく、置換基としては、疎水性基および疎水性基以外の置換基が挙げられる。

[0096] 疎水性基としては、疎水性を示す基であれば特に制限されない。

疎水性基としては、例えば、ケイ素原子を含有する基、フッ素原子を含有する基、置換基を含有していてもよいアルキル基、及び、置換基を含有していてもよいアリール基が挙げられる。

中でも、疎水性基は、フッ素原子及びケイ素原子からなる群から選択される少なくとも１種を含有することが好ましく、ケイ素原子を含有することがより好ましい。

ケイ素原子を含有する基としては、シロキサン基、又は、シリル基が好ましく、シロキサン基がより好ましく、ジアルキルシロキサン基が更に好ましい。ケイ素原子を含む基は、鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。

フッ素原子を含有する基としては、フルオロアルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましい。フッ素原子を含む基は、鎖状、分岐鎖

状、及び、環状のいずれであってもよい。

[0097] なお、上記におけるケイ素原子としては、修飾無機粒子を作製するためにシランカップリング剤を使用した場合において、無機粒子と直接結合した加水分解性シリル基に由来するケイ素原子は含まない。

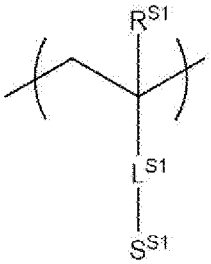
例えば、シリカに対して、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのトリメトキシシリル基を反応させて、メタクリロイル基を有する修飾シリカを作製した場合であっても、シリカと反応した上記トリメトキシシリル基に由来するケイ素原子は、被覆層が有するケイ素原子には該当しない。

[0098] 疎水性基としては、後述する式（Ａ１）で表される繰り返し単位に含まれる基（好ましくは、式（Ａ１）におけるS^{S1}で表される基）であるのが好ましい。換言すれば、被覆層は、式（Ａ１）で表される繰り返し単位を含有する重合体を含有するのが好ましい。

被覆層は、上記重合体を一部に含んでいてもよいし、被覆層が上記重合体そのものであってもよい。上記重合体の含有量は、被覆層の全質量に対して、１０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、９５～１００質量％が更に好ましい。

[0099] 上記重合体が含有する式（Ａ１）で表される繰り返し単位は、以下に示される。

[0100] [化6]



(A1)

[0101] 式（Ａ１）中、R^{S1}は、置換基を含有してもよいアルキル基、又は、水素原子を表す。

上記アルキル基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。また、上記アルキル基は、全体が環状構造であってもよく、部分的に環状構造を含有してもよい。

上記アルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。ここでいう好ましい炭素数は、上記アルキル基が置換基を含有する場合において、置換基中に存在し得る炭素原子の数をも計上した炭素数を意図する。

中でも、R^{S1}は、水素原子又はメチル基が好ましい。

[0102] 式（Ａ１）中、L^{S1}は、単結合又は２価の連結基を表す。

上記２価の連結基としては、例えば、エーテル基（－Ｏ－）、カルボニル基（－ＣＯ－）、エステル基（－ＣＯＯ－）、チオエーテル基（－Ｓ－）、$-SO_2-$、$-NR^N-$（R^Nは、水素原子、又は、アルキル基を表す）、２価の炭化水素基（アルキレン基、アルケニレン基（例：－ＣＨ＝ＣＨ－）、又は、アルキニレン基（例：－Ｃ≡Ｃ－等）、及びアリーレン基）、$-SiR^{SX}{}_2-$（R^{SX}は、水素原子、又は、置換基を表す）、並びに、これらを組み合わせた基が挙げられる。

上記２価の連結基は、可能な場合、置換基を有してもよく、上記２価の連結基の置換基が、後述するS^{S1}で表される基であってもよく、後述するS^{S1}で表される基を一部に含有する基であってもよい。

中でも、上記２価の連結基は、エステル基、及び、アルキレン基（好ましくは炭素数１～１０のアルキレン基）からなる群から選択される基を組み合わせた基であるのが好ましい。

[0103] 中でも、上記２価の連結基は、＊Ａ－ＣＯ－Ｏ－＊Ｂ、又は、＊Ａ－ＣＯ－Ｏ－アルキレン基－＊Ｂで表される基が好ましい。

＊Ｂは、式（Ａ１）中のS^{S1}との結合位置を表し、＊Ａは、＊Ｂとは反対側の結合位置を表す。

上記アルキレン基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。また、上記アルキレン基は、全体が環状構造であってもよく、部分的に環状構造を含有してもよい。上記アルキレン基は、直鎖状であるのが好ましい。

上記アルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～３がより好ましい。ここでいう好ましい炭素数は、上記アルキレン基が置換基を含有する場

合において、置換基中に存在し得る炭素原子の数をも計上した炭素数を意図する。上記アルキレン基は無置換であるのが好ましい。

[0104] S^{S1}は、疎水性基を表す。

上記疎水性基は、ケイ素原子又はフッ素原子を含有するのが好ましい。

上記疎水性基としては、無置換のアルキル基、フルオロアルキル基、又は、後述する式（ＳＳ１）で表される基が好ましく、フルオロアルキル基、又は、後述する式（ＳＳ１）で表される基がより好ましく、ジアルキルシロキサン基、又は、フルオロアルキル基が更に好ましい。

[0105] S^{S1}で表される上記無置換のアルキル基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。また、上記無置換のアルキル基は、全体が環状構造であってもよく、部分的に環状構造を含有してもよい。

上記無置換のアルキル基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

[0106] S^{S1}で表される上記フルオロアルキル基のアルキル基部分は、直鎖状及び分岐鎖状であってもよい。また、上記アルキル基部分は、全体が環状構造であってもよく、部分的に環状構造を含有してもよい。

上記アルキル基部分の炭素数は、１～１５が好ましく、１～１０がより好ましい。

上記アルキル基部分は、フッ素原子以外の置換基を含有しないのも好ましい。

上記フルオロアルキル基が有するフッ素原子の数は、１～３０個が好ましく、５～２０個がより好ましい。

上記フルオロアルキル基は、その全体又は一部が、パーフルオロアルキル基になっているのも好ましい。

[0107] S^{S1}としては、式（ＳＳ１）で表される基が好ましい。

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

式（ＳＳ１）中、R^{S2}は、置換基を含有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表す。＊は結合位置を表す。

上記炭化水素基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～５が更に好ましい。ここでいう炭素数は、上記炭化水素基が置換基を含有する場合において、置換基中に存在し得る炭素原子の数をも計上した炭素数を意図する。

上記炭化水素基は、アルキル基であるのが好ましい。

上記アルキル基は、直鎖状及び分岐鎖状のいずれであってもよい。また、上記アルキル基は、全体が環状構造であってもよく、部分的に環状構造を含有してもよい。

複数存在するＲ^{S2}は、それぞれ同一でも異なっていてもよい。

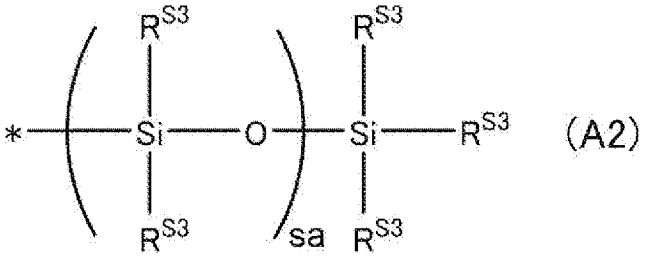
[0108] Ｌ^{S2}は、単結合又は２価の連結基を表す。

Ｌ^{S2}における２価の連結基としては、例えば、式（Ａ１）中のＬ^{S1}における２価の連結基の例として挙げた基が同様に挙げられる。

また、Ｌ^{S2}における２価の連結基が、１個以上（例えば１～１０００個）の－ＳｉＲ$^{S2}{}_2$－Ｏ－を含有してもよい。なお、上記－ＳｉＲ$^{S2}{}_2$－Ｏ－におけるＲ^{S2}は、上述したＲ^{S2}と同様である。

[0109] Ｓ^{S1}としては、式（Ａ２）で表される基がより好ましい。

[0110] [化7]



[0111] 式（Ａ２）中、＊は、結合位置を表す。ｓａは、１～１０００の整数を表す。Ｒ^{S3}は、それぞれ独立に、置換基を含有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基、又は、後述する式（Ａ３）で表される基を表す。

式（Ａ２）中、複数存在するＲ^{S3}は、それぞれ同一でも、異なっていてもよい。

Ｒ^{S3}で表され得る上記炭化水素基としては、例えば、上述したＲ^{S2}で表され得る置換基を有してもよい炭化水素基が挙げられる。

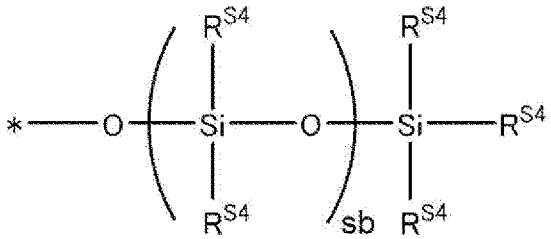
中でも、式（Ａ２）中の、右端のＳｉと結合するＲ^{S3}は、それぞれ独立に、上記炭化水素基であるのが好ましい。

式（Ａ２）中のｓａが１の場合、「－（－ＳｉＲ$^{S3}{}_2$－Ｏ－）$_{sa}$－」中のＲ^{S3}は、それぞれ独立に、後述する式（Ａ３）で表される基であるのが好ましい。

「－（－ＳｉＲ$^{S3}{}_2$－Ｏ－）$_{sa}$－」中の「２×ｓａ」個存在するＲ^{S3}中、式（Ａ３）で表される基であるＲ^{S3}の数は、０～１０００が好ましく、０～１０がより好ましく、０～２が更に好ましい。

式（Ａ３）で表される基を以下に示す。

[0112] [化8]



(A3)

[0113] 式（Ａ３）中、＊は、結合位置を表す。ｓｂは、０～３００の整数を表す。Ｒ^{S4}は、置換基を含有してもよい炭素数１～２０の炭化水素基を表す。

式（Ａ３）中、複数存在するＲ^{S4}は、それぞれ同一でも、異なっていてもよい。

Ｒ^{S4}で表され得る上記炭化水素基としては、例えば、上述したＲ^{S2}で表され得る置換基を有してもよい炭化水素基が挙げられる。

[0114] 式（Ａ１）で表される繰り返し単位を含有する重合体は、式（Ａ１）で表される繰り返し単位以外のその他の繰り返し単位を含有してもよい。

上記その他の繰り返し単位としては、（メタ）アクリルに由来する繰り返し単位、又は、ケイ素原子を含有しない繰り返し単位が好ましい。

上記その他の繰り返し単位の分子量は、８６～１０００が好ましく、１００～５００がより好ましい。

[0115] 被覆層が含有する重合体中、式（Ａ１）で表される繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、１０～１００質量％が好ましく、６０～１０

０質量％がより好ましく、９０～１００質量％が更に好ましい。

[0116] 被覆層は、疎水性基以外の置換基を有してもよい。疎水性基以外の置換基としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基、ウレイド基、及び、アミノ基が挙げられる。

中でも、硬化性を付与する点から、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、又は、チオール基が好ましく、アルカリ現像性を付与する点から、カルボン酸基、又は、カルボン酸無水物基が好ましい。

[0117] 修飾無機粒子において、被覆層の含有量は、本発明の効果がより優れる点から、修飾無機粒子の全質量に対して、１質量％以上が好ましく、３質量％以上がより好ましく、５質量％以上が更に好ましい。上限は、修飾無機粒子の全質量に対して、３０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１５質量％以下が更に好ましい。

[0118] 修飾無機粒子は、１種を単独で用いても、２種以上を使用してもよい。

中でも、修飾無機粒子は、１種を単独で用いること、又は、２種の混合で用いることが好ましい。

２種以上の修飾無機粒子を使用する場合には、合計含有量が下記範囲内であることが好ましい。

修飾無機粒子の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～３０．０質量％が好ましく、０．５～２０．０質量％がより好ましく、本発明の効果がより優れる点から、１．０～２０．０質量％が更に好ましく、２．５～１６．０質量％が特に好ましい。

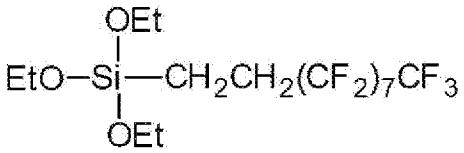
[0119] 修飾無機粒子の製造方法としては、特に制限されないが、例えば、以下の製造方法が挙げられる。

無機粒子に対して、疎水性基を含有するシランカップリング剤と、疎水性基以外の置換基を含有するシランカップリング剤とを反応させて、被覆層を無機粒子の表面上に形成し、無機粒子を被覆する工程（被覆層形成工程）を有する、修飾無機粒子の製造方法が挙げられる。

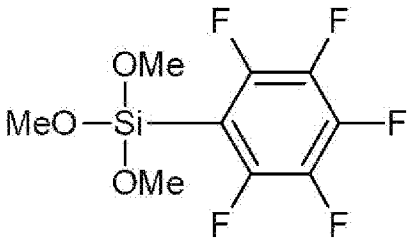
なお、上記製造方法にて得られた修飾無機粒子は、疎水性基を含有するシランカップリング剤と、疎水性基以外の置換基を含有するシランカップリング剤とを少なくとも含むシランカップリング剤で表面修飾された無機粒子に該当する。

[0120] 疎水性基を含有するシランカップリング剤としては、例えば、上述した式（Ａ１）におけるＳ^{S1}で表される基を含有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的には、下記構造式の化合物が挙げられる。

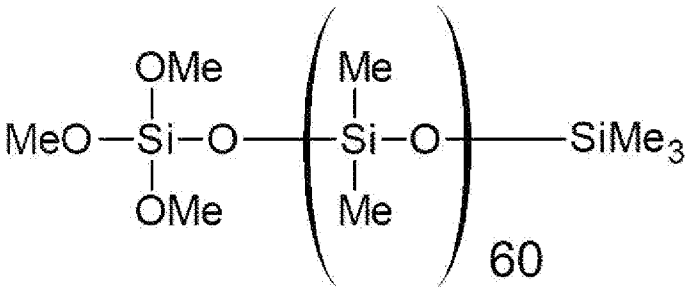
[0121] [化9]



[0122] [化10]



[0123] [化11]



[0124] シランカップリング剤の商品例としては、ＫＲ－５１５，ＫＰ－９８３（それぞれ信越シリコーン社製）が挙げられる。

[0125] 疎水性基以外の置換基を含有するシランカップリング剤としては、カルボン酸基、カルボン酸無水物基、（メタ）アクリロイル基、スチリル基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基、ウレイド基、又は、アミノ基を含有するシランカップリング剤が挙げられる。

シランカップリング剤の化合物例および商品例としては、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物（カルボン酸無水物基）、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロシルトリメトキシシラン、ＫＢＭ－５８０３、ＫＲ－５１３（それぞれ信越シリコーン社製）（（メタ）アクリロイル基）、ｐ－スチリルトリメトキシシラン（スチリル基）、ビニルトリメトキシシラン（ビニル基）、３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（エポキシ基）、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン（メルカプト基）、３－ウレイドプロピルトトリアルコキシシラン（ウレイド基）、及び、３－アミノプロピルトリメトキシシラン（アミノ基）が挙げられる。

[0126] 被覆層形成工程の後、被覆層形成工程において被覆層に取り込まれなかった非被覆物の一部又は全部と、得られた修飾無機粒子とを分離する、精製処理が実施されるのが好ましい。非被覆物とは、未反応で残存した原料（被覆層形成工程Ｂにおいてはシランカップリング剤やそのシラノール部位の加水分解物）または生成された重合生成物（被覆層形成工程Ｂにおいてはシランカップリング剤同士の縮合物）を指す。

精製処理としては、特に制限はないが、例えば、ろ過およびろ物の洗浄、遠心処理、再沈殿処理、分液処理、限外ろ過処理、並びに、吸着材処理等が挙げられる。

[0127]（ろ過およびろ物の洗浄）

ろ過およびろ物の洗浄処理としては、被覆層形成工程を実施して得られた溶液をろ過（好ましくは精密ろ過）し、修飾無機粒子をろ物として得て、上記非被覆物をろ液中に分離する処理が挙げられる。さらに、ろ物を非被覆物が溶解しやすい溶媒で洗浄する工程を追加で実施する方法も挙げられる。

[0128]（遠心処理）

遠心処理としては、被覆層形成工程を実施して得られた溶液を遠心して、上記非被覆物を含有する上澄み液と、修飾無機粒子を含有する堆積物とに分離し、上澄み液を除去した後、修飾無機物粒子を含有する堆積物に溶媒を加

え再分散する処理が挙げられる。再分散は、撹拌処理、ビーズミル処理、ペイントシェーカー処理、及び、加熱処理等が挙げられる。

[0129] （再沈殿処理）

再沈殿処理としては、修飾無機粒子を含む溶液に、修飾無機粒子の貧溶媒を加えることで修飾無機粒子を沈殿させ、上記非被覆物を含有する上澄みを除去する方法が挙げられる。また、該方法で沈殿させた修飾無機粒子を上記のろ過およびろ物の洗浄処理をする方法が挙げられる。

[0130] （分液処理）

分液処理としては、被覆層形成工程を実施して得られた溶液を分液処理し、修飾無機粒子が分散した溶液と、非被覆物が溶解した溶液とに分離する処理が挙げられる。

[0131] （限外ろ過処理）

限外ろ過処理としては、被覆層形成工程を実施して得られた溶液を限外ろ過し、非被覆物を分離する処理が挙げられる。使用する限外ろ過膜の好ましい分画分子量は、粒子の粒径によっても異なるが５００００以上が好ましく、１０００００以上がより好ましい。

[0132] （吸着処理）

吸着処理としては、被覆層形成工程を実施して得られた溶液に修飾無機粒子より十分粒径の大きい吸着材を添加し非被覆物を吸着処理し、吸着材をろ過等で取り除くことで、非被覆物を分離する処理が挙げられる。

[0133] 上記精製処理を実施するにあたって、被覆層形成工程を実施して得られた溶液に対しては、精製処理を効率的に行うための処理（例えば、適当な溶媒の添加、及び／又は、溶媒の一部留去等）が実施されていてもよい。

[0134] また、精製処理を実施せず、被覆層形成工程を実施して得られた溶液の溶媒を蒸発させて、表面上に上記重合生成物が付着した状態の修飾無機粒子を得てもよい。

[0135] 上記修飾無機粒子の製造方法にて得られた生成物中、および、上記精製処理を実施して得られた精製物中において、非被覆物の含有量は、本発明の効

果がより優れる点から、修飾無機粒子の質量に対して、５０質量％以下が好ましく、２０質量％以下がより好ましく、１０質量％以下が更に好ましく、２質量％以下が最も好ましい。下限は特に制限されないが、０質量％が挙げられる。

[0136]〔重合性化合物〕

本発明の組成物は、重合性化合物を含有する。

本明細書において、「重合性化合物」とは、後述する重合開始剤等の作用を受けて重合可能な有機化合物（例えば、エチレン性不飽和基を含有する有機化合物）を意味する。

本発明の組成物が溶媒を含有する場合、重合性化合物は溶媒に溶解して存在するのが好ましい。

[0137] 重合性化合物は、低分子の重合性化合物であり、後述の樹脂とは別の成分である。

組成物中における重合性化合物の含有量は、組成物の全固形分に対して、５～６０質量％が好ましく、７～３０質量％がより好ましく、１０～２０質量％が更に好ましい。

また、重合性化合物の含有量は、組成物の全非着色有機固形分に対して、１０～７０質量％が好ましく、２０～６０質量％がより好ましく、２５～５０質量％が更に好ましい。

非着色有機固形分とは、固形分であって、非着色性の有機成分をいう。例えば、上述の、無機粒子は、有機成分には該当せず、非着色有機固形分に含まれない。

また、有機成分であっても色材又は着色剤として使用される成分（有機顔料等）は着色性の成分であるため、非着色有機固形分に含まれない。

非着色有機固形分としては、例えば、重合性化合物、後述する樹脂であって重合開始剤の作用を受けて重合する基（エチレン性不飽和基等）を含有しない樹脂、重合開始剤、界面活性剤及び重合禁止剤が挙げられる。

組成物は重合性化合物を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していて

もよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

重合性化合物の分子量（分子量分布を有する場合は重量平均分子量）は、特に制限されないが、２５００以下が好ましい。下限は、１００以上が好ましい。

[0138] 重合性化合物は、エチレン性不飽和基（エチレン性不飽和結合を含有する基）を含有する化合物が好ましい。

つまり、本発明の組成物は、エチレン性不飽和基を含有する低分子化合物を、重合性化合物として含有することが好ましい。

重合性化合物としては、エチレン性不飽和結合を１個以上含有する化合物が好ましく、２個以上含有する化合物がより好ましく、３個以上含有する化合物が更に好ましく、４個以上含有する化合物が特に好ましい。上限は、例えば、１５個以下である。エチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アリル基及び（メタ）アクリロイル基が挙げられる。

[0139] 重合性化合物としては、例えば、特開２００８－２６０９２７号公報の段落［００５０］及び特開２０１５－０６８８９３号公報の段落［００４０］に記載されている化合物を援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0140] 重合性化合物は、例えば、モノマー、プレポリマー、オリゴマー及びこれらの混合物、並びに、これらの多量体等の化学的形態のいずれであってもよい。

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

[0141] 重合性化合物は、エチレン性不飽和基を１個以上含有する、常圧下で１００℃以上の沸点を持つ化合物も好ましい。例えば、特開２０１３－０２９７６０号公報の段落［０２２７］及び特開２００８－２９２９７０号公報の段落［０２５４］～［０２５７］に記載の化合物を援用でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0142] 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、例えば、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としては、例えば、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３２０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としては、例えば、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０；日本化薬株式会社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としては、例えば、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ；日本化薬株式会社製、Ａ－ＤＰＨ－１２Ｅ；新中村化学株式会社製）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残基又は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、ＳＲ４５４、ＳＲ４９９）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、ＮＫエステルＡ－ＴＭＭＴ（ペンタエリスリトールテトラアクリレート、新中村化学株式会社製）、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＲＰ－１０４０、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＥＡ－１２ＬＴ、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ　ＬＴ、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＲＰ－３０６０及びＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＥＡ－１２（いずれも商品名、日本化薬株式会社製）を使用してもよい。また、重合性化合物は、化合物中に（メタ）アクリロイル基とウレタン結合との両方を有する、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を使用してもよく、例えば、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ－４０Ｈ（商品名、日本化薬株式会社製）を使用してもよい。

以下に好ましい重合性化合物の態様を示す。

[0143] 重合性化合物は、カルボン酸基、スルホン酸基及びリン酸基等の酸基を有していてもよい。酸基を含有する重合性化合物は、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水酸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、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化合物が更に好ましい。市販品としては、例えば、東亞合成社製の、ア

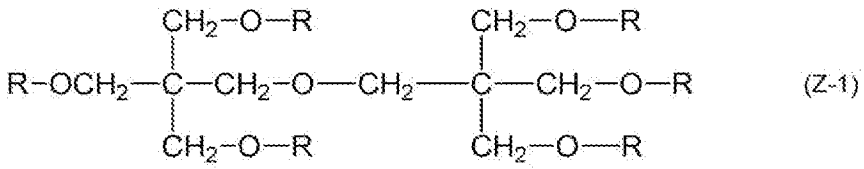
ロニックスＴＯ－２３４９、Ｍ－３０５、Ｍ－５１０及びＭ－５２０が挙げられる。

[0144] 酸基を含有する重合性化合物の酸価は、０．１～４０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、５～３０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。重合性化合物の酸価が０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であれば、現像溶解特性が良好であり、４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であれば、製造及び／又は取扱い上、有利である。更には、光重合性能が良好で、硬化性に優れる。

[0145] 重合性化合物は、カプロラクトン構造を含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含有する化合物としては、例えば、分子内にカプロラクトン構造を含有する限り特に制限されないが、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、ジグリセロール及びトリメチロールメラ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して得られる、ε－カプロラクトン変性多官能（メタ）アクリレートが挙げられる。中でも、下記式（Ｚ－１）で表されるカプロラクトン構造を含有する化合物が好ましい。

[0146] [化12]

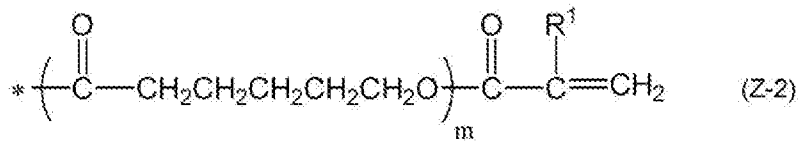


(Z-1)

[0147] 式（Ｚ－１）中、６個のＲは全てが下記式（Ｚ－２）で表される基であるか又は６個のＲのうち１～５個が下記式（Ｚ－２）で表される基であり、残余が下記式（Ｚ－３）で表される基である。

[0148]

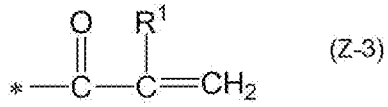
[化13]



(Z-2)

[0149] 式（Ｚ－２）中、Ｒ[1]は水素原子又はメチル基を表し、ｍは１又は２の数を表し、＊は結合位置を表す。

[0150] [化14]



(Z-3)

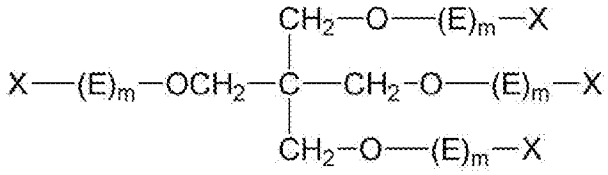
[0151] 式（Ｚ－３）中、Ｒ[1]は水素原子又はメチル基を表し、「＊」は結合位置を表す。

[0152] カプロラクトン構造を含有する重合性化合物は、例えば、日本化薬からＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡシリーズとして市販されており、ＤＰＣＡ－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、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－３０（同式、ｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝３、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）、ＤＰＣＡ－６０（同式、ｍ＝１、式（Ｚ－２）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）及びＤＰＣＡ－１２０（同式においてｍ＝２、式（Ｚ－２）で表される基の数＝６、Ｒ[1]が全て水素原子である化合物）が挙げられる。また、カプロラクトン構造を含有する重合性化合物の市販品としては、例えば、東亞合成株式会社製Ｍ－３５０（商品名）（トリメチロールプロパントリアクリレート）も挙げられる。

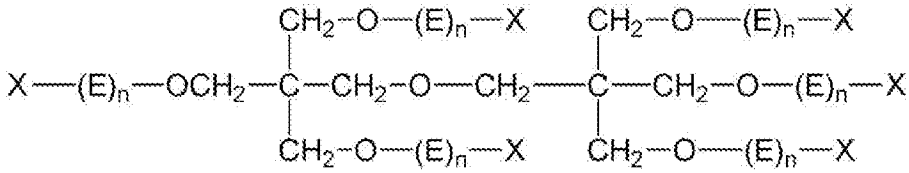
[0153] 重合性化合物は、下記式（Ｚ－４）又は式（Ｚ－５）で表される化合物も使用できる。

[0154]

[化15]



(Z-4)



(Z-5)

[0155] 式（Ｚ－４）及び式（Ｚ－５）中、Ｅは、－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ$_2$Ｏ）－又は－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ（ＣＨ$_3$）Ｏ）－を表し、ｙは、０～１０の整数を表し、Ｘは、（メタ）アクリロイル基、水素原子又はカルボン酸基を表す。

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０～１０の整数を表し、各ｍの合計は０～４０の整数である。

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０～１０の整数を表し、各ｎの合計は０～６０の整数である。

[0156] 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。

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、式（Ｚ－４）又は式（Ｚ－５）中の－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ$_2$Ｏ）－又は－（（ＣＨ$_2$）$_y$ＣＨ（ＣＨ$_3$）Ｏ）－は、酸素原子側の末端がＸに結合する形態が好ましい。

[0157] 式（Ｚ－４）又は式（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、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、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。このような構成として、現像性をより向上できる。

[0158] また、式（Ｚ－４）又は式（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は、２０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。

式（Ｚ－４）又は式（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。

[0159] また、重合性化合物は、カルド骨格を含有してもよい。

カルド骨格を含有する重合性化合物は、９，９－ビスアリールフルオレン骨格を含有する重合性化合物が好ましい。

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

重合性化合物は、イソシアヌル酸骨格を中心核として含有する化合物も好ましい。このような重合性化合物としては、例えば、ＮＫエステルＡ－９３００（新中村化学株式会社製）が挙げられる。

重合性化合物のエチレン性不飽和基の含有量（重合性化合物中のエチレン性不飽和基の数を、重合性化合物の分子量（ｇ／ｍｏｌ）で除した値を意味する）は５．０ｍｍｏｌ／ｇ以上が好ましい。上限は、２０．０ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましい。

[0160] 〔樹脂〕

本発明の組成物は、樹脂を含有する。

樹脂は、例えば、顔料等の粒子を組成物中で分散させる用途及びバインダーの用途で配合される。なお、主に顔料等の粒子を分散させるために用いられる樹脂を分散剤ともいう。ただし、上記分散剤には、フッ素原子及びケイ素原子のいずれも含まれないのも好ましい。

樹脂用途は一例であって、このような用途以外の目的で樹脂を使用することもできる。

[0161] 樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は、２５００超２０００００００以下が好ましい。上限は、１０００００００以下がより好ましく、５０００００以下が更に好ましい。下限は、３０００以上がより好ましく、５０００以上が更に好ましい。

[0162] 樹脂としては、（メタ）アクリル樹脂、エポキシ樹脂、エン・チオール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレン樹脂、ポリアリーレンエーテルホスフィンオキシド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂及びポリアルキレンイミン樹脂（ポリエチレンイミン樹脂等）が挙げられる。これらの樹脂から１種を単独で使用してもよく、２種以上を混合して使用してもよい。環状オレフィン樹脂としては、耐熱性向上の観点から、ノルボルネン樹脂が好ましい。ノルボルネン樹脂の市販品としては、例えば、ＪＳＲ（株）製のＡＲＴＯＮシリーズ（例えば、ＡＲＴＯＮ　Ｆ４５２０）が挙げられる。エポキシ樹脂としては、例えば、フェノール化合物のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、各種ノボラック樹脂のグリシジルエーテル化物であるエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ樹脂、エポキシ基を含有するケイ素化合物とそれ以外のケイ素化合物との縮合物、及び、エポキシ基を持つ重合性不飽和化合物とそれ以外の他の重合性不飽和化合物との共重合体が挙げられる。また、エポキシ樹脂としては、マープルーフＧ－０１５０Ｍ、Ｇ－０１０５ＳＡ、Ｇ－０１３０ＳＰ、Ｇ－０２５０ＳＰ、Ｇ－１００５Ｓ、Ｇ－１００５ＳＡ、Ｇ－１０１０Ｓ、Ｇ－２０５０Ｍ、Ｇ－０１１００、Ｇ－０１７５８（日油（株）製、エポキシ基含有ポリマー）等を用いることもできる。また、樹脂は、国際公開

第２０１６／０８８６４５号の実施例に記載の樹脂を用いることもできる。また、樹脂が側鎖にエチレン性不飽和基、特に（メタ）アクリロイル基を含有する場合、主鎖とエチレン性不飽和基とが脂環構造を含有する２価の連結基を介して結合していることも好ましい。

樹脂は、カルド骨格を有する、カルド樹脂であってもよい。

[0163] なお、上述の通り、樹脂がエチレン性不飽和基のような重合性基を有していてもよく、樹脂の一部又は全部が重合性を有していてもよいが、樹脂は、上述の重合性化合物には含めない。

この場合の樹脂は、エチレン性不飽和基を有することが好ましく、エチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アリル基及び（メタ）アクリロイル基が挙げられる。

本発明の組成物中、重合性を有する樹脂の含有量は、樹脂の全質量に対して、１０～１００質量％が好ましく、６０～１００質量％がより好ましく、８５～１００質量％が更に好ましい。

[0164] ＜アルカリ可溶性樹脂＞

本発明の組成物は、アルカリ可溶性樹脂を含有することが好ましい。本発明の組成物がアルカリ可溶性樹脂を含有することにより、組成物の現像性が向上し、本発明の組成物を用いてフォトリソグラフィ法でパターン形成した際においては、現像残渣の発生等を効果的に抑制できる。アルカリ可溶性樹脂としては、酸基を有する樹脂が挙げられる。酸基としては、カルボキシル基、リン酸基、スルホ基及びフェノール性ヒドロキシ基等が挙げられ、カルボキシル基が好ましい。アルカリ可溶性樹脂が有する酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。なお、アルカリ可溶性樹脂は、分散剤として用いることもできる。

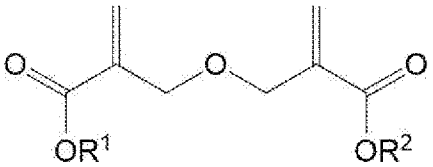
[0165] アルカリ可溶性樹脂は、酸基を側鎖に有する繰り返し単位を含有することが好ましく、酸基を側鎖に有する繰り返し単位を樹脂の全繰り返し単位中５～７０モル％含有することがより好ましい。酸基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量の上限は、５０モル％以下であることが好ましく、３０モル％以

下であることがより好ましい。酸基を側鎖に有する繰り返し単位の含有量の下限は、１０モル％以上であることが好ましく、２０モル％以上であることがより好ましい。

[0166] アルカリ可溶性樹脂は、重合性基を有するアルカリ可溶性樹脂であることも好ましい。重合性基としては、（メタ）アリル基（アリル基及びメタアリル基の両方を意味する）、及び、（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、側鎖に重合性基を有する繰り返し単位と、側鎖に酸基を有する繰り返し単位とを含有する樹脂であることが好ましい。

[0167] アルカリ可溶性樹脂は、下記式（ＥＤ１）で示される化合物及び／又は下記式（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。）に由来する繰り返し単位を含有することも好ましい。

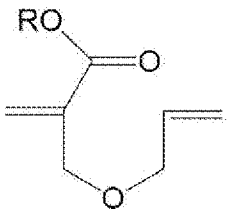
[0168] [化16]



(ED1)

[0169] 式（ＥＤ１）中、Ｒ[1]及びＲ[2]は、それぞれ独立して、水素原子又は置換基を有していてもよい炭素数１～２５の炭化水素基を表す。

[0170] [化17]



(ED2)

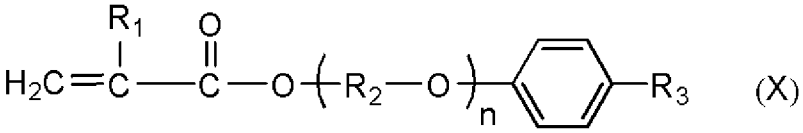
[0171] 式（ＥＤ２）中、Ｒは、水素原子又は炭素数１～３０の有機基を表す。式（ＥＤ２）の詳細については、特開２０１０－１６８５３９号公報の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0172] エーテルダイマーの具体例としては、例えば、特開２０１３－０２９７６

０号公報の段落［０３１７］の記載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。

[0173] 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繰り返し単位を含有することも好ましい。

[0174] [化18]



[0175] 式（Ｘ）中、R_1は、水素原子又はメチル基を表し、R_2は炭素数２～１０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１～２０のアルキル基を表す。ｎは１～１５の整数を表す。

[0176] アルカリ可溶性樹脂は、カルド骨格を有する、カルド樹脂であってもよい。カルド樹脂としては、例えば、Ｖ－２５９ＭＥ（新日鉄住金社製）が挙げられる。

アルカリ可溶性樹脂については、特開２０１２－２０８４９４号公報の段落［０５５８］～［０５７１］（対応する米国特許出願公開第２０１２／０２３５０９９号明細書の段落［０６８５］～［０７００］）の記載、特開２０１２－１９８４０８号公報の段落［００７６］～［００９９］の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0177] 樹脂（特に、アルカリ可溶性樹脂）の酸価は、１０～５００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましい。下限は、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上が好ましい。上限は、４００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、３００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下がより好ましく、２００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が更に好ましく、１００ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が特に好ましい。

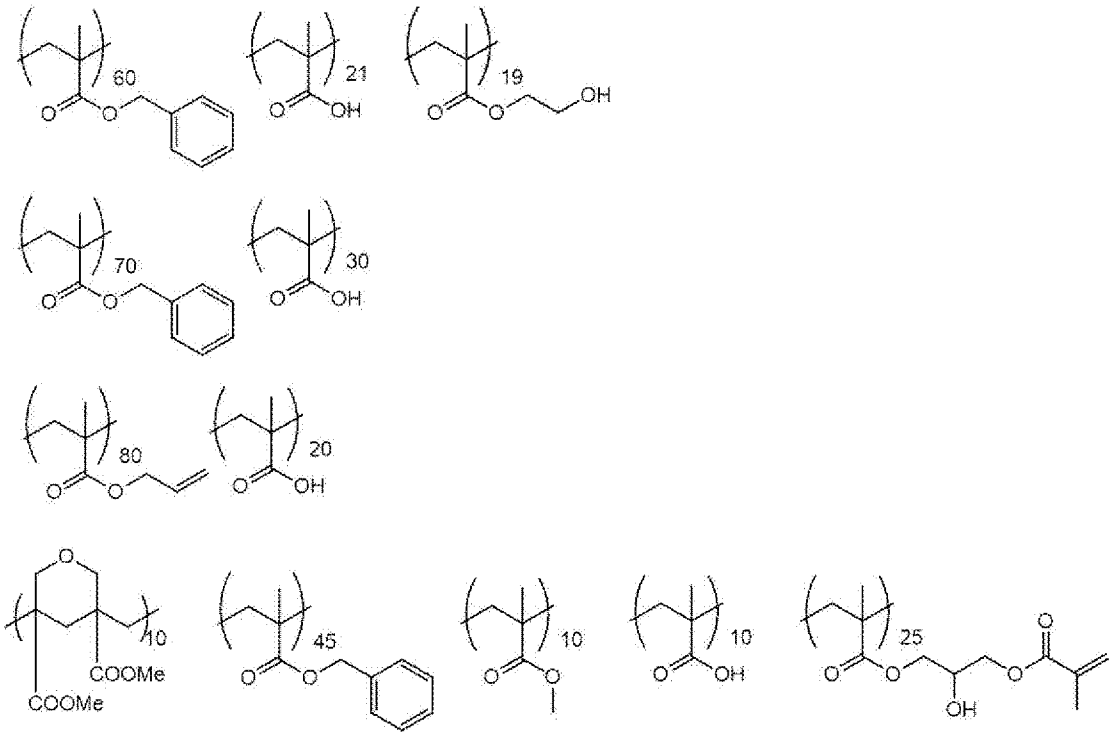
樹脂（特に、アルカリ可溶性樹脂）のエチレン性不飽和結合当量（重合性化合物中のエチレン性不飽和基の数を、重合性化合物の分子量（ｇ／ｍｏｌ）で除した値を意味する）は、０．４～２．５ｍｍｏｌ／ｇが好ましい。下限は、１．０ｍｍｏｌ／ｇ以上が好ましく、１．２ｍｍｏｌ／ｇ以上がより好ましい。上限は、２．３ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、２．０ｍｍｏｌ／

ｇ以下がより好ましい。

特に、本発明の組成物が、酸価が１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、かつ、エチレン性不飽和結合当量が１．０～２．０ｍｍｏｌ／ｇである樹脂を含有する場合、耐湿試験後の剥がれの発生をより抑制できる。

[0178] アルカリ可溶性樹脂の具体例としては、例えば下記構造の樹脂等が挙げられる。以下の構造式中、Ｍｅはメチル基を表す。

[0179] [化19]



[0180] 本発明の組成物は、塩基性基を有する樹脂を含有することも好ましい。塩基性基としては、アミノ基及びアンモニウム塩基等が挙げられる。塩基性基を有する樹脂は塩基性基の他に酸基を更に有していてもよい。なお、塩基性基を有する樹脂が更に酸基を有する場合、このような樹脂はアルカリ可溶性樹脂でもある。

塩基性基を有する樹脂のアミン価は、１０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、５０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。

[0181] 塩基性基を有する樹脂としては、３級アミノ基と４級アンモニウム塩基とを有する樹脂が挙げられる。３級アミノ基と４級アンモニウム塩基とを有す

る樹脂は、３級アミノ基を有する繰り返し単位と４級アンモニウム塩基を有する繰り返し単位とを有する樹脂であることが好ましい。また、３級アミノ基と４級アンモニウム塩基とを有する樹脂は更に酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。３級アミノ基と４級アンモニウム塩基とを有する樹脂は、ブロック構造を有していることも好ましい。３級アミノ基と４級アンモニウム塩基とを有する樹脂は、そのアミン価が、１０～２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、且つ４級アンモニウム塩価が１０～９０ｍｇＫＯＨ／ｇであるものが好ましく、アミン価が５０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、且つ４級アンモニウム塩価が１０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇであるものがより好ましい。３級アミノ基と４級アンモニウム塩基とを有する樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は３０００～３００００であることが好ましく、５０００～３００００であることがより好ましい。３級アミノ基と４級アンモニウム塩基を有する樹脂は、３級アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体、４級アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体及び必要に応じてその他エチレン性不飽和単量体を共重合して製造できる。３級アミノ基を有するエチレン性不飽和単量体、４級アンモニウム塩基を有するエチレン性不飽和単量体については、国際公開第２０１８／２３０４８６号の段落［０１５０］～［０１７０］に記載されたものが挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。また、特開２０１８－０８７９３９号公報の段落［００７９］～［０１６０］に記載の酸性基を有する樹脂を併用してもよい。

[0182] また、塩基性基を有する樹脂としては、主鎖に窒素原子を含有する樹脂であることも好ましい。主鎖に窒素原子を含有する樹脂（以下、オリゴイミン系樹脂ともいう）は、ポリ（低級アルキレンイミン）系繰り返し単位（ポリ（エチレンイミン）系繰り返し単位等）、ポリアリルアミン系繰り返し単位、ポリジアリルアミン系繰り返し単位、メタキシレンジアミン－エピクロルヒドリン重縮合物系繰り返し単位及びポリビニルアミン系繰り返し単位から選択される少なくとも１種の窒素原子を有する繰り返し単位を含有することが好ましい。また、オリゴイミン系樹脂としては、ｐＫａ１４以下の官能基

を有する部分構造Ｘを有する繰り返し単位と、原子数４０～１００００のオリゴマー鎖又はポリマー鎖Ｙを含有する側鎖を有する繰り返し単位とを有する樹脂であることが好ましい。オリゴイミン系樹脂は更に酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。オリゴイミン系樹脂については、特開２０１２－２５５１２８号公報の段落［０１０２］～［０１６６］の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0183] ＜分散剤としての樹脂＞

本発明の組成物は、分散剤としての樹脂を含有することもでき、分散剤としての樹脂を含有することが好ましい。分散剤としての樹脂がアルカリ可溶性樹脂に該当していてもよい。

分散剤としての樹脂は、酸性分散剤（酸性樹脂）、及び、塩基性分散剤（塩基性樹脂）が挙げられる。ここで、酸性分散剤（酸性樹脂）とは、酸基の量が塩基性基の量よりも多い樹脂を表す。酸性分散剤（酸性樹脂）は、酸基の量と塩基性基の量の合計量を１００モル％としたときに、酸基の量が７０モル％以上を占める樹脂が好ましく、実質的に酸基のみからなる樹脂がより好ましい。酸性分散剤（酸性樹脂）が有する酸基は、カルボキシル基が好ましい。また、塩基性分散剤（塩基性樹脂）とは、塩基性基の量が酸基の量よりも多い樹脂を表す。塩基性分散剤（塩基性樹脂）は、酸基の量と塩基性基の量の合計量を１００モル％としたときに、塩基性基の量が５０モル％を超える樹脂が好ましい。分散剤としては、塩基性基を有する樹脂であることが好ましく、塩基性分散剤であることがより好ましい。

[0184] 分散剤としての樹脂としては、上述した、３級アミノ基と４級アンモニウム塩基とを有する樹脂、及び、オリゴイミン系樹脂等が挙げられる。また、分散剤として用いる樹脂は、グラフト樹脂であることも好ましい。グラフト樹脂としては、グラフト鎖を有する繰り返し単位を有する樹脂が挙げられる。グラフト樹脂は更に酸基を有する繰り返し単位を有していてもよい。グラフト樹脂の詳細は、特開２０１２－２５５１２８号公報の段落［００２５］～［００９４］の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

グラフト鎖と溶剤との相互作用性を向上させ、それにより色材等の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種を含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含有するグラフト鎖であることがより好ましい。

[0185] また、分散剤としての樹脂は、酸基を有する繰り返し単位を含有する樹脂であることも好ましい。また、分散剤として用いる樹脂は、コア部に複数個のポリマー鎖が結合した構造の樹脂であることも好ましい。このような樹脂としては、例えばデンドリマー（星型ポリマーを含む）が挙げられる。また、デンドリマーの具体例としては、特開２０１３－０４３９６２号公報の段落［０１９６］～［０２０９］に記載された高分子化合物Ｃ－１～Ｃ－３１等が挙げられる。また、上述したアルカリ可溶性樹脂を分散剤として用いることもできる。

[0186] 分散剤としての樹脂は、市販品としても入手可能であり、そのような具体例としては、Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１１１（ＢＹＫＣｈｅｍｉｅ社製）、ソルスパース２００００、ソルスパース７６５００（日本ルーブリゾール社製）等が挙げられる。また、特開２０１４－１３０３３８号公報の段落［００４１］～［０１３０］に記載された分散剤を用いることもでき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0187] 特開２０１９－０７８８７８号公報記載の分散剤を使用することも好ましい。

[0188] ＜ポリアルキレンイミン＞

本発明の組成物は、ポリアルキレンイミンを含有していてもよい。

ポリアルキレンイミンとは、アルキレンイミンを開環重合したポリマーのことである、ポリアルキレンイミンは、１級アミノ基と、２級アミノ基と、３級アミノ基とをそれぞれ含む分岐構造を有するポリマーであることが好ましい。アルキレンイミンの炭素数は、２～６が好ましく、２～４がより好ま

しく、２又は３が更に好ましく、２が特に好ましい。

アルキレンイミンの具体例としては、エチレンイミン、プロピレンイミン、１，２－ブチレンイミン、及び、２，３－ブチレンイミンが挙げられ、エチレンイミン又はプロピレンイミンが好ましく、エチレンイミンがより好ましい。

[0189] ポリアルキレンイミンの分子量は、１００以上が好ましく、２００以上がより好ましく、２５０以上が更に好ましい。上限は、１００００００以下が好ましく、５００００以下がより好ましく、１００００以下が更に好ましく、２０００以下が特に好ましい。

なお、ポリアルキレンイミンの分子量の値について、構造式から分子量が計算できる場合は、ポリアルキレンイミンの分子量は構造式から計算した値である。一方、ポリアルキレンイミンの分子量が構造式から計算できない、又は、計算が困難な場合には、沸点上昇法で測定した数平均分子量の値を用いる。また、沸点上昇法でも測定できない、又は、測定が困難な場合は、粘度法で測定した数平均分子量の値を用いる。また、粘度法でも測定できない、あるいは、粘度法での測定が困難な場合は、ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）法により測定したポリスチレン換算値での数平均分子量の値を用いる。

[0190] ポリアルキレンイミンのアミン価は２．７ｍｍｏｌ／ｇ以上が好ましく、５ｍｍｏｌ／ｇ以上がより好ましく、１０ｍｍｏｌ／ｇ以上が更に好ましく、１５ｍｍｏｌ／ｇ以上が特に好ましい。

[0191] ポリアルキレンイミンとしては、ポリエチレンイミンが好ましい。また、ポリエチレンイミンは、１級アミノ基を、１級アミノ基と２級アミノ基と３級アミノ基との合計に対して１０モル％以上含むことが好ましく、２０モル％以上含むことがより好ましく、３０モル％以上含むことが更に好ましい。ポリエチレンイミンの市販品としては、エポミンＳＰ－００３、ＳＰ－００６、ＳＰ－０１２、ＳＰ－０１８、ＳＰ－２００、Ｐ－１０００（以上、（株）日本触媒製）が挙げられる。

[0192] 樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、１～５０質量％が好ましい。下限は、５質量％以上が好ましく、７質量％以上がより好ましい。上限は、４０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。

[0193] また、本発明の組成物がアルカリ可溶性樹脂を含有する場合、アルカリ可溶性樹脂の含有量は、組成物の全固形分に対して、１～５０質量％が好ましい。下限は、５質量％以上が好ましく、７質量％以上がより好ましい。上限は、４０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましい。また、組成物に含まれる樹脂中におけるアルカリ可溶性樹脂の含有量は、樹脂全質量に対して、５０～１００質量％が好ましく、７５～１００質量％がより好ましく、９０～１００質量％が更に好ましい。

また、組成物に含まれる樹脂中における分散剤としての樹脂の含有量（例えば、アルカリ可溶性樹脂にも分散剤としての樹脂にも該当する樹脂及びアルカリ可溶性樹脂には該当せず分散剤としての樹脂に該当する樹脂の合計含有量）は、５０～１００質量％が好ましく、７５～１００質量％がより好ましく、９０～１００質量％が更に好ましい。

[0194] 組成物は樹脂を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0195] 〔分散助剤〕

組成物は、分散助剤を含んでもよい。

分散助剤は、上述した樹脂以外の成分であって、黒色顔料のように組成物中に固体状態で存在する成分の凝集及び／又は沈降を抑制し得る成分である。

分散助剤としては、例えば、顔料誘導体が挙げられる。

分散助剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０１～１０質量％が好ましく、０．１～８質量％がより好ましく、０．３～４質量％が更に好ましい。

[0196] 〔重合開始剤〕

本発明の組成物は、重合開始剤を含んでもよい。

重合開始剤としては、例えば、公知の重合開始剤を使用できる。重合開始剤としては、例えば、光重合開始剤及び熱重合開始剤等が挙げられ、光重合開始剤が好ましい。

重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．５～２０質量％が好ましく、１．０～１０質量％がより好ましく、１．５～８質量％が更に好ましい。

組成物は重合開始剤を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0197] ＜熱重合開始剤＞

熱重合開始剤としては、例えば、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（ＡＩＢＮ）、３－カルボキシプロピオニトリル、アゾビスマレノニトリル及びジメチル－（２，２’）－アゾビス（２－メチルプロピオネート）［Ｖ－６０１］等のアゾ化合物、並びに、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル及び過硫酸カリウム等の有機過酸化物が挙げられる。

熱重合開始剤の具体例としては、加藤清視著「紫外線硬化システム」（株式会社総合技術センター発行：平成元年）の第６５～１４８頁に記載されている重合開始剤が挙げられる。

[0198] ＜光重合開始剤＞

光重合開始剤としては、特に制限はなく、公知の光重合開始剤の中から適宜選択できる。例えば、紫外線領域から可視光領域の光線に対して感光性を有する化合物が好ましい。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0199] 光重合開始剤としては、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化合物、オキサジアゾール骨格を有する化合物等）、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、α－ヒドロキシケ

トン化合物、及び、α－アミノケトン化合物が挙げられる。

光重合開始剤としては、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、ホ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、トリアリー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、シクロペンタジエン－ベンゼン－鉄錯体、ハロメチルオキサジアゾール化合物又は３－アリール置換クマリン化合物が好ましく、オキシム化合物、α－ヒドロキシケトン化合物、α－アミノケトン化合物及びアシルホスフィン化合物から選ばれる化合物がより好ましく、オキシム化合物が更に好ましい。

光重合開始剤としては、特開２０１４－１３０１７３号公報の段落［００６５］～［０１１１］、特許第６３０１４８９号公報に記載された化合物が挙げられ、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0200] α－ヒドロキシケトン化合物の市販品としては、Ｏｍｎｉｒａｄ１８４、Ｏｍｎｉｒａｄ１１７３、Ｏｍｎｉｒａｄ２９５９、Ｏｍｎｉｒａｄ１２７（以上、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．社製）等が挙げられる（順に、旧ＢＡＳＦ社製、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１８４、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１１７３、Ｉｒｇａｃｕｒｅ２９５９、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１２７）。α－アミノケトン化合物の市販品としては、Ｏｍｎｉｒａｄ９０７、Ｏｍｎｉｒａｄ３６９、Ｏｍｎｉｒａｄ３６９Ｅ及びＯｍｎｉｒａｄ３７９ＥＧ（以上、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．社製）等が挙げられる（順に、旧ＢＡＳＦ社製、Ｉｒｇａｃｕｒｅ９０７、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３６９Ｅ、Ｉｒｇａｃｕｒｅ３７９ＥＧ）。アシルホスフィン化合物の市販品としては、Ｏｍｎｉｒａｄ８１９、ＯｍｎｉｒａｄＴＰＯ（以上、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．社製）等が挙げられる（順に、旧ＢＡＳＦ社製、Ｉｒｇａｃｕｒｅ８１９、ＩｒｇａｃｕｒｅＴＰＯ）。

[0201] オキシム化合物としては、特開２００１－２３３８４２号公報に記載の化

合物、特開２０００－０８００６８号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１６５３－１６６０）に記載の化合物、Ｊ．Ｃ．Ｓ．Ｐｅｒｋｉｎ　ＩＩ（１９７９年、ｐｐ．１５６－１６２）に記載の化合物、Ｊｏｕｒｎａｌ　ｏｆ　Ｐｈｏｔｏｐｏｌｙｍｅｒ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　ａｎｄ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９５年、ｐｐ．２０２－２３２）に記載の化合物、特開２０００－０６６３８５号公報に記載の化合物、特開２０００－０８００６８号公報に記載の化合物、特表２００４－５３４７９７号公報に記載の化合物、特開２００６－３４２１６６号公報に記載の化合物、特開２０１７－０１９７６６号公報に記載の化合物、特許第６０６５５９６号公報に記載の化合物、国際公開第２０１５／１５２１５３号に記載の化合物、国際公開第２０１７／０５１６８０号に記載の化合物、特開２０１７－１９８８６５号公報に記載の化合物、国際公開第２０１７／１６４１２７号の段落［００２５］～［００３８］に記載の化合物、国際公開第２０１３／１６７５１５号に記載の化合物、国際公開第２０１９／０８８０５５号に記載の化合物が挙げられる。オキシム化合物の具体例としては、３－ベンゾイルオキシイミノブタン－２－オン、３－アセトキシイミノブタン－２－オン、３－プロピオニルオキシイミノブタン－２－オン、２－アセトキシイミノペンタン－３－オン、２－アセトキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、２－ベンゾイルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オン、３－（４－トルエンスルホニルオキシ）イミノブタン－２－オン及び２－エトキシカルボニルオキシイミノ－１－フェニルプロパン－１－オンが挙げられる。市販品としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０２、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０３、ＩＲＧＡＣＵＲＥ－ＯＸＥ０４（以上、ＢＡＳＦ社製）、ＴＲ－ＰＢＧ－３０４（常州強力電子新材料有限公司製）、アデカオプトマーＮ－１９１９（（株）ＡＤＥＫＡ製、特開２０１２－０１４０５２号公報に記載の光重合開始剤２）が挙げられる。また、オキシム化合物としては、着色性が無い化合物及び透明性が高く変色し難い化合

物を用いることも好ましい。市販品としては、アデカアークルズＮＣＩ－７３０、ＮＣＩ－８３１、ＮＣＩ－９３０（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）が挙げられる。

[0202] 本発明において、光重合開始剤として、フルオレン環を有するオキシム化合物を用いることもできる。フルオレン環を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１４－１３７４６６号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0203] また、光重合開始剤として、カルバゾール環の少なくとも１つのベンゼン環がナフタレン環となった骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。そのようなオキシム化合物の具体例としては、国際公開第２０１３／０８３５０５号に記載の化合物が挙げられる。

[0204] 本発明において、光重合開始剤として、フッ素原子を有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１０－２６２０２８号公報に記載の化合物、特表２０１４－５００８５２号公報に記載の化合物２４、３６～４０、特開２０１３－１６４４７１号公報に記載の化合物（Ｃ－３）が挙げられる。

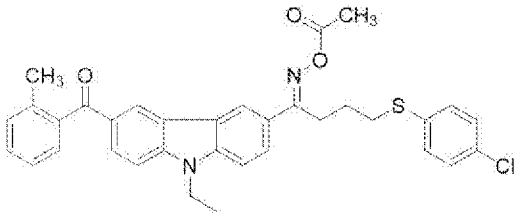
[0205] 本発明において、光重合開始剤として、ニトロ基を有するオキシム化合物を用いることができる。ニトロ基を有するオキシム化合物は、二量体とすることも好ましい。ニトロ基を有するオキシム化合物の具体例としては、特開２０１３－１１４２４９号公報の段落［００３１］～［００４７］、特開２０１４－１３７４６６号公報の段落［０００８］～［００１２］、［００７０］～［００７９］に記載されている化合物、特許４２２３０７１号公報の段落［０００７］～［００２５］に記載されている化合物及びアデカアークルズＮＣＩ－８３１（（株）ＡＤＥＫＡ製）が挙げられる。

[0206] 本発明における光重合開始剤として、ベンゾフラン骨格を有するオキシム化合物を用いることもできる。具体例としては、国際公開第２０１５／０３６９１０号に記載されるＯＥ－０１～ＯＥ－７５が挙げられる。

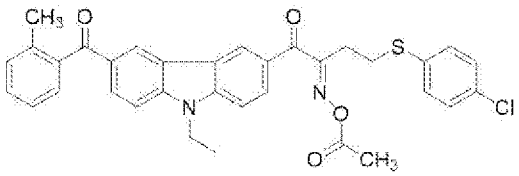
[0207] 本発明における好ましく使用されるオキシム化合物の具体例を以下に示す

が、本発明はこれらに限定されるものではない。

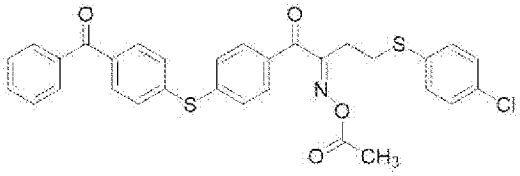
[0208] [化20]



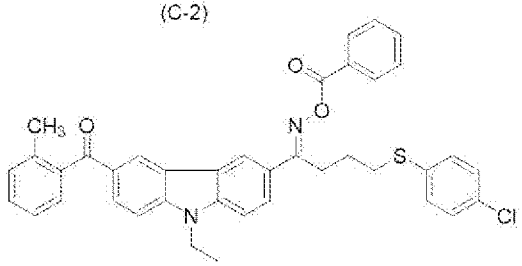
(C-1)



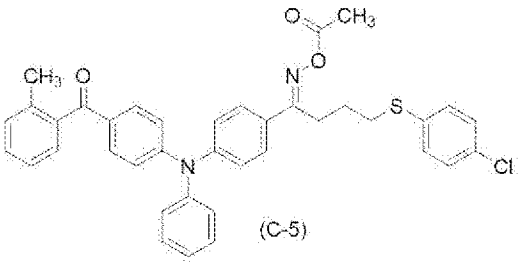
(C-2)



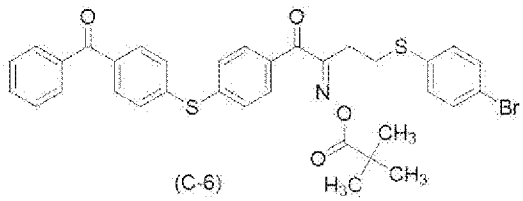
(C-3)



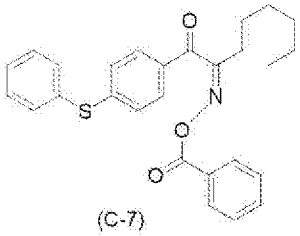
(C-4)



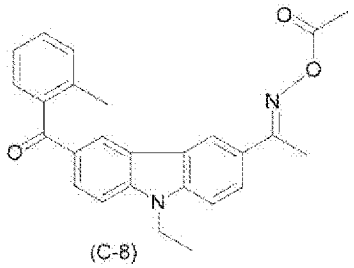
(C-5)



(C-6)



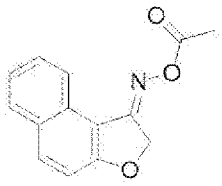
(C-7)



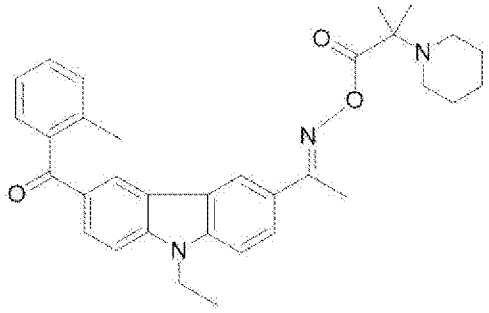
(C-8)

[0209]

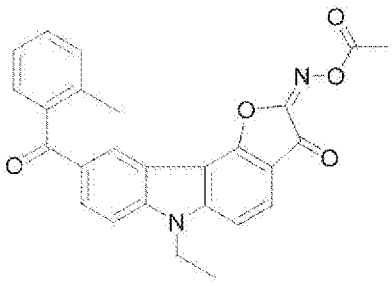
[化21]



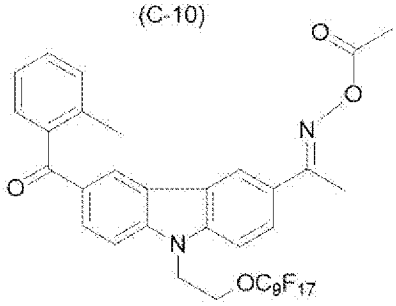
(C-9)



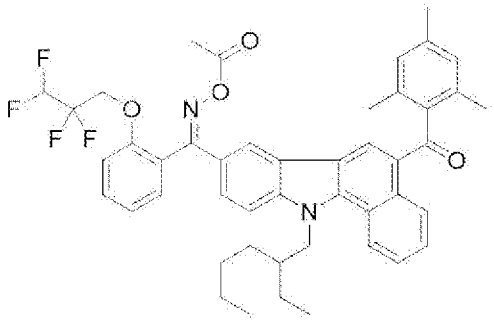
(C-10)



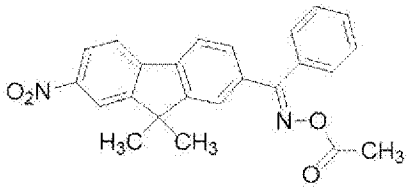
(C-11)



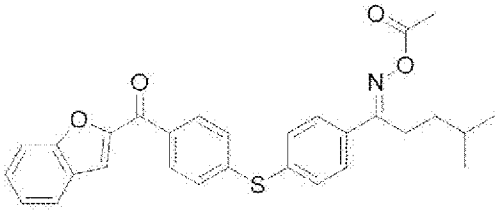
(C-12)



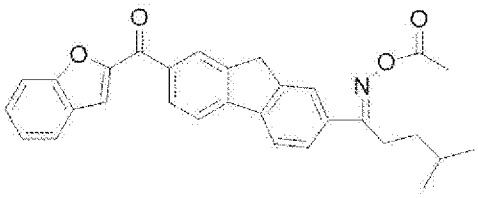
(C-13)



(C-14)



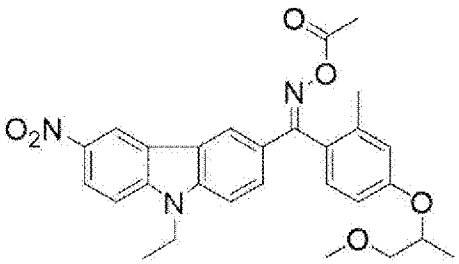
(C-15)



(C-16)

[0210]

[化22]



[0211] オキシム化合物は、波長３５０～５００ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する化合物が好ましく、波長３６０～４８０ｎｍの範囲に極大吸収波長を有する化合物がより好ましい。また、オキシム化合物の波長３６５ｎｍ又は波長４０５ｎｍにおけるモル吸光係数は、感度の観点から、高いことが好ましく、１０００～３００００であることが好ましく、２０００～３００００であることがより好ましく、５０００～２００００であることが更に好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。例えば、分光光度計（Ｖａｒｉａｎ社製Ｃａｒｙ－５　ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ）にて、酢酸エチル溶媒を用い、０．０１ｇ／Ｌの濃度で測定することが好ましい。

[0212] 光重合開始剤としては、２官能又は３官能以上の光ラジカル重合開始剤を用いてもよい。そのような光ラジカル重合開始剤を用いることにより、光ラジカル重合開始剤の１分子から２つ以上のラジカルが発生するため、良好な感度が得られる。また、非対称構造の化合物を用いた場合においては、結晶性が低下して溶剤等への溶解性が向上して、経時で析出しにくくなり、組成物の経時安定性を向上させることができる。２官能又は３官能以上の光ラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、特表２０１０－５２７３３９号公報、特表２０１１－５２４４３６号公報、国際公開第２０１５／００４５６５号、特表２０１６－５３２６７５号公報の段落［０４０７］～［０４１２］、国際公開第２０１７／０３３６８０号の段落［００３９］～［００５５］に記載されているオキシム化合物の２量体、特表２０１３－５２２４４５号公報に記載されている化合物（Ｅ）及び化合物（Ｇ）、国際公開第２０１６／０３４９６３号に記載されているＣｍｐｄ１～７、特表２０１７－５

２３４６５号公報の段落［０００７］に記載されているオキシムエステル類光開始剤、特開２０１７－１６７３９９号公報の段落［００２０］～［００３３］に記載されている光開始剤、特開２０１７－１５１３４２号公報の段落［００１７］～［００２６］に記載されている光重合開始剤（Ａ）が挙げられる。

[0213] 光重合開始剤は、オキシム化合物とα－アミノケトン化合物とを含有することも好ましい。両者を併用することで、現像性が向上し、矩形性に優れたパターンを形成しやすい。オキシム化合物とα－アミノケトン化合物とを併用する場合、オキシム化合物１００質量部に対して、α－アミノケトン化合物が５０～６００質量部が好ましく、１５０～４００質量部がより好ましい。

[0214] 光重合開始剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．１～４０質量％が好ましく、０．５～３０質量％がより好ましく、１～２０質量％が更に好ましい。

組成物は光重合開始剤を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0215] 〔重合禁止剤〕

組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

重合禁止剤としては、例えば、公知の重合禁止剤を使用できる。重合禁止剤としては、例えば、フェノール系重合禁止剤（例えば、ｐ－メトキシフェノール、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、２，６－ジｔｅｒｔ－ブチル－４－メチルフェノール、４，４’－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４－メトキシナフトール等）；ハイドロキノン系重合禁止剤（例えば、ハイドロキノン、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルハイロドロキノン等）；キノン系重合禁止剤（例えば、ベンゾキノン等）；フリーラジカル系重合禁止剤（例えば、２，２，６，６－テトラメチルピ

ペリジン１－オキシルフリーラジカル、４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルフリーラジカル等）；ニトロベンゼン系重合禁止剤（例えば、ニトロベンゼン、４－ニトロトルエン等）；及びフェノチアジン系重合禁止剤（例えば、フェノチアジン、２－メトキシフェノチアジン等）；が挙げられる。

中でも、本発明の効果がより優れる点から、フェノール系重合禁止剤又はフリーラジカル系重合禁止剤が好ましい。

[0216] 重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．０００１～０．５質量％が好ましく、０．００１～０．２質量％がより好ましく、０．００２～０．０５質量％が更に好ましい。

組成物は重合禁止剤を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

また、組成物中の重合性化合物の含有量に対する、重合禁止剤の含有量の比（重合禁止剤の含有量／重合性化合物の含有量（質量比））は、０．０００００５～０．０２が好ましく、０．０００１～０．００５がより好ましい。

[0217] 〔界面活性剤〕

組成物は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は、組成物の塗布性向上に寄与する。

上記組成物が、界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、組成物の全固形分に対して、０．００１～２．０質量％が好ましく、０．００３～０．５質量％がより好ましく、０．００５～０．１質量％が更に好ましい。

組成物は界面活性剤を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0218] 界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤及びシリコーン系界面活

性剤等が挙げられる。

[0219] 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及び同Ｆ７８１Ｆ（以上、ＤＩＣ株式会社製）；フロラードＦＣ４３０、同ＦＣ４３１及び同ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム株式会社製）；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及び同ＫＨ－４０（以上、旭硝子株式会社製）；並びに、ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０及びＰＦ７００２（ＯＭＮＯＶＡ社製）等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーも使用でき、具体例としては、例えば、特開第２０１１－０８９０９０号公報に記載されたが化合物が挙げられる。

[0220] 〔溶剤〕

本発明の組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤としては有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、アルコール系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤及び炭化水素系溶剤が挙げられる。これらの詳細については、国際公開第２０１５／１６６７７９号の段落［０２２３］を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。また、環状アルキル基が置換したエステル系溶剤、環状アルキル基が置換したケトン系溶剤も好ましく用いることもできる。有機溶剤の具体例としては、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジクロロメタン、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－メトキシブチルアセテート、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、酢酸シクロヘキシル、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレン

グリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。ただし、有機溶剤としての芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼン等）は、環境面等の理由により低減したほうがよい場合がある（例えば、有機溶剤全量に対して、５０質量ｐｐｍ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｍｉｌｌｉｏｎ）以下とすることもでき、１０質量ｐｐｍ以下とすることもでき、１質量ｐｐｍ以下とすることもできる）。

[0221] 本発明においては、金属含有量の少ない有機溶剤を用いることが好ましく、有機溶剤の金属含有量は、例えば１０質量ｐｐｂ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｂｉｌｌｉｏｎ）以下であることが好ましい。必要に応じて質量ｐｐｔ（ｐａｒｔｓ　ｐｅｒ　ｔｒｉｌｌｉｏｎ）レベルの有機溶剤を用いてもよく、そのような有機溶剤は例えば東洋合成社が提供している（化学工業日報、２０１５年１１月１３日）。

[0222] 有機溶剤から金属等の不純物を除去する方法としては、例えば、蒸留（分子蒸留や薄膜蒸留等）やフィルタを用いたろ過が挙げられる。ろ過に用いるフィルタのフィルタ孔径としては、１０μｍ以下が好ましく、５μｍ以下がより好ましく、３μｍ以下が更に好ましい。下限は、１ｎｍ以上が好ましい。フィルタの材質は、ポリテトラフロロエチレン、ポリエチレン又はナイロンが好ましい。

[0223] 有機溶剤は、異性体（原子数が同じであるが構造が異なる化合物）が含まれていてもよい。また、異性体は、１種のみが含まれていてもよいし、複数種含まれていてもよい。

[0224] 有機溶剤中の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。

[0225] 溶剤の含有量は、組成物の全量に対して、１０～９７質量％が好ましい。下限は、３０質量％以上がより好ましく、４０質量％以上が更に好ましく、５０質量％以上が特に好ましく、６０質量％以上がより一層好ましく、６５質量％以上が最も好ましい。上限は、９５質量％以下がより好ましく、８０

質量％以下が更に好ましい。

組成物は溶媒を１種のみ含有してもよく、２種以上含有していてもよい。２種以上含有する場合は、それらの合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0226]〔その他の任意成分〕

組成物は、上述した成分以外のその他の任意成分を更に含有してもよい。

例えば、黒色顔料以外の色材（顔料でも染料でもよい）、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、界面活性剤、増感剤、共増感剤、架橋剤、硬化促進剤、熱硬化促進剤、可塑剤、希釈剤及び感脂化剤等が挙げられ、更に、基板表面への密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤及び連鎖移動剤等）等の公知の添加剤を必要に応じて加えてもよい。

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

[0227]〔組成物の製造方法〕

組成物は、黒色顔料の分散液を製造し、得られた組成物を更にその他の成分と混合して組成物とすることが好ましい。

なお、組成物の製造方法の説明中で言及される各成分については上述の通りである。

より具体的には、下記工程１及び工程２を有する製造方法で、組成物を製造することが好ましい。この方法によれば、本発明の効果がより優れる組成物を得ることができる。

工程１：黒色顔料と、樹脂と、カルボン酸無水物とを含有するプレ混合物

をビーズミルで混合して混合物（色材分散液等）を得る工程

工程２：混合物と重合性化合物とを混合して組成物（黒色感光性組成物）を得る工程

[0228] ＜工程１＞

上記プレ混合物は、黒色顔料と樹脂（好ましくは分散剤としての樹脂）とカルボン酸無水物以外の成分を含んでもよく、そのような成分としては、例えば、分散助剤、重合禁止剤及び溶剤が挙げられる。

工程１で混合の対象となるプレ混合物を得る際、プレ混合物に含まれる成分は、各成分を一括配合してもよいし、各成分をそれぞれ、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限されない。

[0229] プレ混合物はビーズミルで混合されて、混合物とされる。プレ混合物が溶剤を含有し、混合物が溶剤を含有する場合、このような混合物を特に色材分散液ともいう。

プレ混合物は、ビーズミルによる混合を行う前に、粗混合しておくことも好ましい。粗混合の方法は特に制限されず、公知の手段を使用できる。

[0230] ビーズミルにおけるビーズには、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ等の無機ビーズ又は樹脂製ビーズ等を使用できる。

ビーズ径は、０．０１～１．０ｍｍが好ましく、０．０３～０．６５ｍｍがより好ましい。

ビーズ充填率は、５０～９０％が好ましく、６０～８０％がより好ましい。

回転速度（周速）は、１～２０ｍ／ｓが好ましく、５～１４ｍ／ｓがより好ましい。

被処理物の温度は、５～８０℃が好ましく、３０～６０℃がより好ましい。

ビーズミルは、例えば、バッチ式装置、循環式装置及び連続式装置のいずれでもよく、複数の装置を組み合わせて用いてもよい。

ビーズミルがバッチ式の場合、処理時間は、０．５～６時間が好ましく、２～４時間がより好ましい。

ビーズミルが循環式の場合、パス回数は、１０～１０００が好ましく、６０～２００がより好ましい。

[0231] プレ混合物及び／又は混合物中、溶剤の含有量は、プレ混合物及び／又は混合物の全質量に対して、１０～９５質量％が好ましく、３０～９０質量％がより好ましく、５０～８０質量％が更に好ましい。

樹脂（好ましくは分散剤としての樹脂）の含有量は、プレ混合物及び／又は混合物の全固形分に対して、１～５０質量％が好ましく、５～４０質量％がより好ましく、１５～３５質量％が更に好ましい。

カルボン酸無水物の含有量は、プレ混合物及び／又は混合物の全固形分に対して、０．０５～３０質量％が好ましく、０．１～２０質量％がより好ましく、１～１０質量％が更に好ましい。

黒色顔料の含有量は、プレ混合物及び／又は混合物の全固形分に対して、２０～９５質量％が好ましく、４０～９０質量％がより好ましく、６０～８０質量％が更に好ましい。

分散助剤の含有量は、プレ混合物及び／又は混合物の全固形分に対して、０．０５～３０質量％が好ましく、０．５～１０質量％がより好ましく、１～５質量％が更に好ましい。

プレ混合物及び／又は混合物中、黒色顔料の含有量に対する、樹脂と酸無水物との合計含有量の質量比（樹脂と酸無水物との合計含有量／黒色顔料の含有量）は、０．１０～２．００が好ましく、０．１５～１．００がより好ましく、０．２５～０．４５が更に好ましい。

[0232] ＜工程２＞

工程２では、工程１で得られた混合物と重合性化合物とを混合して組成物（黒色感光性組成物）を得る。

工程２では、上記混合物に対して少なくとも重合性化合物を混合すればよく、その他の成分（重合開始剤、重合禁止剤、界面活性剤、更に添加する樹

脂及び／又は更に添加する溶剤等）を更に混合してもよい。

工程２で組成物を得るために混合される各成分（工程１で得られた混合物を含む）は、各成分を一括配合してもよいし、各成分をそれぞれ、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限されない。

上記の各成分を公知の混合方法（例えば、撹拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉砕機又は湿式分散機等を用いた混合方法）により混合して組成物を調製できる。

工程２では得られる組成物では、組成物に含まれる黒色顔料、樹脂及びカルボン酸無水物中の少なくとも一部が、工程１で得られた混合物に由来していればよく、上記混合物に含まれていた成分とは別の、黒色顔料、樹脂及び／又はカルボン酸無水物等を工程２において更に混合してもよい。

工程２で得られる組成物が含有する溶剤のうち、工程１で得られた混合物に由来する溶剤の含有量は、１０～１００質量％が好ましく、５０～９５質量％がより好ましく、７０～９０質量％が更に好ましい。

工程２で得られる組成物が含有する樹脂のうち、工程１で得られた混合物に由来する樹脂の含有量は、１０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、８０～１００質量％が更に好ましい。

工程２で得られる組成物が含有するカルボン酸無水物のうち、工程１で得られた混合物に由来するカルボン酸無水物の含有量は、１０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、９５～１００質量％が更に好ましい。

工程２で得られる組成物が含有する黒色顔料のうち、工程１で得られた混合物に由来する黒色顔料の含有量は、１０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、９５～１００質量％が更に好ましい。

工程２で得られる組成物が含有する分散助剤のうち、工程１で得られた混合物に由来する分散助剤の含有量は、１０～１００質量％が好ましく、７０～１００質量％がより好ましく、９５～１００質量％が更に好ましい。

工程２で得られる組成物が含有する重合性化合物のうち、工程１で得られた混合物に由来する重合性化合物の含有量は、０～３０質量％が好ましく、０～５質量％がより好ましく、０～１質量％が更に好ましい。

[0233] 組成物は、異物の除去及び欠陥の低減等の目的で、フィルタでろ過することが好ましい。フィルタとしては、例えば、従来からろ過用途等に用いられているフィルタであれば特に制限されずに使用できる。例えば、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、並びに、ポリエチレン及びポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン系樹脂（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。中でも、ポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）又はナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、０．１～７．０μｍが好ましく、０．２～２．５μｍがより好ましく、０．２～１．５μｍが更に好ましく、０．３～０．７μｍが特に好ましい。この範囲とすれば、顔料（黒色顔料を含む）のろ過詰まりを抑えつつ、顔料に含まれる不純物及び凝集物等、微細な異物を確実に除去できるようになる。

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

第２のフィルタは、上述した第１のフィルタと同様の材料等で形成されたフィルタを使用できる。第２のフィルタの孔径は、０．２～１０．０μｍが

好ましく、０．２～７．０μｍがより好ましく、０．３～６．０μｍが更に好ましい。

組成物は、金属、ハロゲンを含有する金属塩、酸、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は、１質量ｐｐｍ以下が好ましく、１質量ｐｐｂ以下がより好ましく、１００質量ｐｐｔ以下が更に好ましく、１０質量ｐｐｔ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。

なお、上記不純物は、誘導結合プラズマ質量分析装置（横河アナリティカルシステムズ製、Ａｇｉｌｅｎｔ　７５００ｃｓ型）により測定できる。

[0234] ［硬化膜の製造］

本発明の組成物を用いて形成された組成物層を硬化して、硬化膜（パターン状の硬化膜を含む）を得られる。

硬化膜の製造方法は、特に制限されないが、以下の工程を含有するが好ましい。

・組成物層形成工程

・露光工程

・現像工程

以下、各工程について説明する。

[0235] 〔組成物層形成工程〕

組成物層形成工程においては、露光に先立ち、支持体等の上に、組成物を付与して組成物の層（組成物層）を形成する。支持体としては、例えば、基板（例えば、シリコン基板）上にＣＣＤ（Ｃｈａｒｇｅ　Ｃｏｕｐｌｅｄ　Ｄｅｖｉｃｅ）又はＣＭＯＳ（Ｃｏｍｐｌｅｍｅｎｔａｒｙ　Ｍｅｔａｌ－Ｏｘｉｄｅ　Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ）等の撮像素子（受光素子）が設けられた固体撮像素子用基板を使用できる。また、支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止及び基板表面の平坦化等のために下塗り層を設けてもよい。

[0236] 支持体上への組成物の適用方法としては、例えば、スリット塗布法、イン

クジェット法、回転塗布法、流延塗布法、ロール塗布法及びスクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用できる。組成物層の膜厚は、０．１～１０μｍが好ましく、０．２～５μｍがより好ましく、０．２～３μｍが更に好ましい。支持体上に塗布された組成物層の乾燥（プリベーク）は、例えば、ホットプレート、オーブン等で５０～１４０℃の温度で１０～３００秒間で行える。

[0237]〔露光工程〕

露光工程では、組成物層形成工程において形成された組成物層に活性光線又は放射線を照射して露光し、光照射された組成物層を硬化させる。

光照射の方法は、パターン状の開口部を有するフォトマスクを介して光照射することが好ましい。

露光は放射線の照射により行うことが好ましい。露光に際して使用できる放射線は、ｇ線、ｈ線及びｉ線等の紫外線が好ましく、光源は高圧水銀灯が好ましい。照射強度は５～１５００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１０～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}がより好ましい。

なお、組成物が熱重合開始剤を含有する場合、上記露光工程において、組成物層を加熱してもよい。加熱の温度として特に制限されないが、８０～２５０℃が好ましい。また、加熱の時間は、３０～３００秒間が好ましい。

なお、露光工程において、組成物層を加熱する場合、後述する後加熱工程を兼ねてもよい。言い換えれば、露光工程において、組成物層を加熱する場合、硬化膜の製造方法は後加熱工程を含有しなくてもよい。

[0238]〔現像工程〕

現像工程は、露光後の上記組成物層を現像して硬化膜を形成する工程である。本工程により、露光工程における光未照射部分の組成物層が溶出し、光硬化した部分だけが残り、パターン状の硬化膜が得られる。

現像工程で使用される現像液の種類は特に制限されないが、下地の撮像素子及び回路等にダメージを起こさない、アルカリ現像液が望ましい。

現像温度としては、例えば、２０～３０℃である。

現像時間としては、例えば、２０～９０秒間である。残渣をよりよく除去するため、近年では１２０～１８０秒間実施する場合もある。更には、残渣除去性をより向上するため、現像液を６０秒ごとに振り切り、更に新たに現像液を供給する工程を数回繰り返す場合もある。

[0239] アルカリ現像液は、アルカリ性化合物を濃度が０．００１～１０質量％（好ましくは０．０１～５質量％）となるように水に溶解して調製されたアルカリ性水溶液が好ましい。

アルカリ性化合物は、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，硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、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、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン及び１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセンが挙げられる（このうち、有機アルカリが好ましい。）。

なお、アルカリ現像液として用いた場合は、一般に現像後に水で洗浄処理が施される。

[0240] 〔ポストベーク〕

露光工程の後、加熱処理（ポストベーク）を行うことが好ましい。ポストベークは、硬化を完全にするための現像後の加熱処理である。その加熱温度は、２４０℃以下が好ましく、２２０℃以下がより好ましい。下限は特にないが、効率的かつ効果的な処理を考慮すると、５０℃以上が好ましく、１００℃以上がより好ましい。

ポストベークは、ホットプレート、コンベクションオーブン（熱風循環式乾燥機）及び高周波加熱機等の加熱手段を用いて、連続式又はバッチ式で行える。

[0241] 上記のポストベークは、低酸素濃度の雰囲気下で行うことが好ましい。その酸素濃度は、１９体積％以下が好ましく、１５体積％以下がより好ましく

、１０体積％以下が更に好ましく、７体積％以下が特に好ましく、３体積％以下が最も好ましい。下限は特にないが、１０体積ｐｐｍ以上が好ましい。

[0242] また、上記の加熱によるポストベークに変え、ＵＶ（紫外線）照射によって硬化を完遂させてもよい。

この場合、上述した組成物は、更にＵＶ硬化剤を含有することが好ましい。ＵＶ硬化剤は、通常のｉ線露光によるリソグラフィー工程のために添加する重合開始剤の露光波長である３６５ｎｍより短波の波長で硬化できるＵＶ硬化剤が好ましい。ＵＶ硬化剤としては、例えば、チバ　イルガキュア　２９５９（商品名）が挙げられる。ＵＶ照射を行う場合においては、組成物層が波長３４０ｎｍ以下で硬化する材料であることが好ましい。波長の下限値は特に制限されないが、２２０ｎｍ以上が好ましい。また、ＵＶ照射の露光量は、１００～５０００ｍＪが好ましく、３００～４０００ｍＪがより好ましく、８００～３５００ｍＪが更に好ましい。このＵＶ硬化工程は、露光工程の後に行うことが、低温硬化をより効果的に行うために、好ましい。露光光源はオゾンレス水銀ランプを使用することが好ましい。

[0243] ［硬化膜の物性及び硬化膜の用途］

〔硬化膜の物性〕

本発明の組成物を用いて形成される硬化膜は、優れた遮光性を有する点で、４００～１１００ｎｍの波長領域における膜厚１．５μｍあたりの光学濃度（ＯＤ：Ｏｐｔｉｃａｌ　Ｄｅｎｓｉｔｙ）が、２．５以上が好ましく、３．０以上がより好ましい。なお、上限値は特に制限されないが、一般に１０以下が好ましい。上記硬化膜は、遮光膜として好ましく使用できる。

なお、本明細書において、４００～１１００ｎｍの波長領域における膜厚１．５μｍあたりの光学濃度が２．５以上であるとは、波長４００～１１００ｎｍの全域において、膜厚１．５μｍあたりの光学濃度が２．５以上であることを意味する。

なお、本明細書において、硬化膜の光学濃度の測定方法としては、まず、ガラス基板上硬化膜を形成して、分光光度計Ｕ－４１００（商品名、日立ハ

イテクノロジーズ社製）積分球型受光ユニットを用いて測定し、測定箇所の膜厚も測定し、所定の膜厚あたりの光学濃度を算出する。

硬化膜の膜厚は、例えば、０．１～４．０μｍが好ましく、１．０～２．５μｍがより好ましい。また、硬化膜は、用途にあわせてこの範囲よりも薄膜としてもよいし、厚膜としてもよい。

また、硬化膜を光減衰膜として使用する場合、上記範囲よりも薄膜（例えば、０．１～０．５μｍ）として遮光性を調整してもよい。この場合、４００～１２００ｎｍの波長領域における膜厚１．０μｍあたりの光学濃度は、０．１～１．５が好ましく、０．２～１．０がより好ましい。

[0244] 硬化膜の反射率は、８％未満が好ましく、６％未満がより好ましく、４％未満が更に好ましい。下限は、０％以上が好ましい。

反射率とは、日本分光株式会社製分光器Ｖ７２００（商品名）ＶＡＲユニットを用いて角度５°の入射角で波長４００～１１００ｎｍの光を入射し、得られた反射率スペクトルより求められる。具体的には、波長４００～１１００ｎｍの範囲で最大反射率を示した波長の光の反射率を、硬化膜の反射率とする。

[0245] また、上記硬化膜は、パーソナルコンピュータ、タブレット、携帯電話、スマートフォン及びデジタルカメラ等のポータブル機器；プリンタ複合機及びスキャナ等の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：ａｕｔｏｍａｔｅｄ　ｔｅｌｌｅｒ　ｍａｃｈｉｎｅ）、ハイスピードカメラ及び顔画像認証又は生体認証を使用した本人認証機能を有する機器等の産業用機器；車載用カメラ機器；内視鏡、カプセル内視鏡及びカテーテル等の医療用カメラ機器；並びに、生体センサ、バイオセンサ、軍事偵察用カメラ、立体地図用カメラ、気象及び海洋観測カメラ、陸地資源探査カメラ及び宇宙の天文及び深宇宙ターゲット用の探査カメラ等の宇宙用機器；等に使用される光学フィルタ及びモジュールの遮光部材及び遮光膜、更には反射防止部材及び反射防止膜に好適である。

[0246] 上記硬化膜は、マイクロＬＥＤ（Ｌｉｇｈｔ Ｅｍｉｔｔｉｎｇ Ｄｉｏｄｅ）及びマイクロＯＬＥＤ（Ｏｒｇａｎｉｃ Ｌｉｇｈｔ Ｅｍｉｔｔｉｎｇ Ｄｉｏｄｅ）等の用途にも使用できる。上記硬化膜は、マイクロＬＥＤ及びマイクロＯＬＥＤに使用される光学フィルタ及び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である。

マイクロＬＥＤ及びマイクロＯＬＥＤとしては、例えば、特表２０１５－５００５６２号公報及び特表２０１４－５３３８９０号公報に記載された例が挙げられる。

[0247] 上記硬化膜は、量子ドットセンサー及び量子ドット固体撮像素子に使用される光学及び光学フィルムとしても好適である。また、遮光機能及び反射防止機能を付与する部材として好適である。量子ドットセンサー及び量子ドット固体撮像素子としては、例えば、米国特許出願公開第２０１２／３７７８９号明細書及び国際公開第２００８／１３１３１３号に記載された例が挙げられる。

[0248] 〔遮光膜、光学素子、並びに、固体撮像素子及び固体撮像装置〕

本発明の硬化膜は、いわゆる遮光膜として使用することも好ましい。このような遮光膜は、固体撮像素子に使用することも好ましい。

本発明の遮光性組成物を用いて形成された硬化膜は、上述のとおり、遮光性及び低反射性に優れる。

なお、遮光膜は、本発明の硬化膜における好ましい用途の１つであって、本発明の遮光膜の製造は、上述の硬化膜の製造方法として説明した方法で同様に行える。具体的には、基板に組成物を塗布して、組成物層を形成し、露光及び現像して遮光膜を製造できる。

[0249] 本発明は、光学素子の発明をも含有する。本発明の光学素子は、上記硬化膜（遮光膜）を有する光学素子である。光学素子としては、例えば、カメラ、双眼鏡、顕微鏡及び半導体露光装置等の光学機器に使用される光学素子が挙げられる。

中でも、上記光学素子としては、例えば、カメラ等に搭載される固体撮像

素子が好ましい。

[0250] また、本発明の固体撮像素子は、上述した本発明の硬化膜（遮光膜）を含有する、固体撮像素子である。

本発明の固体撮像素子が硬化膜（遮光膜）を含有する形態としては、例えば、基板上に、固体撮像素子（ＣＣＤイメージセンサ、ＣＭＯＳイメージセンサ等）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受光素子を有し、支持体の受光素子形成面側（例えば、受光部以外の部分及び／又は色調整用画素等）又は形成面の反対側に硬化膜を有する形態が挙げられる。

また、硬化膜を光減衰膜として使用する場合、例えば、一部の光が光減衰膜を通過した上で受光素子に入射するように、光減衰膜を配置すれば、固体撮像素子のダイナミックレンジを改善できる。

固体撮像装置は、上記固体撮像素子を具備する。

[0251] 固体撮像装置及び固体撮像素子の構成例を図１～２を参照して説明する。なお、図１～２では、各部を明確にするため、相互の厚さ及び／又は幅の比率は無視して一部誇張して表示している。

図１は、本発明の固体撮像素子を含有する固体撮像装置の構成例を示す概略断面図である。

図１に示すように、固体撮像装置１００は、矩形状の固体撮像素子１０１と、固体撮像素子１０１の上方に保持され、この固体撮像素子１０１を封止する透明なカバーガラス１０３とを備えている。更に、このカバーガラス１０３上には、スペーサー１０４を介してレンズ層１１１が重ねて設けられている。レンズ層１１１は、支持体１１３とレンズ材１１２とで構成されている。レンズ層１１１は、支持体１１３とレンズ材１１２とが一体成形された構成でもよい。レンズ層１１１の周縁領域に迷光が入射すると光の拡散によりレンズ材１１２での集光の効果が弱くなり、撮像部１０２に届く光が低減する。また、迷光によるノイズの発生も生じる。そのため、このレンズ層１１１の周縁領域は、遮光膜１１４が設けられて遮光されている。本発明の硬

化膜は上記遮光膜１１４としても使用できる。

[0252] 固体撮像素子１０１は、その受光面となる撮像部１０２で結像した光学像を光電変換して、画像信号として出力する。この固体撮像素子１０１は、２枚の基板を積層した積層基板１０５を備えている。積層基板１０５は、同サイズの矩形状のチップ基板１０６及び回路基板１０７からなり、チップ基板１０６の裏面に回路基板１０７が積層されている。

[0253] チップ基板１０６として用いられる基板の材料としては、例えば、公知の材料を使用できる。

[0254] チップ基板１０６の表面中央部には、撮像部１０２が設けられている。また、撮像部１０２の周縁領域には遮光膜１１５が設けられている。この周縁領域に入射する迷光を遮光膜１１５が遮光することにより、この周縁領域内の回路からの暗電流（ノイズ）の発生を防ぐことができる。本発明の硬化膜は遮光膜１１５として用いることが好ましい。

[0255] チップ基板１０６の表面縁部には、複数の電極パッド１０８が設けられている。電極パッド１０８は、チップ基板１０６の表面に設けられた図示しない信号線（ボンディングワイヤでも可）を介して、撮像部１０２に電気的に接続されている。

[0256] 回路基板１０７の裏面には、各電極パッド１０８の略下方位置にそれぞれ外部接続端子１０９が設けられている。各外部接続端子１０９は、積層基板１０５を垂直に貫通する貫通電極１１０を介して、それぞれ電極パッド１０８に接続されている。また、各外部接続端子１０９は、図示しない配線を介して、固体撮像素子１０１の駆動を制御する制御回路及び固体撮像素子１０１から出力される撮像信号に画像処理を施す画像処理回路等に接続されている。

[0257] 図２に、撮像部１０２の概略断面図を示す。図２に示すように、撮像部１０２は、受光素子２０１、カラーフィルタ２０２、マイクロレンズ２０３等の基板２０４上に設けられた各部から構成される。カラーフィルタ２０２は、青色画素２０５ｂ、赤色画素２０５ｒ、緑色画素２０５ｇ及びブラックマ

トリクス２０５ｂｍを有している。本発明の硬化膜は、ブラックマトリクス２０５ｂｍとして用いてもよい。

[0258] 基板２０４の材料としては、例えば、前述のチップ基板１０６と同様の材料を使用できる。基板２０４の表層にはｐウェル層２０６が形成されている。このｐウェル層２０６内には、ｎ型層からなり光電変換により信号電荷を生成して蓄積する受光素子２０１が正方格子状に配列形成されている。

[0259] 受光素子２０１の一方の側方には、ｐウェル層２０６の表層の読み出しゲート部２０７を介して、ｎ型層からなる垂直転送路２０８が形成されている。また、受光素子２０１の他方の側方には、ｐ型層からなる素子分離領域２０９を介して、隣接画素に属する垂直転送路２０８が形成されている。読み出しゲート部２０７は、受光素子２０１に蓄積された信号電荷を垂直転送路２０８に読み出すためのチャネル領域である。

[0260] 基板２０４の表面上には、ＯＮＯ（Ｏｘｉｄｅ－Ｎｉｔｒｉｄｅ－Ｏｘｉｄｅ）膜からなるゲート絶縁膜２１０が形成されている。このゲート絶縁膜２１０上には、垂直転送路２０８、読み出しゲート部２０７及び素子分離領域２０９の略直上を覆うように、ポリシリコン又はアモルファスシリコンからなる垂直転送電極２１１が形成されている。垂直転送電極２１１は、垂直転送路２０８を駆動して電荷転送を行わせる駆動電極と、読み出しゲート部２０７を駆動して信号電荷の読み出しを行わせる読み出し電極として機能する。信号電荷は、垂直転送路２０８から図示しない水平転送路及び出力部（フローティングディフュージョンアンプ）に順に転送された後、電圧信号として出力される。

[0261] 垂直転送電極２１１上には、その表面を覆うように遮光膜２１２が形成されている。遮光膜２１２は、受光素子２０１の直上位置に開口部を有し、それ以外の領域を遮光している。本発明の硬化膜は、遮光膜２１２として用いてもよい。

遮光膜２１２上には、ＢＰＳＧ（ｂｏｒｏｐｈｏｓｐｈｏ ｓｉｌｉｃａｔｅ ｇｌａｓｓ）からなる絶縁膜２１３、Ｐ－ＳｉＮからなる絶縁膜（パ

シベーション膜）２１４、透明樹脂等からなる平坦化膜２１５からなる透明な中間層が設けられている。カラーフィルタ２０２は、中間層上に形成されている。

[0262] 〔画像表示装置〕

本発明の画像表示装置は、本発明の硬化膜を具備する。

画像表示装置が硬化膜を有する形態としては、例えば、硬化膜がブラックマトリクスに含有され、このようなブラックマトリクスを含有するカラーフィルタが、画像表示装置に使用される形態が挙げられる。

次に、ブラックマトリクス及びブラックマトリクスを含有するカラーフィルタについて説明し、更に、画像表示装置の具体例として、このようなカラーフィルタを含有する液晶表示装置について説明する。

[0263] ＜ブラックマトリクス＞

本発明の硬化膜は、ブラックマトリクスに含有されることも好ましい。ブラックマトリクスは、カラーフィルタ、固体撮像素子及び液晶表示装置等の画像表示装置に含有される場合がある。

ブラックマトリクスとしては、例えば、上記で既に説明したもの；液晶表示装置等の画像表示装置の周縁部に設けられた黒色の縁；赤、青及び緑の画素間の格子状及び／又はストライプ状の黒色の部分；ＴＦＴ（ｔｈｉｎ　ｆｉｌｍ　ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）遮光のためのドット状及び／又は線状の黒色パターン；が挙げられる。このブラックマトリクスの定義については、例えば、菅野泰平著、「液晶ディスプレイ製造装置用語辞典」、第２版、日刊工業新聞社、１９９６年、ｐ．６４に記載がある。

ブラックマトリクスは表示コントラストを向上させるため、また薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を用いたアクティブマトリックス駆動方式の液晶表示装置の場合には光の電流リークによる画質低下を防止するため、高い遮光性（光学濃度ＯＤで３以上）を有することが好ましい。

[0264] ブラックマトリクスの製造方法としては、例えば、上記の硬化膜の製造方法と同様の方法により製造できる。具体的には、基板に組成物を塗布して、

組成物層を形成し、露光及び現像してパターン状の硬化膜（ブラックマトリクス）を製造できる。なお、ブラックマトリクスとして用いられる硬化膜の膜厚は、０．１～４．０μｍが好ましい。

[0265] 上記基板の材料は、可視光（波長４００～８００ｎｍ）に対して８０％以上の透過率を有することが好ましい。このような材料としては、例えば、ソーダライムガラス、無アルカリガラス、石英ガラス及びホウケイ酸ガラス等のガラス；ポリエステル系樹脂及びポリオレフィン系樹脂等のプラスチック；等が挙げられ、耐薬品性及び耐熱性の点から、無アルカリガラス又は石英ガラス等が好ましい。

[0266] ＜カラーフィルタ＞

本発明の硬化膜は、カラーフィルタに含有されることも好ましい。

カラーフィルタが硬化膜を含有する形態としては、例えば、基板と、上記ブラックマトリクスと、を備えるカラーフィルタが挙げられる。すなわち、基板上に形成された上記ブラックマトリクスの開口部に形成された赤色、緑色及び青色の着色画素と、を備えるカラーフィルタが例示できる。

[0267] ブラックマトリクス（硬化膜）を含有するカラーフィルタは、例えば、以下の方法により製造できる。

まず、基板上に形成されたパターン状のブラックマトリクスの開口部に、カラーフィルタの各着色画素に対応する顔料を含有した組成物の組成物層を形成する。なお、各色用組成物としては、例えば、公知の組成物を使用できるが、本明細書で説明した組成物において、黒色色材を、各画素に対応した着色剤に置き換えた組成物を使用することが好ましい。

次に、組成物層に対して、ブラックマトリクスの開口部に対応したパターンを有するフォトマスクを介して露光する。次いで、現像処理により未露光部を除去した後、ベークしてブラックマトリクスの開口部に着色画素を形成できる。一連の操作を、例えば、赤色、緑色及び青色顔料を含有した各色用組成物を用いて行えば、赤色、緑色及び青色画素を有するカラーフィルタを製造できる。

[0268] ＜液晶表示装置＞

本発明の硬化膜は、液晶表示装置に含有されることも好ましい。液晶表示装置が硬化膜を含有する形態としては、例えば、すでに説明したブラックマトリクス（硬化膜）を含有するカラーフィルタを含有する形態が挙げられる。

[0269] 本実施形態に係る液晶表示装置としては、例えば、対向して配置された一対の基板と、それらの基板の間に封入されている液晶化合物とを備える形態が挙げられる。上記基板としては、例えば、ブラックマトリクス用の基板として既に説明したとおりである。

[0270] 上記液晶表示装置の具体的な形態としては、例えば、使用者側から、偏光板／基板／カラーフィルタ／透明電極層／配向膜／液晶層／配向膜／透明電極層／ＴＦＴ（Ｔｈｉｎ　Ｆｉｌｍ　Ｔｒａｎｓｉｓｔｏｒ）素子／基板／偏光板／バックライトユニットをこの順に含有する積層体が挙げられる。

[0271] なお、液晶表示装置としては、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木　昭夫著、株式会社工業調査会　１９９０年発行）」、「ディスプレイデバイス（伊吹　順章著、産業図書株式会社　平成元年発行）」等に記載されている液晶表示装置が挙げられる。また、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田　龍男編集、株式会社工業調査会　１９９４年発行）」に記載されている液晶表示装置が挙げられる。

[0272] 〔赤外線センサ〕

本発明の硬化膜は、赤外線センサに含有されることも好ましい。

上記実施態様に係る赤外線センサについて、図３を用いて説明する。図３は、本発明の硬化膜を備える赤外線センサの構成例を示す概略断面図である。図３に示す赤外線センサ３００は、固体撮像素子３１０を備える。

固体撮像素子３１０上に設けられている撮像領域は、赤外線吸収フィルタ３１１と本発明の実施形態に係るカラーフィルタ３１２とを組み合せて構成されている。

赤外線吸収フィルタ３１１は、可視光領域の光（例えば、波長４００～７

００ｎｍの光）を透過し、赤外領域の光（例えば、波長８００～１３００ｎｍの光、好ましくは波長９００～１２００ｎｍの光、より好ましくは波長９００～１０００ｎｍの光）を遮蔽する膜であり、着色剤として赤外線吸収剤（赤外線吸収剤の形態は既に説明したとおりである。）を含有する硬化膜を使用できる。

カラーフィルタ３１２は、可視光領域における特定波長の光を透過及び吸収する画素が形成されたカラーフィルタであって、例えば、赤色（Ｒ）、緑色（Ｇ）、青色（Ｂ）の画素が形成されたカラーフィルタ等が用いられ、その形態は既に説明したとおりである。

赤外線透過フィルタ３１３と固体撮像素子３１０との間には、赤外線透過フィルタ３１３を透過した波長の光を透過可能な樹脂膜３１４（例えば、透明樹脂膜等）が配置されている。

赤外線透過フィルタ３１３は、可視光遮蔽性を有し、かつ、特定波長の赤外線を透過させるフィルタであって、可視光領域の光を吸収する着色剤（例えば、ペリレン化合物及び／又はビスベンゾフラノン化合物等）と、赤外線吸収剤（例えば、ピロロピロール化合物、フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物及びポリメチン化合物等）と、を含有する、本発明の硬化膜を使用できる。赤外線透過フィルタ３１３は、例えば、波長４００～８３０ｎｍの光を遮光し、波長９００～１３００ｎｍの光を透過させることが好ましい。

カラーフィルタ３１２及び赤外線透過フィルタ３１３の入射光ｈν側には、マイクロレンズ３１５が配置されている。マイクロレンズ３１５を覆うように平坦化膜３１６が形成されている。

図３に示す形態では、樹脂膜３１４が配置されているが、樹脂膜３１４に代えて赤外線透過フィルタ３１３を形成してもよい。すなわち、固体撮像素子３１０上に、赤外線透過フィルタ３１３を形成してもよい。

また、図３に示す形態では、カラーフィルタ３１２の膜厚と、赤外線透過フィルタ３１３の膜厚が同一であるが、両者の膜厚は異なっていてもよい。

また、図３に示す形態では、カラーフィルタ３１２が、赤外線吸収フィルタ３１１よりも入射光ｈνl側に設けられているが、赤外線吸収フィルタ３１１と、カラーフィルタ３１２との順序を入れ替えて、赤外線吸収フィルタ３１１を、カラーフィルタ３１２よりも入射光ｈνl側に設けてもよい。

また、図３に示す形態では、赤外線吸収フィルタ３１１とカラーフィルタ３１２は隣接して積層しているが、両フィルタは必ずしも隣接している必要はなく、間に他の層が設けられていてもよい。本発明の硬化膜は、赤外線吸収フィルタ３１１の表面の端部及び／又は側面等の遮光膜として使用できるほか、赤外線センサの装置内壁に用いれば、内部反射及び／又は受光部への意味しない光の入射を防ぎ、感度を向上させられる。

この赤外線センサによれば、画像情報を同時に取り込めるため、動きを検知する対象を認識したモーションセンシング等が可能である。また、この赤外線センサによれば、距離情報を取得できるため、３Ｄ情報を含んだ画像の撮影等も可能である。更に、この赤外線センサは、生体認証センサとしても使用できる。

[0273] 次に、上記赤外線センサを適用した固体撮像装置について説明する。

上記固体撮像装置は、レンズ光学系と、固体撮像素子と、赤外発光ダイオード等を含有する。なお、固体撮像装置の各構成については、特開２０１１－２３３９８３号公報の段落００３２～００３６を参酌でき、この内容は本願明細書に組み込まれる。

[0274] 〔ヘッドライトユニット〕

本発明の硬化膜は、遮光膜として、自動車等の車両用灯具のヘッドライトユニットに含有されることも好ましい。遮光膜としてヘッドライトユニットに含有される本発明の硬化膜は、光源から出射される光の少なくとも一部を遮光するように、パターン状に形成されることが好ましい。

上記実施態様に係るヘッドライトユニットについて、図４及び図５を用いて説明する。図４は、ヘッドライトユニットの構成例を示す模式図であり、図５はヘッドライトユニットの遮光部の構成例を示す模式的斜視図である。

図４に示すように、ヘッドライトユニット１０は、光源１２と、遮光部１４と、レンズ１６とを有し、光源１２、遮光部１４及びレンズ１６の順で配置されている。

遮光部１４は、図５に示すように基体２０と、遮光膜２２とを有する。

遮光膜２２は、光源１２から出射される光を特定の形状に照射するためのパターン状の開口部２３が形成されている。遮光膜２２の開口部２３の形状により、レンズ１６から照射される配光パターンが決定される。レンズ１６は、遮光部１４を通過した光源１２からの光Ｌを投影するものである。光源１２から、特定の配光パターンを照射することができれば、レンズ１６は、必ずしも必要ではない。レンズ１６は、光Ｌの照射距離及び照射範囲に応じて適宜決定されるものである。

また、基体２０は、遮光膜２２を保持することができれば、その構成は、特に限定されるものではないが、光源１２の熱等により変形しないものであることが好ましく、例えば、ガラスで構成される。

図５では、配光パターンの一例を示したが、これに限定されるものではない。

また、光源１２も１つに限定されるものではなく、例えば、列状に配置してもよく、マトリクス状に配置してもよい。光源を複数設ける場合、例えば、１つの光源１２に対して、１つの遮光部１４を設ける構成でもよい。この場合、複数の遮光部１４の各遮光膜２２は、全て同じパターンでもよく、それぞれ異なるパターンでもよい。

[0275] 遮光膜２２のパターンによる配光パターンについて説明する。

図６はヘッドライトユニットによる配光パターンの一例を示す模式図であり、図７はヘッドライトユニットによる配光パターンの他の例を示す模式図である。なお、図６に示す配光パターン３０と図７に示す配光パターン３２はいずれも光が照射される領域を示している。また、図６に示す領域３１及び図７に示す領域３１は、いずれも遮光膜２２を設けていない場合に光源１２（図４参照）で照射される照射領域を示す。

遮光膜２２のパターンにより、例えば、図６に示す配光パターン３０のように、エッジ３０ａで光の強度が急激に低下している。図６に示す配光パターン３０は、例えば、左側通行において、対向車に光を照らさないパターンとなる。

また、図７に示す配光パターン３２のように、図６に示す配光パターン３０の一部を切り欠いたパターンとすることもできる。この場合も、図６に示す配光パターン３０と同じく、エッジ３２ａで光の強度が急激に低下しており、例えば、左側通行において、対向車に光を照らさないパターンとなる。更に、切欠部３３でも光の強度が急激に低下している。このため、切欠部３３に対応する領域に、例えば、道路がカーブしている、上り傾斜、下り傾斜等の状態を示すマークを表示することができる。これにより、夜間走行時の安全性を向上させることができる。

[0276] なお、遮光部１４は、光源１２とレンズ１６との間に固定されて配置されることに限定されるものではなく、図示しない駆動機構により、光源１２とレンズ１６との間に、必要に応じて進入させて、特定の配光パターンを得る構成とすることもできる。

また、遮光部１４で、光源１２からの光を遮光可能なシェード部材を構成してもよい。この場合、図示しない駆動機構により、光源１２とレンズ１６との間に、必要に応じて進入させて、特定の配光パターンを得る構成とすることもできる。

実施例

[0277] 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、処理内容及び処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更できる。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ではない。

[0278] ［色材分散液の製造］

〔色材分散液ＡＡ１の製造〕

平均粒径１５ｎｍの酸化チタンＭＴ－１５０Ａ（商品名：テイカ社製）を

１００ｇ、ＢＥＴ表面積３００ｍ^2／ｇのシリカ粒子ＡＥＲＯＧＩＬ（登録商標）３００／３０（エボニック社製）を２５ｇ及び分散剤Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ１９０（商品名：ビックケミー社製）を１００ｇ秤量し、イオン電気交換水７１ｇを加えてＫＵＲＡＢＯ社製ＭＡＺＥＲＳＴＡＲ　ＫＫ－４００Ｗを使用して、公転回転数１３６０ｒｐｍ、自転回転数１０４７ｒｐｍにて２０分間処理することにより均一な混合物水溶液を得た。この水溶液を石英容器に充填し、小型ロータリーキルン（モトヤマ社製）を用いて酸素雰囲気中で９２０℃に加熱した後、窒素で雰囲気を置換し、同温度でアンモニアガスを１００ｍＬ／ｍｉｎで５時間流すことにより窒化還元処理を実施した。終了後、回収した粉末を乳鉢で粉砕し、Ｓｉ原子を含有し、粉末状の比表面積７３ｍ^2／ｇのチタンブラック（ａ－１）〔チタンブラック粒子及びＳｉ原子を含有する被分散体〕を得た。

上記で調製したチタンブラック（ａ－１）（２５質量部）に対し、樹脂Ｘ－１（７．５質量部）及び評価化合物としてのＳ－１（０．１３質量部）を加え、更に、液総量が１００質量部となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）とシクロペンタノンを７４．６対２５．４の割合（質量比）で加えて、分散物を得た。

得られた分散物を撹拌機により十分に撹拌し、プレミキシングを行った。得られた分散物に対し、シンマルエンタープライゼス製のＮＰＭ　Ｐｉｌｏｔ（ビーズミル）を使用して下記条件にて分散処理を行い、色材分散液ＡＡ１を得た。

[0279] （分散条件）

・ビーズ径：φ０．０５ｍｍ

・ビーズ充填率：６５体積％

・ミル周速：１０ｍ／ｓｅｃ

・セパレーター周速：１１ｍ／ｓ

・分散処理する混合液量：１５．０ｋｇ

・循環流量（ポンプ供給量）：６０ｋｇ／ｈｏｕｒ

・処理液温度：２０～２５℃

・冷却水：水道水　５℃

・ビーズミル環状通路内容積：２．２Ｌ

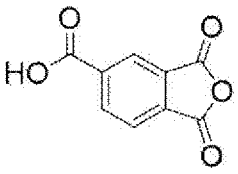
・パス回数：８４パス

[0280] 色材分散液ＡＡ１の製造に使用した、Ｘ－１（樹脂）及びＳ－１（評価化合物）は以下の通りである。

なお、以降の色材調整液においてもＸ－１とＳ－１とは同様の化合物である。

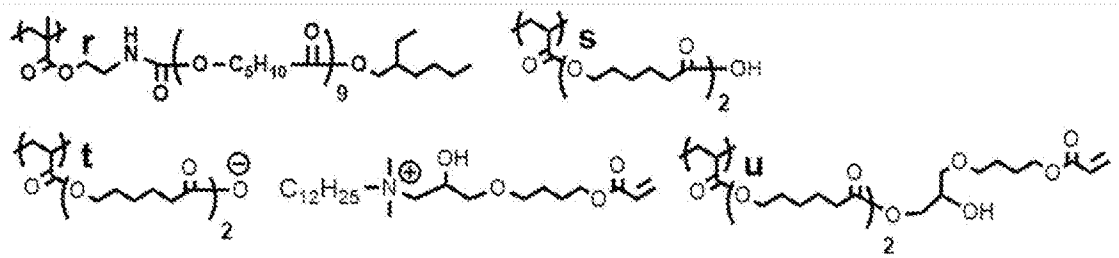
[0281] ・Ｓ－１：以下に示す構造の化合物

[0282] [化23]



[0283] ・樹脂Ｘ－１：以下に示す構造を有する樹脂（重量平均分子量１．８万、酸価６７ｍｇＫＯＨ／ｇ、エチレン性不飽和結合当量が０．４ｍｍｏｌ／ｇ、グラフト鎖を有する樹脂に該当する）

[0284] [化24]



r / s / t / u = 15.1 / 59.0 /6.8 /19.1 (mol%)

[0285] 色材分散液ＡＡ１の製造方法を参照し、チタンブラックの平均粒径、評価化合物の有無、評価化合物の種類、評価化合物の量、及び、樹脂の量などの各種要件を表１～５に示すように変更した以外は同様にして、チタンブラック（ＴｉＢｋ）を含有する色材分散液をその他にもそれぞれ製造した。

なお、表１～５中の「平均粒径（ｎｍ）」は、色材分散液中のチタンブラ

ックの平均粒径を表す。

[0286] 〔色材分散液ＢＡ１の調製〕

通常のオイルファーネス法で、カーボンブラックを製造した。但し、原料油としては、Ｎａ分量、Ｃａ分量及びＳ分量の少ないエチレンボトム油を用い、ガス燃料を用いて燃焼を行った。更に、反応停止水としては、イオン交換樹脂で処理した純水を用いた。

ホモミキサーを用いて、得られたカーボンブラック（５４０ｇ）を純水（１４５００ｇ）と共に５，０００～６，０００ｒｐｍで３０分撹拌し、スラリーを得た。このスラリーをスクリュー型撹拌機付容器に移して、約１，０００ｒｐｍで混合しながらエポキシ樹脂「エピコート８２８」（ジャパンエポキシレジン製）（６０ｇ）を溶解したトルエン（６００ｇ）を少量ずつ添加した。約１５分で、水に分散していたカーボンブラックは全量トルエン側に移行し、約１ｍｍの粒となった。

次に、６０メッシュ金網で水切りを行った後、分離された粒を真空乾燥機に入れ、７０℃で７時間乾燥し、トルエン及び水を除去して、被覆カーボンブラックを得た。得られた被覆カーボンブラックの樹脂被覆量は、カーボンブラックと樹脂の合計量に対して１０質量％であった。

なお、得られたカーボンブラック（被覆カーボンブラック）は粉砕してから、色材分散液の調製に使用した。粉砕後のカーボンブラック（被覆カーボンブラック）の平均粒径は１２０ｎｍであった。

被覆カーボンブラック（２５質量部）に対し、樹脂Ｘ－１（７．５質量部）、評価化合物としてのＳ－１（０．１３質量部）及び顔料誘導体としてのＳ１２０００（ルーブリゾール社製）（１質量部）を加え、更に、液総量が１００質量部となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）とシクロペンタノンを７４．６対２５．４の割合（質量比）で加えて、分散物を得た。

得られた分散物を撹拌機により十分に撹拌し、プレミキシングを行った。更に、分散物に対し、寿工業社製のウルトラアペックスミルＵＡＭ０１５（

ビーズミル）を使用して下記条件にて分散処理を行い、分散組成物を得た。分散終了後、フィルターによりビーズと分散液を分離して、色材分散液ＢＡ１を調製した。

[0287]（分散条件）

・ビーズ径：φ０．０５ｍｍ

・ビーズ充填率：７５体積％

・ミル周速：８ｍ／ｓｅｃ

・分散処理する混合液量：５００ｇ

・循環流量（ポンプ供給量）：１３ｋｇ／ｈｏｕｒ

・処理液温度：２５～３０℃

・冷却水：水道水

・ビーズミル環状通路内容積：０．１５Ｌ

・パス回数：９０パス

[0288] 色材分散液ＢＡ１の製造方法を参照し、カーボンブラックの平均粒径、評価化合物の有無、評価化合物の種類、評価化合物の量、及び、樹脂の量などの各種要件を表６～１０に示すように変更した以外は同様にして、カーボンブラック（上述の被覆カーボンブラック）を含有する色材分散液をその他にもそれぞれ製造した。

なお、表６～１０中の「平均粒径（ｎｍ）」は、色材分散液中のカーボンブラックの平均粒径を表す。

[0289]〔色材分散液ＣＡ１の調製〕

有機ブラックＩｒｇａｐｈｏｒ ＢｌａｃｋＳ０１００ＣＦ（ＢＡＳＦ社製、平均粒径９０ｎｍ）（２５質量部）に、評価化合物としてのＳ－１（０．１２質量部）及び樹脂としてのＳＯＬＳＰＥＲＳＥ ２００００（ルーブリゾール社製）（７．５質量部）及び液総量が１００質量部となるように３－メトキシブチルアセテート（以下「ＭＢＡ」）を加え、混合し、ホモミキサー（プライミクス製）で２０分間撹拌して、予備分散液を得た。得られた予備分散液を、０．３０ｍｍφジルコニアビーズ（ＹＴＺボール；ネツレン

製）を７５％充填した遠心分離セパレーターを具備したウルトラアペックスミル（寿工業社製、ビーズミル）に供給し、回転速度８ｍ／ｓで３時間分散させて、固形分濃度３２．６質量％の色材分散液ＣＡ１を得た。なお、樹脂ＳＯＬＳＰＥＲＳＥ　２００００のアミン価は２９ｍｇＫＯＨ／ｇで酸価はなく、顔料吸着基として３級アミンを有する。また、ＭＢＡのＳＰ値は８．７である。

[0290] 色材分散液ＣＡ１の製造方法を参照し、有機ブラックの平均粒径、評価化合物の有無、評価化合物の種類、評価化合物の量、及び、樹脂の量などの各種要件を表１１～１５に示すように変更した以外は同様にして、有機ブラック（Ｉｒｇａｐｈｏｒ　ＢｌａｃｋＳ０１００ＣＦ）を含有する色材分散液をその他にもそれぞれ製造した。

なお、表１１～１５中の「平均粒径（ｎｍ）」は、色材分散液中の有機ブラックの平均粒径を表す。

[0291] 〔色材分散液ＤＡ１の調製〕

酸窒化ジルコニウム（三菱マテリアル社製、粉末状の比表面積６５m^2／ｇ）（２５質量部）に対し、樹脂ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１５９（ビックケミー・ジャパン社製、７．５質量部）及び評価化合物としてのＳ－１（０．１３質量部）を加え、更に、液総量が１００質量部となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）とシクロペンタノンを７４．６対２５．４の割合（質量比）で加えて、分散物を得た。得られた分散物を撹拌機により十分に撹拌し、プレミキシングを行った。得られた分散物に対し、シンマルエンタープライゼス製のＮＰＭ　Ｐｉｌｏｔ（ビーズミル）を使用して下記条件にて分散処理を行い、色材分散液ＤＡ１を得た。

（分散条件）

・ビーズ径：φ０．０５ｍｍ

・ビーズ充填率：６５体積％

・ミル周速：１０ｍ／ｓｅｃ

・セパレーター周速：１１ｍ／ｓ

・分散処理する混合液量：１５．０ｋｇ

・循環流量（ポンプ供給量）：６０ｋｇ／ｈｏｕｒ

・処理液温度：２０～２５℃

・冷却水：水道水　５℃

・ビーズミル環状通路内容積：２．２Ｌ

・パス回数：８４パス

[0292] 色材分散液ＤＡ１の製造方法を参照し、酸窒化ジルコニウムの平均粒径、評価化合物の有無、評価化合物の種類、評価化合物の量、及び、樹脂の量などの各種要件を表１６～２０に示すように変更した以外は同様にして、酸窒化ジルコニウムを含有する色材分散液をその他にもそれぞれ製造した。

なお、表１６～２０中の「平均粒径（ｎｍ）」は、色材分散液中の酸窒化ジルコニウムの平均粒径を表す。

[0293] 〔色材分散液ＥＡ１の調製〕

チタンブラック（ａ－１）（２５質量部）に対し、樹脂Ｘ－２（７．５質量部）及び評価化合物としてのＳ－１（０．１３質量部）を加え、更に、液総量が１００質量部となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）とシクロペンタノンを７４．６対２５．４の割合（質量比）で加えて、分散物を得た。得られた分散物を撹拌機により十分に撹拌し、プレミキシングを行った。得られた分散物に対し、シンマルエンタープライゼス製のＮＰＭ　Ｐｉｌｏｔ（ビーズミル）を使用して下記条件にて分散処理を行い、色材分散液ＥＡ１を得た。

（分散条件）

・ビーズ径：φ０．０５ｍｍ

・ビーズ充填率：６５体積％

・ミル周速：１０ｍ／ｓｅｃ

・セパレーター周速：１１ｍ／ｓ

・分散処理する混合液量：１５．０ｋｇ

・循環流量（ポンプ供給量）：６０ｋｇ／ｈｏｕｒ

・処理液温度：２０～２５℃

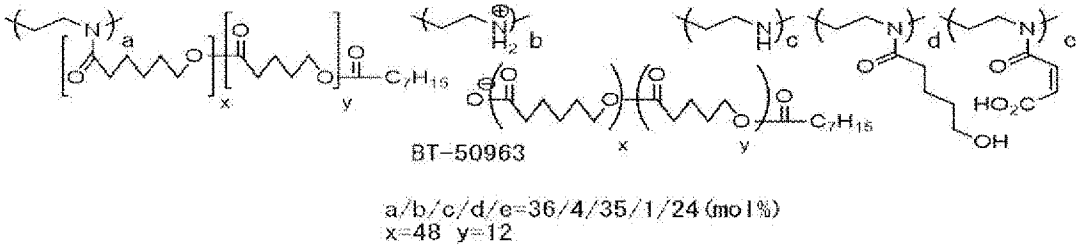
・冷却水：水道水　５℃

・ビーズミル環状通路内容積：２．２Ｌ

・パス回数：８４パス

[0294]　樹脂Ｘ－２（以下、構造式）

[0295] [化25]



[0296]　色材分散液ＥＡ１の製造方法を参照し、チタンブラックの平均粒径、評価化合物の有無、評価化合物の種類、評価化合物の量、及び、樹脂の量などの各種要件を表２１～２５に示すように変更した以外は同様にして、チタンブラック（ＴｉＢｋ）を含有する色材分散液をその他にもそれぞれ製造した。

なお、表２１～２５中の「平均粒径（ｎｍ）」は、色材分散液中のチタンブラックの平均粒径を表す。

[0297] 〔色材分散液の配合〕

次の表に、各色材分散液の配合を示す。

表中の組成物の配合は、各成分の添加量（質量部）を示している。

なお、下記表中、ＴｉＢＫはチタンブラックを意味する。各色材分散液に含まれる黒色顔料の平均粒径は、表中の「平均粒径（ｎｍ）」欄に示す通りである。

また、「評価化合物（特定化合物又は比較化合物）」欄は使用した評価化合物の種類及び配合量（質量部）を表す。

[0298]

[表1]

表1		AA1	AA2	AA3	AA4	AA5	AA6
溶剤	PGMEA	50.26	50.04	48.80	47.28	50.04	47.28
	シクロペンタノン	17.11	17.04	16.62	16.10	17.04	16.10
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2
	配合量	0.13	0.42	2.08	4.12	0.42	4.12
色材分散液	平均粒径(nm)	90	92	85	90	88	87

[0299] [表2]

表2		AA7	AA8	AA9	AA10	AA11	AA12
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	83	92	93	90	89	88

[0300] [表3]

表3		AA13	AA14	AA15	AA16	AA17	AA18
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-15
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	87	86	94	93	99	94

[0301]

[表4]

表4		AA19	AA20	AA21	AA22	AA23	AA24
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	50.36
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	17.15
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	6.70
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20	S-1
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	0.79
色材分散液	平均粒径(nm)	93	99	93	99	99	87

[0302] [表5]

表5		AA25	AB1	AB2	AB3	AB4	AB5
溶剤	PGMEA	50.40	50.36	50.32	46.94	48.75	48.75
	シクロペンタノン	17.15	17.15	17.13	15.98	16.60	16.60
樹脂	X-1	6.05	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-1		S-1	S-1	S-1	S-14
	配合量	1.40		0.04	4.58	2.15	2.15
色材分散液	平均粒径(nm)	85	90	90	101	280	98

[0303] [表6]

表6		BA1	BA2	BA3	BA4	BA5	BA6
溶剤	PGMEA	49.52	49.30	48.06	46.53	49.30	46.53
	シクロペンタノン	16.86	16.79	16.36	15.84	16.79	15.84
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
顔料誘導体	S12000	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
黒色顔料	被覆カーボンブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2
	配合量	0.13	0.42	2.08	4.12	0.42	4.12
色材分散液	平均粒径(nm)	100	102	101	99	95	98

[0304]

[表7]

表7		BA7	BA8	BA9	BA10	BA11	BA12
溶剤	PGMEA	48.06	48.06	48.06	48.06	48.06	48.06
	シクロペンタノン	16.36	16.36	16.36	16.36	16.36	16.36
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
顔料誘導体	S12000	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
黒色顔料	被覆カーボンブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	93	99	99	100	100	102

[0305] [表8]

表8		BA13	BA14	BA15	BA16	BA17	BA18
溶剤	PGMEA	48.06	48.06	48.06	48.06	48.06	48.06
	シクロペンタノン	16.36	16.36	16.36	16.36	16.36	16.36
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
顔料誘導体	S12000	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
黒色顔料	被覆カーボンブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-15
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	105	120	110	103	108	110

[0306] [表9]

表9		BA19	BA20	BA21	BA22	BA23
溶剤	PGMEA	48.06	48.06	48.06	48.06	48.06
	シクロペンタノン	16.36	16.36	16.36	16.36	16.36
樹脂	X-1	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
顔料誘導体	S12000	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
黒色顔料	被覆カーボンブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	103	108	103	108	103

[0307] [表10]

表10		BB1	BB2
溶剤	PGMEA	49.61	48.06
	シクロペンタノン	16.89	16.36
樹脂	X-1	7.50	7.50
顔料誘導体	S12000	1.00	1.00
黒色顔料	被覆カーボンブラック	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類		S-1
	配合量		2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	103	280

[0308] [表11]

表11		CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6
溶剤	MBA	67.38	67.08	65.42	63.38	67.08	62.95
樹脂	SOLSPERSE 20000	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	有機ブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2
	配合量	0.13	0.42	2.08	4.12	0.42	4.55
色材分散液	平均粒径(nm)	90	91	99	90	95	91

[0309] [表12]

表12		CA7	CA8	CA9	CA10	CA11	CA12
溶剤	MBA	65.42	65.42	65.42	65.42	65.42	65.42
樹脂	SOLSPERSE 20000	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	有機ブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	92	92	93	90	98	100

[0310] [表13]

表13		CA13	CA14	CA15	CA16	CA17	CA18
溶剤	ＭＢＡ	65.42	65.42	65.42	65.42	65.42	65.42
樹脂	SOLSPERSE 20000	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	有機ブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-15
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	101	93	103	93	91	88

[0311] [表14]

表14		CA19	CA20	CA21	CA22	CA23
溶剤	ＭＢＡ	65.42	65.42	65.42	65.42	65.42
樹脂	SOLSPERSE 20000	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	有機ブラック	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	86	84	82	80	78

[0312] [表15]

表15		CB1	CB2
溶剤	ＭＢＡ	67.50	65.42
樹脂	SOLSPERSE 20000	7.50	7.50
黒色顔料	有機ブラック	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類		S-1
	配合量		2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	92	282

[0313] [表16]

表16		DA1	DA2	DA3	DA4	DA5	DA6
溶剤	PGMEA	50.26	50.04	48.80	47.28	50.04	46.96
	シクロペンタノン	17.11	17.04	16.62	16.10	17.04	15.99
樹脂	DISPERBYK-2159	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	酸窒化ジルコニウム	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2
	配合量	0.13	0.42	2.08	4.12	0.42	4.55
色材分散液	平均粒径(nm)	90	91	99	90	95	91

[0314] [表17]

表17		DA7	DA8	DA9	DA10	DA11	DA12
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62
樹脂	DISPERBYK-2159	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	酸窒化ジルコニウム	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	92	92	93	90	98	100

[0315] [表18]

表18		DA13	DA14	DA15	DA16	DA17	DA18
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	65.42
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	
樹脂	DISPERBYK-2159	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	酸窒化ジルコニウム	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-15
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	101	93	103	93	91	88

[0316]

[表19]

表19		DA19	DA20	DA21	DA22	DA23
溶剤	PGMEA	65.42	65.42	65.42	65.42	65.42
	シクロペンタノン					
樹脂	DISPERBYK-2159	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	酸窒化ジルコニウム	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	86	84	82	80	78

[0317] [表20]

表20		DB1	DB2
溶剤	PGMEA	67.50	65.42
	シクロペンタノン		
樹脂	DISPERBYK-2159	7.50	7.50
黒色顔料	酸窒化ジルコニウム	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類		S-1
	配合量		2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	92	282

[0318] [表21]

表21		EA1	EA2	EA3	EA4	EA5	EA6
溶剤	PGMEA	50.26	50.04	48.80	47.28	50.04	47.28
	シクロペンタノン	17.11	17.04	16.62	16.10	17.04	16.10
樹脂	X-2	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2
	配合量	0.13	0.42	2.08	4.12	0.42	4.12
色材分散液	平均粒径(nm)	90	92	85	90	88	87

[0319] [表22]

表22		EA7	EA8	EA9	EA10	EA11	EA12
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62
樹脂	X-2	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	83	92	93	90	89	88

[0320] [表23]

表23		EA13	EA14	EA15	EA16	EA17	EA18
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62
樹脂	X-2	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-15
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08
色材分散液	平均粒径(nm)	87	86	94	93	99	94

[0321] [表24]

表24		EA19	EA20	EA21	EA22	EA23	EA24
溶剤	PGMEA	48.80	48.80	48.80	48.80	48.80	50.36
	シクロペンタノン	16.62	16.62	16.62	16.62	16.62	17.15
樹脂	X-2	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50	6.70
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-16	S-17	S-18	S-19	S-20	S-1
	配合量	2.08	2.08	2.08	2.08	2.08	0.79
色材分散液	平均粒径(nm)	93	99	93	99	99	87

[0322]

[表25]

表25		EA25	EB1	EB2	EB3	EB4	EB5
溶剤	PGMEA	50.40	50.36	50.32	46.94	48.75	48.75
	シクロペンタノン	17.15	17.15	17.13	15.98	16.60	16.60
樹脂	X-2	6.05	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
黒色顔料	TiBk	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
評価化合物(特定化合物又は比較化合物)	種類	S-1		S-1	S-1	S-1	S-14
	配合量	1.40		0.04	4.58	2.15	2.15
色材分散液	平均粒径(nm)	85	90	90	101	280	93

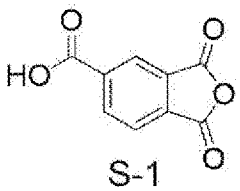
[0323] 〔評価化合物〕

上記表中に記載した評価化合物の具体的な構造を以下に示す。

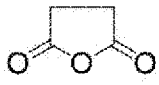
なお、評価化合物は、酸無水物、及び、その比較対象となる酸無水物以外の化合物である。

[0324]

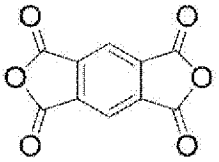
[化26]



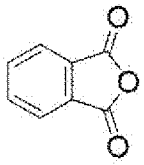
S-1



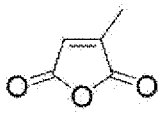
S-2



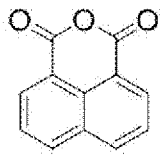
S-3



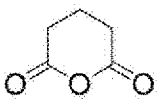
S-4



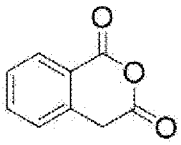
S-5



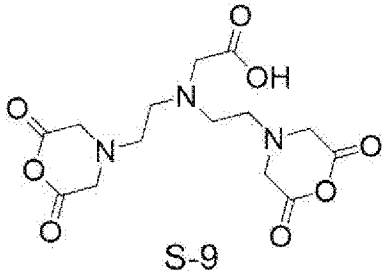
S-6



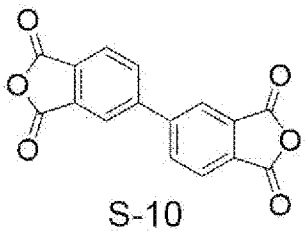
S-7



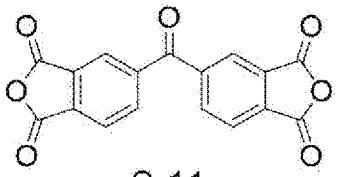
S-8



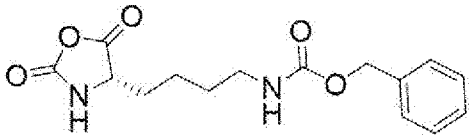
S-9



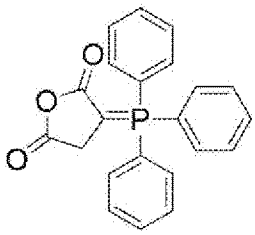
S-10



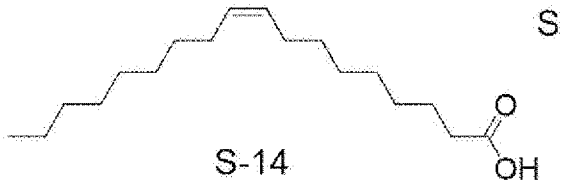
S-11



S-12



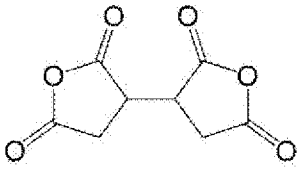
S-13



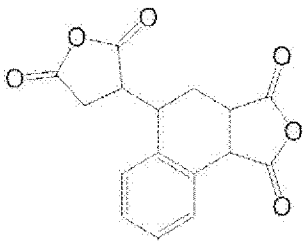
S-14

[0325]

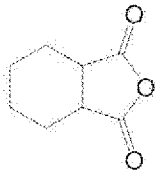
[化27]



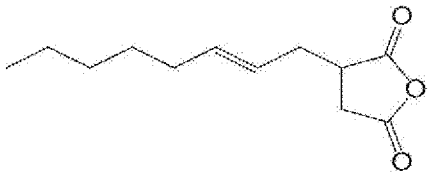
S-15



S-16



S-17

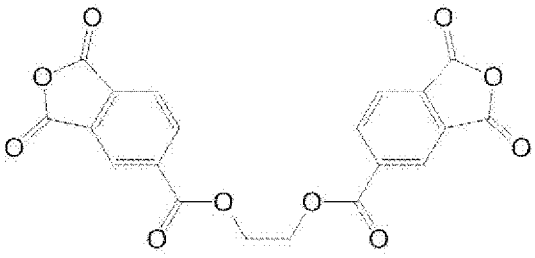


S-19

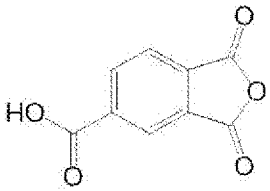
[0326] 評価化合物Ｓ－１８は、以下２つの化合物（Ｓ－１８－１、Ｓ－１８－２）の混合物である。

[0327] [化28]

S-18



S-18-1



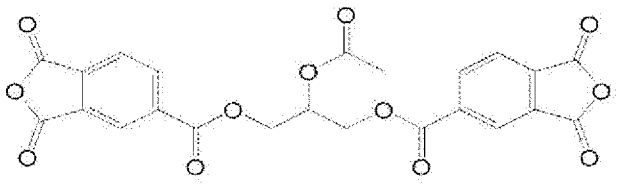
S-18-2

[0328] 評価化合物Ｓ－２０は、以下４つの化合物（Ｓ－２０－１～Ｓ－２０－４

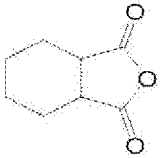
）の混合物である。

[0329] [化29]

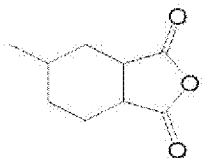
S-20



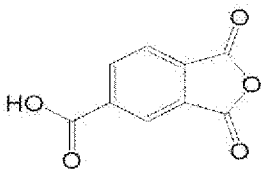
S-20-1



S-20-2



S-20-3



S-20-4

[0330] 以下に評価化合物の分子量、ＣｌｏｇＰ値、および、ｐＫａを示す。

表中、「Ｍｗ」欄は、評価化合物の分子量を示す。

表中、「ＣｌｏｇＰ」欄は、評価化合物のＣｌｏｇＰ値を示す。なお、「ＣｌｏｇＰ」欄に記載の「Ａ／Ｂ」の表記において、「Ａ」はその評価化合物（環状酸無水物）が開環していない状態におけるＣｌｏｇＰ値を示し、「Ｂ」はその評価化合物（環状酸無水物）が開環してなる化合物のＣｌｏｇＰ値を表す。なお、「－」は評価をしていないことを表す。なお、Ｓ－１４においては、その化合物自体のＣｌｏｇＰを表す。

表中、「ｐＫａ」欄は、評価化合物のｐＫａを示す。なお、「ｐＫａ」欄に記載の「Ｃ／Ｄ」の表記において、「Ｃ」はその評価化合物（環状酸無水物）が開環していない状態におけるｐＫａを示し、「Ｄ」はその評価化合物（環状酸無水物）が開環してなる化合物のｐＫａを表す。なお、「－」は評価をしていないことを表す。なお、Ｓ－１４においては、その化合物自体のｐＫａを表す。

[0331]

[表26]

表26

	種類	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8
評価化合物	Mw	192.1	100.1	194.1	148.1	112.1	198.2	114.1	162.1
	ClogP	1.61/0.57	-0.87/-0.52	1.33/-0.77	1.60/0.73	0.27/0.14	2.77/2.97	-0.31/-0.13	1.49/0.86
	pKa	3.54/2.82	−/4.06	−/2.07	−/2.95	−/3.29	−/2.74	−/4.37	−/3.56

[0332] [表27]

表27

	種類	S-9	S-10	S-11	S-12	S-13	S-14	S-15	S-16
評価化合物	Mw	357.3	294.2	322.2	306.3	360.4	282.5	193.1	300.0
	ClogP	-1.54/-2.90	3.00/1.22	2.46/0.36	1.46/0.87	5.85/5.32	7.79	-1.97/-1.62	0.15/0.17
	pKa	-1.38/-1.18	−/2.71	−/2.58	−/3.83	−/3.28	4.70	−/3.36	−/3.44

[0333] [表28]

表28

	種類	S-17	S-18		S-19	S-20			
			S-18-1	S-18-2		S-20-1	S-20-2	S-20-3	S-20-4
評価化合物	Mw	154.2	410.3	192.1	210.0	482.4	154.2	168.2	192.1
	ClogP	0.56/0.88	3.12/1.28	1.61/0.57	2.87/3.00	3.03/1.19	0.56/0.88	1.08/1.40	1.61/0.57
	pKa	−/4.12	−/3.24	3.54/2.89	−/4.18	−/2.90	−/4.12	−/4.28	3.54/2.89

[0334] ［組成物（黒色感光性組成物）の製造］

下記原料を使用し、後段に示す表２６～５７に記載の配合（質量部）で混合して、実施例及び比較例の組成物（黒色感光性組成物）を調製した。

[0335] 〔溶剤〕

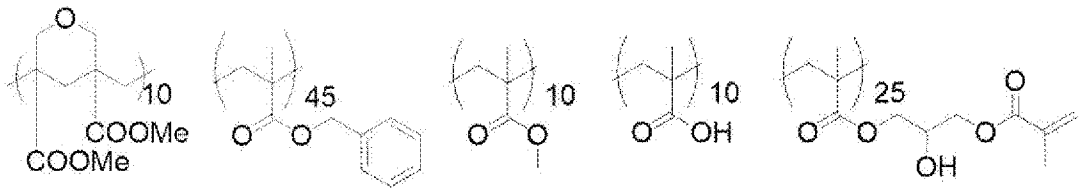
・ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0336] 〔樹脂（後添加樹脂）〕

・Ｂ－１：下記に示す構造の樹脂（重量平均分子量１．１万、酸価３２ｍｇＫＯＨ／ｇ、各繰り返し単位に付した数値は、各繰り返し単位のモル比を意味する）

[0337] [化30]

B-1



[0338] ・Ｂ－２：カルド樹脂Ｖ－２５９ＭＥ　（新日鉄住金社製）

[0339] なお、上記樹脂Ｂ－１及びＢ－２はアルカリ可溶性樹脂に該当する。

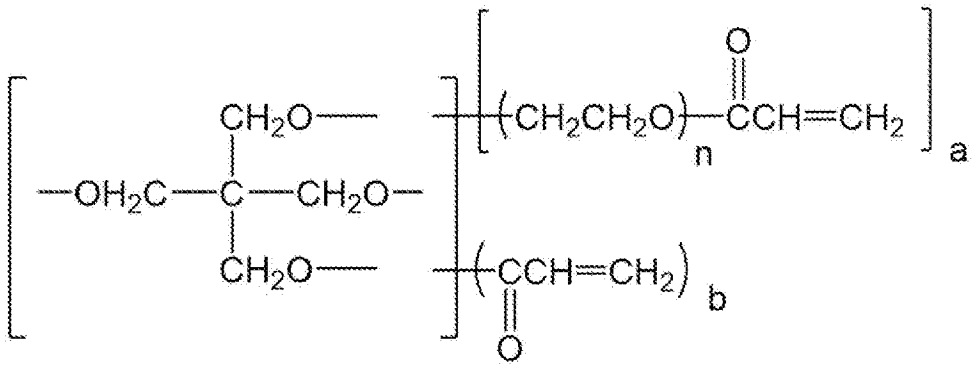
[0340] 〔重合性化合物〕

・Ｍ－１：ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ　（ジペンタエリストールヘキサアクリレート、日本化薬社製）

・Ｍ－２：アロニックスＴＯ－２３４９（酸変性多官能アクリレート、東亞合成社製）

・Ｍ－３：下記構造式参照（式中、ａ＋ｂ＝４、ｎ＝４）

[0341] [化31]



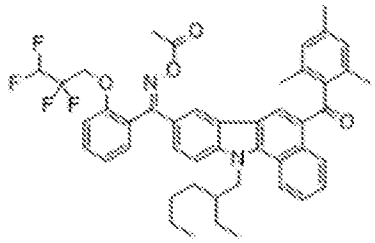
[0342] ・Ｍ－４：Ｍ－３０５（ペンタエリスリトールテトラアクリレート、東亞合成社製）

[0343] 〔重合開始剤〕

・Ｉｎｉ－１：ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０２（ＢＡＳＦ社製）

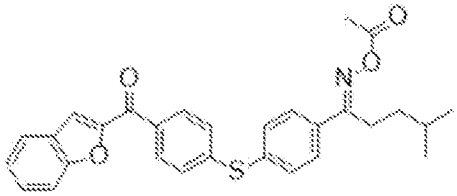
・Ｉｎｉ－２：下記構造式参照

[0344] [化32]



[0345] ・Ｉｎｉ－３：下記構造式参照

[0346] [化33]



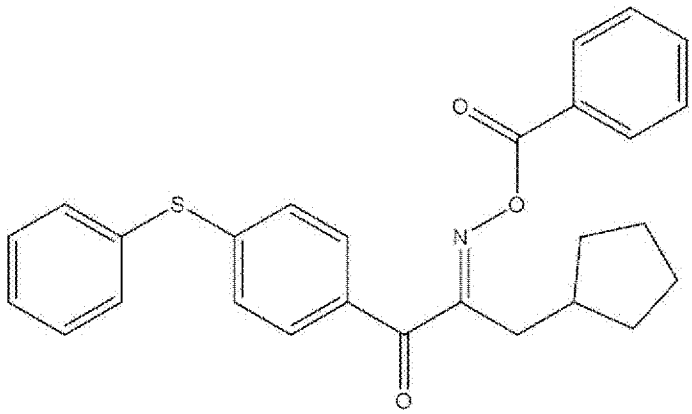
[0347] ・Ｉｎｉ－４：ＮＣＩ－８３１（ＡＤＥＫＡ社製）

・Ｉｎｉ－５：Ｎ－１９１９（ＡＤＥＫＡ社製）

・Ｉｎｉ－６：ＮＣＩ－９３０（ＡＤＥＫＡ社製）

・Ｉｎｉ－７：以下構造式の開始剤

[0348] [化34]

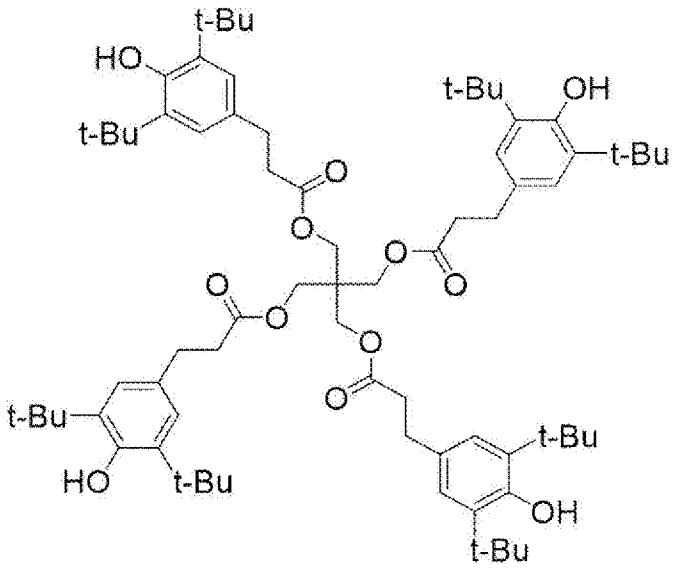


[0349] 〔重合禁止剤〕

・Ａ－１：ｐ－メトキシフェノール

・Ａ－２：下記の化合物（式中、ｔ－Ｂｕは、ｔｅｒｔ－ブチル基を表す。）

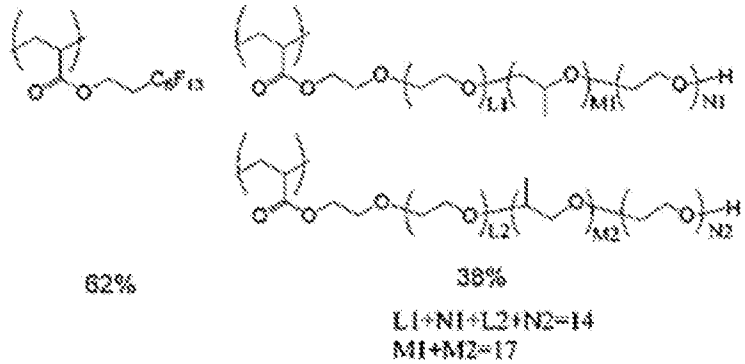
[0350] [化35]



[0351] 〔界面活性剤〕

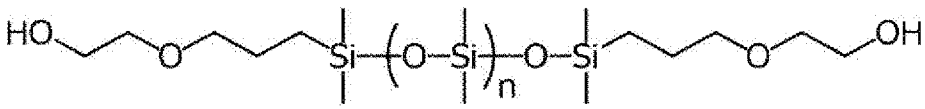
・Ｗ－１：下記の界面活性剤（各繰り返し単位に付した数字又は文字は各繰り返し単位のモル比を示す。重量平均分子量１．５万）

[0352] [化36]



[0353] ・Ｗ－２：下記の界面活性剤（重量平均分子量３０００、式中、ｎは１以上の整数を表す。）

[0354] [化37]



[0355] ・Ｗ－３：ＫＦ６０００（信越シリコーン社製）

・Ｗ－４：ＦＺ－２１２２（東レダウケミカル社製）

[0356] 〔シリカ〕

・Ｔ－１：ＰＭＡ－ＳＴ－Ｌ（表面修飾中実シリカ、日産化学）

[0357] 〔色材分散液〕

・上述の通り製造した各色材分散液を組成物の調製に用いた。

[0358] ［評価］

〔組成物を用いたパターン付き遮光膜基板の作製〕

上記で得られた組成物をガラス基板上にスピンコート法により塗布し、乾燥後の膜厚が厚さ１．５μｍとなる塗膜を作製した。上記基板に対して１００℃で１２０秒間のプリベイクを行った後、開口線幅５０μｍのＬ／Ｓパターン（ライン幅：スペース幅＝１：１）のマスクを介して、ＵＸ－１０００ＳＭ－ＥＨ０４（ウシオ電機社製）を用いて高圧水銀ランプ（ランプパワー５０ｍＷ／ｃｍ^2）にて５００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量でプロキシミティ方式による露光を行った。次に、露光後の上記塗膜を、ＡＤ－１２００（ミカサ社製）を使用して現像液「ＣＤ－１０４０」（富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ社製）で１５秒間パドル現像し、シャワーノズルを用いて純水で３０秒洗浄した。現像により塗膜の未硬化部を除去した。その後、上記基板を、２２０℃で３００秒間のポストベイクし、パターン付き遮光膜基板（遮光性パターン付きの基板）を得た。

[0359] 〔残渣の評価〕

各組成物を用いて上述の方法で作製したパターン付き遮光膜基板について、透過型顕微鏡を用いて基板上のパターンが形成されていないスペース部（非露光部）を観察し、以下の観点により、評価した。

Ａ：スペース部に残渣が存在していない。

Ｂ：スペース部の３３．３％未満の領域に残渣が確認される。

Ｃ：スペース部の３３．３％以上６６．７％未満の領域に残渣が確認される。

Ｄ：スペース部の６６．７％以上の領域に残渣が確認される。

[0360] 〔密着性（剥がれ）の評価〕

露光の際に使用したマスクの開口線幅を１０μｍに変更したことと、露光量をそれぞれ変化させながら露光したことと以外は上述の方法と同様にして、各組成物を用いてパターン付き遮光膜基板を作製した。

得られたパターン付き遮光膜基板について、光学顕微鏡を用いて１０μｍ幅のラインパターンを観察し、パターン剥がれの有無に関して以下の観点により、評価した。基板に密着していて剥がれがないパターン（画像部）を形成できるようになる露光量が小さいほど、好ましい。

（密着：評価基準）

Ａ：１０００ｍＪ以下の露光量にて、剥がれがないパターンを形成できる。

Ｂ：１０００ｍＪ超１４００ｍＪ以下の露光量にて、剥がれがないパターンを形成できる。

Ｃ：１４００ｍＪ超１７００ｍＪ以下の露光量にて、剥がれがないパターンを形成できる。

Ｄ：１７００ｍＪ超の露光量にて、剥がれがないパターンを形成できる。

[0361] 〔アンダーカット幅の評価（ＵＣ評価）〕

露光の際に使用したマスクの開口線幅を３００μｍに変更したこと以外は上述した手順と同様にして、各組成物を用いてパターン付き遮光膜基板を作製した。

得られたパターン付き遮光膜基板について、走査型電子顕微鏡Ｓ－４８００（日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて３００μｍ幅のパターンの断面ＳＥＭ像を観察し、アンダーカット幅を実測し、以下の観点により、評価した。

なお、アンダーカット幅は、「〔（パターン断面においてライン幅が最も広い箇所の上記ライン幅）－（パターン断面におけるラインパターンが基板と触れる部分でのライン幅）〕÷２」と定義される。

なお、上記「パターン断面においてライン幅が最も広い箇所の上記ライン幅」とは３００μｍである。

Ａ：アンダーカット幅が１．０μｍ未満

Ｂ：アンダーカット幅が１．０μｍ以上１．５μｍ未満

Ｃ：アンダーカット幅が１．５μｍ以上２．０未満

Ｄ：アンダーカット幅が２．０μｍ以上

[0362] 下記表に、組成物の配合、使用した評価化合物の特徴及び評価結果を示す。

表中の組成物の配合は、各成分の添加量（質量部）を示している。

表中、「色材分散液」欄は、使用した色材分散液の種類、および、配合量（質量部）を表す。

表中「評価化合物」欄の「量（％）」欄は、各実施例又は比較例の組成物における、全固形分に対する評価化合物の含有質量を示す。

[0363] [表29]

表29		実施例101	実施例102	実施例103	実施例104	実施例105	実施例106	実施例107
溶剤	PGMEA	14.94	15.16	16.53	18.40	15.16	18.40	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	5.00	4.84	3.87	2.54	4.84	2.54	3.87
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	2.04	1.97	1.58	1.04	1.97	1.04	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	AA1	AA2	AA3	AA4	AA5	AA6	AA7
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2	S-3
	量(%)	0.3	1.0	5.0	10.0	1.0	10.0	5.0
評価結果	残渣	B	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0364]

[表30]

表30		実施例108	実施例109	実施例110	実施例111	実施例112	実施例113	実施例114
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	AA8	AA9	AA10	AA11	AA12	AA13	AA14
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0365]

[表31]

表31		実施例115	実施例116	実施例117	実施例118	実施例119	実施例120	実施例121
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	AA15	AA16	AA17	AA18	AA19	AA20	AA21
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-11	S-12	S-13	S-15	S-16	S-17	S-18
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	B	A	A	A	A

[0366]

[表32]

表32		実施例122	実施例123	実施例124	実施例125	実施例126	実施例127	実施例128
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16
樹脂	B-1			0.066				
	B-2				0.066	0.066	0.066	0.066
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	4.80	4.80			4.80
	M-2					4.80		
	M-3						4.80	
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							1.95
	Ini-2	1.58	1.58	1.95	1.95	1.95	1.95	
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	AA22	AA23	AA2	AA2	AA2	AA2	AA2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-19	S-20	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	量(%)	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0367]

[表33]

表33		実施例129	実施例130	実施例131	実施例132	実施例133	実施例134	実施例135
溶剤	PGMEA	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16
樹脂	B-1							
	B-2	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066
重合性化合物	M-1	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2							
	Ini-3	1.95					1.95	1.95
	Ini-4		1.95					
	Ini-5			1.95				
	Ini-6				1.95			
	Ini-7					1.95		
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1						0.021	
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021		
	W-3							0.021
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	AA2	AA2	AA2	AA2	AA2	AA2	AA2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	量(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0368]

[表34]

表34		実施例136	実施例137	実施例138	実施例139	実施例140	比較例101	比較例102
溶剤	PGMEA	15.16	16.47	11.47	16.47	11.47	14.85	14.89
樹脂	B-1		0.30	0.30	0.30	0.30	0.38	
	B-2	0.066						
重合性化合物	M-1	4.80					4.80	5.04
	M-2							
	M-3							
	M-4		4.18	4.18	4.18	4.18		
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2							
	Ini-3	1.95					1.95	2.05
	Ini-4		1.045	1.045	1.045	1.045		
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2						0.021	0.021
	W-3		0.004	0.004	0.004	0.004		
	W-4	0.021						
粒子	T-1			5.000		5.000		
色材分散液	種類	AA2	AA24	AA24	AA25	AA25	AB1	AB2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	—	S-1
	量(%)	1.0	1.9	1.9	3.5	3.5	—	0.1
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	D	D
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0369]

[表35]

表35		比較例103	比較例104	比較例105
溶剤	PGMEA	18.43	15.16	15.16
樹脂	B-1			
	B-2			
重合性化合物	M-1	2.52	4.84	4.84
	M-2			
	M-3			
	M-4			
重合開始剤	Ini-1			
	Ini-2	1.03	1.97	1.97
	Ini-3			
	Ini-4			
	Ini-5			
	Ini-6			
	Ini-7			
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002
	A-2			
界面活性剤	W-1			
	W-2	0.021	0.021	0.021
	W-3			
	W-4			
粒子	T-1			
色材分散液	種類	AB3	AB4	AB5
	配合量	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-14
	量(%)	11.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	D	C
	密着性	C	A	D
	UC評価	C	A	D

[0370]

[表36]

表36		実施例201	実施例202	実施例203	実施例204	実施例205	実施例206	実施例207
溶剤	PGMEA	14.94	15.16	16.53	18.40	15.16	18.40	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	5.00	4.84	3.87	2.54	4.84	2.54	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	2.04	1.97	1.58	1.04	1.97	1.04	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	BA1	BA2	BA3	BA4	BA5	BA6	BA7
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2	S-3
	量(%)	0.3	1.0	5.0	10.0	1.0	10.0	5.0
評価結果	残渣	B	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0371]

[表37]

表37		実施例208	実施例209	実施例210	実施例211	実施例212	実施例213	実施例214
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	BA8	BA9	BA10	BA11	BA12	BA13	BA14
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0372]

[表38]

表38		実施例215	実施例216	実施例217	実施例218	実施例219	実施例220	実施例221
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	BA15	BA16	BA17	BA18	BA19	BA20	BA21
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-11	S-12	S-13	S-15	S-16	S-17	S-18
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	B	A	A	A	A

[0373]

[表39]

表39		実施例222	実施例223	実施例223	実施例224	実施例225	実施例226	実施例227	実施例228
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16
樹脂	B-1			0.066					
	B-2				0.066	0.066	0.066	0.066	0.066
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	4.80	4.80			4.80	4.80
	M-2					4.80			
	M-3						4.80		
重合開始剤	Ini-1							1.95	
	Ini-2	1.58	1.58	1.95	1.95	1.95	1.95		
	Ini-3								1.95
	Ini-4								
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2								
界面活性剤	W-1								
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3								
	W-4								
色材分散液	種類	BA22	BA23	BA2	BA2	BA2	BA2	BA2	BA2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-19	S-20	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	量(%)	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A	A

[0374]

[表40]

表40		実施例229	実施例230	実施例231	実施例232	比較例201	比較例202
溶剤	PGMEA	15.16	15.16	15.16	15.16	14.85	16.53
樹脂	B-1					0.38	
	B-2	0.066	0.066	0.066	0.066		
重合性化合物	M-1	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	3.87
	M-2						
	M-3						
重合開始剤	Ini-1						
	Ini-2						1.58
	Ini-3		1.95	1.95	1.95	1.95	
	Ini-4	1.95					
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2						
界面活性剤	W-1		0.021				
	W-2	0.021				0.021	0.021
	W-3			0.021			
	W-4				0.021		
色材分散液	種類	BA2	BA2	BA2	BA2	BB1	BB2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	—	S-1
	量(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	D	D
	密着性	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A

[0375]

[表41]

表41		実施例301	実施例302	実施例303	実施例304	実施例305	実施例306	実施例307
溶剤	PGMEA	14.94	15.16	16.53	18.40	15.16	18.40	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	5.00	4.84	3.87	2.54	4.84	2.54	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	2.04	1.97	1.58	1.04	1.97	1.04	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	CA7
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2	S-3
	量(%)	0.3	1.0	5.0	10.0	1.0	10.0	5.0
評価結果	残渣	B	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0376]

[表42]

表42		実施例308	実施例309	実施例310	実施例311	実施例312	実施例313	実施例314
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	CA8	CA9	CA10	CA11	CA12	CA13	CA14
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0377]

[表43]

表43		実施例315	実施例316	実施例317	実施例318	実施例319	実施例320	実施例321
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	CA15	CA16	CA17	CA18	CA19	CA20	CA21
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-11	S-12	S-13	S-15	S-16	S-17	S-18
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	B	A	A	A	A

[0378]

[表44]

表44		実施例322	実施例323	実施例324	実施例325	実施例326	実施例327	実施例328
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16
樹脂	B-1			0.066				
	B-2				0.066	0.066	0.066	0.066
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	4.80	4.80			4.80
	M-2					4.80		
	M-3						4.80	
重合開始剤	Ini-1							1.95
	Ini-2	1.58	1.58	1.95	1.95	1.95	1.95	
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	CA22	CA23	CA2	CA2	CA2	CA2	CA2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-19	S-20	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	量(%)	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0379]

[表45]

表45		実施例329	実施例330	実施例331	実施例332	実施例333	比較例301	比較例302
溶剤	PGMEA	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16	14.85	16.53
樹脂	B-1						0.38	
	B-2	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066		
重合性化合物	M-1	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2							1.58
	Ini-3	1.95		1.95	1.95	1.95	1.95	
	Ini-4		1.95					
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1			0.021				
	W-2	0.021	0.021				0.021	0.021
	W-3				0.021			
	W-4					0.021		
色材分散液	種類	CA2	CA2	CA2	CA2	CA2	CB1	CB2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	–	S-1
	量(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	D	D
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0380]

[表46]

表46		実施例401	実施例402	実施例403	実施例404	実施例405	実施例406	実施例407
溶剤	PGMEA	14.94	15.16	16.53	18.40	15.16	18.40	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	5.00	4.84	3.87	2.54	4.84	2.54	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	2.04	1.97	1.58	1.04	1.97	1.04	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	DA1	DA2	DA3	DA4	DA5	DA6	DA7
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2	S-3
	量(%)	0.3	1.0	5.0	10.0	1.0	10.0	5.0
評価結果	残渣	B	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0381]

[表47]

表47		実施例408	実施例409	実施例410	実施例411	実施例412	実施例413	実施例414
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	DA8	DA9	DA10	DA11	DA12	DA13	DA14
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0382]

[表48]

表48		実施例415	実施例416	実施例417	実施例418	実施例419	実施例420	実施例421
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	DA15	DA16	DA17	DA18	DA19	DA20	DA21
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-11	S-12	S-13	S-15	S-16	S-17	S-18
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	B	A	A	A	A

[0383]

[表49]

表49		実施例422	実施例423	実施例424	実施例425	実施例426	実施例427	実施例428
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16
樹脂	B-1			0.066				
	B-2				0.066	0.066	0.066	0.066
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	4.80	4.80			4.80
	M-2					4.80		
	M-3						4.80	
重合開始剤	Ini-1							1.95
	Ini-2	1.58	1.58	1.95	1.95	1.95	1.95	
	Ini-3							
	Ini-4							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
色材分散液	種類	DA22	DA23	DA2	DA2	DA2	DA2	DA2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-19	S-20	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	量(%)	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0384]

[表50]

表50		実施例429	実施例430	実施例431	実施例432	実施例433	比較例401	比較例402
溶剤	PGMEA	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16	14.85	16.53
樹脂	B-1						0.38	
	B-2	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066		
重合性化合物	M-1	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	3.87
	M-2							
	M-3							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2							1.58
	Ini-3	1.95		1.95	1.95	1.95	1.95	
	Ini-4		1.95					
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1			0.021				
	W-2	0.021	0.021				0.021	0.021
	W-3				0.021			
	W-4					0.021		
色材分散液	種類	DA2	DA2	DA2	DA2	DA2	DB1	DB2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	—	S-1
	量(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	D	D
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0385]

[表51]

表51		実施例501	実施例502	実施例503	実施例504	実施例505	実施例506	実施例507
溶剤	PGMEA	14.94	15.16	16.53	18.40	15.16	18.40	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	5.00	4.84	3.87	2.54	4.84	2.54	3.87
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	2.04	1.97	1.58	1.04	1.97	1.04	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	EA1	EA2	EA3	EA4	EA5	EA6	EA7
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2	S-3
	量(%)	0.3	1.0	5.0	10.0	1.0	10.0	5.0
評価結果	残渣	B	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0386]

[表52]

表52		実施例508	実施例509	実施例510	実施例511	実施例512	実施例513	実施例514
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	EA8	EA9	EA10	EA11	EA12	EA13	EA14
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0387]

[表53]

表53		実施例515	実施例516	実施例517	実施例518	実施例519	実施例520	実施例521
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53	16.53
樹脂	B-1							
	B-2							
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87	3.87
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58	1.58
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	EA15	EA16	EA17	EA18	EA19	EA20	EA21
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-11	S-12	S-13	S-15	S-16	S-17	S-18
	量(%)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	B	A	A	A	A

[0388]

[表54]

表54		実施例522	実施例523	実施例524	実施例525	実施例526	実施例527	実施例528
溶剤	PGMEA	16.53	16.53	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16
樹脂	B-1			0.066				
	B-2				0.066	0.066	0.066	0.066
重合性化合物	M-1	3.87	3.87	4.80	4.80			4.80
	M-2					4.80		
	M-3						4.80	
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							1.95
	Ini-2	1.58	1.58	1.95	1.95	1.95	1.95	
	Ini-3							
	Ini-4							
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021
	W-3							
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	EA22	EA23	EA2	EA2	EA2	EA2	EA2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-19	S-20	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	量(%)	5.0	5.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0389]

[表55]

表55		実施例529	実施例530	実施例531	実施例532	実施例533	実施例534	実施例535
溶剤	PGMEA	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16	15.16
樹脂	B-1							
	B-2	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066
重合性化合物	M-1	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
	M-2							
	M-3							
	M-4							
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2							
	Ini-3	1.95					1.95	1.95
	Ini-4		1.95					
	Ini-5			1.95				
	Ini-6				1.95			
	Ini-7					1.95		
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1						0.021	
	W-2	0.021	0.021	0.021	0.021	0.021		
	W-3							0.021
	W-4							
粒子	T-1							
色材分散液	種類	EA2	EA2	EA2	EA2	EA2	EA2	EA2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
	量(%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0390]

[表56]

表56		実施例536	実施例537	実施例538	実施例539	実施例540	比較例501	比較例502
溶剤	PGMEA	15.16	16.47	11.47	16.47	11.47	14.85	14.89
樹脂	B-1		0.30	0.30	0.30	0.30	0.38	
	B-2	0.066						
重合性化合物	M-1	4.80					4.80	5.04
	M-2							
	M-3							
	M-4		4.18	4.18	4.18	4.18		
重合開始剤	Ini-1							
	Ini-2							
	Ini-3	1.95					1.95	2.05
	Ini-4		1.045	1.045	1.045	1.045		
	Ini-5							
	Ini-6							
	Ini-7							
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
	A-2							
界面活性剤	W-1							
	W-2						0.021	0.021
	W-3		0.004	0.004	0.004	0.004		
	W-4	0.021						
粒子	T-1			5.000		5.000		
色材分散液	種類	EA2	EA24	EA24	EA25	EA25	EB1	EB2
	配合量	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	—	S-1
	量(%)	1.0	1.9	1.9	3.5	3.5	0.0	0.1
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	D	D
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC評価	A	A	A	A	A	A	A

[0391]

[表57]

表57		比較例503	比較例504	比較例505
溶剤	PGMEA	18.43	15.16	15.16
樹脂	B-1			
	B-2			
重合性化合物	M-1	2.52	4.84	4.84
	M-2			
	M-3			
	M-4			
重合開始剤	Ini-1			
	Ini-2	1.03	1.97	1.97
	Ini-3			
	Ini-4			
	Ini-5			
	Ini-6			
	Ini-7			
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002
	A-2			
界面活性剤	W-1			
	W-2	0.021	0.021	0.021
	W-3			
	W-4			
粒子	T-1			
色材分散液	種類	EB3	EB4	EB5
	配合量	78.00	78.00	78.00
評価化合物	種類	S-1	S-1	S-14
	量(%)	11.0	1.0	1.0
評価結果	残渣	A	D	C
	密着性	C	A	D
	UC評価	C	A	D

[0392] 上記表に示した結果より、本発明の組成物は、密着性に優れるパターンを形成でき、残渣抑制性に優れることが確認された。

また、本発明の組成物は、アンダーカットが抑制されたパターンを形成できることも確認された。

[0393] また、酸無水物の含有量が、組成物の全固形分に対して、０．５～８．０質量％である場合、本発明の効果がより優れることが確認された（実施例１０１～１０４の結果の比較等を参照）。

また、実施例１１７と他の実施例より、カルボン酸無水物のＣｌｏｇＰが５．００以下の場合、本発明の効果がより優れることが確認された。

[0394] なお、実施例１３７のトリメリット酸無水物（Ｓ－１）を、コハク酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、

４－メチルフタル酸無水物、グルタル酸無水物、または、４，４’－ビフタル酸無水物に変更した場合も、実施例１３７と同様の効果が得られた。

また、実施例１３８のトリメリット酸無水物（Ｓ－１）を、コハク酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、４－メチルフタル酸無水物、グルタル酸無水物、または、４，４’－ビフタル酸無水物に変更した場合も、実施例１３８と同様の効果が得られた。

また、実施例１３９のトリメリット酸無水物（Ｓ－１）を、コハク酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、４－メチルフタル酸無水物、グルタル酸無水物、または、４，４’－ビフタル酸無水物に変更した場合も、実施例１３９と同様の効果が得られた。

また、実施例１４０のトリメリット酸無水物（Ｓ－１）を、コハク酸無水物、ピロメリット酸無水物、無水フタル酸、テトラヒドロフタル酸無水物、４－メチルフタル酸無水物、グルタル酸無水物、または、４，４’－ビフタル酸無水物に変更した場合も、実施例１４０と同様の効果が得られた。

[0395] ＜実施例６０１～６０７＞

（合成例１：無機粒子分散液Ｔ－２の製造）

（被覆層形成工程）

スルーリア４１１０（日揮触媒化成社製、固形分濃度２０質量％、イソプロピルアルコール溶剤、中空シリカゾル、平均一次粒子径６０ｎｍ）１５０質量部、エタノール１００質量部、疎水性基を含有するシランカップリング剤であるＫＰ９８３（信越シリコーン社製）３質量部、及び、メタクリレート基を含有するシランカップリング剤であるＫＢＭ－５８０３（信越シリコーン社製）０．５質量部を混合した溶液に、１質量％アンモニア水１質量％を添加し、２５℃で７２時間撹拌した。

[0396] （精製処理工程）

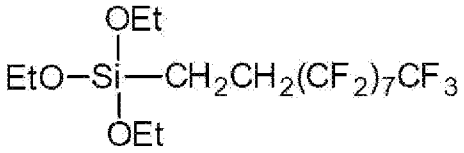
得られた溶液を遠心分離（毎分１００００００回転）し、上澄み液を廃棄した。１－メトキシ－２－プロパノール１００質量部を沈殿物に添加して、撹拌羽で撹拌し再分散させた後、再度遠心分離を実施し、上澄み液を除去した

。再度、１－メトキシ－２－プロパノールを沈殿物に固形分が３０質量％になるように添加して、撹拌羽で撹拌し再分散させることで、無機粒子分散液Ｔ－２を作製した。得られた修飾無機粒子において被覆層の含有量は、修飾無機粒子１００質量部に対して、５質量部であった。また、無機粒子分散液Ｔ－２中において、非被覆物の含有量は、修飾無機粒子全体１００質量部に対して、０．５質量部であった。

[0397] （合成例２：無機粒子分散液Ｔ－３の製造）

ＫＰ９８３を下式のフッ素含有シランカップリング剤、ＫＢＭ－５８０３を３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランに変更した以外は合成例１と同様にして、無機粒子分散液Ｔ－３を作製した。得られた修飾無機粒子において被覆層の含有量は、修飾無機粒子１００質量部に対して、７質量部であった。また、無機粒子分散液Ｔ－３中において、非被覆物の含有量は、修飾無機粒子全体１００質量部に対して、０．１質量部であった。

[0398] [化38]



[0399] （合成例３：無機粒子分散液Ｔ－４の製造）

スルーリア４１１０（１５０質量部）をＩＰＡ－ＳＴ－Ｌ（日産化学社製、中実シリカ粒子のイソプロパノール分散液、固形分濃度３０質量％、平均一次粒子径４５ｎｍ）１００質量部、ＫＢＭ－５８０３を３－アクリロキシプロシルトリメトキシシランに変更した以外は合成例１と同様にして、無機粒子分散液Ｔ－４を作製した。得られた修飾無機粒子において被覆層の含有量は、修飾無機粒子１００質量部に対して、３質量部であった。また、無機粒子分散液Ｔ－４中において、非被覆物の含有量は、修飾無機粒子１００質量部に対して、０．３質量部であった。

[0400] （合成例４：無機粒子分散液Ｔ－５の製造）

スルーリア４１１０（１５０質量部）をＩＰＡ－ＳＴ－Ｌ（日産化学社製

、中実シリカ粒子のイソプロパノール分散液、固形分濃度３０質量%、平均一次粒子径４５ｎｍ）１００質量部、ＫＢＭ－５８０３を３－ウレイドプロピルトトリアルコキシシランに変更した以外は合成例１と同様にして、無機粒子分散液Ｔ－５を作製した。得られた修飾無機粒子において被覆層の含有量は、修飾無機粒子１００質量部に対して、２．５質量部であった。また、無機粒子分散液Ｔ－４中において、非被覆物の含有量は、修飾無機粒子１００質量部に対して、２質量部であった。

[0401] 〔色材分散液ＦＡ１の調製〕

窒化ジルコニウム（日清エンジニアリング製）（２５質量部）に対し、３級アミノ基と４級アンモニウム塩をもつ樹脂ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１１１６（ビックケミー・ジャパン社製、６．７質量部）及び評価化合物としてのＳ－１（０．７９質量部）を加え、更に、液総量が１００質量部となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）とシクロペンタノンを７４．６対２５．４の割合（質量比）で加えて、分散物を得た。得られた分散物を撹拌機により十分に撹拌し、プレミキシングを行った。得られた分散物に対し、シンマルエンタープライゼス製のＮＰＭ　Ｐｉｌｏｔ（ビーズミル）を使用して下記条件にて分散処理を行い、色材分散液ＦＡ１を得た。得られた分散液中の窒化ジルコニウムの平均粒径は４９ｎｍであった。

（分散条件）

・ビーズ径：φ０．０５ｍｍ

・ビーズ充填率：６５体積%

・ミル周速：１０ｍ／ｓｅｃ

・セパレーター周速：１１ｍ／ｓ

・分散処理する混合液量：１５．０ｋｇ

・循環流量（ポンプ供給量）：６０ｋｇ／ｈｏｕｒ

・処理液温度：２０～２５℃

・冷却水：水道水　５℃

・ビーズミル環状通路内容積：２．２Ｌ

・パス回数：８４パス

[0402] 上述した原料を使用し、後段に示す表５８に記載の配合（質量部）で混合して、実施例の組成物（黒色感光性組成物）を調製した。

得られた組成物を用いて上述した評価を実施した。結果を表５８に示す。

[0403] [表58]

表58		実施例601	実施例602	実施例603	実施例604	実施例605	実施例606	実施例607
溶剤	PGMEA	8.16	9.53	9.48	87.47	9.47	9.47	8.16
樹脂	B-1			0.30	0.30		0.30	
	B-2					0.30		
重合性化合物	M-1	4.84	3.87					4.84
	M-2				4.18			
	M-3					4.18		
	M-4			4.18			4.18	
重合開始剤	Ini-1				1.045			
	Ini-2	1.97	1.58					1.97
	Ini-3					1.045		
	Ini-4			1.045			1.045	
重合禁止剤	A-1	0.002	0.002	0.002	0.002		0.002	0.002
	A-2					0.002		
界面活性剤	W-1				0.004			
	W-2	0.021	0.021					0.021
	W-3						0.004	
	W-4					0.004		
無機粒子分散液	T-2	7.00						7.00
	T-3		7.00					
	T-4			7.000	7.000	7.000		
	T-5						7.000	
色材分散液	AA5	78.00				78.00		
	AA14		78.00					
	AA24			78.00				
	AA25						78.00	
	DA5							78.00
	FA1				78.00			
評価化合物	種類	S-2	S-10	S-1	S-1	S-2	S-1	S-2
	量(%)	1.0	5.0	1.9	1.9	1.0	3.5	1.0
評価結果	残渣	A	A	A	A	A	A	A
	密着性	A	A	A	A	A	A	A
	UC幅	A	A	A	A	A	A	A

[0404] 表５８に示すように、本発明の組成物は、密着性に優れるパターンを形成でき、残渣抑制性に優れることが確認された。

なお、実施例６０３の色材分散液ＡＡ２４を、上述した色材分散液ＢＡ１またはＣＡ１に置き換えた場合においても、実施例１４３と同様の効果が得られることが確認された。

実施例６０１～６０３、６０６における、色材分散液ＡＡ５、ＡＡ１４、ＡＡ２４、ＡＡ２５をそれぞれ色材分散液ＦＡ１に置き換えても、同様の効果が得られる。

符号の説明

[0405] １０・・・ヘッドライトユニット

１２・・・光源

１４・・・遮光部

１６・・・レンズ

２０・・・基体

２２・・・遮光膜

２３・・・開口部

３０・・・配光パターン

３０ａ・・・エッジ

３１・・・領域

３２・・・配光パターン

３２ａ・・・エッジ

３３・・・切欠部

１００・・・固体撮像装置

１０１・・・固体撮像素子

１０２・・・撮像部

１０３・・・カバーガラス

１０４・・・スペーサー

１０５・・・積層基板

１０６・・・チップ基板

１０７・・・回路基板

１０８・・・電極パッド

１０９・・・外部接続端子

１１０・・・貫通電極

１１１・・・レンズ層

１１２・・・レンズ材

１１３・・・支持体

１１４、１１５・・・遮光膜

２０１・・・受光素子

２０２・・・カラーフィルタ

２０３・・・マイクロレンズ

２０４・・・基板

２０５ｂ・・・青色画素

２０５ｒ・・・赤色画素

２０５ｇ・・・緑色画素

２０５ｂｍ・・・ブラックマトリクス

２０６・・・ｐウェル層

２０７・・・読み出しゲート部

２０８・・・垂直転送路

２０９・・・素子分離領域

２１０・・・ゲート絶縁膜

２１１・・・垂直転送電極

２１２・・・遮光膜

２１３、２１４・・・絶縁膜

２１５・・・平坦化膜

３００・・・赤外線センサ

３１０・・・固体撮像素子

３１１・・・赤外線吸収フィルタ

３１２・・・カラーフィルタ

３１３・・・赤外線透過フィルタ

３１４・・・樹脂膜

３１５・・・マイクロレンズ

３１６・・・平坦化膜

請求の範囲

[請求項1] 黒色顔料と、樹脂と、カルボン酸無水物と、重合性化合物とを含有する黒色感光性組成物であって、

前記カルボン酸無水物の分子量が５０～５５０であり、

前記カルボン酸無水物の含有量が、前記黒色感光性組成物の全固形分に対して、０．３０～１０．０質量％であり、

前記黒色顔料の平均粒径が２５０ｎｍ以下である、黒色感光性組成物。

[請求項2] 前記カルボン酸無水物が、環状カルボン酸無水物であり、

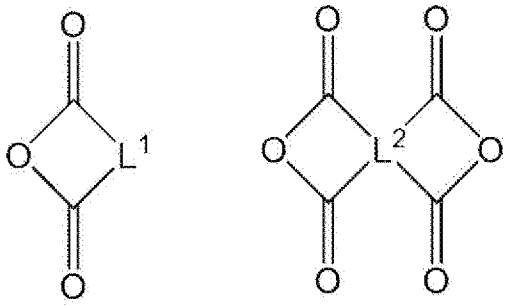
前記環状カルボン酸無水物が開環してなる化合物のｐＫａが、－１．２０～４．５０である、請求項１に記載の黒色感光性組成物。

[請求項3] 前記カルボン酸無水物のＣｌｏｇＰ値が６．００以下である、請求項１又は２に記載の黒色感光性組成物。

[請求項4] 前記カルボン酸無水物の炭素数が１～４０である、請求項１～３のいずれか１項に記載の黒色感光性組成物。

[請求項5] 前記カルボン酸無水物が、式（Ｐ１）で表されるカルボン酸無水物、及び、式（Ｐ２）で表されるカルボン酸無水物からなる群から選択されるカルボン酸無水物である、請求項１～４のいずれか１項に記載の黒色感光性組成物。

[化1]



(P1) (P2)

L^1は、２価の有機基を表す。

L^2は、４価の有機基を表す。

[請求項6] 前記２価の有機基は、置換基を有していてもよいアルキレン基、置換基を有していてもよいアルケニレン基、又は、置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、

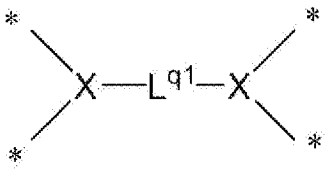
前記アルキレン基中の－CH_2－基は－NH－基に置換されていてもよく、

前記アルキレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、前記アルケニレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、前記アリーレン基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、

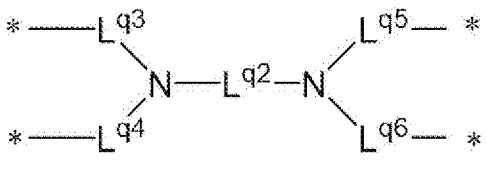
前記４価の有機基は、置換基を有していてもよい４価の芳香環基、置換基を有していてもよい４価の脂肪族基、式（Ｑ１）で表される４価の基、又は、式（Ｑ２）で表される４価の基を表し、

前記４価の芳香環基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよく、前記４価の脂肪族基が複数の置換基を有する場合、置換基同士が結合して環を形成してもよい、請求項５に記載の黒色感光性組成物。

[化2]



(Q1)



(Q2)

Ｘは、それぞれ独立に、３価の芳香環基又は３価の脂肪族環基を表す。L^{q1}は、単結合又は２価の連結基を表す。

L^{q2}は、２価の連結基を表す。L^{q3}～L^{q6}は、それぞれ独立に、アルキレン基を表す。

式（Ｑ１）及び（Ｑ２）中、＊は結合位置を表す。

[請求項7] 前記黒色顔料が、チタンブラック、カーボンブラック及びビスベンゾフラノン化合物からなる群から選択される１種以上である、請求項１～６のいずれか１項に記載の黒色感光性組成物。

[請求項8] 前記黒色顔料とは異なる無機粒子を含有するか、または、

前記黒色顔料とは異なる無機粒子および前記無機粒子の少なくとも一部を被覆する被覆層を有する修飾無機粒子を含有する、請求項１～７のいずれか１項に記載の黒色感光性組成物。

[請求項9] 請求項１～８のいずれか１項に記載の黒色感光性組成物の製造方法であって、

前記黒色顔料と、前記樹脂と、前記カルボン酸無水物とを含有するプレ混合物をビーズミルで混合して混合物を得る工程１、及び、

前記混合物と前記重合性化合物とを混合して前記黒色感光性組成物を得る工程２を有する、黒色感光性組成物の製造方法。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか１項に記載の黒色感光性組成物を用いて形成された、硬化膜。

[請求項11] 請求項１０に記載の硬化膜を含有する、カラーフィルタ。

[請求項12] 請求項１０に記載の硬化膜を含有する、遮光膜。

[請求項13] 請求項１０に記載の硬化膜を含有する、光学素子。

[請求項14] 請求項１０に記載の硬化膜を含有する、固体撮像素子。

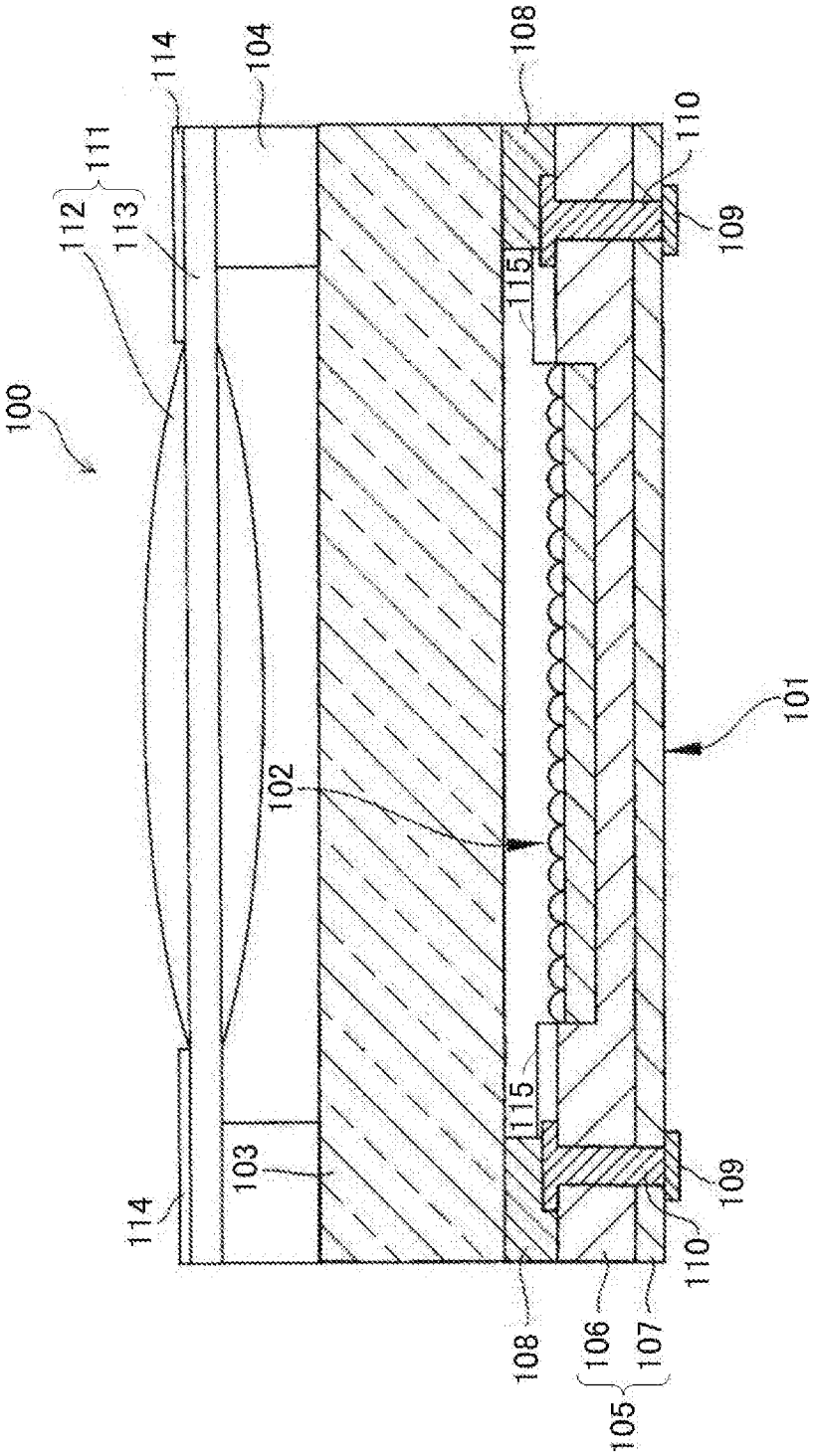
[請求項15] 車両用灯具のヘッドライトユニットであって、

光源と、

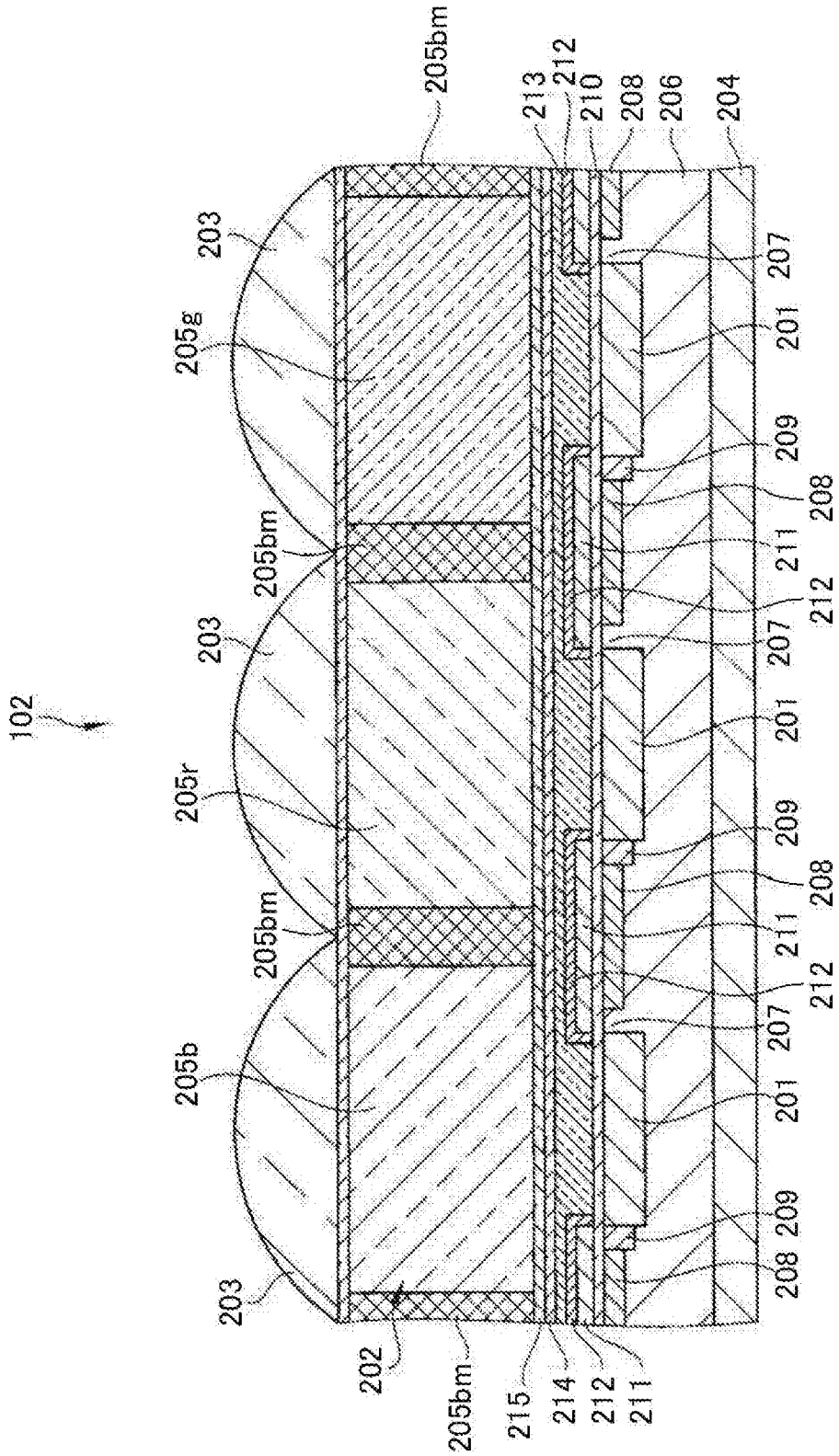
前記光源から出射された光の少なくとも一部を遮光する遮光部とを有し、

前記遮光部が、請求項１０に記載の硬化膜を含有する、ヘッドライトユニット。

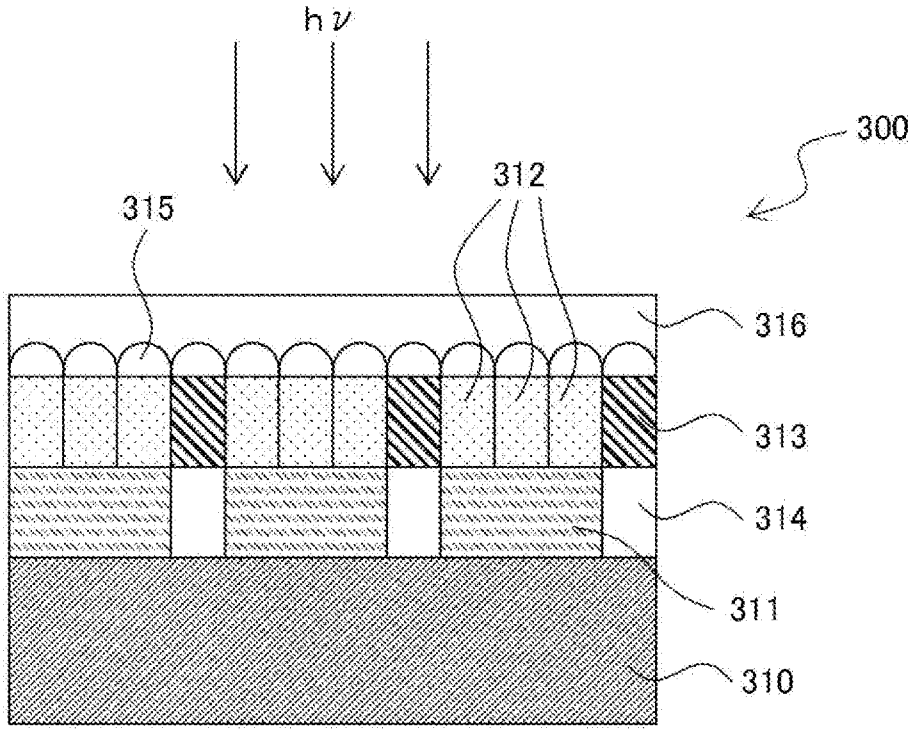
[図1]



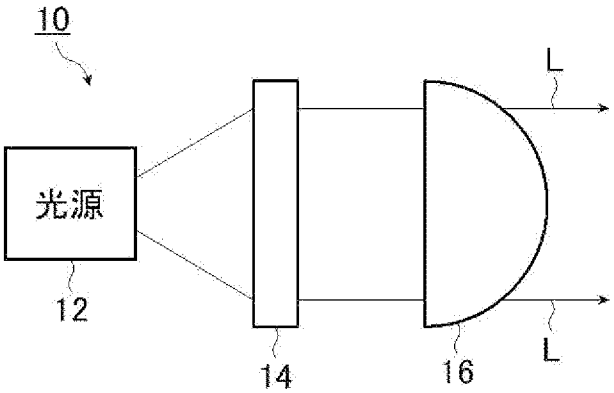
[図2]


102
205bm
213
212
210
208
206
204
203
205g
207
201
209
208
205bm
211
212
203
207
201
205r
209
208
205bm
211
212
207
205b
201
209
208
203
202
205bm
215
214
212
211

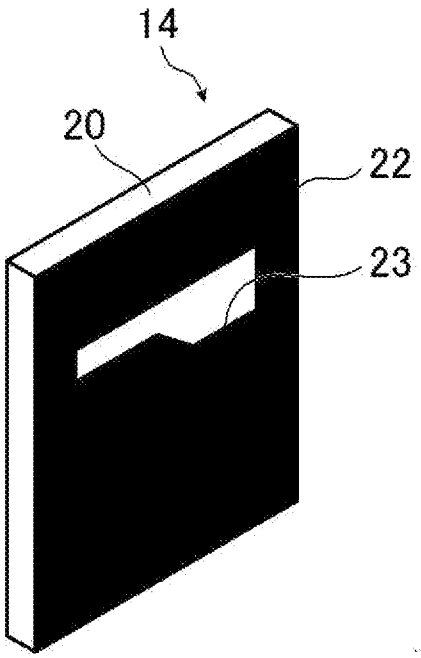
[図3]



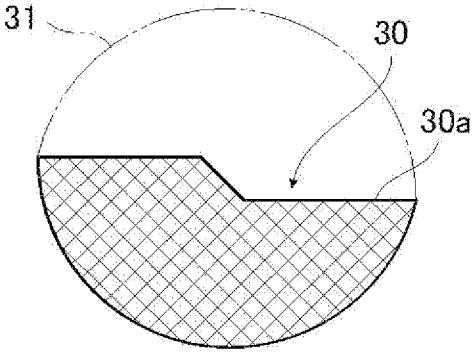
[図4]



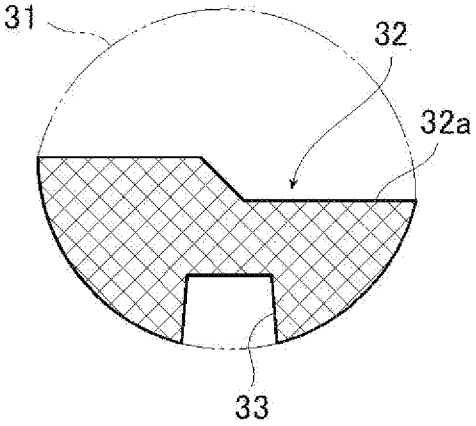
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/013566

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/20(2006.01)i; ***C09B 67/20***(2006.01)i; ***C09D 4/00***(2006.01)i; ***C09D 7/61***(2018.01)i; ***C09D 7/62***(2018.01)i; ***C09D 7/63***(2018.01)i; ***G02B 5/00***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G03F 7/027***(2006.01)i; ***H01L 27/146***(2006.01)i
FI: G02B5/20 101; G03F7/004 505; C09B67/20 F; H01L27/146 D; G03F7/027; G02B5/00 Z; C09D4/00; C09D7/63; C09D7/61; C09D7/62; G03F7/004 501

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/20; C09B67/20; C09D4/00; C09D7/61; C09D7/62; C09D7/63; G02B5/00; G03F7/004; G03F7/027; H01L27/146

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-203841 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 04 September 2008 (2008-09-04) paragraphs [0001], [0008], [0176], [0180], [0182], [0184], [0221], [0226], [0238]-[0239]	1-7, 10-14
Y		8-9, 14-15
X	JP 2009-145884 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 02 July 2009 (2009-07-02) paragraphs [0002], [0024], [0116], [0119]-[0121], [0170]-[0171]	1-7, 10-13
Y		8-9, 14-15
Y	WO 2020/203080 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 08 October 2020 (2020-10-08) paragraphs [0002], [0006], [0008], [0306]-[0308], [0371], [0374]	8-9, 14-15

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 June 2022	**14 June 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/013566

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-203841 A	04 September 2008	(Family: none)	
JP 2009-145884 A	02 July 2009	(Family: none)	
WO 2020/203080 A1	08 October 2020	KR 10-2021-0134712 A	
		TW 202041590 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/013566

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02B 5/20(2006.01)i; C09B 67/20(2006.01)i; C09D 4/00(2006.01)i; C09D 7/61(2018.01)i; C09D 7/62(2018.01)i; C09D 7/63(2018.01)i; G02B 5/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; H01L 27/146(2006.01)i
FI: G02B5/20 101; G03F7/004 505; C09B67/20 F; H01L27/146 D; G03F7/027; G02B5/00 Z; C09D4/00; C09D7/63; C09D7/61; C09D7/62; G03F7/004 501

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

G02B5/20; C09B67/20; C09D4/00; C09D7/61; C09D7/62; C09D7/63; G02B5/00; G03F7/004; G03F7/027; H01L27/146

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2008-203841 A (三菱化学株式会社) 04.09.2008 (2008-09-04) 段落［０００１］、［０００８］、［０１７６］、［０１８０］、［０１８２］、［０１８４］、［０２２１］、［０２２６］、［０２３８］－［０２３９］	1-7,10-14
Y		8-9,14-15
X	JP 2009-145884 A (三菱化学株式会社) 02.07.2009 (2009-07-02) 段落［０００２］、［００２４］、［０１１６］、［０１１９］－［０１２１］、［０１７０］－［０１７１］	1-7,10-13
Y		8-9,14-15
Y	WO 2020/203080 A1 (富士フイルム株式会社) 08.10.2020 (2020-10-08) 段落［０００２］、［０００６］、［０００８］、［０３０６］－［０３０８］、［０３７１］、［０３７４］	8-9,14-15

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
03.06.2022	14.06.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
中山　佳美 20 3911
電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/013566

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-203841 A	04.09.2008	（ファミリーなし）	
JP 2009-145884 A	02.07.2009	（ファミリーなし）	
WO 2020/203080 A1	08.10.2020	KR 10-2021-0134712 A	
		TW 202041590 A	