

(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
2017年12月28日(28.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/221620 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) **C07F 7/18** (2006.01)
C07C 323/25 (2006.01) **C07F 9/38** (2006.01)
C07C 323/52 (2006.01) **C08G 75/045** (2016.01)
C07C 323/66 (2006.01) **G02B 5/20** (2006.01)
C07D 213/30 (2006.01) **G03F 7/031** (2006.01)

MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2017/019297

(22) 国際出願日:

2017年5月24日(24.05.2017)

(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 2016-123694 2016年6月22日(22.06.2016) JP

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能):

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(72) 発明者: 水野 明夫 (MIZUNO Akio); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION, CURED FILM, COLOR FILTER, LIGHT-BLOCKING FILM, SOLID-STATE IMAGING ELEMENT, IMAGE DISPLAY DEVICE, METHOD FOR PRODUCING CURED FILM, AND POLYFUNCTIONAL THIOL COMPOUND

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子、画像表示装置、硬化膜の製造方法、及び、多官能チオール化合物

(57) **Abstract:** Provided are: a curable composition which has excellent light exposure sensitivity and enables the achievement of a cured film that exhibits excellent adhesion to a supporting body; a cured film; a color filter; a light-blocking film; a solid-state imaging element; an image display device; a method for producing a cured film; and a polyfunctional thiol compound. This curable composition contains a polyfunctional thiol compound, a polymerizable compound and a photopolymerization initiator; and the polyfunctional thiol compound comprises two or more thiol groups and an interactive group that is different from the thiol groups.

(57) 要約: 優れた露光感度を有し、かつ支持体との優れた密着性を有する硬化膜を得ることができる、硬化性組成物、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子、画像表示装置、硬化膜の製造方法、及び、多官能チオール化合物を提供する。硬化性組成物は、多官能チオール化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤とを含有し、多官能チオール化合物が、2個以上のチオール基と、チオール基とは異なる相互作用性基とを含有する。



WO 2017/221620 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子、画像表示装置、硬化膜の製造方法、及び、多官能チオール化合物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子、画像表示装置、硬化膜の製造方法、及び、多官能チオール化合物に関する。

背景技術

[0002] 画像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、固体撮像素子においてもノイズ発生防止、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。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。このような撮像ユニットは、一般に、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と、固体撮像素子上に被写体像を形成するためのレンズと、を備えている。

[0003] 特許文献1には、「画像表示装置における、画素を分離する隔壁を形成するための感光性樹脂組成物であって、感光性樹脂組成物が、（A）成分として分子内にカルボキシル基を有するバインダーポリマーと、（B）成分として光重合性化合物と、（C）成分として光重合開始剤と、（D）成分としてメルカプト基を有する化合物と、（E）成分として黒色顔料とを含有する感光性樹脂組成物。」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-41188号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明者は、特許文献1に記載された感光性樹脂組成物を支持体上に塗布し、得られた感光性樹脂組成物層を露光して硬化膜を作製したところ、露光感度にさらなる改善の余地があることを知見した。具体的には、特許文献1に記載された感光性樹脂組成物は、より微細なパターン形状を得ようとする、露光に必要なエネルギーが大きくなるという問題があることを知見した。

また、本発明者は、上記の方法により得られた硬化膜について検討したところ、支持体（以下「基板」ともいう。）との密着性にさらなる改善の余地があることもまた知見した。

[0006] そこで、本発明は、優れた露光感度を有し、かつ支持体との優れた密着性を有する硬化膜を得ることができる、硬化性組成物を提供することを課題とする。

また、本発明は、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子、画像表示装置、硬化膜の製造方法、及び、多官能チオール化合物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、所定の多官能チオール化合物を含有する硬化性組成物が上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記課題を達成することができることを見出した。

[0008] [1] 多官能チオール化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する硬化性組成物であって、多官能チオール化合物が、2個以上のチオー

ル基と、チオール基とは異なる相互作用性基とを含有する硬化性組成物。

〔2〕 多官能チオール化合物が、式（1）で表される化合物である、〔1〕に記載の硬化性組成物。

〔3〕 多官能チオール化合物が、式（2）で表される化合物である、〔1〕又は〔2〕に記載の硬化性組成物。

〔4〕 m が3～14の整数である、〔2〕又は〔3〕に記載の硬化性組成物。

〔5〕 チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、アリール基、 $-Si(R^X)_p(R^Y)_{3-p}$ 、及び、 $-(OR^A)_q-R^Z$ からなる群から選択される少なくとも1種である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

なお、 p は1～3の整数を表し、 R^X は加水分解性基を表し、 R^Y は、加水分解性基を除く1価の有機基を表し、 p 個の R^X 、及び $3-p$ 個の R^Y は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。また、 R^Z は水素原子、アルキル基、又はアルコキシ基を表し、 q は1～4の整数を表し、 R^A は炭素数1～15のアルキレン基を表す。

〔6〕 チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及びスルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種である、〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔7〕 チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及びスルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種である、〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔8〕 更に着色剤を含有する、〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の硬化

性組成物。

[9] 着色剤が黒色顔料を含有する、[8] に記載の硬化性組成物。

[1 0] 光重合開始剤がオキシム化合物である [1] ~ [9] のいずれかに記載の硬化性組成物。

[1 1] [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化して得られる、硬化膜。

[1 2] [1 1] に記載の硬化膜を含有する、カラーフィルタ。

[1 3] [1 1] に記載の硬化膜を含有する、遮光膜。

[1 4] [1 1] に記載の硬化膜を含有する、固体撮像素子。

[1 5] [1 1] に記載の硬化膜を含有する、画像表示装置。

[1 6] [1] ~ [1 0] のいずれかに記載の硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する、硬化性組成物層形成工程と、硬化性組成物層を露光する、露光工程とを含有する硬化膜の製造方法。

[1 7] 硬化性組成物層形成工程が、支持体上に硬化性組成物を直接塗布して、支持体上に硬化性組成物層を形成する工程を含む、[1 6] に記載の硬化膜の製造方法。

[1 8] 更に、露光された硬化性組成物層を現像する、現像工程と、現像した硬化性組成物層を洗浄する、洗浄工程とを含有する、[1 6] 又は [1 7] に記載の硬化膜の製造方法。

[1 9] 2 個以上のチオール基と、チオール基とは異なる相互作用性基とを含有する、多官能チオール化合物。

[2 0] 式 (1) で表される化合物である、[1 9] に記載の多官能チオール化合物。

[2 1] 式 (2) で表される化合物である、[1 9] 又は [2 0] に記載の多官能チオール化合物。

[2 2] m が 3 ~ 1 4 の整数である、[2 0] 又は [2 1] に記載の多官能チオール化合物。

[2 3] チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミ

ノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、アリール基、 $-Si(R^X)_p(R^Y)_{3-p}$ 、及び、 $-(OR^A)_q-R^Z$ からなる群から選択される少なくとも1種である、[19]～[22]のいずれかに記載の多官能チオール化合物。

なお、 p は1～3の整数を表し、 R^X は加水分解性基を表し、 R^Y は、加水分解性基を除く1価の有機基を表し、 p 個の R^X 、及び $3-p$ 個の R^Y は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。また、 R^Z は水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表し、 q は1～4の整数を表し、 R^A は炭素数1～15のアルキレン基を表す。

[24] チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及びスルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種である、[19]～[23]のいずれかに記載の多官能チオール化合物。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた露光感度を有し、かつ支持体との優れた密着性を有する硬化膜を得ることができる、硬化性組成物を提供することができる。

また、本発明は、硬化膜、カラーフィルタ、遮光膜、固体撮像素子、画像表示装置、硬化膜の製造方法、及び、多官能チオール化合物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について詳細に説明する。

以下の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されない。

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

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ものと共に置換基を含有するものをも包含する。例えば、「アルキル基」とは、置換基を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。

本明細書中における「活性光線」又は「放射線」とは、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、及びエキシマレーザーに代表される遠紫外線、極紫外線（EUV : Extreme ultraviolet lithography光）、X線、並びに電子線等を意味する。また本明細書において「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、水銀灯の輝線スペクトル、及びエキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、並びに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。

本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタアクリレートを表す。本明細書において、「（メタ）アクリル」はアクリル及びメタアクリルを表す。本明細書において、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル及びメタアクリロイルを表す。本明細書において、「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミド及びメタアクリルアミドを表す。

本明細書中において、「単量体」と「モノマー」とは同義である。単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、重量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性基を含有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に関与する基をいう。

[0011] [硬化性組成物]

硬化性組成物は、多官能チオール化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する硬化性組成物であって、多官能チオール化合物が、2個以上のチオール基と、チオール基とは異なる相互作用性基とを含有する。

[0012] 本発明者は、特許文献1に記載された、チオール化合物を含有する硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成し、この硬化性組成物層を

露光して、微細なパターン形状を有する硬化膜を作製しようとする、露光量を多くしなければならないという問題を知見した。

これは、パターン形状を微細化しようとする、フォトマスクの開口部が狭くなり、結果として硬化性組成物層に照射される光量がより減少するためであると推測される。すなわち、硬化性組成物の底部に達する光量が少なくなるため、硬化性組成物層の底部が硬化しにくくなるものと推測される。

このような場合、露光量を多くすることにより、硬化性組成物層の底部まで到達する光量を増大させることができる。

一方で、露光量を多くすると、マスク開口部において回折した光、いわゆる「漏れ光」も多くなりやすく、硬化性組成物層の上部（すなわち、フォトマスクにより近い部分）において、本来マスクされるべき部分が露光され、パターン形状の悪化を招くことがあった。

[0013] 一般に、光重合開始剤を含有する硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成し、この硬化性組成物層を露光すると、光重合開始剤によりラジカル反応が開始される。このとき、光重合開始剤により生じたラジカルと硬化性組成物層内の酸素が発生し、ペルオキシラジカルが発生することがある。ペルオキシラジカルは反応を進行する作用を有しないため、そこで重合反応が停止してしまうことがある。

[0014] 本発明の一態様において、硬化性組成物は、2個以上のチオール基を含有する多官能チオール化合物を含有する。チオール基は、ペルオキシラジカルに水素を供与することにより重合失活を受けにくいチールラジカルを生成するため、重合反応が継続する。

更に、多官能チオール化合物はチオール基とは異なる相互作用性基を含有する。相互作用性基は、支持体と（又は、支持体が上塗り層を備える場合には、上塗り層を構成する分子と）相互作用する。従って、多官能チオール化合物は、上記硬化性組成物を用いて形成された硬化性組成物層において、支持体により近い部分（すなわち、底部）に偏在しやすいものと推測される。上記硬化性組成物層において、露光時に到達する光量が相対的に少ない硬化

性組成物層の底部に、多官能チオール化合物が偏在すると、上記チオール基の作用がより効果的に発揮されるものと推測される。

すなわち、より少ない露光量であると、硬化性組成物層の底部に到達する光量が少ないものの、多官能チオール化合物は底部に偏在しやすいため、硬化性組成物層の底部でチイルラジカルが生成しやすく、少ない光量でも底部まで十分に硬化すると推測される。

更に、硬化膜においては、支持体により近い部分（すなわち、底部）に相互作用性基が偏在するため、支持体との相互作用がより強くなり、支持体との優れた密着性を有するものと推測される。

以下では本発明の一態様に係る硬化性組成物に含有される成分を説明する。

[0015] 〔多官能チオール化合物〕

硬化性組成物は、所定の多官能チオール化合物を含有する。

多官能チオール化合物は、2個以上のチオール基（ $-SH$ で表される基）と、チオール基とは異なる相互作用性基と、を含有していれば特に制限されず、公知の多官能チオール化合物を用いることができる。

[0016] 多官能チオール化合物が含有するチオール基の数は2個以上であり、3個以上が好ましく、4個以上がより好ましい。

多官能チオール化合物が含有するチオール基の数の上限は特に制限されないが、一般に30個以下が好ましく、20個以下がより好ましく、14個以下が更に好ましい。

[0017] 多官能チオール化合物が含有する、チオール基とは異なる相互作用性基の数は1個以上であり、2個以上が好ましい。

多官能チオール化合物が含有する、チオール基とは異なる相互作用性基の上限は特に制限されないが、一般に30個以下が好ましく、20個以下がより好ましく、15個以下が更に好ましい。

[0018] なお、本明細書において、相互作用性基とは、他の分子と相互作用し得る基を意図する。相互作用は、分子間力、分子会合、静電的引力、イオン結合

、及び／又は水素結合等の任意の態様で相互作用し得る基が挙げられる。

なかでも、相互作用性基としては、後述する支持体、及び／又は下塗り層を形成する分子と相互作用し得る基が好ましい。相互作用性基の具体例は、後段で詳述する。

[0019] 多官能チオール化合物の含有量としては、硬化性組成物の全固形分に対して、0.5～10質量%が好ましい。

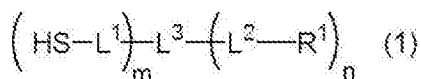
多官能チオール化合物の含有量が、0.5～10質量%であることにより、露光感度がより優れる。

多官能チオール化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。多官能チオール化合物を2種以上併用する場合には、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0020] <多官能チオール化合物の好適態様1>

多官能チオール化合物としては、以下の式(1)で表される化合物が好ましい。

[化1]



[0021] 式(1)中、 L^1 、及び L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表す。 m は2～14の整数を表し、3～14の整数が好ましく、3～6がより好ましい。 m が3以上の整数だと、硬化性組成物はより優れた露光感度を有する。 n は1～15の整数を表す。 L^3 は $m+n$ 価の連結基を表し、 R^1 はチオール基とは異なる相互作用性基を表す。

なお、 L^1 、及び、 L^2 は、互いに、同一でも、異なってもよく、 m 個の L^1 、 n 個の L^2 、及び、 n 個の R^1 は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

[0022] L^1 の2価の連結基としては、例えば、2価の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数1～8）、2価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数6～12）、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ （ R^4 ：1価の有機基）、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、

$-O-C(=O)-NH-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)-O-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-N(R)-$ (R : アルキル基)、又は、これらを組み合わせた基 (例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、及びアルキレンカルボニルオキシ基等) 等が挙げられる。

[0023] L^2 の 2 価の連結基としては、上記 L^1 の態様と同様である。なお、 L^1 、及び L^2 は、互いに、同一でも、異なってもよい。また、多官能チオール化合物の 1 分子内の m 個の L^1 、及び、 n 個の L^2 は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

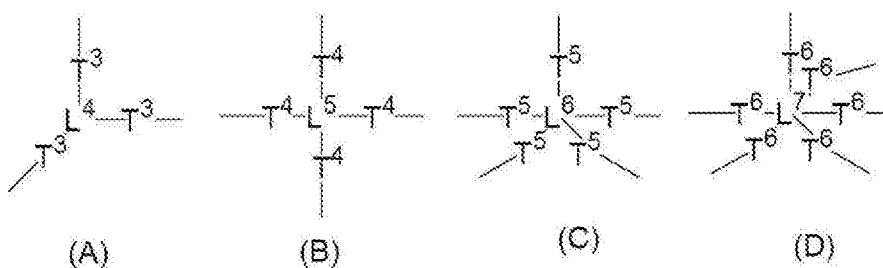
[0024] L^3 の $m+n$ 価の連結基としては、例えばトリメチロールプロパン残基、 $-(CH_2)_k-$ (k は例えば、2~6 の整数を表す。) を 3 個有するイソシアヌール環等の 3 価の連結基、ペンタエリスリトール残基等の 4 価の連結基又は 5 価の連結基、ジペンタエリスリトール残基等の 6 価の連結基、及び、これらの組み合わせ等が挙げられる。

$m+n$ は 3 以上であり、4 以上が好ましい。

$m+n$ は 29 以下であり、10 以下が好ましい。

[0025] L^3 の $m+n$ 価の連結基としては、例えば、以下の式 (A) ~ (D) のいずれかで表される基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。

[化2]



[0026] 式 (A) ~ (D) 中、

L^4 は 3 価の基を表す。 T^3 は単結合又は 2 価の連結基を表し、3 個の T^3 は互いに同一であっても異なってもよい。

L^5 は 4 価の基を表す。 T^4 は単結合又は 2 価の連結基を表し、4 個の T^4 は互いに同一であっても異なってもよい。

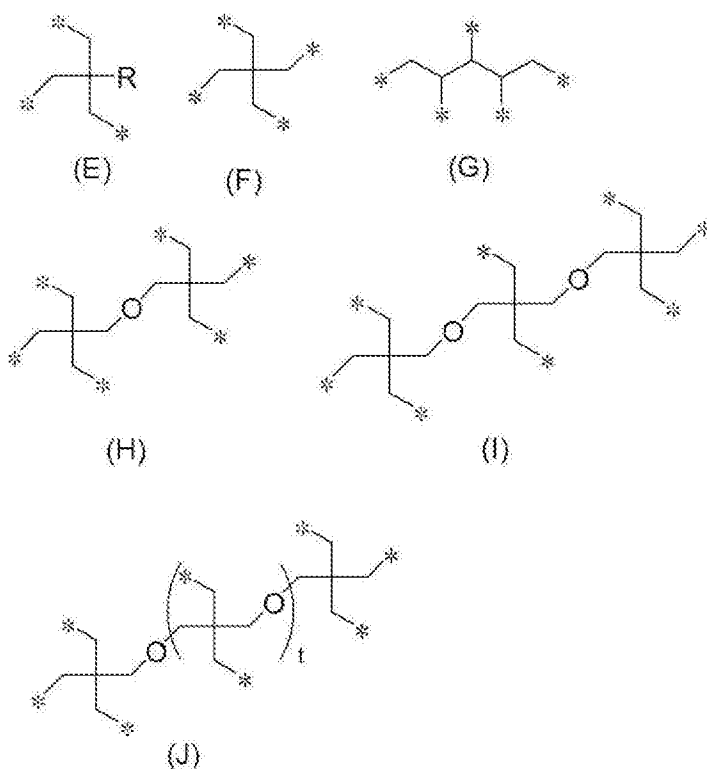
L^6 は5価の基を表す。 T^5 は単結合又は2価の連結基を表し、5個の T^5 は互いに同一であっても異なってもよい。

L^7 は6価の基を表す。 T^6 は単結合又は2価の連結基を表し、6個の T^6 は互いに同一であっても異なってもよい。

なお、 T^3 、 T^4 、 T^5 及び T^6 で表される2価の連結基の定義は、上述した L^1 で表される2価の連結基の定義と同義である。

[0027] L^3 の $m+n$ 価の連結基としては、例えば、以下の式(E)～(J)で表される基、又は、これらを組み合わせた基が好ましい。

[化3]

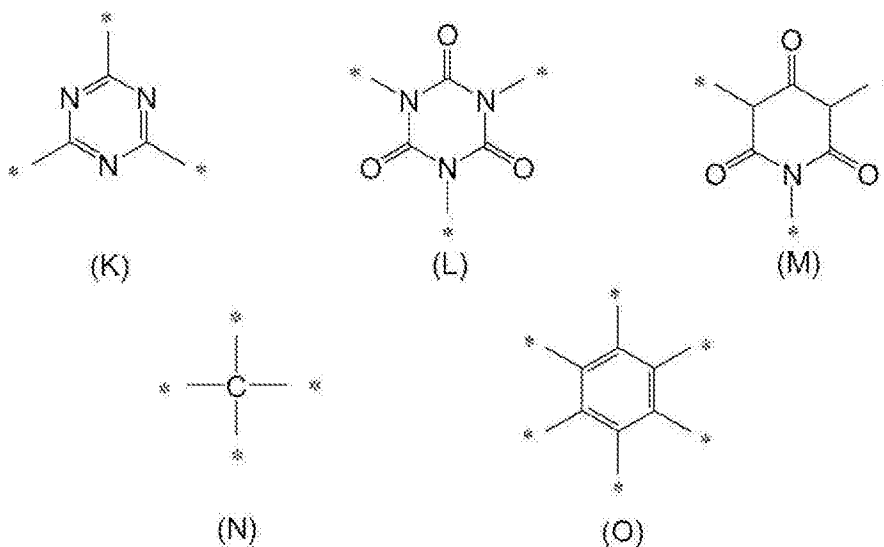


[0028] 式(E)～(J)中、

Rは水素原子、又は、1価の有機基を表す。1価の有機基としては、アルキル基が好ましい。 $*$ は結合位置を示す。 t は2～11の整数を表す。

[0029] L^3 は以下の式(K)～(O)で表される基、又は、これらを組み合わせた基であってもよい。式中、 $*$ は結合位置を表す。

[化4]



[0030] 式(1)中、 R^1 は、すでに説明したチオール基とは異なる相互作用性基の態様と同様である。

なかでも、硬化膜が、支持体とのより優れた密着性を有する点で、チオール基とは異なる相互作用性基としては、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、アリール基、 $-Si(R^x)_p(R^y)_{3-p}$ （以下、本明細書において「Si基」ともいう。）、及び、 $-(OR^A)_q-R^Z$ からなる群から選択される少なくとも1種が好ましく、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及びスルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種がより好ましく、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及び、スルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種が更に好ましい。

チオール基とは異なる相互作用性基が、上記の官能基であることによって、硬化膜が支持体とのより優れた密着性を有する機序は必ずしも明らかではないが、本発明者は以下のとおり推測している。すなわち、相互作用（非結合性の分子間力）は、ファンデルワールス相互作用、 $\pi-\pi$ スタッキング、

水素- π 結合、静電相互作用、又は、水素結合と大きく分類され、概ねこの順に強くなると推測され、「水素結合」が最も強く、次いで「静電相互作用」が強い。ここで、例えば、フェニル基の π 電子とO-Hの水素の結合である水素- π 結合は、上記の2つと比べると弱いと考えられ、上記の効果が得られたものと推測される。なお、本発明の効果が得られる機序は上記推測に限られない。

なお、上記アミノ基には、第1級アミノ基(NH_2-)、第2級アミノ基($\text{NR}_a\text{H}-$)、及び、第3級アミノ基(NR_aR_a-)が含まれる。第2級アミノ基及び第3級アミノ基に含まれる R_a は、1価の有機基であれば特に制限されないが、例えば、炭化水素基(例えば、アルキル基)が挙げられる。

[0031] 上記 $-\text{Si}(\text{R}^x)_p(\text{R}^y)_{3-p}$ において R^x は加水分解性基を表す。

本明細書において加水分解性基とは、ケイ素原子(Si)に直結し、加水分解反応を進行し得る基を意図し、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、アルケニルオキシ基、及び、イソシアネート基等が挙げられる。

[0032] R^y は、1価の有機基を表す。ただし、上記有機基から、上記加水分解性基は除く。

上記1価の有機基としては、加水分解性基以外の有機基であればよく、例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルカルボニル基、シクロアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、及び、これらを組み合わせた基等が挙げられる。なかでも、アルキル基、アリール基、アルケニル基、又はこれらを組み合わせた基が好ましい。

[0033] 上記アルキル基中に含まれる炭素数は1~6が好ましく、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれであってもよい。また、上記アリール基中に含まれる炭素数は6~10が好ましい。また、上記アルケニル基中に含まれる炭素

数は2～12が好ましい。

[0034] pは1～3の整数である。なかでも、硬化膜が、支持体とのより優れた密着性を有する点で、pは3が好ましい。

また、p個のR^x、及び、3-p個のR^yは、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

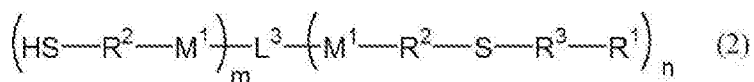
[0035] 上記-(OR^A)_q-R^zにおいて、R^zは水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表し、アルキル基、及び、アルコキシ基中のアルキル基の炭素数は1～6が好ましく、直鎖状、分岐状、又は、環状のいずれであってもよい。

[0036] R^Aは炭素数1～15のアルキレン基を表し、炭素数1～10のアルキレン基がより好ましく、炭素数1～6のアルキレン基が更に好ましい。qは1～4の整数を表し、2～4の整数がより好ましく、3～4の整数が更に好ましい。

[0037] <多官能チオール化合物の好適態様2>

上記多官能チオール化合物としては、以下の式(2)で表される化合物がより好ましい。

[化5]



[0038] 式(2)中、R²、及びR³はそれぞれ独立に炭素数1以上の2価の連結基を表す。

炭素数1以上の2価の連結基としては特に制限されず、例えば、2価の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数1～8）、2価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数6～12）、-C(=O)-、-C(=O)-O-、-O-C(=O)-O-、-C(=O)-NH-、-O-C(=O)-、-CH=N-、-N(R)-（R：アルキル基）、又はこれらと、上記式(1)中のL¹として説明した基等を組み合わせた基等が挙げられる。

なお、R²、及びR³は、互いに、同一でも、異なってもよく、m個のR²、

n 個の R^2 、及び、 n 個の R^3 は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

[0039] 式 (2) 中、 m は 2 ～ 14 の整数を表し、3 ～ 14 の整数が好ましく、3 ～ 6 がより好ましい。 m が 3 以上の整数だと、硬化性組成物はより優れた露光感度を有する。

n は 1 ～ 15 の整数を表し、1 ～ 4 が好ましい。

n に対する m の値 (m/n) は特に制限されないが、0.13 ～ 1.4 が好ましく、1 ～ 5 がより好ましく、2 ～ 5 が更に好ましい。

m/n が 1 ～ 5 の範囲内だと、硬化性組成物を用いて支持体上に形成した硬化膜と、支持体との密着性がより優れる。

$m+n$ が同じ場合、 m/n がより小さい多官能チオール化合物ほど、硬化性組成物を硬化して得られるパターン形状がより優れるとともに、硬化性組成物を用いて支持体上に形成した硬化膜と、支持体との密着性がより優れる。

[0040] 上記式 (2) 中、 M^1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R^4)-$ (R^4 : 1 価の有機基)、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=O)-O-$ 、 $-O-C(=O)-O-$ 、 $-C(=O)-NH-$ 、 $-O-C(=O)-NH-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)-O-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-S(=O)_2-O-$ 、又は $-CH=N-$ を表す。

なお、 m 個の M^1 、及び、 n 個の M^1 は、それぞれ同一でも、異なってもよい。

[0041] L^3 は $m+n$ 価の連結基を表しその態様は既に説明したとおりである。また、 R^1 はチオール基とは異なる相互作用性基を表し、その態様は上述した式 (1) 中のものと同様のものが挙げられる。

なお、 n 個の R^1 はそれぞれ同一でも、異なってもよい。

[0042] 多官能チオール化合物の合成方法は特に制限されず、公知の方法を組み合わせることにより合成することができる。

例えば、チオール基を複数有する原料化合物と、所定の相互作用性基を有し、上記チオール基と反応可能な基を有する化合物とを反応させることによ

り、所望の多官能チオール化合物を合成することができる。なお、チオール基と反応可能な基としては、炭素－炭素二重結合基、炭素－炭素三重結合基、エポキシ基、カルボキシル基、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基などが挙げられる。

より具体的には、チオール基を複数有する原料化合物に対して、所定の相互作用性基を有する（メタ）アクリレート化合物をマイケル付加により反応させ、所望の多官能チオール化合物を合成することができる。

[0043] 多官能チオール化合物の具体的な例を以下の表 1 に示す。但し、多官能チオール化合物はこれらに限定されない。

[0044] [表1-1]

多官能チオール化合物	L ³	M ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	n
S-1						2	1
S-2	↑	↑	↑			↑	↑
S-3	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-4	↑	↑	↑			↑	↑
S-5	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-6	↑	↑	↑			↑	↑
S-7	↑	↑	↑			↑	↑
S-8						2	1
S-9	↑	↑	↑			↑	↑
S-10	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-11	↑	↑	↑			↑	↑
S-12	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-13	↑	↑	↑			↑	↑
S-14	↑	↑	↑			↑	↑

[0045]

[表1-2]

多官能モノール 化合物	L ³	M ¹	R ²	R ³	R ¹	m	n
S-15						3	1
S-16	↑	↑	↑			↑	↑
S-17	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-18	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-19	↑	↑	↑			↑	↑
S-20	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-21	↑	↑	↑			↑	↑
S-22	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-23	↑	↑	↑			↑	↑
S-24	↑	↑	↑			↑	↑
S-25	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-26	↑	↑	↑			↑	↑
S-28	↑	↑				3	1
S-29	↑	↑	↑			↑	↑
S-30	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-31	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-32	↑	↑	↑			↑	↑
S-33	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-34	↑	↑	↑			↑	↑
S-35	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-36	↑	↑	↑			↑	↑
S-37	↑	↑	↑			↑	↑
S-38	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-39	↑	↑	↑			↑	↑

[0046]

[表1-3]

多官能基化合物	L ³	M ¹	R ²	R ³	R ¹	m	n
S-40						4	1
S-41	↑	↑	↑			↑	↑
S-42	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-43	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-44	↑	↑	↑			↑	↑
S-45	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-46	↑	↑	↑			↑	↑
S-47	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-48	↑	↑	↑			↑	↑
S-49	↑	↑	↑			↑	↑
S-50	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-51	↑	↑	↑			↑	↑
S-52	↑	↑	↑			3	2
S-53	↑	↑	↑			↑	↑
S-54	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-55	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-56	↑	↑	↑			↑	↑
S-57	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-58	↑	↑	↑			↑	↑
S-59	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-60	↑	↑	↑			↑	↑
S-61	↑	↑	↑			↑	↑
S-62	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-63	↑	↑	↑			↑	↑

[0047]

[表1-4]

多官能モノール 化合物	L ³	M ¹	R ²	R ³	R ⁴	m	n
S-64						4	2
S-65	↑	↑	↑			↑	↑
S-66	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-67	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-68	↑	↑	↑			↑	↑
S-69	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-70	↑	↑	↑			↑	↑
S-71	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-72	↑	↑	↑			↑	↑
S-73	↑	↑	↑			↑	↑
S-74	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-75	↑	↑	↑			↑	↑
S-76	↑	↑				↑	↑
S-77	↑	↑	↑			↑	↑
S-78	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-79	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-80	↑	↑	↑			↑	↑
S-81	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-82	↑	↑	↑			↑	↑
S-83	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-84	↑	↑	↑			↑	↑
S-85	↑	↑	↑			↑	↑
S-86	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-87	↑	↑	↑			↑	↑

[0048]

[表1-5]

多官能モノール 化合物	L^3	M^1	R^2	R^3	R^1	m	n
S-88						5	1
S-89	↑	↑	↑			↑	↑
S-90	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-91	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-92	↑	↑	↑			↑	↑
S-93	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-94	↑	↑	↑			↑	↑
S-95	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-96	↑	↑	↑			↑	↑
S-97	↑	↑	↑			↑	↑
S-98	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-99	↑	↑	↑			↑	↑
S-100	↑	↑				↑	↑
S-101	↑	↑	↑			↑	↑
S-102	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-103	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-104	↑	↑	↑			↑	↑
S-105	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-106	↑	↑	↑			↑	↑
S-107	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-108	↑	↑	↑			↑	↑
S-109	↑	↑	↑			↑	↑
S-110	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-111	↑	↑	↑			↑	↑

[0049]

[表1-6]

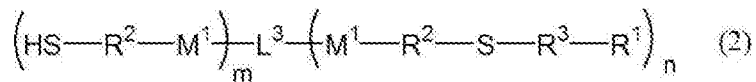
多官能モノール化合物	L^3	M^1	R^2	R^3	R^1	m	n
S-112						6	2
S-113	↑	↑	↑			↑	↑
S-114	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-115	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-116	↑	↑	↑			↑	↑
S-117	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-118	↑	↑	↑			↑	↑
S-119	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-120	↑	↑	↑			↑	↑
S-121	↑	↑	↑			↑	↑
S-122	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-123	↑	↑	↑			↑	↑
S-124	↑	↑	↑			5	3
S-125	↑	↑	↑			↑	↑
S-126	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-127	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-128	↑	↑	↑			↑	↑
S-129	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-130	↑	↑	↑			↑	↑
S-131	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-132	↑	↑	↑			↑	↑
S-133	↑	↑	↑			↑	↑
S-134	↑	↑	↑	↑		↑	↑
S-135	↑	↑	↑			↑	↑

[0050] 表1-1～1-6中、「Me」はメチル基（ $-CH_3$ ）を意図する。「OTs」はトシル基を表す。

表1-1～1-6中、 $R^1 \sim R^3$ 、 L^3 、及び M^1 は、式（2）における各部に対応する基であり、m及びnは式（2）におけるm及びnに対応する数で

ある。

[0051] [化6]



[0052] 表1-1～1-6中の記号は、以下の内容を意図する。

＊：L³とM¹の連結箇所を示す。

●：M¹、及びR²の列においては、M¹とR²の連結箇所を示す。また、R³の列においては、R³と－S－基との連結箇所を示す。

○：チオール（－SH）基、又は－S－基との連結箇所を示す。

R³、R¹の波線：R³とR¹との連結箇所を示す。

上矢印：直上の欄と同じという意味を示す。

[0053] [光重合開始剤]

硬化性組成物は、光重合開始剤を含有する。

光重合開始剤としては、重合性化合物の重合を開始することができれば特に制限されず、公知の光重合開始剤を用いることができる。光重合開始剤としては、例えば、紫外線領域から可視光線領域に対して感光性を有するものが好ましい。光重合開始剤は、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、重合性化合物の種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

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

[0054] 光重合開始剤の含有量としては、硬化性組成物の全固形分に対して、1～9質量％が好ましい。

光重合開始剤の含有量が、硬化性組成物の全固形分に対して、1～9質量％だと、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜のパターン形状がより優れる。

光重合開始剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。光

重合開始剤を2種以上併用する場合には、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0055] 光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を含有するもの、オキサジアゾール骨格を含有するもの、等）、アシルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィン化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール、オキシム誘導体等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテル、アミノアセトフェノン化合物、及び、ヒドロキシアセトフェノン等が挙げられる。

上記トリアジン骨格を含有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、若林ら著、Bull. Chem. Soc. Japan, 42、2924（1969）記載の化合物、英国特許1388492号明細書記載の化合物、特開昭53-133428号公報記載の化合物、独国特許3337024号明細書記載の化合物、F. C. Schaefer等によるJ. Org. Chem. ; 29、1527（1964）記載の化合物、特開昭62-58241号公報記載の化合物、特開平5-281728号公報記載の化合物、特開平5-34920号公報記載の化合物、米国特許第4212976号明細書記載の化合物、等が挙げられる。

[0056] 露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン化合物、ベンジルジメチルケタール化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、メタロセン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾチアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、アセトフェノン化合物及びその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体及びその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、並びに3-アリアル置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

[0057] なかでも、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、アシルホスフィン化合物、フォスフィンオキサイド化合物、オキシム化合物

、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム化合物、ベンゾフェノン化合物、又はアセトフェノン化合物がより好ましく、トリハロメチルトリアジン化合物、 α -アミノケトン化合物、オキシム化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、及びベンゾフェノン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が更に好ましい。

[0058] 特に、硬化性組成物を遮光膜の作製に使用する場合には、微細なパターンをシャープな形状で形成する必要があるため、硬化性と共に未露光部に残渣がなく現像されることが重要である。このような観点からは、光重合開始剤としてはオキシム化合物を使用することが特に好ましい。特に、微細なパターンを形成する場合、硬化用露光にステッパー露光を用いるが、この露光機はハロゲンにより損傷される場合があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要がある。これらの点を考慮すれば、微細パターンを形成するには、光重合開始剤としては、オキシム化合物を用いるのが特に好ましい。

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

[0059] 光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン化合物、アミノアセトフェノン化合物、及び、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、及び特許第4225898号公報に記載のアシルホスフィン系開始剤も用いることができる。

ヒドロキシアセトフェノン化合物としては、IRGACURE-184、DAROCUR-1173、IRGACURE-500、IRGACURE-2959、及びIRGACURE-127（商品名、いずれもBASF社製）が挙げられる。

アミノアセトフェノン化合物としては、市販品であるIRGACURE-907、IRGACURE-369、及びIRGACURE-379EG（商品名、いずれもBASF社製）が挙げられる。アミノアセトフェノン化合

物としては、365 nm又は405 nm等の長波光源に吸収波長がマッチングされた特開2009-191179公報に記載の化合物も挙げられる。

アシルホスフィン化合物としては、市販品であるIRGACURE-819、及びDAROCUR-TPO（商品名、いずれもBASF社製）が挙げられる。

[0060] <オキシム化合物>

光重合開始剤として、より好ましくはオキシム化合物（オキシム系開始剤）が挙げられる。

光重合開始剤がオキシム化合物である、上記硬化性組成物は、より優れた露光感度を有する。また、オキシム化合物は高感度で重合効率がよく、着色剤濃度によらず硬化性組成物層を硬化でき、着色剤の濃度を高く設計しやすいため好ましい。

オキシム化合物の具体例としては、特開2001-233842号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報記載の化合物、及び特開2006-342166号公報記載の化合物が挙げられる。

オキシム化合物としては、3-ベンゾイロキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイロキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、及び2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン等が挙げられる。

また、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 1653-1660)、J. C. S. Perkin II (1979年) pp. 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995年) pp. 202-232に記載の化合物、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報、及び特開2006-3

4 2 1 6 6 号公報の各公報に記載の化合物等も挙げられる。

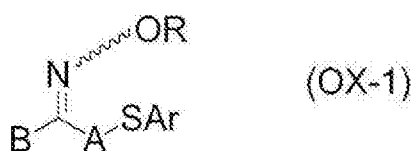
市販品では I R G A C U R E - O X E 0 1 (B A S F 社製)、I R G A C U R E - O X E 0 2 (B A S F 社製)、I R G A C U R E - O X E 0 3 (B A S F 社製)、又は I R G A C U R E - O X E 0 4 (B A S F 社製) も好適に用いられる。また、T R - P B G - 3 0 4 (常州強力電子新材料有限公司製)、アデカアークルズ N C I - 8 3 1 及びアデカアークルズ N C I - 9 3 0 (A D E K A 社製)、又は N - 1 9 1 9 (カルバゾール・オキシムエステル骨格含有光開始剤 (A D E K A 社製)) も用いることができる。

[0061] 上記記載以外のオキシム化合物として、カルバゾール N 位にオキシムが連結した特表 2 0 0 9 - 5 1 9 9 0 4 号公報に記載の化合物；ベンゾフェノン部位にヘテロ置換基が導入された米国特許第 7 6 2 6 9 5 7 号公報に記載の化合物；色素部位にニトロ基が導入された特開 2 0 1 0 - 1 5 0 2 5 号公報及び米国特許公開 2 0 0 9 - 2 9 2 0 3 9 号に記載の化合物；国際公開特許 2 0 0 9 - 1 3 1 1 8 9 号公報に記載のケトオキシム化合物；トリアジン骨格とオキシム骨格を同一分子内に含有する米国特許 7 5 5 6 9 1 0 号公報に記載の化合物；4 0 5 n m に吸収極大を有し g 線光源に対して良好な感度を有する特開 2 0 0 9 - 2 2 1 1 1 4 号公報に記載の化合物；等を用いてもよい。

好ましくは、例えば、特開 2 0 1 3 - 2 9 7 6 0 号公報の段落 0 2 7 4 ~ 0 2 7 5 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。

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

[0062] [化7]



[0063] 式 (OX-1) 中、R 及び B は各々独立に 1 価の置換基を表し、A は 2 価の有機基を表し、A_r はアリール基を表す。

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

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

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

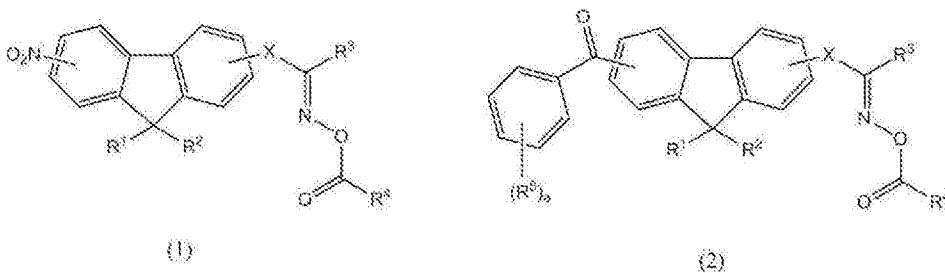
式 (OX-1) 中、B で表される 1 価の置換基としては、アリール基、複素環基、アリールカルボニル基、又は、複素環カルボニル基が好ましい。これらの基は 1 以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が挙げられる。

式 (OX-1) 中、A で表される 2 価の有機基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキレン基、シクロアルキレン基、又は、アルキニレン基が好ましい。これらの基は 1 以上の置換基を有していてもよい。置換基としては、前述した置換基が挙げられる。

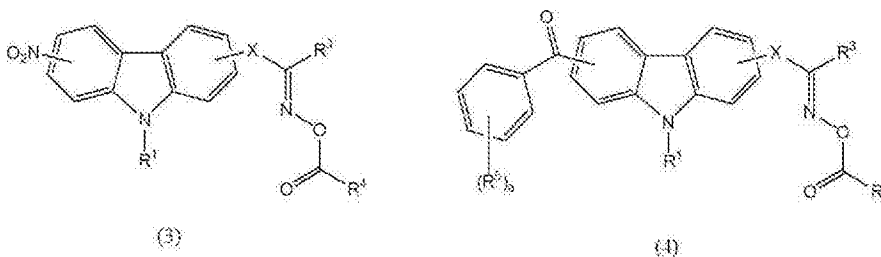
[0064] 光重合開始剤として、フッ素原子を含有するオキシム化合物を用いることもできる。フッ素原子を含有するオキシム化合物の具体例としては、特開 2010-262028 号公報記載の化合物；特表 2014-500852 号公報記載の化合物 24、36 ~ 40；特開 2013-164471 号公報記載の化合物 (C-3)；等が挙げられる。この内容は本明細書に組み込まれる。

[0065] 光重合開始剤として、下記一般式 (1) ~ (4) で表される化合物を用いることもできる。

[0066] [化8]



[0067] [化9]



[0068] 式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基、炭素数6～30のアリール基、又は、炭素数7～30のアリールアルキル基を表し、 R^1 及び R^2 がフェニル基の場合、フェニル基同士が結合してフルオレン基を形成してもよく、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、 X は、直接結合又はカルボニル基を示す。

[0069] 式(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、式(1)における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 と同義であり、 R^5 は、 $-R^6$ 、 $-OR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-COR^6$ 、 $-CONR^6R^6$ 、 $-NR^6COR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^6$ 、 $-SCOR^6$ 、 $-OCSR^6$ 、 $-COSR^6$ 、 $-CSOR^6$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、 R^6 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、 X は、直接結合又はカルボニル基を表し、 a は0～4の整数を表す。

[0070] 式(3)において、R¹は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数4～20の脂環式炭化水素基、炭素数6～30のアリール基、又は、炭素数7～30

のアリールアルキル基を表し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、Xは、直接結合又はカルボニル基を示す。

[0071] 式(4)において、 R^1 、 R^3 及び R^4 は、式(3)における R^1 、 R^3 及び R^4 と同義であり、 R^5 は、 $-R^6$ 、 $-OR^6$ 、 $-SR^6$ 、 $-COR^6$ 、 $-CONR^6$ 、 $-NR^6COR^6$ 、 $-OCOR^6$ 、 $-COOR^6$ 、 $-SCOR^6$ 、 $-OCSR^6$ 、 $-COSR^6$ 、 $-CSOR^6$ 、 $-CN$ 、ハロゲン原子又はヒドロキシ基を表し、 R^6 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～30のアリールアルキル基又は炭素数4～20の複素環基を表し、Xは、直接結合又はカルボニル基を表し、aは0～4の整数を表す。

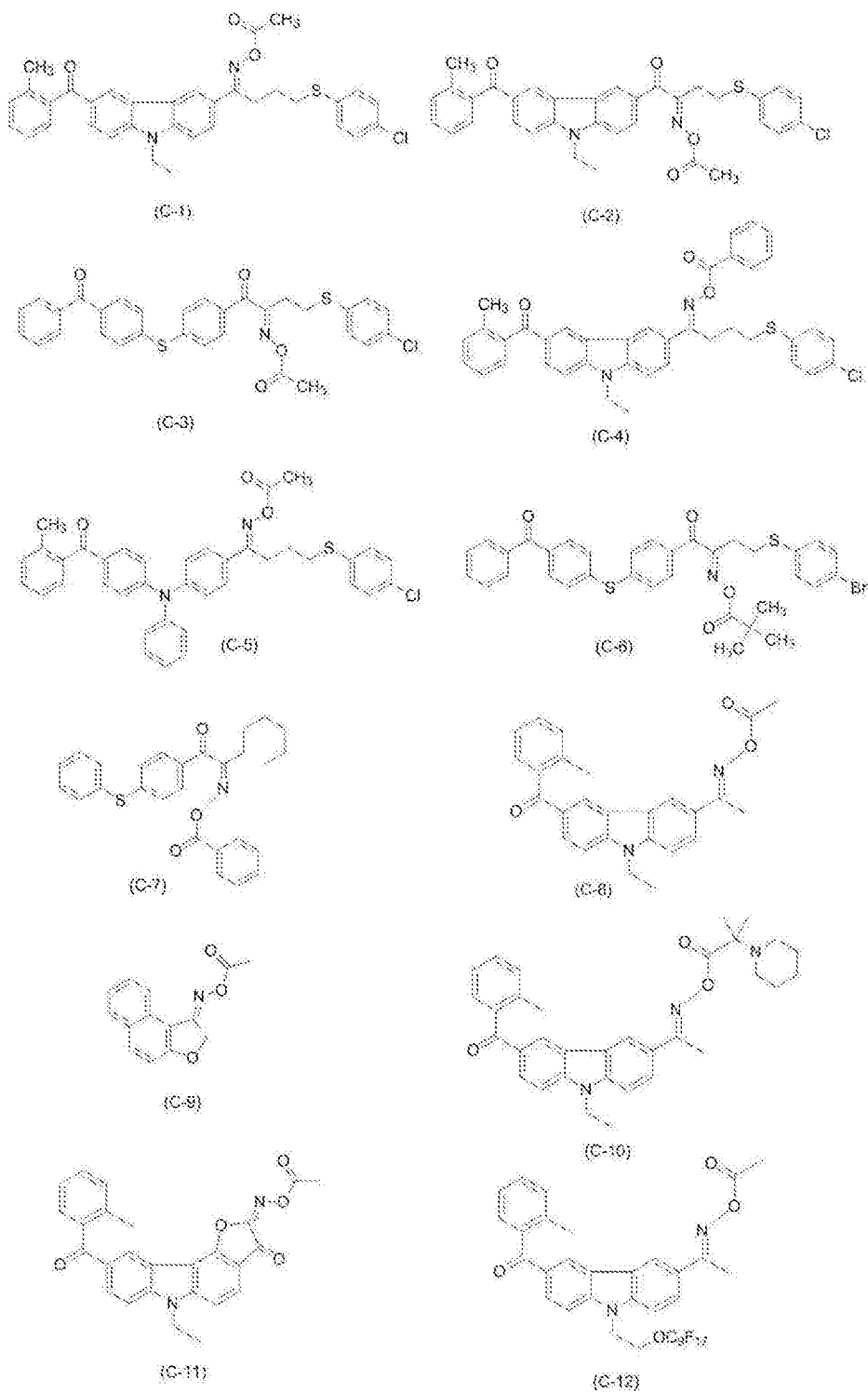
[0072] 上記式(1)及び式(2)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、シクロヘキシル基又はフェニル基が好ましい。 R^3 はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はキシリル基が好ましい。 R^4 は炭素数1～6のアルキル基又はフェニル基が好ましい。 R^5 はメチル基、エチル基、フェニル基、トリル基又はナフチル基が好ましい。Xは直接結合が好ましい。

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

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

[0073] 硬化性組成物に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。

[0074] [化10]



[0075] オキシム化合物は、350 nm～500 nmの波長領域に極大吸収波長を有するものが好ましく、360 nm～480 nmの波長領域に極大吸収波長を有するものがより好ましく、365 nm及び405 nmの吸光度が高いも

のが更に好ましい。

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

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

光重合開始剤は、必要に応じて2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0076] 〔重合性化合物〕

硬化性組成物は、重合性化合物を含有する。

重合性化合物の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、1～40質量%が好ましく、10～40質量%がより好ましい。

重合性化合物の含有量が、硬化性組成物の全固形分に対して10～40質量%だと、硬化性組成物はより優れた露光感度を有する。なお、重合性化合物は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の重合性化合物を併用する場合は、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0077] 重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を含有する基を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個以上含有することが更に好ましく、5個以上含有することが特に好ましい。上限は、たとえば、15個以下である。エチレン性不飽和結合を含有する基としては、例えば、ビニル基、（メタ）アリル基、及び、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。

[0078] 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く、モノマーが好ましい。

重合性化合物の分子量は、100～3,000が好ましく、250～1,500がより好ましい。

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

モノマー、プレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等）又はそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、及び不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシ基、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を含有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類又はエポキシ類との付加反応物、及び、上記不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基、エポキシ基等の親電子性置換基を含有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、又は、チオール類との反応物、ハロゲン基又はトシルオキシ基等の脱離性置換基を含有する不飽和カルボン酸エステル又はアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、又は、チオール類との反応物も好適である。また、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落0095～0108に記載の化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0079] 重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を含有する基を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20

13-29760号公報の段落0227、特開2008-292970号公報の段落0254～0257に記載の化合物を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0080] 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KAYARAD D-330、PET-30、日本化薬社製）、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート（市販品としてはKAYARAD D-320、日本化薬社製）、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD D-310、日本化薬社製）、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート（市販品としてはKAYARAD DPHA、日本化薬社製、A-DPH-12E、新中村化学社製）、及びこれらの（メタ）アクリロイル基がエチレングリコール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、新中村化学社製）、及び、KAYARAD RP-1040（日本化薬社製）等を使用することもできる。

以下に好ましい重合性化合物の態様を示す。

[0081] 重合性化合物は、カルボン酸基、スルホン酸基、又は、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としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルが好ましく、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシ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ものが更に好ましい。市販品としては、例えば、東亜合成社製の、アロニックスTO-2349、M-305、M-510、及び、M-520等が挙げられる。

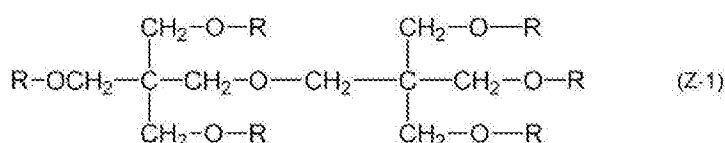
[0082] 酸基を含有する重合性化合物の好ましい酸価としては、0.1～40mg KOH/gであり、より好ましくは5～30mg KOH/gである。重合性

化合物の酸価が、 0.1 mg KOH/g 以上であれば現像溶解特性が良好であり、 40 mg KOH/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、上記範囲であることにより光重合性能が良好で、硬化性に優れる。

[0083] 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。

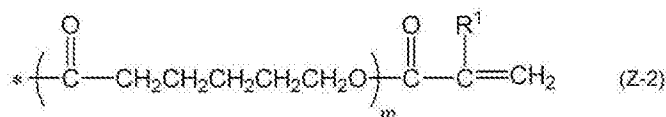
カプロラクトン構造を含有する化合物としては、分子内にカプロラクトン構造を含有する限り特に限定されるものではないが、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸及び ϵ -カプロラクトンとをエステル化することにより得られる、 ϵ -カプロラクトン変性多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。なかでも下記式(Z-1)で表されるカプロラクトン構造を含有する化合物が好ましい。

[0084] [化11]



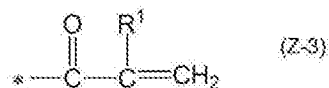
[0085] 式(Z-1)中、6個のRは全てが下記式(Z-2)で表される基であるか、又は6個のRのうち1～5個が下記式(Z-2)で表される基であり、残余が下記式(Z-3)で表される基である。

[0086] [化12]



[0087] 式(Z-2)中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 m は1又は2の数を示し、 $\ast$ は結合手を示す。

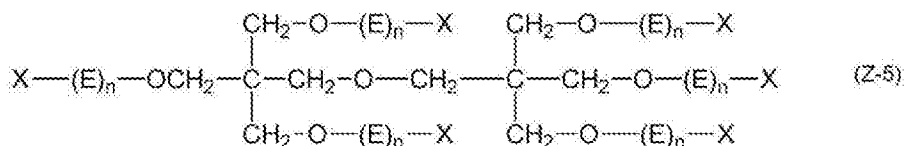
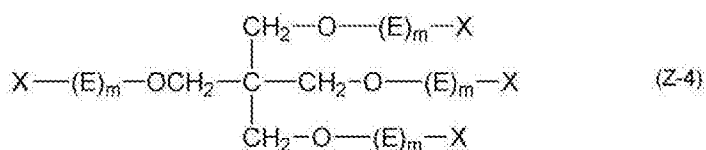
[0088] [化13]

[0089] 式 (Z-3) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、* は結合手を示す。

[0090] 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 (式 (Z-1) ~ (Z-3) において m が 1、式 (Z-2) で表される基の数が 2、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-30 (同式において、 m が 1、式 (Z-2) で表される基の数が 3、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-60 (同式において、 m が 1、式 (Z-2) で表される基の数が 6、 R^1 が全て水素原子である化合物)、DPCA-120 (同式において m が 2、式 (Z-2) で表される基の数が 6、 R^1 が全て水素原子である化合物) 等が挙げられる。

[0091] 重合性化合物は、下記式 (Z-4) 又は (Z-5) で表される化合物を用いることもできる。

[0092] [化14]



[0093] 式 (Z-4) 及び (Z-5) 中、 E は、各々独立に、 $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}_2\text{O}-$ 、又は $-(\text{CH}_2)_y\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ を表し、 y は、各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、
 X は、各々独立に、(メタ) アクリロイル基、水素原子、又はカルボン酸基を表す。

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 は各々独立に 0 ~ 10 の整数を表し、各 m の合計は 0 ~ 40 の整数である。
。

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

[0094] 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。

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。

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。

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

[0095] 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。このような構成とすることにより、
現像性をより向上できる。

[0096] 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。
。

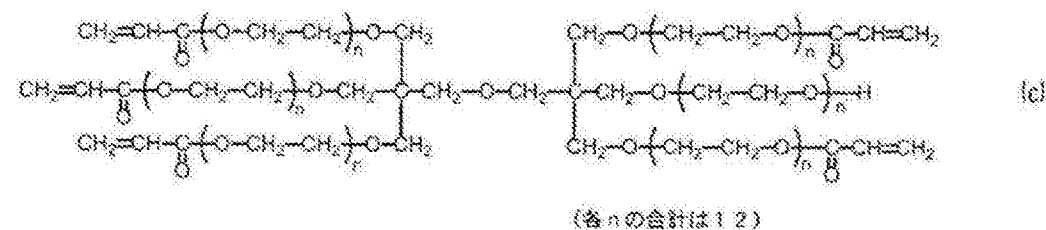
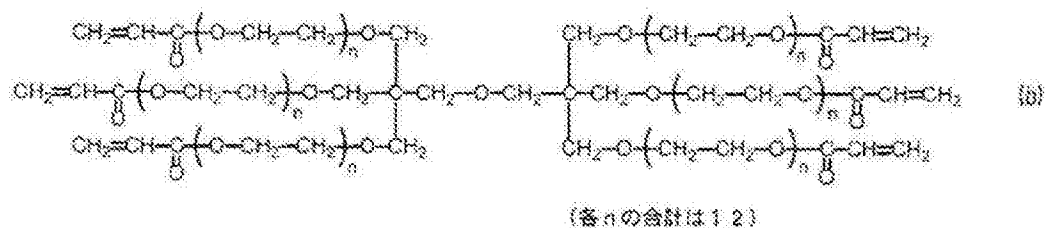
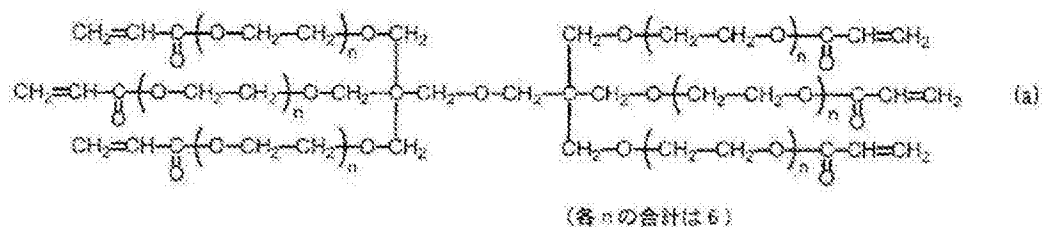
[0097] 式 (Z-4) 又は式 (Z-5) で表される化合物は、従来公知の工程である、
ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールにエチレンオキシド

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

[0098] 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。

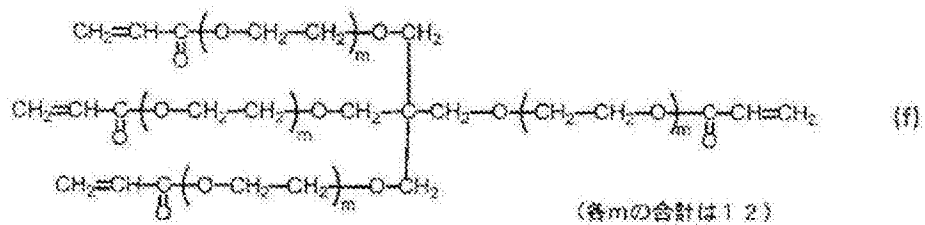
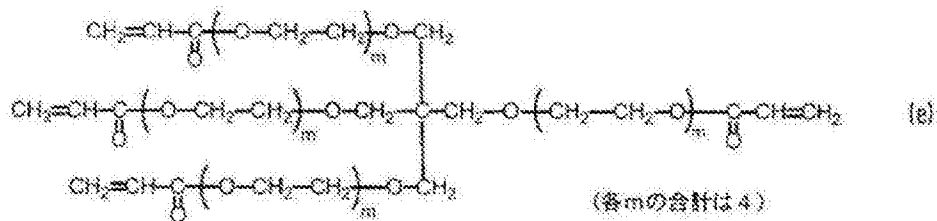
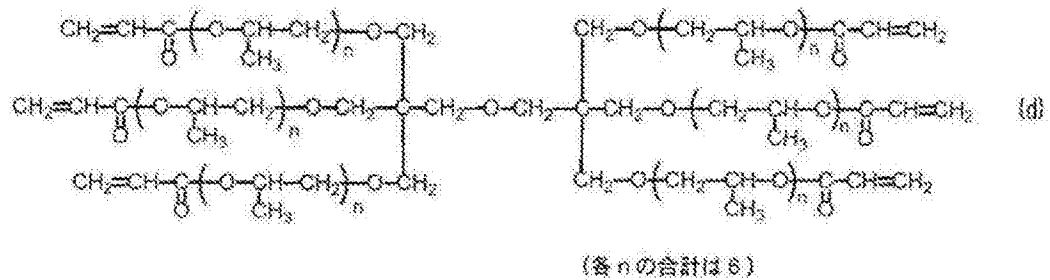
具体的には、下記式（a）～（f）で表される化合物（以下、「例示化合物（a）～（f）」とも称する。）が挙げられ、中でも、例示化合物（a）、（b）、（e）、（f）が好ましい。

[0099] [化15]



[0100]

[化16]



[0101] 式(Z-4)及び(Z-5)で表される重合性化合物の市販品としては、例えばサートマー社製のエチレンオキシ鎖を4個含有する4官能アクリレートであるSR-494、日本化薬社製のペンチレンオキシ鎖を6個含有する6官能アクリレートであるDPCA-60、イソブチレンオキシ鎖を3個含有する3官能アクリレートであるTPA-330等が挙げられる。

[0102] 重合性化合物としては、特公昭48-41708号公報、特開昭51-37193号公報、特公平2-32293号公報、特公平2-16765号公報に記載されたウレタンアクリレート類；特公昭58-49860号公報、特公昭56-17654号公報、特公昭62-39417号公報、及び特公昭62-39418号公報に記載されたエチレンオキサイド系骨格を含有するウレタン化合物類；も好適である。また、特開昭63-277653号公

報、特開昭63-260909号公報、及び特開平1-105238号公報に記載された、分子内にアミノ構造及び／又はスルフィド構造を含有する付加重合性化合物類を用いることによって、非常に感光スピードに優れた硬化性組成物を得ることができる。

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

- [0103] 重合性化合物は、SP（Solubility Parameter：溶解パラメータ）値が、9.50以上であることが好ましく、10.40以上であることがより好ましく、10.60以上が更に好ましい。

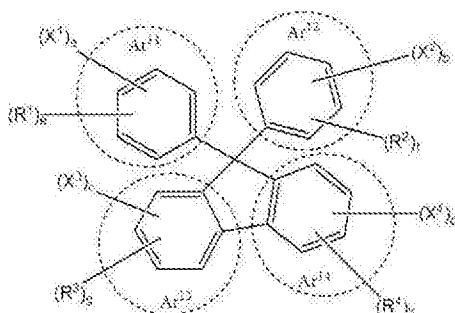
本明細書においてSP値は、特に断らない限り、Hoy法によって求める（H. L. Hoy Journal of Painting, 1970, Vol. 42, 76-118）。SP値については単位を省略して示しているが、その単位は $\text{cal}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$ である。

- [0104] 硬化性組成物は、現像残渣改善の観点から、カルド骨格を含有する重合性化合物を含有することも好ましい。

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

- [0105] 式（Q3）

[化17]



[0106] 上記式 (Q 3) 中、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を含有するアリール基を表す。 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に重合性基を含有する置換基を表し、上記置換基中の炭素原子はヘテロ原子によって置換されていてもよい。 a 及び b はそれぞれ独立に 1 ～ 5 の整数を表し、 c 及び d はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数を表す。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表し、 e 、 f 、 g 及び h はそれぞれ独立に 0 以上の整数を表し、 e 、 f 、 g 及び h の上限値はそれぞれ $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が含有することができる置換基の数から a 、 b 、 c 又は d をそれぞれ減じた値である。但し、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひとつとして含有する多環芳香族炭化水素基である場合は、 $X^1 \sim X^4$ 及び $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

[0107] 式 (Q 3) 中、 $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が表す破線で囲まれたベンゼン環を含有するアリール基は、炭素数 6 ～ 14 のアリール基であることが好ましく、炭素数 6 ～ 10 のアリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基) であることがより好ましく、フェニル基 (破線で囲まれたベンゼン環のみ) であることが更に好ましい。

[0108] 式 (Q 3) 中、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に重合性基を含有する置換基を表し、上記置換基中の炭素原子はヘテロ原子によって置換されていてもよい。 $X^1 \sim X^4$ が表す重合性基を含有する置換基としては特に制限はないが、重合性基を含有する脂肪族基であることが好ましい。

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

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

わなない-CH₂-が酸素原子又は硫黄原子で置換されていることがより好ましく、上記脂肪族基中の隣り合わない-CH₂-が酸素原子で置換されていることが更に好ましい。X¹~X⁴が表す重合性基を含有する脂肪族基は、ヘテロ原子によって1~2箇所置換されていることが好ましく、ヘテロ原子によって1箇所置換されていることがより好ましく、Ar¹¹~Ar¹⁴が表す破線で囲まれたベンゼン環を含有するアリール基に隣接する1箇所がヘテロ原子によって置換されていることが更に好ましい。

X¹~X⁴が表す重合性基を含有する脂肪族基に含まれる重合性基としては、ラジカル重合又はカチオン重合可能な重合性基（以下、それぞれラジカル重合性基及びカチオン重合性基とも言う）が好ましい。

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

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

Ar¹¹~Ar¹⁴が含有する置換基が含有する上記重合性基は、ラジカル重合性基であることが好ましい。

Ar¹¹~Ar¹⁴のうち2つ以上は重合性基を含有する置換基を含み、Ar¹¹~Ar¹⁴のうち2~4個が重合性基を含有する置換基を含有することが好ましく、Ar¹¹~Ar¹⁴のうち2又は3個が重合性基を含有する置換基を含有することがより好ましく、Ar¹¹~Ar¹⁴のうち2個が重合性基を含有する置換基を含有することが更に好ましい。

Ar¹¹~Ar¹⁴がそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環を縮合環のひ

とつとして含有する多環芳香族炭化水素基である場合は、 $X^1 \sim X^4$ はそれぞれ独立に破線で囲まれたベンゼン環に置換していても、破線で囲まれたベンゼン環以外の環に置換していてもよい。

[0109] 式(Q3)中、 a 及び b はそれぞれ独立に1～5の整数を表し、1又は2であることが好ましく、 a 及び b がいずれも1であることがより好ましい。

式(Q3)中、 c 及び d はそれぞれ独立に0～5の整数を表し、0又は1であることが好ましく、 c 及び d がいずれも0であることがより好ましい。

[0110] 式(Q3)中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 $R^1 \sim R^4$ が表す置換基としては特に制限はないが、例えば、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、アルキル基、アルケニル基、アシル基、ヒドロキシ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、及び、脂環基等を挙げることができる。 $R^1 \sim R^4$ が表す置換基はアルキル基、アルコキシ基又はアリール基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～5のアルコキシ基又はフェニル基であることがより好ましく、メチル基、メトキシ基又はフェニル基であることが更に好ましい。

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

[0111] 式(Q3)中、 e 、 f 、 g 及び h はそれぞれ独立に0以上の整数を表し、 e 、 f 、 g 及び h の上限値はそれぞれ $A_{r^{11}} \sim A_{r^{14}}$ が含有することができる置換基の数から a 、 b 、 c 又は d をそれぞれ減じた値である。

e 、 f 、 g 及び h はそれぞれ独立に0～8であることが好ましく、0～2であることがより好ましく、0であることが更に好ましい。

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

[0112] 式(Q3)で表される化合物としては、例えば、9, 9-ビス[4-(2

ーアクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン等が挙げられる。9, 9-ビスアリールフルオレン骨格を含有する重合性化合物としては、特開2010-254732号公報に記載の化合物類も好適に用いることができる。

[0113] このようなカルド骨格を含有する重合性化合物としては、限定されないが、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)等が挙げられる。

[0114] [任意成分]

<着色剤>

硬化性組成物は着色剤を含有することが好ましい。着色剤は、顔料、及び、染料からなる群から選択される少なくとも1種であり、有彩色着色剤でも、黒色着色剤でもよいが、黒色顔料を含有することが好ましい。

硬化性組成物における着色剤の含有量は、特に制限されないが、上記硬化性組成物により得られる硬化膜を遮光膜として用いる場合、より優れた遮光性が得られる点で、硬化性組成物の全固形分に対して、50質量%以上が好ましい。

着色剤の含有量の上限値は特に制限されないが、一般に、硬化性組成物の全固形分に対して、70質量%以下が好ましい。着色剤の含有量が上限値以下だと、硬化性組成物はより優れた塗布性を有する。

[0115] (顔料)

顔料としては、特に制限されず、公知の無機顔料及び／又は有機顔料を用いることができる。

[0116] ・無機顔料

上記無機顔料としては、特に制限されず、公知の無機顔料を用いることができる。

無機顔料としては、例えば、亜鉛華、鉛白、リトポン、酸化チタン、酸化クロム、酸化鉄、沈降性硫酸バリウム及びバライト粉、鉛丹、酸化鉄赤、黄鉛、亜鉛黄(亜鉛黄1種、亜鉛黄2種)、ウルトラマリン青、プロシア青(

フェロシアン化鉄カリ）ジルコングレー、プラセオジムイエロー、クロムチタンイエロー、クロムグリーン、ピーコック、ビクトリアグリーン、紺青（プルシアンブルーとは無関係）、バナジウムジルコニウム青、クロム錫ピンク、陶試紅、並びにサーモンピンク等が挙げられる。また、黒色の無機顔料としては、Co、Cr、Cu、Mn、Ru、Fe、Ni、Sn、Ti、及びAgからなる群より選ばれた1種又は2種以上の金属元素を含む金属酸化物、金属窒素物、及び金属酸窒化物等が挙げられる。

[0117] 無機顔料としては、含有量が少なくとも、高い光学濃度を有する硬化膜を形成することができる硬化性組成物が得られる点で、カーボンブラック、チタンブラック、及び金属顔料等（以下、「黒色顔料」ともいう。）が好ましい。金属顔料としては、例えば、Nb、V、Co、Cr、Cu、Mn、Ru、Fe、Ni、Sn、Ti、及びAgからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素を含む金属酸化物及び金属窒素物が挙げられる。

無機顔料としては、窒化チタン、酸窒化チタン、窒化ニオブ、窒化バナジウム、銀、又は錫を含有する金属顔料、並びに銀、及び錫を含有する金属顔料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、窒化チタン、酸窒化チタン、窒化ニオブ、及び窒化バナジウムからなる群から選択される少なくとも1種を含有することがより好ましい。窒化ニオブ、及び窒化バナジウムは、酸窒化ニオブ、及び酸窒化バナジウムでもよい。

なお、無機顔料としては、カーボンブラックを用いることもできる。カーボンブラックの具体例としては、市販品である、C. I. ピグメントブラック 1等の有機顔料C. I. ピグメントブラック 7等の無機顔料が挙げられるがこれらに限定されない。

[0118] 硬化性組成物には、黒色顔料として記載した顔料以外で赤外線吸収性を有する顔料を用いることもできる。

赤外線吸収性を有する顔料としては、タングステン化合物、及び金属ホウ化物等が好ましく、なかでも、赤外領域の波長における遮光性に優れる点から、タングステン化合物が好ましい。特に露光による硬化効率に関わる光重

合開始剤の光吸収波長領域と、可視光領域の透光性に優れる観点からタングステン化合物が好ましい。

[0119] これらの顔料は、2種以上併用してもよく、また、後述する染料と併用してもよい。色味を調整するため、及び、所望の波長領域の遮光性を高めるため、例えば、黒色顔料、又は赤外線遮光性を有する顔料に、赤色、緑色、黄色、オレンジ色、紫色、及びブルーなどの有彩色顔料若しくは後述する染料を混ぜる態様が挙げられる。黒色顔料、又は赤外線遮光性を有する顔料に、赤色顔料若しくは染料、又は、紫色顔料若しくは染料を混合することが好ましく、黒色顔料、又は赤外線遮光性を有する顔料に赤色顔料を混合することがより好ましい。

更に、後述する近赤外線吸収剤、赤外線吸収剤を加えても良い。

[0120] 黒色顔料は、チタンブラック及び／又は酸窒化ニオブを含有することが好ましい。チタンブラックとは、チタン原子を含有する黒色粒子である。好ましくは低次酸化チタン、酸窒化チタン又は窒化チタン等である。チタンブラック粒子は、分散性向上、凝集性抑制などの目的で必要に応じ、表面を修飾することが可能である。酸化珪素、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。

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

具体的には、平均一次粒子径で10nm～45nmの範囲のものが好ましい。

[0121] なお、顔料の平均一次粒子径は、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を用いることができる。

本明細書において、顔料の平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡を用いて得た粒子像の最大長（ D_{max} ：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（ D_{V-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（ $D_{max} \times D_{V-max}$ ） $1/2$ を粒子径とした。顔料の平均一次粒子径は、この方法で100個の粒子の粒子径を測定し、その算術平均値を意図する。

- [0122] チタンブラック及び酸窒化ニオブの比表面積は特に制限されないが、チタンブラック及び酸窒化ニオブを撥水化剤で表面処理した後の撥水性が所定の性能となるために、BET（Brunauer, Emmett, Teller）法にて測定した値が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。

チタンブラックの市販品の例としては、チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、13M-T（商品名、三菱マテリアル（株）製）、ティラック（Tilack）D（商品名、赤穂化成（株）製）、窒化チタン50nm（商品名、和光純薬（株）製）などが挙げられる。

- [0123] 着色剤として、酸窒化チタン、窒化チタン又は酸窒化ニオブを使用することが好ましく、得られる硬化膜の耐湿性がより優れるという理由から、窒化チタン又は酸窒化ニオブがより好ましく、酸窒化ニオブが更に好ましい。これは、これらの着色剤が疎水性であるためと考えられる。

- [0124] 更に、チタンブラックを、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体として含有することも好ましい。

この形態において、チタンブラックは、硬化性組成物中において被分散体として含有されるものであり、被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（ Si/Ti ）が質量換算で0.05以上が好ましく、0.05～0.5がより好ましく、0.07～0.4が更に好ましい。

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。

被分散体の含有比（ S_i / T_i ）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。

先ず、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、この分散物を高温（例えば、850～1,000℃）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、 S_i と T_i とを含有する被分散体を得ることができる。上記還元処理は、アンモニアなどの還元性ガスの雰囲気下で行うこともできる。

酸化チタンとしては、TTO-51N（商品名、石原産業製）などが挙げられる。

シリカ粒子の市販品としては、AEROSIL（登録商標）90、130、150、200、255、300、380（商品名、エボニック製）などが挙げられる。

酸化チタンとシリカ粒子との分散は、分散剤を用いてもよい。分散剤としては、後述する分散剤の欄で説明するものが挙げられる。

上記の分散は溶剤中で行ってもよい。溶剤としては、水、有機溶剤が挙げられる。後述する有機溶剤の欄で説明するものが挙げられる。

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

[0125] チタンブラック及び S_i 原子を含む被分散体中の S_i 原子と T_i 原子との含有比（ S_i / T_i ）を好適な範囲（例えば0.05以上）に調整することで、この被分散体を含む硬化性組成物を用いて硬化膜を形成した際に、硬化膜の形成領域外における硬化性組成物由来の残渣物が低減される。なお、残渣物は、チタンブラック粒子、樹脂成分等の硬化性組成物に由来する成分を含むものである。

残渣物が低減される理由は未だ明確ではないが、上記のような被分散体は

粒子径が小さくなる傾向があり（例えば、粒子径30nm以下）、更に、この被分散体のSi原子が含まれる成分が増すことにより、膜全体の下地との吸着性が低減される。これが、硬化膜の形成における未硬化の硬化性組成物（特に、チタンブラック）の現像除去性の向上に寄与すると推測される。

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

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、特開2013-249417号公報の段落0033に記載の方法（1-1）又は方法（1-2）を用いて測定できる。

硬化性組成物を硬化して得られた硬化膜に含有される被分散体について、その被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）が0.05以上か否かを判断するには、特開2013-249417号公報の段落0035に記載の方法（2）を用いることができる。

[0126] チタンブラック及びSi原子を含む被分散体において、チタンブラックは、上記したものを使用できる。

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、Ni等の複合酸化物、酸化コバルト、酸化鉄、カーボンブラック、アニリンブラック等からなる黒色顔料を、1種又は2種以上組み合わせて用いてもよい。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。

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

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

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

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

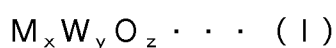
[0127]

硬化性組成物は、顔料としてタングステン化合物、及び／又は金属ホウ化物を使用できる。

タングステン化合物、及び金属ホウ化物は、赤外線（波長が約800～1,200nmの光）に対しては吸収が高く（すなわち、赤外線に対する遮光性（遮蔽性）が高く）、可視光に対しては吸収が低い赤外線遮蔽材である。このため、硬化性組成物は、タングステン化合物、及び／又は金属ホウ化物を含有することで、赤外領域における遮光性が高く、可視光領域における透光性が高いパターンを形成できる。

タングステン化合物、及び金属ホウ化物は、画像形成に用いられる、高圧水銀灯、KrF、ArFなどの露光に用いられる可視域より短波の光に対しても吸収が小さい。このため、前述の重合性化合物、光重合開始剤、及び後述のアルカリ可溶性樹脂と組み合わせられることにより、優れたパターンが得られるとともに、パターン形成において、現像残渣をより抑制できる。

[0128] タングステン化合物としては、酸化タングステン系化合物、ホウ化タングステン系化合物、硫化タングステン系化合物などを挙げることができ、下記一般式（組成式）（I）で表される酸化タングステン系化合物が好ましい。



Mは金属、Wはタングステン、Oは酸素を表す。

$$0.001 \leq x/y \leq 1.1$$

$$2. \quad 2 \leq z/y \leq 3.0$$

[0129] Mの金属としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Sn、Pb、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Rb、Csなどが挙げられるが、アルカリ金属が好ましい。Mの金属は1種でも2種以上でもよい。

[0130] Mはアルカリ金属であることが好ましく、Rb又はCsがより好ましく、Csが更に好ましい。

[0131] x/y が0.001以上であることにより、赤外線を十分に遮蔽することができ、1.1以下であることにより、タングステン化合物中に不純物相が生成されることをより確実に回避することができる。

z/y が2.2以上であることにより、材料としての化学的安定性をより向上させることができ、3.0以下であることにより赤外線を十分に遮蔽することができる。

[0132] 一般式(1)で表される酸化タングステン系化合物の具体例としては、Cs_{0.33}WO₃、Rb_{0.33}WO₃、K_{0.33}WO₃、Ba_{0.33}WO₃などを挙げることができ、Cs_{0.33}WO₃又はRb_{0.33}WO₃が好ましく、Cs_{0.33}WO₃がより好ましい。

[0133] タングステン化合物は微粒子であることが好ましい。タングステン微粒子の平均一次粒子径は、800nm以下であることが好ましく、400nm以下であることがより好ましく、200nm以下であることが更に好ましい。平均一次粒子径がこのような範囲であることによって、タングステン微粒子が光散乱によって可視光を遮断しにくくなることから、可視光領域における透光性をより確実にすることができる。光散乱を回避する観点からは、平均一次粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、タングステン微粒子の平均一次粒子径は、通常、1nm以上である。

[0134] タングステン化合物は2種以上を使用することが可能である。

[0135] タングステン化合物は市販品として入手可能である。タングステン化合物が、例えば酸化タングステン系化合物である場合、酸化タングステン系化合物は、タングステン化合物を不活性ガス雰囲気又は還元性ガス雰囲気中で熱処理する方法により得ることができる（特許第4096205号公報を参照）。

酸化タングステン系化合物は、例えば、住友金属鉱山株式会社製のYMF-02などのタングステン微粒子の分散物としても入手可能である。

[0136] 金属ホウ化物としては、ホウ化ランタン (LaB_6)、ホウ化プラセオジウム (PrB_6)、ホウ化ネオジウム (NdB_6)、ホウ化セリウム (CeB_6)、ホウ化イットリウム (YB_6)、ホウ化チタン (TiB_2)、ホウ化ジルコニウム (ZrB_2)、ホウ化ハフニウム (HfB_2)、ホウ化バナジウム (VB_2)、ホウ化タンタル (TaB_2)、ホウ化クロム (CrB 、 CrB_2)、ホウ化モリブデン (MoB_2 、 Mo_2B_5 、 MoB)、ホウ化タングステン (W_2B_5) などの1種又は2種以上を挙げることができ、ホウ化ランタン (LaB_6) が好ましい。

[0137] 金属ホウ化物は微粒子であることが好ましい。金属ホウ化物微粒子の平均一次粒子径は、800nm以下であることが好ましく、300nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが更に好ましい。平均一次粒子径がこのような範囲であることによって、金属ホウ化物微粒子が光散乱によって可視光を遮断しにくくなることから、可視光領域における透光性をより確実にすることができる。光散乱を回避する観点からは、平均一次粒子径は小さいほど好ましいが、製造時における取り扱い容易性などの理由から、金属ホウ化物微粒子の平均一次粒子径は、通常、1nm以上である。

[0138] 金属ホウ化物は2種以上を使用してもよい。

[0139] 金属ホウ化物は市販品として入手可能であり、例えば、住友金属鉱山株式会社製のKHf-7等の金属ホウ化物微粒子の分散物としても、入手可能である。

[0140] ・ ・ チタン窒化物含有粒子

無機顔料としては、F e 原子を含むチタン窒化物含有粒子を用いることもできる。チタン窒化物含有粒子の製造には、通常、気相反応法が用いられ、具体的には電気炉法及び熱プラズマ法等が挙げられる。これらの製法の中でも、不純物の混入が少ない点、粒子径が揃いやすい点、及び、生産性が高い点などの理由から、熱プラズマ法が好ましい。

熱プラズマの発生方法としては、直流アーク放電、多相アーク放電、高周波（R F）プラズマ、及び、ハイブリッドプラズマ等が挙げられ、電極からの不純物の混入が少ない高周波プラズマが好ましい。熱プラズマ法によるチタン窒化物含有微粒子の具体的な製造方法としては、例えば、チタン粉末を高周波熱プラズマにより蒸発させ、窒素をキャリアガスとして装置内に導入し、冷却過程にてチタン粉末を窒化させ、チタン窒化物含有粒子を合成する方法等が挙げられる。なお、熱プラズマ法は、上記に限定されない。

[0141] チタン窒化物含有粒子の製造方法としては、特に限定されないが、国際公開第2010/147098号の段落<0037>～<0089>に記載の製造方法を参照することができる。例えば、国際公開第2010/147098号のA g 粉末に代えて、後述するF e を含む成分及び／又はS i を含む成分を用いて、これとチタン粉末材料（チタン粒子）とを混合したものを原料として、本発明の硬化性組成物に含まれるチタン窒化物含有粒子を製造することができる。

[0142] チタン窒化物含有粒子の製造に使用するチタン粉末材料（チタン粒子）は、高純度のものであることが好ましい。チタン粉末材料は、特に限定されないが、チタン元素の純度が99.99%以上であるものが好ましく、99.999%以上のものがより好ましく用いられる。

[0143] チタン窒化物含有粒子の製造に使用するチタン粉末材料（チタン粒子）は、チタン原子以外の原子を含有する場合がある。チタン粉末材料に含まれる他の原子としては、例えばF e 原子及びS i 原子などが挙げられる。

チタン粉末材料がF e 原子を含有する場合には、F e 原子の含有量は、チ

タン粉末材料の全質量に対して、0.001質量%超であることが好ましい。

チタン粉末材料がSi原子を含有する場合には、Si原子の含有量が、チタン粉末材料全質量に対して、0.002質量%超0.3質量%未満であることが好ましく、0.01～0.15質量%であることがより好ましく、0.02～0.1質量%であることが更に好ましい。Si原子の含有量が0.002質量%超であることで、硬化膜のパターニング性がより向上する。Si原子の含有量が0.3質量%未満であることで、得られるチタン窒化物含有粒子の最表層の極性がより安定化する。これにより、チタン窒化物含有粒子を分散させる際にチタン窒化物含有粒子への分散剤の吸着性が良化して、チタン窒化物含有粒子の未分散物が低減し、パーティクル発生を抑制できると考えられる。

チタン窒化物含有粒子の製造に使用するチタン粉末材料（チタン粒子）中の水分は、チタン粉末材料の全質量に対して、1質量%未満であることが好ましく、0.1質量%未満であることがより好ましく、実質的に含まないことが更に好ましい。

[0144] チタン窒化物含有粒子は、熱プラズマ法を用いて得ることにより、CuK α 線をX線源とした場合の(200)面に由来するピークの回折角 2θ （詳細は後述する）を、 42.6° 超 43.5° 以下の範囲に調整することが容易になる。

[0145] チタン窒化物含有粒子にFe原子を含有させる方法としては、特に限定されず、例えば、上述したチタン窒化物含有粒子の原料として用いられるチタン粒子（チタン粉末）を得る段階において、Fe原子を導入する方法などが挙げられる。より詳細には、クロール法などによりチタンを製造する際に、反応容器としてステンレス鋼などのFe原子を含有する材料から構成されるものを用いたり、チタンを破碎する際のプレス機及び粉碎機の方法としてFe原子を含有するものを用いたりすることによって、チタン粒子の表面にFe原子を付着させることができる。

チタン窒化物含有粒子の製造に熱プラズマ法を用いる場合には、原料であるチタン粒子の他に、F e 粒子、F e 酸化物などの成分を添加して、これらを熱プラズマ法によって窒化することによって、チタン窒化物含有粒子にF e 原子を含有させることができる。

チタン窒化物含有粒子中に含まれるF e 原子は、イオン、金属化合物（錯化合物も含む）、金属間化合物、合金、酸化物、複合酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物及び酸硫化物など、いずれの形態で含まれていてもよい。チタン窒化物含有粒子中に含まれているF e 原子は、結晶格子間位置の不純物として存在していてもよいし、結晶粒界にアモルファス状態で不純物として存在していてもよい。

[0146] 本発明者は、鋭意検討の結果、チタン窒化物含有粒子中のF e 原子の含有量が、パターニング性及び電極の防食性に関連することを知見した。チタン窒化物含有粒子中に含まれるF e 原子は、電極及び基板に対する密着性に優れており、チタン窒化物含有粒子中のチタン窒化物は、F e 原子を介して電極及び基板に付着すると考えられる。現像処理などの硬化膜のパターニング後、F e 原子は電極及び基板上に残留し、チタン窒化物は除去されやすいと考えられる。そのため、チタン窒化物含有粒子中のF e 原子の含有量を所定量以上にすることで、硬化膜のパターニング性が向上すると推測される。一方で、チタン窒化物含有粒子中に含まれるF e 原子の含有量が多すぎると、電極及び基板上に残留するF e 原子の量が増加し、電極の腐食の原因になると考えられる。そのため、チタン窒化物含有粒子中のF e 原子の含有量を所定量以下にすることで、電極の防食性が向上すると推測される。

チタン窒化物含有粒子中におけるF e 原子の含有量は、チタン窒化物含有粒子全質量に対して、0.001質量%超0.4質量%未満であることが好ましい。なかでも、0.01～0.2質量%であることがより好ましく、0.02～0.1質量%であることが更に好ましい。F e 原子の含有量が0.001質量%超であることで、硬化膜のパターニング性がより向上する。F e 原子の含有量が0.4質量%未満であることで、硬化膜による電極の防食

性がより向上する（硬化膜が電極を腐食することを抑制できる）。すなわち、チタン窒化物含有粒子中におけるF e 原子の含有量が上記範囲内にあることで、優れた硬化膜のパターニング性及び電極の防食性を得ることができる。

チタン窒化物含有粒子中におけるF e 原子の含有量は、I C P（Inductively Coupled Plasma；高周波誘導結合プラズマ）発光分光分析法により測定することができる。

[0147] チタン窒化物含有粒子は、更にS i 原子（ケイ素原子）を含有することが好ましい。これにより、硬化膜のパターニング性がより向上する。S i 原子を含有することによりパターニング性が向上する理由としては、上述したF e 原子と同様と考えられる。

チタン窒化物含有粒子中におけるS i 原子の含有量は、チタン窒化物含有粒子全質量に対して、0.002質量%超0.3質量%未満であることが好ましく、0.01～0.15質量%であることがより好ましく、0.02～0.1質量%であることが更に好ましい。S i 原子の含有量が0.002質量%超であることで、硬化膜のパターニング性がより向上する。S i 原子の含有量が0.3質量%未満であることで、チタン窒化物含有粒子の最表層の極性がより安定化する。これにより、チタン窒化物含有粒子を分散させる際にチタン窒化物含有粒子への分散剤の吸着性が良化して、チタン窒化物含有粒子の未分散物が低減し、パーティクル発生を抑制できると考えられる。

チタン窒化物含有粒子中におけるS i 原子の含有量は、上述したF e 原子と同様の方法によって測定することができる。

[0148] チタン窒化物含有粒子にS i 原子を含有させる方法としては、特に限定されず、例えば、上述したチタン窒化物含有粒子の原料として用いられるチタン粒子（チタン粉末）を得る段階において、S i 原子を導入する方法などが挙げられる。より詳細には、クロール法などによりチタンを製造する際に、反応容器としてS i 原子を含有する材料から構成されるものを用いたり、チタンを破碎する際のプレス機及び粉碎機の方法としてS i 原子を含有するも

のをを用いたりすることによって、チタン粒子の表面にS i 原子を付着させることができる。

チタン窒化物含有粒子の製造に熱プラズマ法を用いる場合には、原料であるチタン粒子の他に、S i 粒子、S i 酸化物などの成分を添加して、これらを熱プラズマ法によって窒化することによって、チタン窒化物含有粒子にS i 原子を含有させることができる。

チタン窒化物含有粒子中に含まれるS i 原子は、イオン、金属化合物（錯化合物も含む）、金属間化合物、合金、酸化物、複合酸化物、窒化物、酸窒化物、硫化物及び酸硫化物など、いずれの形態で含まれていてもよい。チタン窒化物含有粒子中に含まれるS i 原子は、結晶格子間位置の不純物として存在していてもよいし、結晶粒界にアモルファス状態で不純物として存在していてもよい。

[0149] チタン窒化物含有粒子中のチタン原子（Ti 原子）の含有量は、チタン窒化物含有粒子の全質量に対して、10～85質量%であることが好ましく、15～75質量%であることがより好ましく、20～70質量%であることが更に好ましい。チタン窒化物含有粒子中のTi 原子の含有量は、ICP発光分光分析法により測定できる。

チタン窒化物含有粒子中の窒素原子（N 原子）の含有量は、チタン窒化物含有粒子の全質量に対して、3～60質量%であることが好ましく、5～50質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることが更に好ましい。窒素原子の含有量は不活性ガス融解－熱伝導度法により分析することができる。

チタン窒化物含有粒子は、主成分としてチタン窒化物（TiN）を含み、通常、その合成時に酸素が混入する場合、及び、粒子径が小さい場合などに顕著になるが、粒子表面の酸化などにより、一部酸素原子を含有してもよい。

チタン窒化物含有粒子中の酸素原子の含有量は、チタン窒化物含有粒子の全質量に対して、1～40質量%であることが好ましく、1～35質量%で

あることがより好ましく、5～30質量%であることが更に好ましい。酸素原子の含有量は、不活性ガス融解－赤外線吸収法により分析することができる。

[0150] 分散安定性及び遮光性の観点から、チタン窒化物含有粒子の比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。比表面積はBET (Brunauer, Emmett, Teller) 法により求めることができる。

[0151] チタン窒化物含有粒子は、チタン窒化物粒子と金属微粒子からなる複合微粒子であってもよい。

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

金属微粒子としては特に限定されず、例えば、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル、カルシウム、チタン、ビスマス、アンチモン及び鉛、並びにこれらの合金、から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。中でも、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム及びイリジウム、並びにこれらの合金から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、銅、銀、金、白金及び錫、並びにこれらの合金から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。耐湿性により優れる観点から、銀であることが好ましい。

チタン窒化物含有粒子における金属微粒子の含有量としては、チタン窒化物含有粒子の全質量に対して5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、10質量%以上30質量%以下であることがより好ましい。

[0152] チタン窒化物含有粒子は、CuK α 線をX線源とした場合の(200)面

に由来するピークの回折角 2θ が 42.6° 超 43.5° 以下であることが好ましい。このような特徴をもつチタン窒化物含有粒子を含有する硬化性組成物を用いて得られる硬化膜（例えば、ブラックマトリクスなど）は、高い OD (optical density) 値を達成することが可能となる。

[0153] Cu K α 線をX線源としてチタン化合物のX線回折スペクトルを測定した場合において、最も強度の強いピークとしてTiNは(200)面に由来するピークが $2\theta = 42.5^\circ$ 近傍に、TiOは(200)面に由来するピークが $2\theta = 43.4^\circ$ 近傍にみられる。一方、最も強度の強いピークではないがアナターゼ型TiO₂は(200)面に由来するピークは $2\theta = 48.1^\circ$ 近傍に、ルチル型TiO₂は(200)面に由来するピークは $2\theta = 39.2^\circ$ 近傍に観測される。よって、酸素原子を多く含有する結晶状態であるほどピーク位置は 42.5° に対して高角度側にシフトする。

[0154] チタン窒化物含有粒子の(200)面に由来するピークの回折角 2θ は、粒子の経時安定性の観点から、 42.6° 超 43.5° 未満であることが好ましく、更に、製造時のプロセスマージンが優れる観点から、 42.7° 以上 43.5° 未満がより好ましく、更に、粒子性能の再現性が優れる観点から、 42.7° 以上 43.4° 未満が更に好ましい。副成分として酸化チタンTiO₂を含有する場合、最も強度の強いピークとしてアナターゼ型TiO₂(101)に由来するピークが $2\theta = 25.3^\circ$ 近傍に、ルチル型TiO₂(110)に由来するピークが $2\theta = 27.4^\circ$ 近傍に見られる。しかし、TiO₂は白色でありブラックマトリクスの遮光性を低下させる要因となるため、ピークとして観察されない程度に低減されていることが好ましい。

[0155] X線回折ピークの半値幅よりチタン窒化物含有粒子を構成する結晶子サイズを求めることができ、シェラーの式を用いて算出される。

[0156] 結晶子サイズは、20nm以上であることが好ましく、20~50nmであることがより好ましい。結晶子サイズが20nm以上のチタン窒化物含有粒子を用いてブラックマトリクスを形成することにより、硬化膜の透過光はそのピーク波長が475nm以下であるような青色から青紫色を呈し、高い

遮光性と紫外線感度を併せ持つブラックマトリクスを得ることができる。結晶子サイズが20nm以上であることで、活性の有する粒子表面が粒子体積に対して占める割合が小さくなり良好なバランスとなり、チタン窒化物含有粒子の耐熱性及び／又は耐久性がより優れたものとなる。

[0157] ・ ・ 原子Aを含有する金属窒化物含有粒子

また、無機顔料としては、金属窒化物含有粒子であって、上記金属窒化物含有粒子に所定の原子Aを含有する金属窒化物含有粒子を用いることもできる。

金属窒化物含有粒子中の金属としては、例えばNb、V、Cr、Y、Zr、Nb、Hf、Ta、W、及びRe等が挙げられ、Nb、又はVがより好ましい。

上記原子Aとしては、例えば、B、Al、Si、Mn、Fe、Ni、及びAg等が挙げられる。

金属窒化物含有粒子が、上記原子Aを含有する場合、その含有量としては特に制限されないが、金属窒化物含有粒子中における原子Aの含有量が、0.00005～10質量%が好ましい。

[0158] 上記原子Aを含有する金属窒化物含有粒子の製造方法としては、特に制限されず、公知の方法を用いることができる。

金属窒化物含有粒子の製造には、通常、気相反応法が用いられ、具体的には電気炉法及び熱プラズマ法等が挙げられる。これらの製法の中でも、不純物の混入が少ない点、粒子径が揃いやすい点、及び、生産性が高い点等の理由から、熱プラズマ法が好ましい。

熱プラズマ法による金属窒化物含有粒子の具体的な製造方法としては、例えば、金属微粒子製造装置（後述する「黒色複合微粒子製造装置」と同様の装置）を用いるものが挙げられる。金属微粒子製造装置は、例えば、熱プラズマを発生させるプラズマトーチ、金属原料粉末をプラズマトーチ内へ供給する材料供給装置、冷却機能を含有するチャンバ、生成された金属微粒子を分級するサイクロン、及び金属微粒子を回収する回収部によって構成される

。

本明細書において、金属微粒子とは、金属元素を含有する粒子の一次粒子径が $20\text{ nm} \sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ の粒子を意図する。

[0159] 金属微粒子製造装置を用いた金属窒化物含有粒子の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。中でも、下記の所定の平均一次粒子径の金属窒化物含有粒子の収率が高まる点で、金属微粒子製造装置を用いて金属窒化物含有粒子を製造する方法は以下に示す工程を含有することが好ましい。

工程A：プラズマトーチ内に窒素ガスを含有しない不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程。

工程B：プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、遷移金属を含有する金属原料粉末を供給し、上記金属原料粉末を蒸発させ、気相の原料金属を得る工程。

工程C：上記気相の原料金属を冷却し、遷移金属を含有する金属微粒子を得る工程。

工程D：プラズマトーチ内に窒素ガスを含有する不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程。

工程E：プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、遷移金属を含有する金属微粒子を供給し、上記金属微粒子を蒸発させ、気相の原料金属を得る工程。

工程F：上記気相の原料金属を冷却し、金属窒化物含有粒子を得る工程。

金属窒化物含有粒子の製造方法は、工程C及び／又は工程Fの後に、所望により下記の工程Gを含有してもよい。

工程G：得られた粒子を分級する工程。

更に、工程Aの前、工程Aと工程Bとの間、工程Cと工程Dとの間、又は工程Dと工程Eとの間に、以下の工程A2を含有してもよい。

工程A2：遷移金属を含有する金属原料粉末に、原子Aを混合する工程。

更に、工程A2の前に、以下の工程A3-1～A3-3を含有してもよい。

工程A3-1：プラズマトーチ内に窒素ガスを含有しない不活性ガスをプラ

ズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程。

工程 A 3 - 2 : プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、原子 A を含有する原料粉末を供給し、上記原料粉末を蒸発させ、気相の原子 A を得る工程。

工程 A 3 - 3 : 上記気相の原子 A を冷却し、微粒子化された原子 A を得る工程。

工程 A 3 - 3 の後に更に、工程 G を含有してもよい。

本明細書において、微粒子化された原子 A とは、原子 A を含有する一次粒子径が $20\text{ nm} \sim 40\text{ }\mu\text{ m}$ の粒子を意図する。

[0160] 更に、上記金属窒化物含有粒子の製造方法は、工程 F の後（工程 G を含有する場合は、工程 F の後の工程 G の後）に更に下記の工程 H を含有することが好ましい。

工程 H : 工程 F（又は工程 G）において得られた金属窒化物含有粒子を、水蒸気及び窒素ガスの混合雰囲気中に曝露し、窒化处理する工程。

所望により、上記金属窒化物含有粒子の製造方法は、工程 H の後に更に工程 G を含有してもよい。以下では、各工程の好適態様について詳述する。

[0161] 工程 A

工程 A はプラズマトーチ内に窒素ガスを含有しない不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程である。熱プラズマ炎の発生方法としては、特に限定されないが、直流アーク放電法、多相アーク放電法、高周波プラズマ法、及び、ハイブリッドプラズマ法等が挙げられ、電極からの不純物の混入が少ない高周波プラズマ法が好ましい。

高周波プラズマ法による熱プラズマ炎の発生方法としては、特に制限されず、例えば、高周波発振用コイルと石英管を含有するプラズマトーチ内にプラズマガスを供給し、上記高周波発振用コイルに高周波電流を印加することにより熱プラズマ炎を得る方法が挙げられる。

工程 A におけるプラズマガスとしては、窒素ガスを含有しない不活性ガスが挙げられる。窒素ガスを含有しない不活性ガスとしては、アルゴンガス、及び水素ガス等が挙げられる。窒素ガスを含有しない不活性ガスは、1 種を

単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0162] 工程 A 2

工程 A 2 は遷移金属を含有する金属原料粉末に、原子 A を混合する工程である。原料金属粉末及び原子 A の混合方法としては特に制限されず、公知の方法を用いることができる。例えば、金属原料粉末をプラズマトーチ内へ供給する上記材料供給装置が、混合及び分散機能を含有してもよい。具体的には、国際公開第 2010/147098 号公報の段落 0047～0058 に記載された材料供給装置を用いることができ、この内容は本明細書に組み込まれる。金属窒化物含有粒子の製造方法は、工程 A 2 の前に、以下の工程 A 3-1～A 3-3 を更に含有してもよい。

[0163] 工程 B

工程 B は、プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、遷移金属を含有する金属原料粉末を供給し、上記金属原料粉末を蒸発させ、気相の原料金属を得る工程である。プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に金属原料粉末を供給する方法としては特に制限されないが、得られる気相の原料金属が、より均一な状態となる点で、キャリアガスを用いて噴霧されることが好ましい。キャリアガスとしては、窒素ガスを含有しない不活性ガスを用いることが好ましい。窒素ガスを含有しない不活性ガスの態様は上記のとおりである。

金属窒化物含有粒子を製造する方法が、上記工程 A 2 を含有する場合、金属原料粉末のプラズマトーチ内への供給に至るまでの間、金属原料粉末は、均一な分散状態が維持されていることが好ましい。

[0164] 工程 C

工程 C は、気相の原料金属を冷却し、遷移金属を含有する金属微粒子を得る工程である。冷却方法としては特に制限されないが、冷却機能を含有するチャンバを用いることが好ましい。工程 B において得られた気相の原料金属を、上記冷却機能を含有するチャンバに導入し、チャンバ内で急冷することにより、下記の所望の粒子径の金属微粒子を生成することができる。生成した金属微粒子は、例えば、回収部により回収される。チャンバ内の雰囲気と

しては、窒素ガスを含有しない不活性ガスが好ましい。窒素ガスを含有しない不活性ガスの態様は上記のとおりである。

なお、上記工程 A～C を経ることにより、遷移金属を含有する金属微粒子が得られる。遷移金属を含有する金属微粒子は、工程 E において蒸発しやすい。金属原料粉末が不純物を含有する場合にも、上記工程 A～C を経ることにより、上記不純物を除去することができる。

[0165] 工程 D

工程 D は、プラズマトーチ内に窒素ガスを含有する不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程である。窒素を含有する不活性ガスとしては、窒素ガス、及び不活性ガスを含有する窒素ガスが挙げられる。不活性ガスとしては、アルゴンガス、及び水素ガス等が挙げられる。不活性ガスを含有する窒素ガスは、特に制限されないが、窒素ガスの含有量は、通常、10～90モル%程度であり、30～60モル%程度が好ましい。その他の態様は工程 A と同様である。

[0166] 工程 E

工程 E は、プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、遷移金属を含有する金属微粒子を供給し、上記金属微粒子を蒸発させ、気相の原料金属を得る工程である。プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に金属微粒子を供給する方法としては上記のとおりであるが、キャリアガスとしては、窒素を含有する不活性ガスが好ましい。窒素を含有する不活性ガスの態様は上記のとおりである。

工程 E では、工程 A～工程 C によって金属微粒子となった原料金属を熱プラズマ炎に供給するため、気相の原料金属が得られやすく、気相の原料金属の状態もより均一になりやすい。

[0167] 工程 F

工程 F は、気相の原料金属を冷却し、遷移金属の窒化物を含有する金属窒化物含有粒子を得る工程である。冷却方法の好適態様は上記のとおりであるが、チャンバ内の雰囲気としては、窒素ガスを含有する不活性ガスが好ましい。窒素ガスを含有する不活性ガスの好適態様は上記のとおりである。

[0168] 工程 G

工程 G は、得られた金属微粒子及び／又は金属窒化物含有粒子を分級する工程である。分級の方法としては特に制限されないが、例えば、サイクロンを用いることができる。サイクロンは、円錐上の容器を有し、容器内に旋回流を発生して、遠心力を利用して粒子を分級する機能を有する。分級は、不活性ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。不活性ガスの態様は上記のとおりである。

[0169] 工程 H

工程 H は金属窒化物含有粒子を、水蒸気及び窒素ガスの混合雰囲気に曝露し、窒化処理する工程である。この工程を経ることにより、金属窒化物含有粒子における金属窒化物の含有量をより多くすることができる。金属窒化物含有粒子を、水蒸気及び窒素ガスの混合雰囲気に曝露する方法については特に制限されないが、例えば、金属窒化物含有粒子を水蒸気及び窒素ガスを混合したガスで満たされた恒温槽に導入し、所定時間静置又は攪拌する方法が挙げられ、金属窒化物含有粒子の表面及び結晶境界がより安定化する点で静置することがより好ましい。

水蒸気及び窒素ガスの混合比率は、大気中であれば相対湿度が 25 ～ 95 % となる条件が好ましい。静置又は攪拌する時間は 0.5 ～ 72 時間が好ましく、その際の温度は 10 ～ 40 °C が好ましい。

[0170] 工程 A3-1 ～ A3-3

工程 A3-1 ～ A3-3 は、プラズマトーチ内に窒素ガスを含有しない不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程（A3-1）、プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、原子 A を含有する原料粉末を供給し、上記原料粉末を蒸発させ、気相の原子 A を得る工程（A3-2）、及び上記気相の原子 A を冷却し、原子 A からなる微粒子を得る工程（A3-3）である。それぞれの工程における態様は、上記工程 A、工程 B（遷移金属を含有する金属原料粉末に代えて、原子 A を含有する原料粉末を用いる）、及び工程 C（遷移金属を含有する金属微粒子に代えて、微粒子化された原

子Aを得る。)で説明したとおりである。

上記工程を経ることにより、原子Aが微粒子化され、工程Eにおいて原子Aが蒸発し易くなる。また、上記工程を経ることにより、原子Aを含有する原料粉末が含有する不純物（原子A以外の金属成分等）を除去することができる。

[0171] 原子Aを含有する金属窒化物含有粒子の製造方法の好適態様

原子Aを含有する金属窒化物含有粒子の製造方法の好適態様としては、以下の工程を順に有する方法が挙げられる。

工程A：プラズマトーチ内に窒素ガスを含有しない不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程。

工程B：プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、遷移金属を含有する金属原料粉末を供給し、上記金属原料粉末を蒸発させ、気相の原料金属を得る工程。

工程C：上記気相の原料金属を冷却し、遷移金属を含有する金属微粒子を得る工程。

工程G：得られた粒子を分級する工程。

工程A3-1：プラズマトーチ内に窒素ガスを含有しない不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程。

工程A3-2：プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、原子Aを含有する原料粉末を供給し、上記原料粉末を蒸発させ、気相の原子Aを得る工程。

工程A3-3：上記気相の原子Aを冷却し、微粒子化された原子Aを得る工程。

工程G：得られた粒子を分級する工程。

工程A2：遷移金属を含有する金属原料粉末（この場合、金属微粒子）に、原子A（この場合、微粒子化された原子A）を混合する工程。

工程D：プラズマトーチ内に窒素ガスを含有する不活性ガスをプラズマガスとして供給し、熱プラズマ炎を発生する工程。

工程E：プラズマトーチ内の熱プラズマ炎に、遷移金属を含有する金属微粒子を供給し、上記金属微粒子を蒸発させ、気相の原料金属を得る工程。

工程 F：上記気相の原料金属を冷却し、金属窒化物含有粒子を得る工程。

工程 G：得られた粒子を分級する工程。

工程 H：工程 Gにおいて得られた金属窒化物含有粒子を、水蒸気及び窒素ガスの混合雰囲気中に曝露し、窒化処理する工程。

上記一連の工程において、工程 A～C、及び工程 A 3－1～A 3－3 の順序を入れ替えてもよい。すなわち、工程 A 3－1～A 3－3 の後、工程 A～C を実施してもよい。

[0172] 上記の原子 A を含有する金属窒化物含有粒子の製造方法の好適態様によれば、金属原料粉末、及び原料粒子が含有する不純物を除去でき、かつ、所望の平均一次粒子径を有する金属窒化物含有粒子を製造することができる。その理由としては、遷移金属及び／又は原子 A はプラズマ処理によりイオン化され、上記イオンが冷却される際には、遷移金属、原子 A 及び不純物は、それぞれの融点を反映して微粒子化されるものと推測される。このとき、融点が高い原子は粒子化が速く、融点が高い原子は粒子化が遅くなる。そのため、上記のとおり、一度プラズマ処理された微粒子（工程 B 及び C、並びに工程 A 3－2 及び A 3－3）は単一成分（単一結晶）になりやすいものと推測される。上記により得られた単一成分の粒子を分級すれば、遷移金属の粒子及び／又は原子 A の粒子と、不純物の粒子の密度及び／又は粒径の違いにより、不純物の粒子を除去することができる。上記分級は、例えばサイクロン等を用い、分級条件を適宜設定することで行うことができる。

[0173] 金属原料粉末及び原料粉末の精製

上記工程 B において用いることのできる遷移金属を含有する金属原料粉末（以下、単に「金属原料粉末」という。）及び原子 A を含有する原料粉末（以下、単に「原料粉末」という。）としては、特に制限されないが、高純度のものであることが好ましい。金属原料粉末における遷移金属の含有量は、特に限定されないが、99.99%以上が好ましく、99.999%以上がより好ましい。原料粉末における原子 A の含有量も同様である。

[0174] 金属原料粉末及び／又は原料粉末は、所望の遷移金属及び／又は原子 A 以

外の原子を不純物として含有する場合がある。金属原料粉末に含有される不純物としては、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、マンガン、鉄、ニッケル及び銀等が挙げられる。また、原料粉末に含有される不純物としては、金属元素等が挙げられる。

[0175] 金属窒化物含有粒子の製造方法は、工程Bの前（工程A2を含有する場合は、工程A2の前）に、以下の工程A0を更に含有してもよい。

工程A0：金属原料粉末及び／又は原料粉末から不純物を除去する工程。

[0176] 工程A0

工程A0において、金属原料粉末及び／又は原料粉末から不純物を除去する方法（分離精製方法）としては特に限定されないが、例えば、ニオブについて特開2012-211048号公報の段落0013～0030に記載された方法を用いることができ、その他の金属原料粉末及び／又は原料粉末についてもこれに準じた方法を用いることができる。

[0177] 金属窒化物含有粒子の被覆

金属窒化物含有粒子は、無機化合物で被覆された金属窒化物含有粒子であってもよい。つまり、金属窒化物含有粒子と、金属窒化物含有粒子を被覆する、無機化合物を用いて形成される被覆層とを有する、被覆金属窒化物含有粒子であってもよい。無機化合物で被覆された金属窒化物含有粒子を含有する硬化性組成物は、より優れた分散安定性を有する。

無機化合物としては特に限定されず、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、及び P_2O_5 等の酸化物、並びに、水酸化アルミニウム、及び水酸化ジルコニウム等の水酸化物が挙げられる。なかでも、より薄い被膜を形成しやすく、かつ、より被覆率の高い被膜を形成しやすい点で、水酸化アルミニウムが好ましい。

金属窒化物含有粒子の屈折率を制御することを意図した場合には、低屈折率被膜としては酸化ケイ素が好ましく、高屈折率被膜としては水酸化ジルコニウムが好ましい。

金属窒化物含有粒子を無機化合物で被覆する方法については特に制限され

ないが、金属窒化物含有粒子の製造方法が、下記の無機化合物被覆工程を含有することが好ましい。

[0178] 無機化合物被覆工程

無機化合物被覆工程は上記の金属窒化物含有粒子を酸化物及び／又は水酸化物により被覆する工程である。被覆する方法としては、特に制限されないが、例えば以下の湿式コーティング法等が挙げられる。

[0179] 第一の湿式コーティング法としては、まず、上記の金属窒化物含有粒子を水と混合してスラリーを作製する。次に上記スラリーに、S i, Z r, T i, G e, A l, Y, 及び、Pからなる群から選択される少なくとも1種を含有する水溶性化合物（例えば珪ケイ酸ナトリウム）を反応させ、余分なアルカリイオンをデカンテーション及び／又はイオン交換樹脂等で除去する。その後、上記スラリーを乾燥させ、酸化物で被覆された金属窒化物含有粒子を得る。

[0180] 第二の湿式コーティング法としては、まず、上記の金属窒化物含有粒子をアルコール等の有機溶剤と混合してスラリーを作製する。次に、上記スラリー中でS i, Z r, T i, G e, A l, Y, 及び、Pからなる群から選択される少なくとも1種を含有するアルコキシド等の有機金属化合物を生成し、上記スラリーを高温で焼成する。上記スラリーを高温で焼成するとゾルゲル反応が進行し、酸化物で被覆された金属窒化物含有粒子が得られる。

[0181] 第三の湿式コーティング法としては、金属窒化物含有粒子の存在下で、尿素と塩化アルミニウムを用いて、イオン液体を含有するスラリーを作製する。このスラリーから金属窒化物含有粒子を取り出し、乾燥させ、その後、上記金属窒化物含有粒子を焼成することにより、水酸化アルミニウムを含有する水酸化物により被覆された金属窒化物含有粒子が得られる。

[0182] ・有機顔料

有機顔料としては、例えば、カラーインデックス（C. I.）ピグメントイエロー1, 2, 3, 4, 5, 6, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 24, 31, 32, 34, 35, 35:1, 36

, 36 : 1, 37, 37 : 1, 40, 42, 43, 53, 55, 60, 61
, 62, 63, 65, 73, 74, 77, 81, 83, 86, 93, 94,
95, 97, 98, 100, 101, 104, 106, 108, 109, 1
10, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120
, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 137, 138, 1
39, 147, 148, 150, 151, 152, 153, 154, 155
, 156, 161, 162, 164, 166, 167, 168, 169, 1
70, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 179
, 180, 181, 182, 185, 187, 188, 193, 194, 1
99, 213, 214等 ;

C. I. ピグメントオレンジ 2, 5, 13, 16, 17 : 1, 31, 3
4, 36, 38, 43, 46, 48, 49, 51, 52, 55, 59, 60
, 61, 62, 64, 71, 73等 ;

C. I. ピグメントレッド 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 1
4, 17, 22, 23, 31, 38, 41, 48 : 1, 48 : 2, 48 : 3
, 48 : 4, 49, 49 : 1, 49 : 2, 52 : 1, 52 : 2, 53 : 1,
57 : 1, 60 : 1, 63 : 1, 66, 67, 81 : 1, 81 : 2, 81 :
3, 83, 88, 90, 105, 112, 119, 122, 123, 144
, 146, 149, 150, 155, 166, 168, 169, 170, 1
71, 172, 175, 176, 177, 178, 179, 184, 185
, 187, 188, 190, 200, 202, 206, 207, 208, 2
09, 210, 216, 220, 224, 226, 242, 246, 254
, 255, 264, 270, 272, 279等 ;

C. I. ピグメントグリーン 7, 10, 36, 37, 58, 59等 ;

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

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

が挙げられる。なお、顔料は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0183] (染料)

染料としては、例えば特開昭64-90403号公報、特開昭64-91102号公報、特開平1-94301号公報、特開平6-11614号公報、特登2592207号、米国特許4808501号明細書、米国特許5667920号明細書、米国特許505950号明細書、特開平5-333207号公報、特開平6-35183号公報、特開平6-51115号公報、特開平6-194828号公報等に記載されている色素を使用できる。化学構造で区分すると、ピラゾールアゾ化合物、ピロメテン化合物、アニリノアゾ化合物、トリフェニルメタン化合物、アントラキノン化合物、ベンジリデン化合物、オキソノール化合物、ピラゾロトリアゾールアゾ化合物、ピリドンアゾ化合物、シアニン化合物、フェノチアジン化合物、ピロロピラゾールアゾメチン化合物等を使用できる。染料としては色素多量体を用いてもよい。色素多量体としては、特開2011-213925号公報、特開2013-041097号公報に記載されている化合物が挙げられる。分子内に重合性を有する重合性染料を用いてもよく、市販品としては、例えば、和光純薬株式会社製RDWシリーズが挙げられる。

[0184] (赤外線吸収剤)

着色剤は、更に赤外線吸収剤を含有してもよい。

赤外線吸収剤は、赤外領域（好ましくは、波長650～1,300nm）の波長領域に吸収を有する化合物を意味する。好ましくは、赤外線吸収剤は、波長675～900nmの波長領域に極大吸収波長を有する化合物が好ましい。

このような分光特性を有する着色剤としては、例えば、ピロロピロール化合物、銅化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、イミニウム化合物、チオール錯体系化合物、遷移金属酸化物系化合物、スクアリリウム化合物、ナフタロシアニン化合物、クオテリレン化合物、ジチオール金属錯体系

化合物、クロコニウム化合物等が挙げられる。

フタロシアニン化合物、ナフタロシアニン化合物、イミニウム化合物、シアニン化合物、スクアリウム化合物及びクロコニウム化合物は、特開 2010-111750 号公報の段落 0010～0081 に開示の化合物を使用してもよく、この内容は本明細書に組み込まれる。シアニン化合物は、例えば、「機能性色素、大河原信／松岡賢／北尾悌次郎／平嶋恒亮・著、講談社サイエンティフィック」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。

[0185] 上記分光特性を有する着色剤として、特開平 07-164729 号公報の段落 0004～0016 に開示の化合物及び／又は特開 2002-146254 号公報の段落 0027～0062 に開示の化合物、特開 2011-164583 号公報の段落 0034～0067 に開示の Cu 及び／又は P を含む酸化物の結晶子からなり数平均凝集粒子径が 5～200 nm である近赤外線吸収粒子を使用することもできる。

[0186] 波長 675～900 nm の波長領域に極大吸収波長を有する化合物としては、シアニン化合物、ピロロピロール化合物、スクアリウム化合物、フタロシアニン化合物、及びナフタロシアニン化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種が好ましい。

赤外線吸収剤は、25℃の水に 1 質量％以上溶解する化合物であることが好ましく、25℃の水に 10 質量％以上溶解する化合物がより好ましい。このような化合物を用いることで、耐溶剤性が良化する。

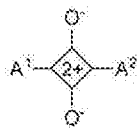
ピロロピロール化合物は、特開 2010-222557 号公報の段落番号 0049～0062 を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれることとする。シアニン化合物及びスクアリウム化合物は、国際公開 2014/088063 号公報の段落番号 0022～0063、国際公開 2014/030628 号公報の段落番号 0053～0118、特開 2014-59550 号公報の段落番号 0028～0074、国際公開 2012/169447 号公報の段落番号 0013～0091、特開 2015-176046 号公報の

段落番号0019～0033、特開2014-63144号公報の段落番号0053～0099、特開2014-52431号公報の段落番号0085～0150、特開2014-44301号公報の段落番号0076～0124、特開2012-8532号公報の段落番号0045～0078、特開2015-172102号公報の段落番号0027～0067、特開2015-172004号公報の段落番号0029～0067、特開2015-40895号公報の段落番号0029～0085、特開2014-126642号公報の段落番号0022～0036、特開2014-148567号公報の段落番号0011～0017、特開2015-157893号公報の段落番号0010～0025、特開2014-095007号公報の段落番号0013～0026、特開2014-80487号公報の段落番号0013～0047、及び特開2013-227403号公報の段落番号0007～0028等を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0187] 赤外線吸収剤は、下記一般式1～3で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種が好ましい。

一般式1

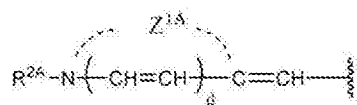
[化18]



一般式1中、A¹及びA²は、それぞれ独立に、アリール基、ヘテロアリール基又は下記一般式1-Aで表される基を表す。

一般式1-A

[化19]

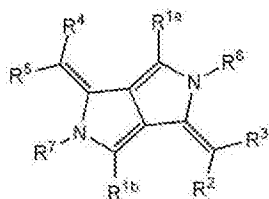


一般式1-A中、Z¹ᵃは、含窒素複素環を形成する非金属原子団を表し、R²ᵃは、アルキル基、アルケニル基、又はアラルキル基を表し、dは、0、又は

1 を表し、波線は連結手を表す。

一般式 2

[化20]



一般式 2 中、 R^{1a} 及び R^{1b} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、又はヘテロアリール基を表し、

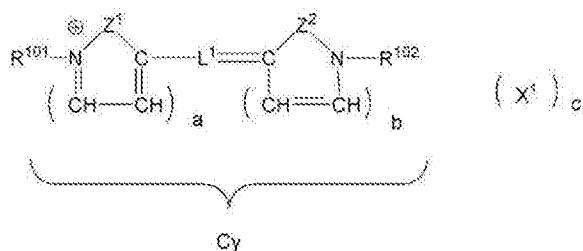
$R^2 \sim R^5$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、 R^2 と R^3 、 R^4 と R^5 は、それぞれ結合して環を形成していてもよく、

R^6 、及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、 $-B R^A R^B$ 、又は金属原子を表し、 R^A 、及び R^B は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、

R^6 は、 R^{1a} 、又は R^3 と、共有結合、又は配位結合していてもよく、 R^7 は、 R^{1b} 、又は R^5 と、共有結合、又は配位結合していてもよい。

一般式 3

[化21]



一般式 3 中、 Z^1 、及び Z^2 は、それぞれ独立に、縮環してもよい 5 員、又は 6 員の含窒素複素環を形成する非金属原子団であり、

R^{101} 、及び R^{102} は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、又はアリール基を表し、

L^1 は、奇数個のメチンからなるメチン鎖を表し、

a、及びbは、それぞれ独立に、0、又は1であり、

aが0の場合は、炭素原子と窒素原子とが二重結合で結合し、bが0の場合は、炭素原子と窒素原子とが単結合で結合し、

式中のC_yで表される部位がカチオン部である場合、X¹はアニオンを表し、cは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のC_yで表される部位がアニオン部である場合、X¹はカチオンを表し、cは電荷のバランスを取るために必要な数を表し、式中のC_yで表される部位の電荷が分子内で中和されている場合、cは0である。

[0188] (顔料誘導体)

硬化性組成物は、顔料誘導体を含有してもよい。顔料誘導体は、有機顔料の一部分を、酸性基、塩基性基又はフタルイミドメチル基で置換した構造を有する化合物が好ましい。顔料誘導体としては、着色剤Aの分散性及び分散安定性の観点から、酸性基又は塩基性基を有する顔料誘導体が好ましい。顔料誘導体は、塩基性基を有することが特に好ましい。上述した樹脂（分散剤）と、顔料誘導体との組み合わせは、分散剤が酸性分散剤で、顔料誘導体が塩基性基を有する組み合わせが好ましい。

[0189] 顔料誘導体を構成するための有機顔料としては、ジケトピロロピロール系顔料、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、チオインジゴ系顔料、イソインドリン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、スレン系顔料、金属錯体系顔料等が挙げられる。

顔料誘導体が有する酸性基としては、スルホン酸基、カルボン酸基及びその塩が好ましく、カルボン酸基及びスルホン酸基がより好ましく、スルホン酸基が更に好ましい。顔料誘導体が有する塩基性基としては、アミノ基が好ましく、三級アミノ基がより好ましい。

[0190] 硬化性組成物が顔料誘導体を含有する場合、顔料誘導体の含有量は、顔料の質量に対し、1～30質量%が好ましく、3～20質量%がより好ましい。顔料誘導体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0191] <重合禁止剤>

硬化性組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤を含有することにより硬化性組成物はより優れた経時安定性を有する。なお、本明細書において経時安定性とは、硬化性組成物を調製後、所定期間保管した場合であっても、優れたパターン形状を有する硬化膜を得ることができることを意図する。

重合禁止剤は、保管中の硬化性組成物中において、多官能チオール化合物と重合性化合物との反応が進行するのを抑制する作用を有し、上記効果が得られるものと推測される。

重合禁止剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.001～1質量%が好ましく、0.005～1質量%がより好ましく、0.05～1質量%が更に好ましい。

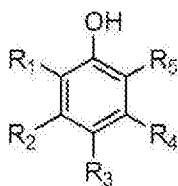
重合禁止剤の含有量が上記範囲内だと硬化性組成物はより優れた経時安定性を有する。

[0192] 重合禁止剤としては、特に制限されず、重合禁止剤として用いられる公知の化合物を用いることができる。重合禁止剤として用いられる化合物としては、例えば、フェノール系化合物、キノン系化合物、ヒンダードアミン系化合物、フェノチアジン系化合物、及びニトロベンゼン系化合物等が挙げられる。上記化合物は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0193] フェノール系化合物としては、例えば、フェノール、4-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、カテコール、4-tert-ブチル-カテコール、2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、4-ヒドロキシメチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール、ペンタエリスリトールテトラキス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート)、4-メトキシ-1-ナフトール、及び1,4-ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。

[0194] フェノール系化合物としては、式（IH-1）で示されるフェノール系化合物が好ましい。

[0195] [化22]



（IH-1）

[0196] 式（IH-1）中、 $R_1 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシ基、アミノ基、アリール基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、又はアシル基を表す。 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ連結して環を形成してもよい。

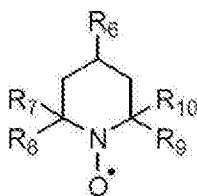
[0197] 式（IH-1）中の $R_1 \sim R_5$ としては、水素原子、炭素数1～5のアルキル基（例えば、メチル基及びエチル基等）、炭素数1～5のアルコキシ基（例えば、メトキシ基及びエトキシ基等）、炭素数2～4のアルケニル基（例えば、ビニル基等）、又はフェニル基が好ましい。

なかでも、 R_1 及び R_5 はそれぞれ独立して、水素原子又はtert-ブチル基がより好ましく、 R_2 及び R_4 は水素原子がより好ましく、 R_3 は水素原子、炭素数1～5のアルキル基又は炭素数1～5のアルコキシ基がより好ましい。

[0198] キノン系化合物としては、例えば、1,4-ベンゾキノン、1,2-ベンゾキノン、及び1,4-ナフトキノン等が挙げられる。

[0199] ヒンダードアミン系化合物としては、例えば、下記式（IH-2）で表わされる重合禁止剤が挙げられる。

[0200] [化23]



（IH-2）

[0201] 式(1H-2)中の R_6 は、水素原子、ヒドロキシ基、アミノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、又はアシル基を表す。なかでも、水素原子又はヒドロキシ基が好ましく、ヒドロキシ基がより好ましい。

式(1H-2)中の $R_7 \sim R_{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子又はアルキル基を表す。 $R_7 \sim R_{10}$ が表すアルキル基としては、炭素数1～5のアルキル基が好ましく、メチル基又はエチル基がより好ましい。

[0202] 重合禁止剤としては、上記の各化合物を1種単独で用いても、2種を併用してもよく、3種以上を併用してもよい。

重合禁止剤は、フェノール系化合物を含有することが好ましい。なかでも、重合禁止剤は2種以上のフェノール系化合物を含有することがより好ましい。異なるフェノール系化合物を含有する硬化性組成物はより優れた本発明の効果を有する。

重合禁止剤は、フェノール系化合物と、ヒンダードアミン系化合物とを含有することが好ましい。フェノール系化合物とヒンダードアミン系化合物とを含有する硬化性組成物はより優れた本発明の効果を有する。

[0203] <溶剤>

硬化性組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤としては、水、及び有機溶剤が挙げられる。硬化性組成物は有機溶剤を含有することが好ましい。

硬化性組成物が溶剤を含有する場合、硬化性組成物の固形分は10～30質量%が好ましい。硬化性組成物の固形分が下限値以上だと、粘度が低く塗布性が良化する。更に、反応性の高い化合物の濃度が低くなることから経時安定性が良化する。硬化性組成物の固形分が上限値以下だと、粘度が程度に保たれ塗布性が良化する。更に、比重の重い着色剤が沈降しにくくなり、経時安定性が良化する。

[0204] (有機溶剤)

硬化性組成物が有機溶剤を含有する場合、有機溶剤の含有量としては、硬化性組成物の全質量に対し、70～90質量%が好ましい。

なお、有機溶剤は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上の有機溶剤を併用する場合には、その合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0205] 有機溶剤としては、特に制限されないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、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、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、及び乳酸エチル等が挙げられる。

[0206] 2種以上の有機溶剤を含有する場合には、上記の3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコール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ートからなる群から選択される2種以上で構成されることが好ましい。

[0207] (水)

硬化性組成物は、水を含有してもよい。水は、意図的に添加されるものであってもよいし、硬化性組成物に含まれる各成分を添加することで不可避免的に硬化性組成物中に含有されるものであってもよい。

水の含有量は、硬化性組成物の全質量に対して、0.01～1質量%が好ましい。水の含有量が上記範囲内にあると、硬化膜を作製した際にピンホールの発生が抑制され、更に、硬化膜の耐湿性が向上する。

[0208] <分散剤>

硬化性組成物は、分散剤を含有することが好ましい。分散剤は、着色剤の分散性向上に寄与する。本明細書において、分散剤と、後述するバインダー樹脂とは、異なる成分である。

[0209] 硬化性組成物が、分散剤を含有する場合、分散剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.05～50質量%が好ましく、0.05～30質量%がより好ましい。

分散剤の含有量が、硬化性組成物の全固形分に対して0.05～30質量%であると、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜のパターン形状がより優れる。

分散剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。分散剤を2種以上併用する場合は、合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0210] 分散剤としては、例えば、公知の顔料分散剤を適宜選択して用いることができる。なかでも、高分子化合物が好ましい。

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

体等を挙げることができる。

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

[0211] (高分子化合物)

高分子化合物は、着色剤（例えば、無機顔料）の被分散体の表面に吸着し、被分散体の再凝集を防止するように作用する。そのため、顔料表面へのアンカー部位を含有する、末端変性型高分子、グラフト型高分子、及び、ブロック型高分子が好ましい。

[0212] 高分子化合物は、グラフト鎖を含有する構造単位を含有することが好ましい。本明細書において、「構造単位」とは「繰り返し単位」と同義である。

このようなグラフト鎖を含有する構造単位を含有する高分子化合物は、グラフト鎖によって溶剤との親和性を有するため、黒色顔料等の着色剤の分散性、及び、経時後の分散安定性（経時安定性）に優れる。グラフト鎖を含有する構造単位を含有する高分子化合物は、グラフト鎖の存在により、重合性化合物又はその他の併用可能な樹脂等との親和性を有する。結果として、アルカリ現像で残渣を生じにくくなる。

グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり黒色顔料等の分散性は向上する。一方、グラフト鎖が長すぎると黒色顔料等の着色顔料への吸着力が低下して、黒色顔料等の分散性は低下する傾向となる。このため、グラフト鎖は、水素原子を除いた原子数が40～10,000であるものが好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2,000であるものがより好ましく、水素原子を除いた原子数が60～500であるものが更に好ましい。

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

[0213] グラフト鎖は、ポリマー構造を含有することが好ましく、このようなポリマー構造としては、例えば、ポリ（メタ）アクリレート構造（例えば、ポリ（メタ）アクリル構造）、ポリエステル構造、ポリウレタン構造、ポリウレ

ア構造、ポリアミド構造、及び、ポリエーテル構造等を挙げることができる。

グラフト鎖と溶剤との相互作用性を向上させ、それにより黒色顔料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、ポリエステル構造又は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。

[0214] このようなグラフト鎖を含有するマクロモノマーとしては、特に限定されないが、反応性二重結合性基を含有するマクロモノマーを好適に使用することができる。

[0215] 高分子化合物が含有するグラフト鎖を含有する構造単位に対応し、高分子化合物の合成に好適に用いられる市販のマクロモノマーとしては、AA-6（商品名、東亜合成社製）、AA-10（商品名、東亜合成社製）、AB-6（商品名、東亜合成社製）、AS-6（商品名、東亜合成社製）、AN-6（商品名、東亜合成社製）、AW-6（商品名、東亜合成社製）、AA-714（商品名、東亜合成社製）、AY-707（商品名、東亜合成社製）、AY-714（商品名、東亜合成社製）、AK-5（商品名、東亜合成社製）、AK-30（商品名、東亜合成社製）、AK-32（商品名、東亜合成社製）、ブレンマーPP-100（商品名、日油社製）、ブレンマーPP-500（商品名、日油社製）、ブレンマーPP-800（商品名、日油社製）、ブレンマーPP-1000（商品名、日油社製）、ブレンマー55-PET-800（商品名、日油社製）、ブレンマーPME-4000（商品名、日油社製）、ブレンマーPSE-400（商品名、日油社製）、ブレンマーPSE-1300（商品名、日油社製）、ブレンマー43PAPE-600B（商品名、日油社製）等が挙げられる。このなかでも、AA-6（商品名、東亜合成社製）、AA-10（商品名、東亜合成社製）、AB-6（商品名、東亜合成社製）、AS-6（商品名、東亜合成社製）、AN-6（

商品名、東亜合成社製）、及び、ブレンマーPME-4000（商品名、日油社製）等が好ましい。

[0216] 分散剤は、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、及び環状又は鎖状のポリエステルからなる群より選択される少なくとも1種の構造を含有することが好ましい。分散剤は、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、及び鎖状のポリエステルからなる群より選択される少なくとも1種の構造を含有することがより好ましい。分散剤は、ポリアクリル酸メチル構造、ポリメタクリル酸メチル構造、ポリカプロラクトン構造、及びポリバレロラクトン構造からなる群より選択される少なくとも1種の構造を含有することが更に好ましい。分散剤は、1つの分散剤中に上記構造を単独で含有するものであってもよい、1つの分散剤中にこれらの構造を複数含有するものであってもよい。

ここで、ポリカプロラクトン構造とは、 ϵ -カプロラク톤を開環した構造を繰り返し単位として含有するものをいう。ポリバレロラクトン構造とは、 δ -バレロラク톤を開環した構造を繰り返し単位として含有するものをいう。

ポリカプロラクトン構造を含有する分散剤の具体例としては、下記式（1）及び下記式（2）におけるj及びkが5であるものが挙げられる。また、ポリバレロラクトン構造を含有する分散剤の具体例としては、下記式（1）及び下記式（2）におけるj及びkが4であるものが挙げられる。

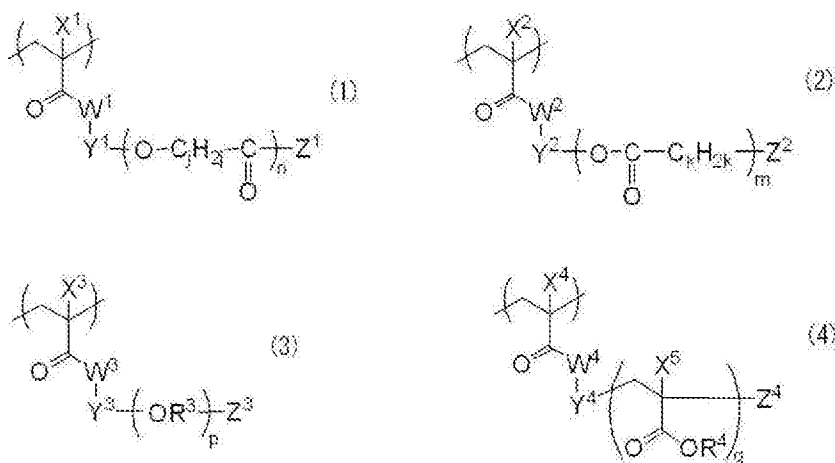
ポリアクリル酸メチル構造を含有する分散剤の具体例としては、下記式（4）における X^5 が水素原子であり、 R^4 がメチル基であるものが挙げられる。また、ポリメタクリル酸メチル構造を含有する分散剤の具体例としては、下記式（4）における X^5 がメチル基であり、 R^4 がメチル基であるものが挙げられる。

[0217] ・グラフト鎖を含有する構造単位

高分子化合物は、グラフト鎖を含有する構造単位として、下記式（1）～式（4）のいずれかで表される構造単位を含有することが好ましく、下記式

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

[0218] [化24]



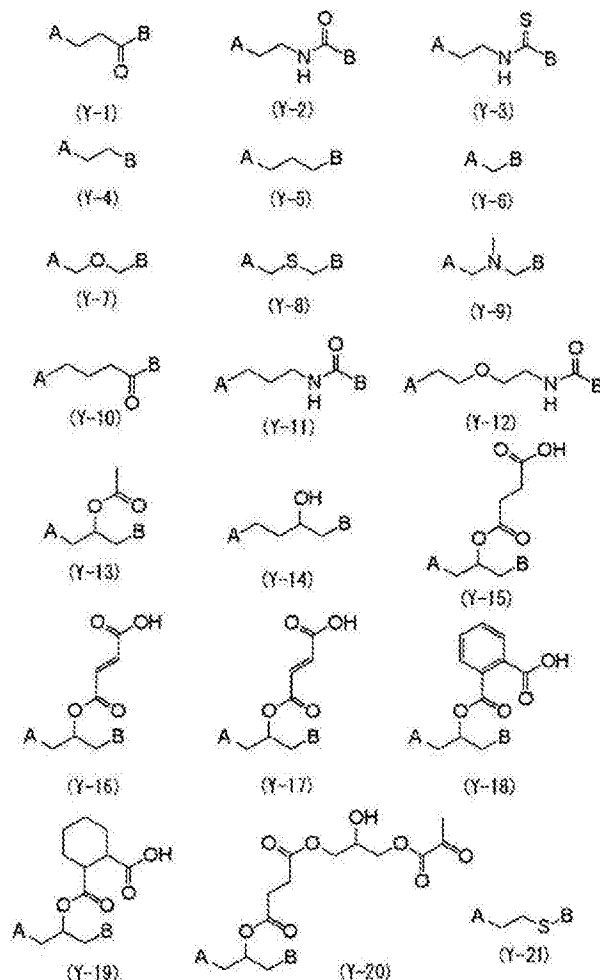
[0219] 式 (1) ~ 式 (4) において、W¹、W²、W³、及びW⁴はそれぞれ独立に酸素原子又はNHを表す。W¹、W²、W³、及びW⁴は酸素原子であることが好ましい。

式 (1) ~ 式 (4) において、X¹、X²、X³、X⁴、及びX⁵は、それぞれ独立に、水素原子又は1価の有機基を表す。X¹、X²、X³、X⁴、及びX⁵は、合成上の制約の観点からは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数（炭素原子数）1 ~ 12のアルキル基が好ましく、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0220] 式 (1) ~ 式 (4) において、Y¹、Y²、Y³、及びY⁴は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、連結基は特に構造上制約されない。Y¹、Y²、Y³、及びY⁴で表される2価の連結基として、具体的には、下記の(Y-1) ~ (Y-21)の連結基等が例として挙げられる。下記に示した構造において、A、Bはそれぞれ結合部位を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、(Y-2)又は(Y-13)であることがより好ましい。

[0221]

[化25]



[0222] 式(1)～式(4)において、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 は、それぞれ独立に1価の有機基を表す。有機基の構造は、特に限定されないが、具体的には、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、及びアミノ基等が挙げられる。これらの中でも、 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、及び Z^4 で表される有機基としては、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を含有するものが好ましく、各々独立に炭素数5から24のアルキル基又はアルコキシ基がより好ましく、その中でも、各々独立に炭素数5から24の分岐アルキル基、炭素数5から24の環状アルキル基、又は、炭素数5から24のアルコキシ基が更に好ましい。アルコキシ基に含まれるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、及び、環状のいずれでもよい。

。

[0223] 式(1)～式(4)において、 n 、 m 、 p 、及び q は、それぞれ独立に、1から500の整数である。

式(1)及び式(2)において、 j 及び k は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(1)及び式(2)における j 及び k は、硬化性組成物の経時安定性及び現像性の観点から、4～6の整数が好ましく、5が最も好ましい。

[0224] 式(3)中、 R^3 は分岐又は直鎖のアルキレン基を表し、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基がより好ましい。 p が2～500のとき、複数存在する R^3 は互いに同じであっても異なってもよい。

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

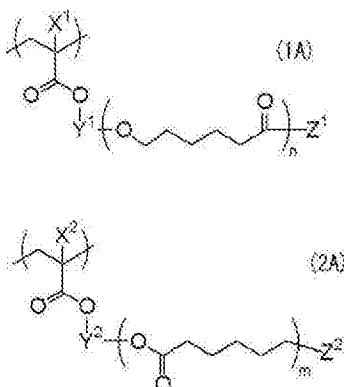
[0225] 高分子化合物は、2種以上の構造が異なる、グラフト鎖を含有する構造単位を含有することができる。即ち、高分子化合物の分子中に、互いに構造の異なる式(1)～式(4)で示される構造単位を含んでいてもよく、式(1)～式(4)において n 、 m 、 p 、及び q がそれぞれ2以上の整数を表す場合、式(1)及び式(2)においては、側鎖中に j 及び k が互いに異なる構造を含んでいてもよく、式(3)及び式(4)においては、分子内に複数存在する R^3 、 R^4 及び X^5 は互いに同じであっても異なってもよい。

[0226] 式(1)で表される構造単位としては、硬化性組成物の経時安定性及び現

像性の観点から、下記式（１Ａ）で表される構造単位であることがより好ましい。

式（２）で表される構造単位としては、硬化性組成物の経時安定性及び現像性の観点から、下記式（２Ａ）で表される構造単位であることがより好ましい。

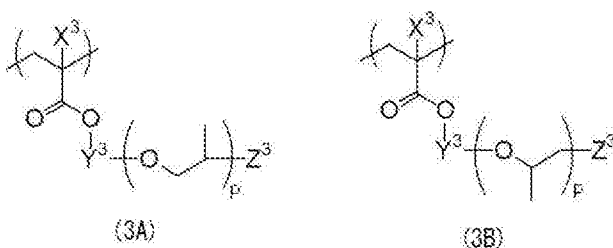
[0227] [化26]



[0228] 式（１Ａ）中、 X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n は、式（１）における X^1 、 Y^1 、 Z^1 及び n と同義であり、好ましい範囲も同様である。式（２Ａ）中、 X^2 、 Y^2 、 Z^2 及び m は、式（２）における X^2 、 Y^2 、 Z^2 及び m と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0229] 式（３）で表される構造単位としては、硬化性組成物の経時安定性及び現像性の観点から、下記式（３Ａ）又は式（３Ｂ）で表される構造単位であることがより好ましい。

[0230] [化27]



[0231] 式（３Ａ）又は（３Ｂ）中、 X^3 、 Y^3 、 Z^3 及び p は、式（３）における X^3 、 Y^3 、 Z^3 及び p と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0232] 高分子化合物は、グラフト鎖を含有する構造単位として、式（１Ａ）で表

される構造単位を含有することがより好ましい。

[0233] 高分子化合物において、グラフト鎖を含有する構造単位（例えば、上記式（１）～式（４）で表される構造単位）は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対し２～９０％の範囲で含まれることが好ましく、５～３０％の範囲で含まれることがより好ましい。グラフト鎖を含有する構造単位がこの範囲内で含まれると、黒色顔料の分散性が高く、硬化膜を形成する際の現像性が良好である。

[0234] ・疎水性構造単位

高分子化合物は、グラフト鎖を含有する構造単位とは異なる（すなわち、グラフト鎖を含有する構造単位には相当しない）疎水性構造単位を含有することが好ましい。ただし、本明細書において、疎水性構造単位は、酸基（例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性ヒドロキシ基等）を有さない構造単位である。

[0235] 疎水性構造単位は、好ましくは、 $ClogP$ 値が１．２以上の化合物（モノマー）に由来する（対応する）構造単位であり、より好ましくは、 $ClogP$ 値が１．２～８の化合物に由来する構造単位である。これにより、本発明の効果をより確実に発現することができる。

[0236] $ClogP$ 値は、Daylight Chemical Information System, Inc. から入手できるプログラム“CLOGP”で計算される値である。このプログラムは、Hansch, Leoのフラグメントアプローチ（下記文献参照）により算出される“計算 $logP$ ”の値を提供する。フラグメントアプローチは化合物の化学構造に基づいており、化学構造を部分構造（フラグメント）に分割し、そのフラグメントに対して割り当てられた $logP$ 寄与分を合計することにより化合物の $logP$ 値を推算している。その詳細は以下の文献に記載されている。本明細書では、 $ClogP$ 値は、プログラムCLOGP v4.82により計算した値を意図する。

A. J. Leo, Comprehensive Medicinal

I 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.

[0237] $\log P$ は、分配係数 P (Partition Coefficient) の常用対数を意味し、ある有機化合物が油（一般的には1-オクタノール）と水の2相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、以下の式で示される。

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

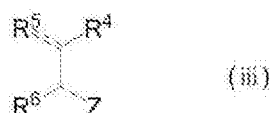
式中、 C_{oil} は油相中の化合物のモル濃度を、 C_{water} は水相中の化合物のモル濃度を表す。

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

[0238] 高分子化合物は、疎水性構造単位として、下記式(i)～(iii)で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を含有することが好ましい。

[0239]

[化28]



[0240] 式 (i) ~ (iii) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素数が1～6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

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

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

[0241] Lは、単結合又は2価の連結基である。2価の連結基としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、置換アリーレン基）、2価の複素環基、酸素原子（-O-）、硫黄原子（-S-）、イミノ基（-NH-）、置換イミノ基（-NR³¹-、ここで R^{31} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、カルボニル基（-CO-）、及び、これらの組合せ等が挙げられる。

[0242] 2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基であっても飽和脂肪族基であっても

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

[0243] 2価の芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

[0244] 2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を含有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基、又は、複素環基が挙げられる。

[0245] Lは、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含有する2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。Lは、オキシアルキレン構造を2以上繰り返して含有するポリオキシアルキレン構造を含んでもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、 $-(OCH_2CH_2)_n-$ で表され、nは、2以上の整数が好ましく、2～10の整数であることがより好ましい。

[0246] Zは、脂肪族基（例えば、アルキル基、置換アルキル基、不飽和アルキル基、置換不飽和アルキル基、）、芳香族基（例えば、アリール基、置換アリール基、アリーレン基、置換アリーレン基）、複素環基、又は、これらの組み合わせが挙げられる。これらの基には、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ基(-NR³¹-、ここでR³¹は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、又は、カルボニル基(-CO-)が含まれていてもよい。

[0247] 脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基には、更に環集合炭化水素基、架橋環式炭化水素基が含まれ、環集合炭化水素基の例としては、ビシクロヘキシル基、パーヒドロナフタレニル基、ビフェニル基、及び、4-シクロヘキシルフェニル基等が含まれる。架橋環式炭化水素環として、例えば、ピナン、ボルナン、ノルピナン、ノルボルナン、ビシクロオクタン環（ビシクロ[2.2.2]オクタン環、及び、ビシクロ[3.2.1]オクタン環等）等の2環式炭化水素環、ホモブレダン、アダマンタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、及び、トリシクロ[4.3.1.1^{2,5}]ウンデカン環等の3環式炭化水素環、並びに、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、及び、パーヒドロ-1,4-メタノー-5,8-メタノナフタレン環等の4環式炭化水素環等が挙げられる。架橋環式炭化水素環には、縮合環式炭化水素環、例えば、パーヒドロナフタレン（デカリン）、パーヒドロアントラセン、パーヒドロフェナントレン、パーヒドロアセナフテン、パーヒドロフルオレン、パーヒドロインデン、及び、パーヒドロフェナレン環等の5～8員シクロアルカン環が複数個縮合した縮合環も含まれる。

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

[0248] 芳香族基の炭素数は、6～20が好ましく、6～15がより好ましく、6～10が更に好ましい。芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。ただし、芳香族基は、置換基として酸基を有さない。

[0249] 複素環基は、複素環として5員環又は6員環を含有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒド

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

[0250] 式(iii)中、R⁴、R⁵、及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、炭素数が1~6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、Z、又はL-Zを表す。ここでL及びZは、上記におけるものと同義である。R⁴、R⁵、及びR⁶としては、水素原子、又は炭素数が1~3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0251] 式(i)で表される単量体として、R¹、R²、及びR³が水素原子又はメチル基であって、Lが単結合又はアルキレン基もしくはオキシアルキレン構造を含有する2価の連結基であって、Xが酸素原子又はイミノ基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

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

式(iii)で表される単量体として、R⁴、R⁵、及びR⁶が水素原子又はメチル基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

[0252] 式(i)~(iii)で表される代表的な化合物の例としては、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、及び、スチレン類等から選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

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

[0253] 高分子化合物において、疎水性構造単位は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対し10~90%の範囲で含まれることが好ましく、20~80%

の範囲で含まれることがより好ましい。含有量が上記範囲であることにより良好なパターン形成が得られる。

[0254] ・ 黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基

高分子化合物は、黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基を導入することができる。ここで、高分子化合物は、黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基を含有する構造単位を更に含有することが好ましい。

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

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

特に、高分子化合物が、更に、酸基として、カルボン酸基等のアルカリ可溶性基を含有することで、高分子化合物に、アルカリ現像によるパターン形成のための現像性を付与することができる。

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

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

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

[0255] 酸基としてのアルカリ可溶性基を含有する構造単位は、上記のグラフト鎖を含有する構造単位と同一の構造単位であっても、異なる構造単位であってもよいが、上記の疎水性構造単位とは異なる構造単位である（すなわち、上記の疎水性構造単位には相当しない）。

[0256] 黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基である酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、又は、フェノール性ヒドロキシ基等があり、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種が好ましく、黒色顔料等の着色剤への吸着力が良好で、且つ、着色剤の分散性が高い点で、カルボン酸基がより好ましい。

すなわち、高分子化合物は、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種を含有する構造単位を更に含有することが好ましい。

[0257] 高分子化合物は、酸基を含有する構造単位を1種又は2種以上有してもよい。

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

[0258] 黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基である塩基性基としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、N原子を含有するヘテロ環、及び、アミド基等があり、好ましいものは、黒色顔料等の着色剤への吸着力が良好で、且つ、着色剤の分散性が高い点で、第3級アミノ基である。高分子化合物は、これらの塩基性基を1種又は2種以上、含有することができる。

高分子化合物は、塩基性基を含有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性基を含有する構造単位の含有量は、質量換算で、高分子化合物の総質量に対して、0.01%以上50%以下が好ましく、

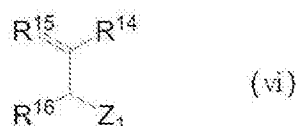
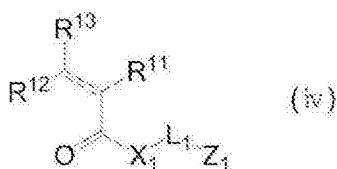
現像性阻害抑制という観点から、0.01%以上30%以下がより好ましい。

[0259] 黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基である配位性基、及び反応性を有する官能基としては、例えば、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物、及び、酸塩化物等が挙げられる。好ましいものは、黒色顔料等の着色剤への吸着力が良好で、着色剤の分散性が高い点で、アセチルアセトキシ基である。高分子化合物は、これらの基を1種又は2種以上有してもよい。

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

[0260] 高分子化合物が、グラフト鎖以外に、黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基を含有する場合、上記の各種の黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基を含有していればよく、これらの官能基がどのように導入されているかは特に限定はされないが、高分子化合物は、下記一般式(i v)～(v i)で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を含有することが好ましい。

[0261] [化29]



[0262] 式 (i v) ~ 式 (v i) 中、 R^{11} 、 R^{12} 、及び R^{13} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

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

[0263] 式 (i v) 中の X_1 は、酸素原子 (—O—) 又はイミノ基 (—NH—) を表し、酸素原子であることが好ましい。

式 (v) 中の Y は、メチン基又は窒素原子を表す。

[0264] 式 (i v) ~ 式 (v) 中の L_1 は、単結合又は 2 価の連結基を表す。2 価の連結基の例としては、2 価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基）、2 価の芳香族基（例えば、アリーレン基、及び置換アリーレン基）、2 価の複素環基、酸素原子 (—O—)、硫黄原子 (—S—)、イミノ基 (—NH—)、置換イミノ結合 (—NR^{31'}—、ここで $R^{31'}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、カルボニル結合 (—CO—)、及び、これらの組合せ等が挙げられる。

[0265] 2 価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1 ~ 20 が好ましく、1 ~ 15 がより好ましく、1 ~ 10 が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0266] 2 価の芳香族基の炭素数は、6 ~ 20 が好ましく、6 ~ 15 がより好ましく、6 ~ 10 が更に好ましい。芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0267] 2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を含有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち1つ以上が縮合していてもよい。複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R³²、ここでR³²は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。

[0268] L₁は、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含有する2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。L₁は、オキシアルキレン構造を2以上繰り返して含有するポリオキシアルキレン構造を含んでもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、-(OCH₂CH₂)_n-で表され、nは、2以上の整数が好ましく、2~10の整数であることがより好ましい。

[0269] 式(i v)~式(v i)中、Z₁は、グラフト鎖以外に黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基を表し、カルボン酸基、及び、第三級アミノ基であることが好ましく、カルボン酸基であることがより好ましい。

[0270] 式(v i)中、R¹⁴、R¹⁵、及びR¹⁶は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、炭素数が1~6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、-Z₁、又はL₁-Z₁を表す。ここでL₁及びZ₁は、上記におけるL₁及びZ₁と同義であり、好ましい例も同様である。R¹⁴、R¹⁵、及びR¹⁶としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が1~3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0271] 式(i v)で表される単量体として、R¹¹、R¹²、及びR¹³がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L₁がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含有する2価の連結基であって、X₁が酸素原子又はイミノ基であって、Z₁がカルボン酸基である化合物が好ましい。

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

更に、式 (vi) で表される単量体として、 R^{14} 、 R^{15} 、及び R^{16} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、 L_1 が単結合又はアルキレン基であって、 Z_1 がカルボン酸基である化合物が好ましい。

[0272] 以下に、式 (iv) ~ 式 (vi) で表される単量体 (化合物) の代表的な例を示す。

単量体の例としては、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を含有する化合物 (例えば、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル) とコハク酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を含有する化合物とフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を含有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を含有する化合物と無水トリメリット酸との反応物、分子内に付加重合性二重結合及びヒドロキシ基を含有する化合物とピロメリット酸無水物との反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、4-ビニル安息香酸、ビニルフェノール、及び、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0273] 黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基を含有する構造単位の含有量は、黒色顔料等の着色剤との相互作用、経時安定性、及び現像液への浸透性の観点から、高分子化合物の全質量に対して、0.05 質量% ~ 90 質量% が好ましく、1.0 質量% ~ 80 質量% がより好ましく、10 質量% ~ 70 質量% が更に好ましい。

[0274] ・その他の構造単位

更に、高分子化合物は、画像強度等の諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、グラフト鎖を含有する構造単位、疎水性構

造単位、及び、黒色顔料等の着色剤と相互作用を形成しうる官能基を含有する構造単位とは異なる、種々の機能を有する他の構造単位（例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基等を含有する構造単位）を更に有していてもよい。

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

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

[0275] ・高分子化合物の物性

高分子化合物の酸価は、 0 mg KOH/g 以上 250 mg KOH/g 以下の範囲が好ましく、 10 mg KOH/g 以上 200 mg KOH/g 以下の範囲がより好ましく、 20 mg KOH/g 以上 120 mg KOH/g 以下の範囲が更に好ましい。

高分子化合物の酸価が 160 mg KOH/g 以下であれば、硬化膜を形成する際の現像時におけるパターン剥離がより効果的に抑えられる。高分子化合物の酸価が 10 mg KOH/g 以上であればアルカリ現像性がより良好となる。また、高分子化合物の酸価が 20 mg KOH/g 以上であれば、黒色顔料等の着色剤の沈降をより抑制でき、粗大粒子数をより少なくすることができ、硬化性組成物の経時安定性をより向上できる。

[0276] 高分子化合物の酸価は、例えば、高分子化合物中における酸基の平均含有量から算出することができる。また、高分子化合物の構成成分である酸基を含有する構造単位の含有量を変化させることで所望の酸価を有する樹脂を得ることができる。

[0277] 高分子化合物の重量平均分子量は、硬化膜を形成する際において、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、GPC（Gel Permeation Chromato

graphy：ゲル浸透クロマトグラフィー）法によるポリスチレン換算値として、4,000以上300,000以下であることが好ましく、5,000以上200,000以下であることがより好ましく、6,000以上100,000以下であることが更に好ましく、10,000以上50,000以下であることが特に好ましい。

GPC法は、HLC-8020GPC（東ソー製）を用い、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）を用いる方法に基づく。

[0278] 高分子化合物は、公知の方法に基づいて合成でき、高分子化合物を合成する際に用いられる溶剤としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、及び、乳酸エチル等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いても2種以上混合して用いてもよい。

[0279] 高分子化合物の具体例としては、楠木化成社製「DA-7301」、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含有する共重合体）、111（リン酸系分散剤）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170、190（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050～4010～4165（ポリウレタン系）、EFKA4330～4340（ブロック共重合体）、4400～4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、576

5（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、PB822、PB880、PB881」、共栄社化学社製「フローレンTG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo. 50E、No. 300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「ディスパロンKS-860、873SN、874、#2150（脂肪族多価カルボン酸）、#7004（ポリエーテルエステル）、DA-703-50、DA-705、DA-725」、花王社製「デモールRN、N（ナフタレンスルホン酸ホルマリン重縮合物）、MS、C、SN-B（芳香族スルホン酸ホルマリン重縮合物）」、「ホモゲノールL-18（高分子ポリカルボン酸）」、「エマルゲン920、930、935、985（ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル）」、「アセタミン86（ステアリルアミンアセテート）」、日本ルーブリゾール製「ソルスパース5000（フタロシアニン誘導体）、22000（アゾ顔料誘導体）、13240（ポリエステルアミン）、3000、12000、17000、20000、27000（末端部に機能部を含有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト共重合体）」、日光ケミカルズ社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレアート）、MYS-1EX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」、川研ファインケミカル製 ヒノアクトT-8000E等、信越化学工業製、オルガノシロキサンポリマーKP341、裕商「W001：カチオン系界面活性剤」、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、「W004、W005、W017」等のアニオン系界面活性剤、森下産業製「EFKA-46、EFKA-47、EFKA-47EA、EFKAポリマー100、EFKAポリマ

ー４００、ＥＦＫＡポリマー４０１、ＥＦＫＡポリマー４５０」、サンノブコ製「ディスパースエイド６、ディスパースエイド８、ディスパースエイド１５、ディスパースエイド９１００」等の高分子分散剤、ＡＤＥＫＡ製「アデカプルロニックＬ３１、Ｆ３８、Ｌ４２、Ｌ４４、Ｌ６１、Ｌ６４、Ｆ６８、Ｌ７２、Ｐ９５、Ｆ７７、Ｐ８４、Ｆ８７、Ｐ９４、Ｌ１０１、Ｐ１０３、Ｆ１０８、Ｌ１２１、Ｐ－１２３」、及び三洋化成製「イオネット（商品名）Ｓ－２０」等が挙げられる。また、アクリベースＦＦＳ－６７５２、アクリベースＦＦＳ－１８７、アクリキュアーＲＤ－Ｆ８、及び、サイクロマーＰを用いることもできる。

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

これらの高分子化合物は、１種を単独で用いても、２種以上を併用してもよい。

[0280] 高分子化合物の具体例としては、特開２０１３－２４９４１７号公報の段落０１２７～０１２９に記載の高分子化合物を参照でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0281] 分散剤としては、上記の高分子化合物以外に、特開２０１０－１０６２６８号公報の段落００３７～０１１５（対応するＵＳ２０１１／０１２４８２４の段落００７５～０１３３欄）のグラフト共重合体を使用でき、これらの内容は援用でき、本明細書に組み込まれる。

上記以外にも、特開２０１１－１５３２８３号公報の段落００２８～００８４（対応するＵＳ２０１１／０２７９７５９の段落００７５～０１３３欄

）の酸性基が連結基を介して結合してなる側鎖構造を含有する構成成分を含有する高分子化合物が使用でき、これらの内容は援用でき、本明細書に組み込まれる。

[0282] ＜バインダー樹脂＞

硬化性組成物は、バインダー樹脂を含有することが好ましい。

バインダー樹脂の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.1～30質量％が好ましい。

バインダー樹脂の含有量が、硬化性組成物の全固形分に対して、0.3～25質量％以上だと、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜のパターン形状がより優れる。

バインダー樹脂は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。バインダー樹脂を2種以上併用する場合は、その合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0283] バインダー樹脂としては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような線状有機ポリマーとしては、公知のものを任意に使用することができる。好ましくは、水現像又は弱アルカリ水現像を可能とするために、水又は弱アルカリ水に可溶性又は膨潤性である線状有機ポリマーが選択される。なかでも、バインダー樹脂としては、アルカリ可溶性樹脂（アルカリ可溶性を促進する基を含有する樹脂）が特に好ましい。

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

系樹脂がより好ましい。

アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボン酸基、リン酸基、スルホン酸基、及び、フェノール性ヒドロキシ基等が挙げられる。なかでも、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、（メタ）アクリル酸由来の構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂がより好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、１種のみであってもよいし、２種以上であってもよい。

[0284] バインダー樹脂としては、例えば、側鎖にカルボン酸基を含有するラジカル重合体が挙げられる。側鎖にカルボン酸基を含有するラジカル重合体としては、例えば、特開昭５９－４４６１５号、特公昭５４－３４３２７号、特公昭５８－１２５７７号、特公昭５４－２５９５７号、特開昭５４－９２７２３号、特開昭５９－５３８３６号、及び、特開昭５９－７１０４８号に記載されているものが挙げられる。側鎖にカルボン酸基を含有するラジカル重合体としては、カルボン酸基を含有するモノマーを単独又は共重合させた樹脂、酸無水物を含有するモノマーを単独又は共重合させて得た酸無水物ユニットを、加水分解、ハーフエステル化又はハーフアミド化させた樹脂、及び、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。

カルボン酸基を含有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及び、４－カルボキシルスチレン等が挙げられる。側鎖にカルボン酸基を含有する酸性セルロース誘導体も例として挙げられる。

酸無水物を含有するモノマーとしては、無水マレイン酸等が挙げられる。この他にヒドロキシ基を含有する重合体に環状酸無水物を付加させたもの等が有用である。

酸基を含有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダー樹脂が、欧州特許第９９３９６６号、欧州特許第１２０４０００号、及び、特開２００１－３１８４６３号等の各公報に記載されている。酸基を含有するアセ

タール変性ポリビニルアルコール系バインダー樹脂は、膜強度、及び、現像性のバランスに優れており、好適である。

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

国際公開第2008/123097号に記載のポリイミド樹脂も有用である。

[0285] これらの中でも、〔ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、及び〔アリル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体は、膜強度、感度、及び、現像性のバランスに優れており、好適である。

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

[0286] バインダー樹脂の製造には、例えば、公知のラジカル重合法による方法を適用することができる。ラジカル重合法でバインダー樹脂を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、並びに、溶剤の種類等々の重合条件は、当業者において容易に設定可能である。

[0287] バインダー樹脂として、グラフト鎖を含有する構造単位と、酸基(アルカリ可溶性基)を含有する構造単位と、を含有するポリマーを使用することも好ましい。

グラフト鎖を含有する構造単位の定義は、上記の分散剤が含有するグラフト鎖を含有する構造単位と同義であり、また好適範囲も同様である。

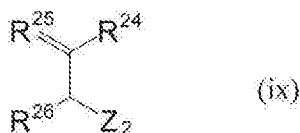
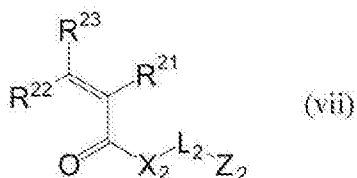
酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、又は、フェノール性ヒドロキシ基等が挙げられ、カルボン酸基、スルホン酸基、及

び、リン酸基のうち少なくとも1種が好ましく、カルボン酸基がより好ましい。

[0288] (酸基を含有する構造単位)

酸基を含有する構造単位としては、下記式 (vii) ~ 式 (ix) で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を含有することが好ましい。

[0289] [化30]



[0290] 式 (vii) ~ 式 (ix) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素数が1~6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等）を表す。

式 (vii) ~ 式 (ix) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が1~3のアルキル基であることが好ましく、それぞれ独立に水素原子又はメチル基であることがより好ましい。式 (vii) 中、 R^{21} 及び R^{23} は、それぞれ水素原子であることが特に好ましい。

[0291] 式 (vii) 中の X_2 は、酸素原子 (—O—) 又はイミノ基 (—NH—) を表し、酸素原子であることが好ましい。

また、式 (viii) 中の Y は、メチン基又は窒素原子を表す。

- [0292] 式 (v i i) ~ 式 (i x) 中の L_2 は、単結合又は2価の連結基を表す。2価の連結基の例としては、2価の脂肪族基（例えば、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、及び置換アルキニレン基）、2価の芳香族基（例えば、アリーレン基、及び置換アリーレン基）、2価の複素環基、酸素原子（ $-O-$ ）、硫黄原子（ $-S-$ ）、イミノ基（ $-NH-$ ）、置換イミノ結合（ $-NR^{41}-$ 、ここで R^{41} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、カルボニル結合（ $-CO-$ ）、及び、これらの組合せ等が挙げられる。
- [0293] 2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素数は、1~20が好ましく、1~15がより好ましく、1~10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基よりも飽和脂肪族基の方が好ましい。脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。
- [0294] 2価の芳香族基の炭素数は、6~20が好ましく、6~15がより好ましく、6~10が更に好ましい。芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。
- [0295] 2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を含有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環のうち1つ以上が縮合していてもよい。複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基（ $=O$ ）、チオキソ基（ $=S$ ）、イミノ基（ $=NH$ ）、置換イミノ基（ $=N-R^{42}$ 、ここで R^{42} は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）、脂肪族基、芳香族基及び複素環基が挙げられる。
- [0296] L_2 は、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含有する2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。 L_2 は、オキシアルキレン構造を2以上繰り返して含有するポリオキシアルキレン構造を含んでもよい。ポリオキシアルキレン構造としては、ポリオキシエチレン構造

又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、 $-(OCH_2CH_2)_n-$ で表され、 n は、2以上の整数が好ましく、2～10の整数であることがより好ましい。

[0297] 式(v i i)～式(i x)中、 Z_2 は、酸基であり、カルボン酸基であることが好ましい。

[0298] 式(i x)中、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素等)、炭素数が1～6のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、 $-Z_2$ 、又は L_2-Z_2 を表す。ここで L_2 及び Z_2 は、上記における L_2 及び Z_2 と同義であり、好ましい例も同様である。 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} としては、それぞれ独立に水素原子、又は炭素数が1～3のアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0299] 式(v i i)で表される単量体として、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、 L_2 がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含有する2価の連結基であって、 X_2 が酸素原子又はイミノ基であって、 Z_2 がカルボン酸基である化合物が好ましい。

式(v i i)で表される単量体として、 R^{21} が水素原子又はメチル基であって、 L_2 がアルキレン基であって、 Z_2 がカルボン酸基であって、 Y がメチン基である化合物が好ましい。

更に、式(i x)で表される単量体として、 R^{24} 、 R^{25} 、及び R^{26} がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、 Z_2 がカルボン酸基である化合物が好ましい。

[0300] バインダー樹脂は、上記のグラフト鎖を含有する構造単位を含有する分散剤と同様の方法により合成することができ、その好ましい酸価、重量平均分子量も同様である。

[0301] バインダー樹脂は、酸基を含有する構造単位を1種又は2種以上有してもよい。

酸基を含有する構造単位の含有量は、質量換算で、バインダー樹脂の総質

量に対して、5～95%が好ましく、アルカリ現像による画像強度のダメージ抑制という観点から、10～90%がより好ましい。

[0302] <界面活性剤>

硬化性組成物は、界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤は、硬化性組成物の塗布性向上に寄与する。

[0303] 硬化性組成物が、界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量としては、硬化性組成物の全固形分に対して、0.001～2.0質量%が好ましい。

界面活性剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。界面活性剤を2種以上併用する場合は、合計量が上記範囲内であることが好ましい。

[0304] 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、及びシリコン系界面活性剤等が挙げられる。

[0305] 例えば、硬化性組成物がフッ素系界面活性剤を含有することで、硬化性組成物の液特性（特に、流動性）がより向上する。即ち、フッ素系界面活性剤を含有する硬化性組成物を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚さムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

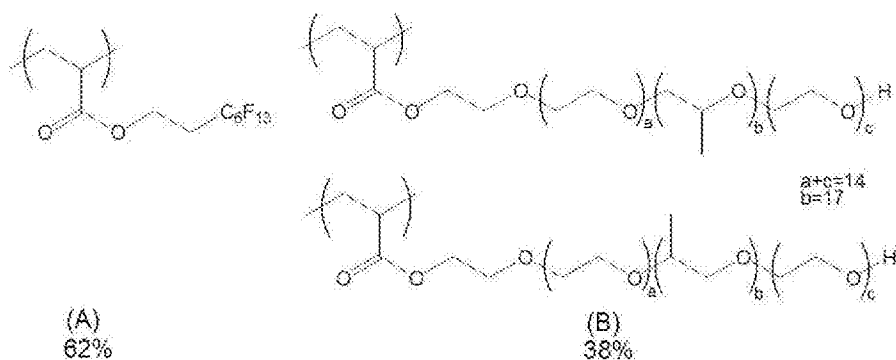
[0306] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、5～30質量%がより好ましく、7～25質量%が更に好ましい。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性及び／又は省液性の点で効果的であり、硬化性組成物中における溶解性も良好である。

[0307] 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F

143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-1068、同SC-381、同SC-383、同S-393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNOVA社製）等が挙げられる。

フッ素系界面活性剤としてブロックポリマーを用いることもでき、具体例としては、例えば特開2011-89090号公報に記載の化合物が挙げられる。下記式で表される化合物（F-1）もフッ素系界面活性剤として挙げられる。化合物（F-1）において、式中（A）及び（B）で表される構造単位はそれぞれ62モル%、38モル%である。式（B）で表される構造単位中、 a 、 b 、 c は、それぞれ、 $a+c=14$ 、 $b=17$ の関係を満たす。なお、下記化合物の重量平均分子量は、例えば15,311である。

[0308] [化31]



[0309] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテ

ル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1）、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株））等が挙げられる。また、竹本油脂（株）製のパイオニンD-6112-W、和光純薬工業社製の、NCW-101、NCW-1001、NCW-1002を使用することもできる。

[0310] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名、EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロノ. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株））等が挙げられる。

[0311] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株））等が挙げられる。

[0312] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

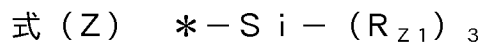
[0313] <シランカップリング剤>

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

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

基板上に硬化膜を形成する場合、シランカップリング剤は基板と硬化膜間の密着性を向上させるため、フッ素原子及び珪素原子（ただし、加水分解性基が結合した珪素原子は除く）を含まないことが好ましく、フッ素原子、珪素原子（ただし、加水分解性基が結合した珪素原子は除く）、珪素原子で置換されたアルキレン基、炭素数8以上の直鎖アルキル基、及び、炭素数3以上の分鎖アルキル基は含まないことが望ましい。

[0314] シランカップリング剤は、以下の式（Z）で表される基を含有することが好ましい。＊は結合位置を表す。



式（Z）中、 $\text{R}_{\text{Z}1}$ は加水分解性基を表し、その定義は上記のとおりである。

[0315] シランカップリング剤は、（メタ）アクリロイルオキシ基、エポキシ基、及び、オキセタニル基からなる群から選択される1種以上の硬化性官能基を含有することが好ましい。硬化性官能基は、直接、珪素原子に結合してもよく、連結基を介して珪素原子に結合していてもよい。

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

[0316] シランカップリング剤の分子量は特に制限されず、取り扱い性の点から、100～1,000の場合が多く、270以上が好ましく、270～1,000がより好ましい。

[0317] シランカップリング剤の好適態様の1つとしては、式（W）で表されるシ

ランカップリング剤Xが挙げられる。



R_{z1} は、加水分解性基を表し、定義は上記のとおりである。

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

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

[0318] シランカップリング剤Xとしては、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-602）、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-603）、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBE-602）、γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-903）、γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBE-903）、3-メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商品名 KBM-503）、及び、グリシドキシオクチル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製、商

品名 K B M - 4 8 0 3) 等が挙げられる。

[0319] シランカップリング剤の他の好適態様としては、分子内に少なくとも珪素原子と窒素原子と硬化性官能基とを有し、かつ、珪素原子に結合した加水分解性基を含有するシランカップリング剤 Y が挙げられる。

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

なお、珪素原子には少なくとも 1 つの加水分解性基が結合している。加水分解性基の定義は、上記のとおりである。

シランカップリング剤 Y には、式 (Z) で表される基が含まれていてもよい。

[0320] シランカップリング剤 Y は、分子内に窒素原子を少なくとも 1 つ以上有し、窒素原子は、2 級アミノ基又は 3 級アミノ基の形態で存在することが好ましく、即ち、窒素原子は置換基として少なくとも 1 つの有機基を含有することが好ましい。なお、アミノ基の構造としては、含窒素ヘテロ環の部分構造の形態で分子内に存在してもよく、アニリン等の置換アミノ基として存在していてもよい。

ここで、有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、又は、これらの組み合わせ等が挙げられる。これらは更に置換基

を有してもよく、導入可能な置換基としては、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、チオアルコキシ基、アミノ基、ハロゲン原子、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルボニルオキシ基、アミド基、ウレア基、アルキレンオキシ基アンモニウム基、アルキルアンモニウム基、カルボン酸基、又はその塩、スルホ基等が挙げられる。

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

[0321] シランカップリング剤Yに含まれる硬化性官能基の定義は、上記のとおりであり、好適範囲も上記のとおりである。

シランカップリング剤Yは、硬化性官能基を1分子中に少なくとも1つ以上有していればよいが、硬化性官能基を2以上含有することも可能である。感度、安定性の観点からは、硬化性官能基を分子内に2～20含有することが好ましく、4～15含有することがより好ましく、6～10含有することが更に好ましい。

[0322] シランカップリング剤X及びシランカップリング剤Yの分子量は特に制限されないが、上記の範囲（270以上が好ましい）が挙げられる。

[0323] 硬化性組成物中におけるシランカップリング剤の含有量は、硬化性組成物中の全固形分に対して、0.1～10質量%が好ましく、0.5～8質量%がより好ましく、1.0～6質量%が更に好ましい。

[0324] 硬化性組成物は、シランカップリング剤を1種単独で含んでいてもよく、2種以上を含んでいてもよい。硬化性組成物がシランカップリング剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲内であればよい。

[0325] <紫外線吸収剤>

硬化性組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。これにより、硬化膜のパターンの形状をより優れた（精細な）ものにすることができる。

紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリ

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

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

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

紫外線吸収剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対して、0.001～15 質量%が好ましく、0.01～10 質量%がより好ましく、0.1～5 質量%が更に好ましい。

[0326] <熱重合開始剤>

硬化性組成物は熱重合開始剤を含有してもよい。

熱重合開始剤の 1 分間半減期温度は、感光性樹脂組成物の安定性及び硬化性の観点から、120～300℃が好ましく、150～250℃がより好ましく、150～230℃が更に好ましく、170～200℃が特に好ましい。熱重合開始剤の 1 分間半減期温度が、上記下限値以上であれば、塗膜の乾燥時に硬化しすぎず、現像性が良好である。熱重合開始剤の 1 分間半減期温度が、上記下限値以下であれば、硬化性が良好である。

熱重合開始剤の分子量は、揮発性の観点から、100 以上が好ましく、150 以上がより好ましく、200 以上が更に好ましく、250 以上が特に好ましい。上限は、例えば、1,000 以下が好ましく、500 以下がより好ましい。熱重合開始剤の分子量が上記下限値以上であれば、塗膜の乾燥時における熱重合開始剤の揮散を効果的に抑制でき、硬化性が良好である。

[0327] 熱重合開始剤は、熱によりラジカルを発生する化合物（以下、単に、熱ラジカル発生剤とも言う）、又は、熱により酸を発生する化合物（以下、単に、熱酸発生剤とも言う）を用いることができる。特に、熱ラジカル発生剤が

好ましい。熱ラジカル発生剤は、エチレン性不飽和基のラジカル重合を促進できるので、架橋剤として、エチレン性不飽和結合を有する基を含有する化合物を用いた場合において、架橋剤の重合反応をより効果的に促進でき、より短時間で硬化させることができる。なお、熱酸発生剤によって重合反応が開始及び促進される反応は、エポキシの開環重合である。エポキシの開環重合は、ラジカル重合に比べて重合速度が遅いため、硬化性を十分に促進できないことがある。

[0328] (熱ラジカル発生剤)

熱ラジカル発生剤としては、公知の熱ラジカル発生剤を用いることができる。熱ラジカル発生剤は、熱のエネルギーによってラジカルを発生し、架橋剤の重合反応を開始又は促進させる化合物である。

熱ラジカル発生剤としては、芳香族ケトン類、オニウム塩化合物、有機過酸化化合物、チオ化合物、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、ケトオキシムエステル化合物、ボレート化合物、アジニウム化合物、メタロセン化合物、活性エステル化合物、炭素ハロゲン結合を有する化合物、及びアゾ系化合物等が挙げられる。中でも、アゾ系化合物がより好ましい。

[0329] [硬化性組成物の製造方法]

硬化性組成物の製造方法は以下の混合及び分散工程を含有する。静置工程及び／又はろ過工程を含有することが好ましい。以下では、各工程について好適態様を詳述する。

[0330] [混合及び分散工程]

混合及び分散工程は、上記成分を公知の混合方法（例えば、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、及び湿式分散機）により混合し、硬化性組成物を得る工程である。混合及び分散工程においては、硬化性組成物を構成する各成分を一括配合してもよいし、各成分を有機溶剤に溶解又は分散した後に逐次配合してもよい。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。混合及び分散工程は、分散液を作製する工程を含有してもよい。

[0331] (分散液を作製する工程)

分散液を作製する工程は、着色剤と、分散剤と、溶剤とを混合し、着色剤を上記の方法により分散させて、分散液を作製する工程である。作製した分散液に、その他の成分を混合し、硬化性組成物を製造することができる。

分散液を作製する工程において、顔料の分散に用いる機械力としては、圧縮、圧搾、衝撃、剪断及びキャビテーションなどが挙げられる。これらプロセスの具体例としては、ビーズミル、サンドミル、ロールミル、高速インペラー、サンドグラインダー、フロージェットミキサー、高圧湿式微粒化及び超音波分散などが挙げられる。また、「分散技術大全、株式会社情報機構発行、2005年7月15日」及び「サスペンション（固／液分散系）を中心とした分散技術と工業的応用の実際 総合資料集、経営開発センター出版部発行、1978年10月10日」に記載のプロセス及び分散機を好適に使用することができる。

分散液を作製する工程においては、ソルトミリング工程による顔料の微細化処理を行ってもよい。ソルトミリング工程に用いられる素材、機器及び処理条件等は、例えば、特開2015-194521号及び特開2012-046629号に記載のものを使用することができる。

硬化性組成物の製造方法は、熱プラズマ法によって上記着色剤を得る工程を含有することが好ましい。着色剤を得る工程は、上記の各成分を混合する前に実施される。熱プラズマ法による着色剤の具体的な製造工程の態様は上記のとおりである。

[0332] <静置工程>

着色剤は、混合及び分散工程、又は分散液を作製する工程に供される前に、以下の静置工程を経てもよい。

静置工程とは、熱プラズマ法によって得られた着色剤を、その製造後に大気に曝露せず、酸素濃度が制御された密閉容器内において、所定時間（好ましくは12～72時間、より好ましくは12～48時間、更に好ましくは12～24時間）静置する工程である。この際、密閉容器内における水分の含

有量が制御されているとより好ましい。

[0333] この際、密閉容器内における酸素（ O_2 ）濃度及び水分の含有量は、それぞれ100ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましく、1ppm以下であることが更に好ましい。

密閉容器内における酸素（ O_2 ）濃度及び水分の含有量は、密閉容器内に供給する不活性ガス中の酸素濃度及び水分量を調整することによって行うことができる。不活性ガスとしては、窒素ガス及びアルゴンガスが好ましく用いられ、この中でも窒素ガスを用いることがより好ましい。

上記静置工程を経ると、着色剤の表面及び結晶粒界が安定となる。これにより、硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜のピンホールの発生を抑制できる。

なお、上記静置工程は、着色剤の製造方法において説明した工程Hで代えることが可能であり、硬化性組成物がより優れた本発明の効果を有する点で、工程Hで代えることが好ましい。

[0334] <ろ過工程>

ろ過工程は、上記混合及び分散工程により製造された硬化性組成物をフィルタでろ過する工程である。ろ過工程では、硬化性組成物から異物を除去及び／又は欠陥を低減することができる。

フィルタとしては、従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。例えば、PTFE（polytetrafluoroethylene：ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂、ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含有する）等によるフィルタが挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含有する）、ナイロンが好ましい。

フィルタの孔径は、0.1～7.0 μm 程度が適しており、0.2～2.5 μm 程度が好ましく、0.2～1.5 μm 程度がより好ましく、0.3～0.7 μm 程度が更に好ましい。この範囲とすることにより、顔料のろ過詰

まりを抑えつつ、顔料に含まれる不純物及び凝集物など、微細な異物を確実に除去することが可能となる。

フィルタを使用する際、異なるフィルタを組み合わせてもよい。その際、第1のフィルタでのフィルタリングは、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。異なるフィルタを組み合わせる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。上記の範囲内で異なる孔径の第1のフィルタを組み合わせてもよい。ここでの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルタとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルタの中から選択することができる。

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

[0335] [硬化膜（遮光膜）]

硬化膜は、上記硬化性組成物を硬化して得られる。硬化膜には、着色剤が含まれる。硬化膜は、遮光膜として好適に用いられ、具体的にはイメージセンサの受光部周辺部分の遮光に好適に用いられる。

以下、硬化膜がイメージセンサの受光部周辺部分の遮光膜として使用された場合を一例として説明する。

[0336] 遮光膜の膜厚としては特に限定はないが、遮光膜がより優れた本発明の効果を有する点で、乾燥後の膜厚で、 $0.2 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。上記硬化性組成物は単位体積あたりの光学濃度が高いため（遮光性が高いため）、従来の黒色顔料を使用した硬化性組成物より膜厚を減らすことも可能である。

遮光膜のサイズ（センサー受光部周辺に設けられた遮光膜の一辺の長さ）としては、遮光膜がより優れた本発明の効果を有する点で、0.001mm以上10mm以下が好ましく、0.05mm以上7mm以下がより好ましく、0.1mm以上3.5mm以下が更に好ましい。

[0337] 〔硬化膜の製造方法〕

次に、硬化膜（遮光膜）の製造方法について説明する。

以下、製造方法を工程ごとに詳述する。

[0338] 硬化膜の製造方法は、以下の硬化性組成物層形成工程及び露光工程を含有する。硬化膜の製造方法は、更に現像工程を含有することが好ましい。

硬化性組成物層形成工程：支持体上に、硬化性組成物層を形成する工程。

露光工程：上記硬化性組成物層を、露光する工程。

現像工程：露光後の硬化性組成物層を現像してパターン状の硬化膜（遮光膜）を形成する工程。

[0339] 具体的には、上記硬化性組成物を、直接又は他の層を介して基板上に塗布して、硬化性組成物層を形成し（硬化性組成物層形成工程）、所定のマスクパターンを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させ（露光工程）、現像液で現像することによって（現像工程）、上記硬化膜を製造することができる。

以下、上記各工程について説明する。

[0340] <硬化性組成物層形成工程>

硬化性組成物層形成工程は、支持体（以下「基板」ともいう。）上に、硬化性組成物層を形成する工程である。なかでも、支持体上に、硬化性組成物を塗布して、硬化性組成物層を形成する塗布工程を含むことが好ましく、支持体上に硬化性組成物を直接塗布して、支持体上に硬化性組成物層を形成する塗布工程を含むことがより好ましい。

基板としては、例えば、液晶表示装置等に用いられる無アルカリガラス、ソーダガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス、及びこれらに透明導電膜を付着させたもの、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子

基板（例えば、シリコン基板等）、CCD（Charge Coupled Device）基板、並びに、CMOS（Complementary Metal-Oxide Semiconductor）基板等が挙げられる。

支持体は、上部の層との密着改良、物質の拡散防止又は基板表面の平坦化のために下塗り層を備えていてもよい（以下、「下塗り層付き支持体」ともいう。）。

[0341] 基板上への硬化性組成物の塗布方法としては、スリット塗布、インクジェット法、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、及びスクリーン印刷法等の各種の塗布方法を適用することができる。

[0342] 固体撮像素子用のブラックマトリクスを含有するカラーフィルタを製造する際には、硬化性組成物の塗布膜厚としては、解像性の観点から、 $0.35\mu\text{m}$ 以上 $1.5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.40\mu\text{m}$ 以上 $1.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0343] 基板上に塗布された硬化性組成物は、通常、 70°C 以上 110°C 以下で2分間以上4分間以下程度の条件下で乾燥する。これにより、硬化性組成物層を形成できる。

[0344] <露光工程>

露光工程は、硬化性組成物層形成工程において形成された硬化性組成物層（塗布膜）を、マスクを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる工程である。

露光は、活性光線又は放射線の照射により行うことが好ましく、特に、g線、h線、及びi線等の紫外線が好ましく、高圧水銀灯がより好ましい。露光量は特に制限されないが、使用する顔料の種類及び／又はマスクパターン形状により適宜選択できる。例えば、実施例に記載した黒色顔料を含有する硬化性組成物により形成した塗布膜に対しては、露光量の下限値は $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましい。露光量の上限値は、 $1,500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満が

より好ましい。露光量が $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満であると、硬化膜（遮光膜）の製造方法は、より優れた安定性及び生産性を有する。

また、実施例に記載した有彩色顔料を含有する硬化性組成物により形成した塗布膜に対しては、露光量の下限値は $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、 $80\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましい。露光量の上限値は、 $1,500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満がより好ましく、 $400\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満が更に好ましく、 $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満が特に好ましい。露光量が $80\sim300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満であると、硬化膜の製造方法は、より優れた安定性及び生産性を有する。

解像性向上の観点から固体撮像素子用の遮光膜形成では、i線ステッパーによる露光が好ましい。

[0345] <現像工程>

現像工程は、露光された硬化性組成物層を現像する工程である。現像工程によって、パターン状の硬化膜を得ることができる。

上記硬化膜の製造方法は、現像工程と、下記の洗浄工程とを含有することが好ましい。現像工程においては、アルカリ現像処理（現像工程）を行い、露光工程における光未照射部分をアルカリ水溶液に溶出させる。これにより、光硬化した部分（光照射された塗布膜部分）だけが残る。

現像液としては、固体撮像素子用のブラックマトリクスを含有する遮光性カラーフィルタを作製する場合には、下地の回路などにダメージを起さない、有機アルカリ現像液が好ましい。現像温度は通常 $20\sim30^\circ\text{C}$ が好ましく、現像時間は $20\sim90$ 秒が好ましい。

[0346] アルカリ性の水溶液としては、例えば、無機系現像液及び有機系現像液が挙げられる。無機系現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、硅酸ナトリウム、又はメタ硅酸ナトリウムを、濃度が $0.001\sim10$ 質量%、好ましくは $0.01\sim1$ 質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。有機系現像液として

は、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、又は1, 8-ジアザビスクロー[5. 4. 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0. 001～10質量%、好ましくは0. 01～1質量%となるように溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液には、例えばメタノール、及びエタノール等の水溶性有機溶剤及び／又は界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、現像方法としては、例えば、パドル現像方法及びシャワー現像方法などを用いることができる。

[0347] <洗浄工程>

洗浄工程は、現像された硬化性組成物層を純水等によって洗浄（リンス）する工程である。洗浄方法としては特に制限されず、公知の洗浄方法を用いることができる。

[0348] なお、上記硬化膜の製造方法は、上記現像工程の後に、硬化膜を加熱するポストバーク工程及び／又は硬化膜を全面露光する硬化工程を含有してもよい。

[0349] 硬化膜（ブラックマトリクス）を含有するカラーフィルタは、CCDイメージセンサ及び／又はCMOSイメージセンサ等の固体撮像素子に好適である。特に100万画素を超えるような高解像度のCCDイメージセンサ及び／又はCMOSイメージセンサ等に好適である。すなわち、上記硬化膜を含有するカラーフィルタは、固体撮像素子に好適である。カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各色画素を形成する硬化膜が埋め込まれた構造を含有してもよい。

上記硬化膜（ブラックマトリクス）は、例えば、CCDイメージセンサ及び／又はCMOSイメージセンサ等を構成する各画素の受光部と、集光するためのマイクロレンズと、の間に配置される。

[0350] [固体撮像素子]

固体撮像素子は、上記硬化膜（ブラックマトリクス）を含有する。固体撮

像素子は、ブラックマトリクスを含有し、更に、必要により、他の色（３色あるいは４色）の画素からなるパターン状皮膜とを含有する、カラーフィルタを含有することが好ましい。

固体撮像素子は、上記ブラックマトリクスを含有し、固体撮像素子として機能すれば特に制限されず、例えば、基板上に、固体撮像素子（ＣＣＤイメージセンサ、及び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含有し、基板の受光素子形成面の反対側の面に上記ブラックマトリクスを含有する固体撮像素子が挙げられる。

カラーフィルタは、隔壁により例えば格子状に仕切られた空間に、各色画素を形成する硬化膜が埋め込まれた構造を有していてもよい。この場合の隔壁は各色画素に対して低屈折率であることが好ましい。このような構造を含有する固体撮像素子の例としては、特開２０１２－２２７４７８号公報及び特開２０１４－１７９５７７号公報に記載の固体撮像素子が挙げられる。

[0351] [画像表示装置]

上記硬化膜は、画像表示装置（例えば液晶表示装置及び有機エレクトロルミネッセンス表示装置等）に好適に用いることができる。

[0352] 画像表示装置の定義及び各画像表示装置の詳細については、例えば「電子ディスプレイデバイス（佐々木 昭夫著、（株）工業調査会 １９９０年発行）」、及び「ディスプレイデバイス（伊吹 順章著、産業図書（株）平成元年発行）」などに記載される。液晶表示装置については、例えば「次世代液晶ディスプレイ技術（内田 龍男編集、（株）工業調査会 １９９４年発行）」に記載されている。上記硬化膜は、例えば、上記の「次世代液晶ディスプレイ技術」に記載されている方式の液晶表示装置に好適である。

[0353] 上記硬化膜を含有する液晶表示装置の一態様としては、例えば、少なくとも１つが光透過性の１対の基板の間にカラーフィルタ、液晶層及び液晶駆動手段（単純マトリックス駆動方式、及びアクティブマトリックス駆動方式を含有する）を少なくとも含有する液晶表示装置が挙げられる。上記液晶表示

装置は、複数の画素群を含有し、この画素群を構成する各画素が、互いに上記硬化膜（ブラックマトリクス）により離画されているカラーフィルタを含有する。

[0354] 液晶表示装置の別の態様としては、少なくとも1つが光透過性の1対の基板の間に、カラーフィルタ、液晶層及び液晶駆動手段を少なくとも含有し、液晶駆動手段がアクティブ素子（例えばTFT（Thin Film Transistor））を含有し、かつ各アクティブ素子の間に上記硬化膜（ブラックマトリクス）を含有するカラーフィルタを含有する。

[0355] 上記硬化膜を含有するカラーフィルタは、カラーTFT（Thin Film Transistor）方式の液晶表示装置に好適である。カラーTFT方式の液晶表示装置については、例えば「カラーTFT液晶ディスプレイ（共立出版（株）1996年発行）」に記載されている。更に、上記カラーフィルタはIPS（In Plane Switching）などの横電界駆動方式；MVA（Multi-domain Vertical Alignment）などの画素分割方式；等の視野角が拡大された液晶表示装置、STN（Super-Twist Nematic）、TN（Twisted Nematic）、VA（Vertical Alignment）、OCS（on-chip spacer）、FFS（fringe field switching）、及び、R-OCB（Reflective Optically Compensated Bend）等にも好適である。

[0356] 上記カラーフィルタは、明るく高精細なCOA（Color-filter On Array）方式の液晶表示装置に好適である。COA方式の液晶表示装置にあっては、カラーフィルタに対する要求特性は、通常の要求特性に加えて、層間絶縁膜に対する要求特性、すなわち低誘電率及び剥離液耐性が必要とされることがある。上記カラーフィルタを含有するCOA方式の液晶表示装置は、より優れた解像度を有し、又はより優れた耐久性を有する。なお、低誘電率の要求特性を満足するためには、カラーフィルタ層の上に

樹脂被膜を更に含有してもよい。

[0357] これらの画像表示方式については、例えば、「EL、PDP、LCDディスプレイ技術と市場の最新動向－（東レリサーチセンター調査研究部門 2001年発行）」の43ページなどに記載されている。なお、上記において、ELとはElectroluminescence、PDPとはPlasma Display Panel、LCDとはliquid crystal displayの略を表す。

[0358] 上記液晶表示装置は、上記カラーフィルタ以外に、電極基板、偏光フィルム、位相差フィルム、バックライト、スペーサ、及び、視野角保障フィルムなど様々な部材から構成される。上記カラーフィルタは、これらの公知の部材で構成される液晶表示装置に適用することができる。これらの部材については、例えば、「'94液晶ディスプレイ周辺材料・ケミカルズの市場（島健太郎（株）シーエムシー 1994年発行）」、及び「2003液晶関連市場の現状と将来展望（下巻）（表良吉（株）富士キメラ総研、2003年発行）」に記載されている。

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

[0359] 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などのポータブル機器；プリンタ複合機及びスキャナなどのOA（Office Automation）機器；監視カメラ、バーコードリーダ、及び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を使用した本人認証などの産業用機器；車載用カメラ機器；内視鏡、カプセル内視鏡及びカテーテルなどの医療用カメラ機器；生体センサー、バイオセンサー、軍事偵察用カメラ、立体地図用カメラ、気象及び海洋観測カメラ、陸地資源探査カメラ、並びに、宇宙の天文及び深宇宙ターゲット用の探査カメラなどの宇宙用機器などに使用される光学フィルター及びモジュールの遮光部材及び遮光層、更には

反射防止部材及び反射防止層に好適である。

[0360] 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) などの用途にも用いることができる。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の例としては、特表2015-500562号及び特表2014-533890に記載されたものが挙げられる。

[0361] 上記硬化膜は、量子ドットディスプレイに使用される光学及び光学フィルムとして好適である。また、上記硬化膜は、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。

量子ドットディスプレイの例としては、米国特許出願公開第2013/0335677号、米国特許出願公開第2014/0036536号、米国特許出願公開第2014/0036203号、及び、米国特許出願公開第2014/0035960号に記載されたものが挙げられる。

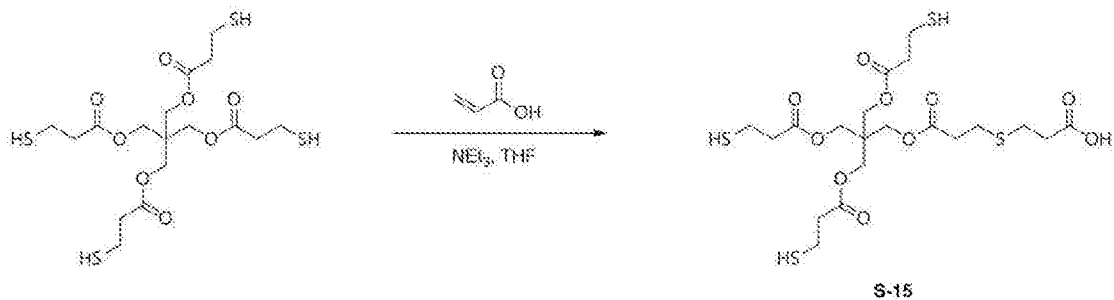
実施例

[0362] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、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ない。

[0363] [多官能チオール化合物S-15の合成]

以下の式で表される多官能チオール化合物S-15は、次の方法により合成した。

[化32]



なお、上記式中、「Et」はエチル基 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) を表し、以下同様である。

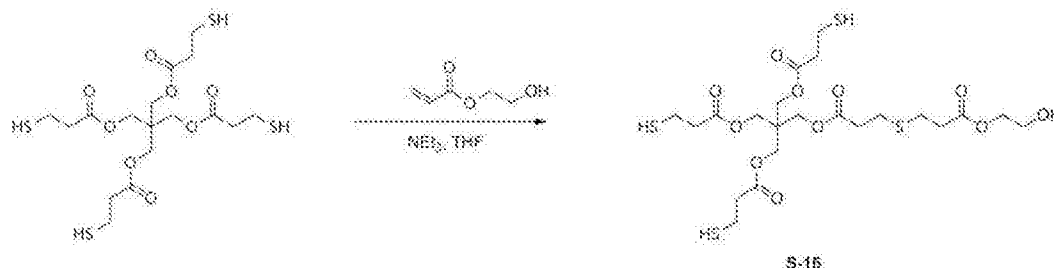
[0364] 窒素雰囲気下、ペンタエリトリールテトラ(3-メルカプトプロピオネート) (TCI社製) (2.00 g) と、アクリル酸 (0.295 g) とを、テトラヒドロフラン (THF) (10.0 g) に溶解させた (得られた液を、以下「反応液」という。)。次に上記反応液の内温を 5°C 以下に冷却した。冷却後の反応液に、トリエチルアミン (0.450 g) を添加した。その後、反応液の液温を 50°C まで昇温した。昇温後、反応液を3時間攪拌した。攪拌後の反応液に対して、酢酸エチル (50 g) と、1規定塩酸 (50 g) とを添加した。その後、反応液を水相と、有機相とに分液した。続いて、有機相を水 (50 g) で洗浄し、得られた有機相に硫酸ナトリウムを加えた後、有機相から固形物をろ別し、得られたろ液を減圧濃縮することで、S-15 (2.01 g) (収率87.6%) を得た。得られたS-15の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ (nuclear magnetic resonance) により同定した。同定結果を以下に示す。

[0365] ($^1\text{H-NMR}$ 300MHz 重クロロホルム) : 1.35 (t、3H)、2.53 (t、2H)、2.66–2.71 (m、8H)、2.73–2.80 (m、10H)、4.09 (s、8H)。

[0366] [多官能チオール化合物S-16の合成]

以下の式で表される多官能チオール化合物S-16は、次の方法により合成した。

[化33]



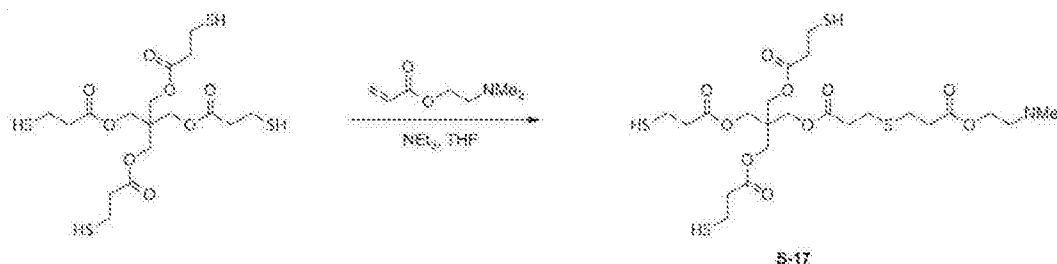
[0367] 窒素雰囲気下、ペンタエリトリールテトラ（３－メルカプトプロピオネート）（ＴＣＩ社製）（２．００ｇ）と、アクリル酸２－ヒドロキシエチル（０．４７５ｇ）とを、テトラヒドロフラン（１０．０ｇ）に溶解させて、反応液を得た。次に上記反応液の内温を５℃以下に冷却した。冷却後の反応液に、トリエチルアミン（０．４５０ｇ）を添加した。その後、反応液の液温を５０℃まで昇温した。昇温後、反応液を３時間攪拌した。その後、反応液に対してヘキサン（５０ｇ）を添加し、ヘキサン添加後の反応液の上澄み成分を除去した。上澄み成分除去後の反応液に対して、再度、ヘキサン（５０ｇ）を添加し、ヘキサン再添加後の反応液の上澄み成分を除去した。その後、反応液に残留する溶媒を減圧留去を用いて除去し、Ｓ－１６（２．０１ｇ）（収率８８．８％）を得た。得られたＳ－１６の構造は、¹H－NMRにより同定した。同定結果を以下に示す。

[0368] (¹H－NMR ３００MHz 重クロロホルム)：１．３５（t、３H）、２．６４－２．７１（m、１０H）、２．７３－２．８２（m、１０H）、３．７９－３．８７（m、２H）、４．０９（s、８H）、４．２２－４．２９（m、２H）。

[0369] [多官能チオール化合物Ｓ－１７の合成]

以下の式で表される多官能チオール化合物Ｓ－１７は、次の方法により合成した。

[化34]



なお、上記式において「Me」はメチル基 ($-\text{CH}_3$) を意図し、以下同様である。

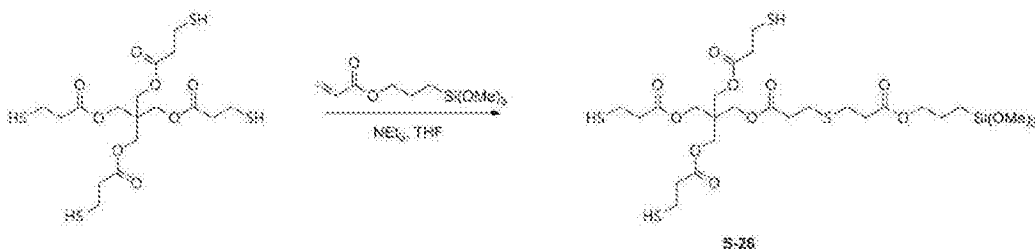
[0370] 窒素雰囲気下、ペンタエリトリールテトラ (3-メルカプトプロピオネート) (TCI社製) (2.00 g) と、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル (0.586 g) とを、テトラヒドロフラン (10.0 g) に溶解させて、反応液を得た。次に、上記反応液の内温を 5°C 以下に冷却した。冷却後の反応液に、トリエチルアミン (0.450 g) を添加した。その後、反応液の液温を 50°C まで昇温した。昇温後、反応液を3時間攪拌した。その後、反応液に対してヘキサン (50 g) を添加し、ヘキサン添加後の反応液の上澄み成分を除去した。上澄み成分除去後の反応液に対して、再度、ヘキサン (50 g) を添加し、ヘキサン再添加後の反応液の上澄み成分を除去した。その後、反応液に残留する溶媒を減圧留去を用いて除去し、S-17 (2.15 g) (収率83.1%) を得た。得られたS-17の構造は、 ^1H -NMRにより同定した。同定結果を以下に示す。

[0371] (^1H -NMR 300 MHz 重クロロホルム) : 0.62–0.711 (m, 2H)、1.70–1.85 (m, 2H)、1.36 (t, 3H)、2.57 (t, 2H)、2.62–2.70 (m, 10H)、2.73–2.85 (m, 10H)、3.79–3.87 (m, 2H)、4.08 (s, 8H)、4.19 (t, 2H)。

[0372] [多官能チオール化合物S-26の合成]

以下の式で表される多官能チオール化合物S-26は、次の方法により合成した。

[化35]



[0373] 窒素雰囲気下、ペンタエリトリールテトラ（３－メルカプトプロピオネート）（ＴＣＩ社製）（２．００ｇ）と、アクリル酸３－（トリメトキシシリル）プロピル（１．９２ｇ）とを、テトラヒドロフラン（１０．０ｇ）に溶解させて、反応液を得た。次に、上記反応液の内温を５℃以下に冷却した。冷却後の反応液に、トリエチルアミン（０．４５０ｇ）を添加した。その後、反応液の液温を５０℃まで昇温した。昇温後、反応液を３時間攪拌した。その後、反応液に対してヘキサン（５０ｇ）を添加し、ヘキサン添加後の反応液の上澄み成分を除去した。上澄み成分除去後の反応液に対して、再度、ヘキサン（５０ｇ）を添加し、ヘキサン再添加後の反応液の上澄み成分を除去した。その後、反応液に残留する溶媒を減圧留去を用いて除去し、Ｓ－２６（２．２３ｇ）（収率７５．４％）を得た。得られたＳ－２６の構造は、¹H-NMRにより同定した。同定結果を以下に示す。

[0374] (¹H-NMR ３００MHz 重クロロホルム)：１．３５（t、３H）、２．５９（t、２H）、２．６４－２．７１（m、８H）、２．７３－２．８２（m、１０H）、３．５８（s、９H）、４．０２－４．１１（s、１０H）。

[0375] [多官能チオール化合物Ｓ－８、２０、２２、２４、２５、６４～６６、６９、７１、７３～７５、８８～９０、及び１１２～１１４の合成]

原料を適宜変更した以外は上記と同様の方法により、多官能チオール化合物Ｓ－８、２０、２２、２４、２５、６４～６６、６９、７１、７３～７５、８８～９０、及び１１２～１１４を合成した。

なお、¹H-NMRで同定した各多官能チオール化合物の構造は、表１－１～１－６に示したとおりである。

[0376] [実施例 1 ～ 23、及び比較例 2、3 の硬化性組成物の調製]

表 2 の各欄に示した多官能チオール化合物と、以下の各成分を混合して、実施例 1 ～ 23、及び比較例 2、3 の硬化性組成物を調製した。

[0377] <組成>

有機溶剤 1 (シクロヘキサノン) . . . 17.12 質量部

アルカリ可溶性樹脂 1 (メタクリル酸ベンジル/メタクリル酸 (47/53 [質量比])、30 質量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液、 $M_w = 11,000$) . . . 1.23 質量部

アルカリ可溶性樹脂 2 (アクリキュアー RD-F8 (日本触媒製)) 0.23 質量部
重合性化合物 (ラジカル重合性化合物、新中村化学工業 (株) 製、NK エステル A-DPH-12E) . . . 1.96 質量部

重合禁止剤 (パラメトキシフェノール) . . . 0.0007 質量部

光重合開始剤 (IRGACURE OXE02) . . . 0.975 質量部

多官能チオール化合物 (下記表 2 に記載の多官能チオール化合物) . . . 0.35 質量部

フッ素系界面活性剤 (DIC 製、商品名: メガファック F-475、1 質量%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液) . . . 2.50 質量部

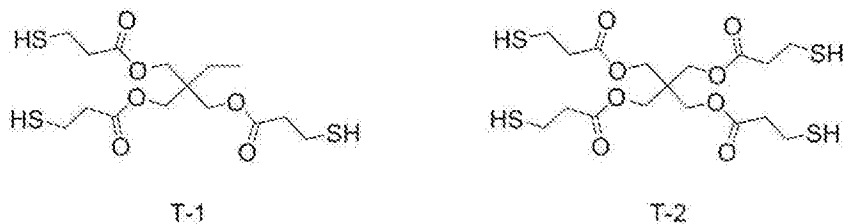
有彩色着色剤 1: 染料溶液 1 (下記の方法で調製した染料溶液) . . . 24.57 質量部

有彩色着色剤 2: 顔料分散液 P1 (下記の方法で調製した C. I. Pigment Blue 15:6 分散液、固形分濃度 11.8 質量%) . . . 51.40 質量部

[0378] なお、表 2 中、T-1 及び T-2 は、以下の多官能チオール化合物 (相互作用性基を有しない多官能チオール化合物) を示す。

[0379]

[化36]



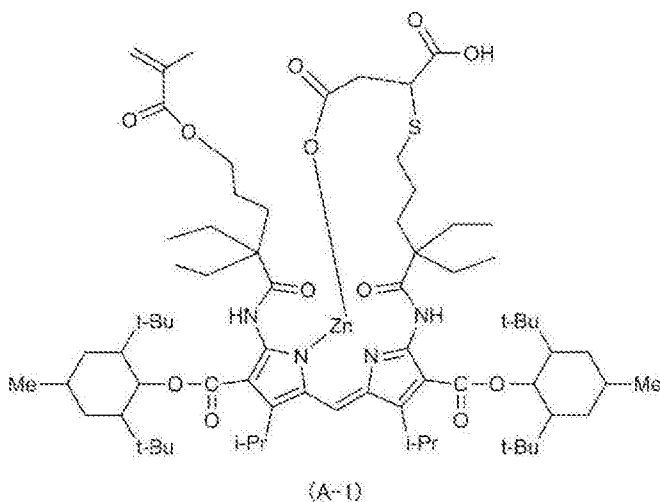
[0380] [染料溶液 1 の調製]

染料溶液 1 は、下記の各成分を混合して調製した。

有機溶剤（シクロヘキサノン）・・・21.55質量部

染料（下記構造の A-1）・・・3.02質量部

[化37]



[0381] [顔料分散液 P 1 の調製]

以下の手順で顔料分散液 P 1 を調製した。

C. I. Pigment Blue 15 : 6（青色顔料、以下、「PB 15 : 6」とも称する）を19.4質量部（平均一次粒径55 nm）、顔料分散剤DISPERBYK-161（固形分濃度30質量%、BYK製）を2.95質量部、アルカリ可溶性樹脂1（メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸（47／53 [質量比]）、30質量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液、Mw=11,000）を固形分換算で2.95質量部（溶液9.93質量部）、プロピレングリコールモノメチルエーテル165.3質量部からなる混合液を、ビーズミル（beads mill）（ジルコニア

ビーズ0.3mm径)により3時間混合し、分散した。その後、更に、減圧機構付き高压分散機NANO-3000-10(日本ビーイーイー製)を用いて、 2000 kg/cm^3 の圧力下で流量 500 g/分 として分散処理を行った。この分散処理を10回繰り返し、顔料分散液P1である、C. I. Pigment Blue 15:6分散液を得た。得られた顔料分散液P1について、顔料の平均一次粒径を動的光散乱法(Microtrac Nanotracer UPA-EX150(日機装社(Nikkiso Co., Ltd. 製))により測定したところ、 24 nm であった。

[0382] [比較例1の硬化性組成物の調製]

多官能チオール化合物を添加しないこと以外は実施例1と同様方法で硬化性組成物を調製した。

[0383] [性能評価]

各実施例、及び比較例の硬化性組成物について、下記の方法により露光感度を評価した。また、上記の硬化性組成物を用いて、ガラス基材上に下記の方法により形成したパターンのガラス基材への密着性について、下記の方法で評価した。評価結果をまとめて下記表2に示した。

[0384] [露光感度]

各実施例、及び比較例の硬化性組成物を、ガラス基材上にスピンコート塗布し、その後、乾燥して膜厚 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜(硬化性組成物層)をガラス基材上に形成した。スピンコート条件は、 300 rpm で5秒間の後、 800 rpm で20秒間とし、乾燥条件は 100°C で80秒間とした。次に、得られた塗膜(硬化性組成物層)を、線幅 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ のテスト用のフォトマスクを用い、超高圧水銀灯を有するプロキシミティー型露光機(日立ハイテク電子エンジニアリング(株)製)により、 $10\text{ mJ/cm}^2\sim 2,000\text{ mJ/cm}^2$ の様々な露光量で露光して、硬化性組成物層をパターン状に硬化させた。次に、60質量%CD-2000(富士フイルムエレクトロニクスマテリアルズ(株)製)現像液を使用して、露光後の硬化膜を、 25°C 、60秒間の条件で現像し、パターン状の硬化膜を得た。その後、得られたパターン

状の硬化膜を流水で20秒間リンスした後、エアー乾燥した。

露光感度は、露光工程において光が照射された領域の現像後のパターン線幅が $1\mu\text{m}$ 以上となる最小の露光量により評価した。露光感度の値が小さいほど、硬化性組成物の露光感度は良好である。なお、露光感度としては、上記の試験条件下においては、実用上 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満が好ましい。結果は表2にまとめて示した。

[0385] [密着性]

上記露光感度の試験で作製したパターン状の硬化膜において、パターン欠損が発生しているか否かをSEM (Scanning Electron Microscope) で観察し、下記基準に基づいて評価した。結果は表2にまとめて示した。

[0386] ー評価基準ー

A : パターン欠損がまったく観察されなかった。

B : パターン欠損がパターン $1.0\mu\text{m}$ 四方あたり1～3個だった。

C : パターン欠損がパターン $1.0\mu\text{m}$ 四方あたり4個以上10個以下だった。

D : パターン欠損がパターン $1.0\mu\text{m}$ 四方あたり11個以上だった。

なお、評価「B」以上が実用範囲である。

[0387]

[表2]

表 2	多官能チオール化合物				露光感度 (mJ/cm ²)	密着性
	化合物	比較化合物	m	n		
実施例 1	S-8	—	2	1	250	B
実施例 2	S-15	—	3	1	200	A
実施例 3	S-16	—	3	1	200	A
実施例 4	S-17	—	3	1	200	A
実施例 5	S-20	—	3	1	200	A
実施例 6	S-22	—	3	1	200	A
実施例 7	S-24	—	3	1	200	B
実施例 8	S-25	—	3	1	200	A
実施例 9	S-26	—	3	1	200	A
実施例 10	S-64	—	4	2	150	A
実施例 11	S-65	—	4	2	150	A
実施例 12	S-66	—	4	2	150	A
実施例 13	S-69	—	4	2	150	A
実施例 14	S-71	—	4	2	150	A
実施例 15	S-73	—	4	2	150	B
実施例 16	S-74	—	4	2	150	A
実施例 17	S-75	—	4	2	150	A
実施例 18	S-88	—	5	1	100	B
実施例 19	S-89	—	5	1	100	B
実施例 20	S-90	—	5	1	100	B
実施例 21	S-112	—	6	2	80	A
実施例 22	S-113	—	6	2	80	A
実施例 23	S-114	—	6	2	80	A
比較例 1	—	—	—	—	1500	D
比較例 2	—	I-1	3	0	300	C
比較例 3	—	I-2	4	0	400	C

[0388] 表 2 に示した結果から、所定の多官能チオール化合物を含有する実施例 1 ～ 23 の硬化性組成物（彩色着色剤を含有する硬化性組成物）は、優れた露光感度を有し、かつ支持体との優れた密着性を有していた。

一方、多官能チオール化合物を含有しない比較例 1 の硬化性組成物では、上記効果が得られなかった。相互作用性基を有しない多官能チオール化合物を含有する比較例 2 及び比較例 3 の多官能チオール化合物では、上記効果が得られなかった。

式（2）で表される多官能チオール化合物の m が 3 以上である、実施例 2 、 10 、 18 、 21 の硬化性組成物は、実施例 1 の硬化性組成物と比較してより優れた露光感度を有していた。

実施例 10 の硬化性組成物は、 $m + n$ が等しく、かつ m / n がより大きい実施例 18 の硬化性組成物と比較して、得られる硬化膜が支持体へのより優れた密着性を有していた。

チオール基とは異なる相互作用性基がカルボン酸基若しくはその塩、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、リン酸基若しくはその塩、スルホン酸基若しくはその塩、又は $-Si(R^x)_p(R^y)_{3-p}$ である、実施例 2～6、8 及び 9 の硬化性組成物は、相互作用性基がフェニル基である実施例 7 と比較して、得られる硬化膜が支持体へのより優れた密着性を有していた。

[0389] [実施例 5 5 及び 5 6]

実施例 1 の硬化性組成物の調製において、多官能チオール化合物の含有量を 0.35 質量部から 0.17 質量部（実施例 5 5）、及び 0.70 質量部（実施例 5 6）に変更し、上記と同様に評価したところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

[0390] [実施例 5 7 及び 5 8]

実施例 1 の硬化性組成物の調製において、重合性化合物の含有量を 1.96 質量部から、1.5 質量部（実施例 5 7）、及び 3.0 質量部（実施例 5 8）に変更し、上記と同様に評価したところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

[0391] [実施例 2 4～5 4、5 9、及び比較例 4～6 の硬化性組成物の調製]

表 4 の各欄に示した多官能チオール化合物と、各成分を表 3 に記載の組成で混合して、実施例 2 4～5 4、5 9、及び比較例 5、6 の硬化性組成物を調製した。多官能チオール化合物を加えなかったこと以外は実施例 2 4 と同様にして比較例 4 の硬化性組成物を調製した。

各硬化性組成物の最終的な固形分は、28 質量%になるよう、有機溶剤で調整した。また、有機溶剤は、各硬化性組成物における質量比が P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）／酢酸ブチル／シクロヘキサノン＝27／18／27になるよう、併用した。

[0392]

[表3]

表 3		
項目	種類	含有量 (固形分の質量%)
顔料分散液	分散剤	分散剤 A
(着色剤分散液)	着色剤 (顔料)	表 4 に記載の着色剤
バインダー樹脂	樹脂 A	残部
重合性化合物	重合性化合物 M 1	13.5
重合開始剤	表 4 に記載の重合開始剤	6.0
多官能チオール化合物	表 4 に記載の多官能チオール化合物	1.5
重合禁止剤	4-メトキシフェノール	0.009
界面活性剤	界面活性剤 F-1	0.07

[0393] <着色剤>

以下の方法により各着色剤を作製した。

[0394] (チタン窒化物含有粒子 (T i N-1))

まず、T i 粒子 (T C-200、トーホーテック社製) を A r ガス中においてプラズマ処理することにより、T i ナノ粒子化した。プラズマ処理後の T i ナノ粒子を、A r ガス雰囲気下で O₂ 濃度 50 p p m 以下、30℃の条件で 24 時間静置した。その後、O₂ 濃度が 100 p p m となるように A r 雰囲気に O₂ ガスを導入した状態において 30℃、24 時間静置した (T i 粒子の前処理)。

その後、得られた T i ナノ粒子をホソカワミクロン製 T T S P セパレータを用いて収率 10% となる条件で分級を行い、T i 粒子の粉末を得た。得られた粉末の一次粒子径は、T E M 観察によって 100 個の粒子の平均粒子径を算術平均により求めたところ、120 n m であった。

チタン窒化物含有粒子 T i N-1 は、国際公開第 2010/147098 の図 1 に記載の黒色複合微粒子製造装置に準ずる装置を用いて製造した。

具体的には、黒色複合微粒子製造装置において、プラズマトーチの高周波発振用コイルに、約 4 M H z 及び約 80 k V A の高周波電圧を印加し、プラズマガス供給源からプラズマガスとしてアルゴンガス 50 L / m i n 及び窒素 50 L / m i n の混合ガスを供給し、プラズマトーチ内にアルゴン-窒素熱プラズマ炎を発生させた。材料供給装置の噴霧ガス供給源から 10 L / m i n のキャリアガスを供給した。

上記のようにして得られた T i 粒子に対して、F e 粉 (J I P 270 M、

J F E スチール社製)、及び S i 粉 (S i l i c o n p o w d e r S i 0 0 6 0 3 1) を、それぞれの質量比が $T i / F e / S i = \text{残分} / 0.05 / 0.05$ となるよう混合した。この混合物をキャリアガスであるアルゴンガスと共に、プラズマトーチ内の熱プラズマ炎中に供給し、熱プラズマ炎中で蒸発させ、気相状態で高度に分散させた。

また、気体供給装置によって、チャンバ内に供給する気体としては、窒素を使用した。このときのチャンバ内の流速は $5 \text{ m} / \text{s e c}$ として、供給量は $1,000 \text{ L} / \text{m i n}$ とした。また、サイクロン内の圧力は 50 k P a とし、また、チャンバからサイクロンへの各原料の供給速度は、 $10 \text{ m} / \text{s}$ (平均値) とした。

このようにして、チタン窒化物含有粒子 $T i N - 1$ を得た。

[0395] 得られたチタン窒化物含有粒子 $T i N - 1$ について、I C P 発光分光分析法によって、チタン (T i) 原子、鉄 (F e) 原子及びケイ素 (S i) 原子の含有量を測定した。なお、I C P 発光分光分析法には、セイコーインスツルメンツ社製の I C P 発光分光分析装置「S P S 3 0 0 0」(商品名)を用いた。

窒素原子の含有量は、堀場製作所製の酸素・窒素分析装置「E M G A - 6 2 0 W / C」(商品名)を用いて測定し、不活性ガス融解-熱伝導度法により算出した。上記の結果、チタン窒化物含有粒子 $T i N$ に含まれる各原子の質量比は、 $T i / N / F e / S i = 57 / 34 / 0.0030 / 0.0020$ であった。

[0396] チタン窒化物含有粒子 $T i N - 1$ の X 線回折は、粉末試料をアルミ製標準試料ホルダーに詰め、広角 X 線回折法 (理学電機社製、商品名「R U - 2 0 0 R」) により測定した。測定条件としては、X 線源は $C u K \alpha$ 線とし、出力は $50 \text{ k V} / 200 \text{ m A}$ 、スリット系は $1^\circ - 1^\circ - 0.15 \text{ mm} - 0.45 \text{ mm}$ 、測定ステップ (2θ) は 0.02° 、スキャン速度は $2^\circ / \text{分}$ とした。

そして、回折角 2θ (42.6°) 付近に観察される $T i N$ (200) 面

に由来するピークの回折角を測定した。更に、この(200)面に由来するピークの半値幅より、シェラーの式を用いて、粒子を構成する結晶子サイズを求めた。その結果、ピークの回折角は 42.62° 、結晶子サイズは10 nmだった。なお、 TiO_2 に起因するX線回折ピークは全く見られなかった。

[0397] (チタン窒化物含有粒子TiN-2)

Ti粒子として、トーホーテック社製「TC-200」に代えて、シグマアルドリッチ社製「578347」を使用し、Fe粉、及びSi粉を、それぞれの質量比が $Ti/Fe/Si = \text{残分}/0.5/1$ となるよう混合した以外はTiN-1と同様にして、チタン窒化物含有粒子TiN-2を得た。

なお、X線回折により測定したピークの回折角は 42.81° 、結晶子サイズは12 nmだった。

[0398] (チタン窒化物含有粒子TiN-3)

Fe粉、及びSi粉を、それぞれの質量比が $Ti/Fe/Si = \text{残分}/1/2$ となるよう混合した以外はTiN-1と同様にして、チタン窒化物含有粒子TiN-3を得た。

なお、X線回折により測定したピークの回折角は 43.1° 、結晶子サイズは12 nmだった。

[0399] (チタンブラックA-1の作製)

平均粒径15 nmの酸化チタンMT-150A(商品名、テイカ(株)製)を100 g、BET(Brunauer, Emmett, Teller)比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ粒子AEROSIL 300(登録商標)300/30(エボニック社製)を25 g、及び、Disperbyk 190(商品名、ビッケミー社製)を100 g秤量し、これらをイオン電気交換水71 gに加えて、混合物を得た。その後、KURABO製MAZERSTAR KK-400Wを使用して、公転回転数1,360 rpm、自転回転数1,047 rpmにて混合物を30分間処理することにより均一な混合物水溶液を得た。この混合物水溶液を石英容器に充填し、小型ロータリーキルン(株式会社モトヤマ製

）を用いて酸素雰囲気中で 920°C に加熱した。その後、小型ロータリーキルン内を窒素で置換し、同温度でアンモニアガスを $100\text{ mL}/\text{min}$ で5時間流すことにより窒化還元処理を実施した。終了後回収した粉末を乳鉢で粉砕し、 Si 原子を含み、粉末状の比表面積 $73\text{ m}^2/\text{g}$ のチタンブラック〔チタンブラック粒子及び Si 原子を含む被分散体〕を得た（以下では、「チタンブラックA-1」と表記する）。

[0400]（ Fe 原子を含有する窒化ニオブ含有粒子（ NbN ）の作製）

以下の方法により Fe 原子を含有する窒化ニオブ含有粒子を作製した。

まず、三津和化学薬品製ニオブ（粉末） $<100-325\text{ mesh}>$ を原料（以下、「金属原料粉末」ともいう。）として準備した。

次に、上記金属原料粉末を、 Ar ガス中においてプラズマ処理することにより、 Nb ナノ粒子化した。上記プラズマ処理の条件は、下記のプラズマ処理（1）に従った。

[0401] ・プラズマ処理（1）

プラズマ処理（1）は以下の方法により行った。上記の黒色複合微粒子製造装置に準ずる装置を用い、以下の条件によりプラズマ処理（1）した。

- ・高周波発振用コイルに印加した高周波電圧：周波数 約 4 MHz 、電圧 約 80 kVA
- ・プラズマガス：アルゴンガス（供給量 $100\text{ L}/\text{min}$ ）
- ・キャリアガス：アルゴンガス（供給量 $10\text{ L}/\text{min}$ ）
- ・チャンバ内雰囲気：アルゴンガス（供給量 $1,000\text{ l}/\text{min}$ 、チャンバ内流速 $5\text{ m}/\text{sec}$ ）
- ・サイクロン内雰囲気：アルゴンガス、内圧 50 kPa
- ・チャンバからサイクロンへの材料供給速度： $10\text{ m}/\text{s}$ （平均値）

[0402] 次に、 Fe 粉（ JIP270M 、 JFE スチール社製）を準備し、プラズマ処理（1）の条件によりプラズマ処理を行い、 Fe ナノ粒子化した。

[0403] 次に、上記により得られた Nb ナノ粒子、及び Fe ナノ粒子を混合し、原料金属粉末を得た。この原料金属粉末について、窒素ガス中においてプラズ

マ処理することにより、窒化ニオブ含有粒子を得た。上記プラズマ処理の条件は、下記のプラズマ処理（２）に従った。

[0404] ・プラズマ処理（２）

プラズマ処理（２）は以下の方法により行った。なお、装置はプラズマ処理（１）と同様のものを用いた。

- ・高周波発振用コイルに印加した高周波電圧：周波数 約 4 MHz、電圧 約 80 kV A
- ・プラズマガス：アルゴンガス及び窒素ガス（供給量 それぞれ 50 L / min）
- ・キャリアガス：窒素ガス（供給量 10 L / min）
- ・チャンバ内雰囲気：窒素ガス（供給量 1,000 L / min、チャンバ内流速 5 m / sec）
- ・サイクロン内雰囲気：窒素ガス、内圧 50 kPa
- ・チャンバからサイクロンへの材料供給速度：10 m / s（平均値）

[0405] プラズマ処理（２）終了後の粒子を、Ar ガスを用いて日本シンテック社製分流型湿度供給装置 SRH により大気中であれば相対湿度 95 % となる条件で 20 °C の窒素ガスを導入し、24 時間静置した。その後、得られた粒子をホソカワミクロン製 TTS セパレータを用いて収率 10 % となる条件で分級を行い、窒化ニオブ含有粒子（NbN）を得た。なお、セパレータへは窒素ガスを供給した。

得られた窒化ニオブ含有粒子について、ICP 発光分光分析法によって、鉄（Fe）原子の含有量を測定したところ、50 質量 ppm だった。

[0406] （Fe 原子を含有する窒化バナジウム含有粒子（VN）の作製）

Fe 原子を含有する窒化ニオブ含有粒子の作製において、三津和化学薬品製ニオブ（粉末）＜100-325 mesh＞に代えて太陽鋳工製金属バナジウム粉末 VHO を用いたこと以外は同様にして、Fe 原子を含有する窒化バナジウム含有粒子（VN）を作製した。得られた窒化バナジウム含有粒子について、ICP 発光分光分析法によって、鉄（Fe）原子の含有量を測定

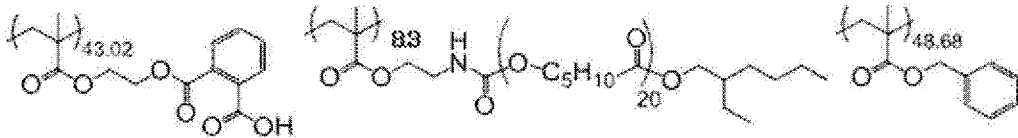
したところ、50質量ppmだった。

[0407] <分散剤>

分散剤として、以下の構造の分散剤Aを用いた。各構造単位に記載の数値は、全構造単位に対する、各構造単位の質量%を意図する。

[0408] ・分散剤A

[化38]



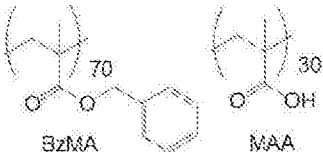
[0409] <バインダー樹脂>

バインダー樹脂としては、以下の樹脂Aを用いた。各構造単位に記載の数値は、全構造単位に対する、各構造単位のマール%を意図する。なお、樹脂Aの式中、各略号は以下を表す。

BzMA：メタクリル酸ベンジル

MMA：メタクリル酸メチル

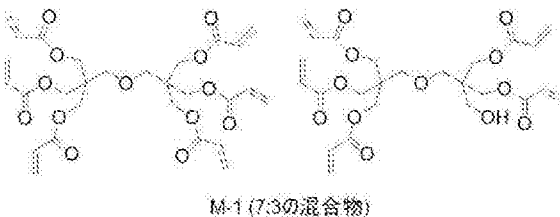
[0410] ・樹脂A



[0411] <重合性化合物>

・重合性化合物M1：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬社製、商品名「KAYARAD」、下記式参照）

[化39]

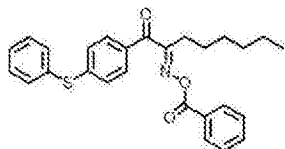


・重合性化合物M2：PET-30（ペンタエリスリトールトリアクリレート、日本化薬社製）

[0412] <光重合開始剤>

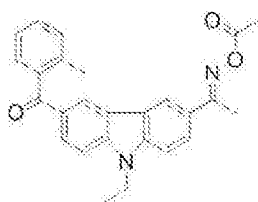
・ OXE-01 : Irgacure OXE01 (商品名、BASFジャパン社製、オキシム化合物に該当する。)

[化40]



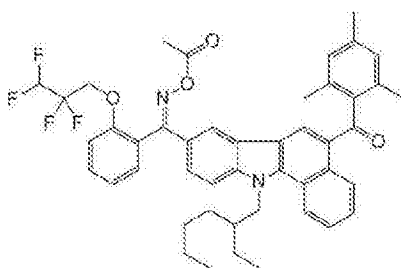
[0413] ・ OXE-02 : Irgacure OXE02 (商品名、BASFジャパン社製、オキシム化合物に該当する。)

[化41]



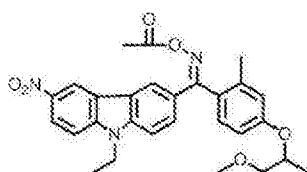
[0414] ・ P I - 3 : 下記の構造を有する光重合開始剤 (オキシム化合物に該当する。)

[0415] [化42]



[0416] ・ NC I - 831 (商品名、ADEKA社製、オキシム化合物に該当する。)

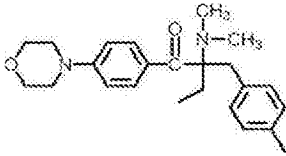
[化43]



[0417] ・ I R G - 379 : I R G A C U R E 379EG (商品名、BASFジャ

パン社製、オキシム化合物には該当しない。)

[化44]

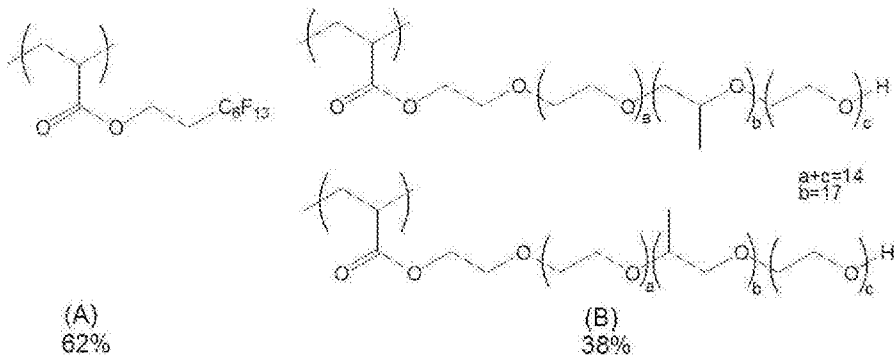


[0418] <界面活性剤>

・ F-1 : 下記式で表される化合物 (重量平均分子量 (Mw) = 15,311)

ただし、下記式において、式 (A) 及び (B) で表される構造単位はそれぞれ 62 モル%、38 モル%である。式 (B) で表される構造単位中、a、b、c は、それぞれ、 $a + c = 14$ 、 $b = 17$ の関係を満たす。

[0419] [化45]



[0420] <有機溶剤>

- ・ 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
- ・ シクロペンタノン
- ・ 酢酸ブチル

[0421] [着色剤分散液の調製]

まず、着色剤、分散剤及び有機溶剤を、攪拌機 (IKA社製EUROSTAR) によって15分間混合し、上記成分の混合液を得た。次に、得られた混合液に対して、シンマルエンタープライゼス製のNPM-Pilotを使用して下記条件にて分散処理を行い、着色剤分散液を得た。

[0422] <分散条件>

- ・ビーズ径： $\phi 0.05\text{ mm}$ 、（ニッカトー製ジルコニアビーズ、Y T Z）
- ・ビーズ充填率：65体積%
- ・ミル周速： 10 m/sec
- ・セパレータ周速： 13 m/s
- ・分散処理する混合液量： 15 kg
- ・循環流量（ポンプ供給量）： 90 kg/hour
- ・処理液温度： $19\sim 21^{\circ}\text{C}$
- ・冷却水：水
- ・処理時間：22時間程度

[0423] [性能評価]

[露光感度]

表面を SiO_2 処理した Si 基板上に、各硬化性組成物を用いて、膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の硬化膜が得られるように回転数を調整して、スピコートにより塗膜（硬化性組成物層）を形成した。形成した塗膜を、ホットプレート上で 100°C 、2分間の熱処理（プリベーク）により乾燥させた。上記プリベーク後の塗膜（硬化性組成物層）付き基板に対してi線ステッパー（キヤノン製FPA3000i5+）を用い、長さ $200\text{ }\mu\text{m}$ ×幅 $20\text{ }\mu\text{m}$ ラインパターンが形成されたフォトマスクを通して、上記塗膜を露光した。露光後の塗膜を、東京エレクトロン製コーターデベロッパーACT8により、現像液として水酸化テトラメチルアンモニウムを用いて、30秒間パドル現像をした。現像後は純水により20秒間シャワーリンス処理を行った。現像後パターンが剥がれずに維持された最低露光量を露光感度として評価した。なお、露光感度としては、上記の試験条件下においては、実用上 500 mJ/cm^2 未満が好ましい。結果は表4にまとめて示した。

[0424] [密着性]

上記露光感度の試験で作製したパターン状の硬化膜において、パターン欠損が発生しているか否かをSEM（Scanning Electron Microscope）で観察し、下記基準に基づいて評価した。結果は表

4 にまとめて示した。

[0425] ー評価基準ー

A : パターン欠損がまったく観察されなかった。

B : パターン欠損がパターン 1. 0 μm 四方あたり 1 ~ 3 個だった。

C : パターン欠損がパターン 1. 0 μm 四方あたり 4 個以上 10 個以下だった。

D : パターン欠損がパターン 1. 0 μm 四方あたり 11 個以上だった。

なお、評価「B」以上が実用範囲である。

[0426] [パターン形状]

上記露光感度の評価において作製した、パターン状の硬化膜をポストベーク（温度：220℃、時間：300秒）した。ポストベーク後の硬化膜のパターン形状を測長SEM（Scanning Electron Microscope）により測定した。具体的には、ラインパターン端部の膜厚と中央部の膜厚を測定し、比（パターン端部の膜厚／中央部の膜厚）を計算し、以下の基準により評価した。なお、評価「2」以上が実用範囲である。

・ 7 : 比が0.98超1.00以下であり、SEMによる観察でパターン中央部と端部の膜厚に差は見られない。

・ 6 : 比が、0.96超0.98以下であり、パターン中央部と端部の膜厚にわずかに差がみられる。

・ 5 : 比が、0.94超0.96以下であり、パターン中央部と端部の膜厚に差がみられる。

・ 4 : 比が0.92超0.94以下であり、端部の膜厚が薄く、わずかに歪んでいるが実用上問題ないレベル。

・ 3 : 比が0.90超0.92以下であり、端部の膜厚が薄く、歪んでいるが実用上問題ないレベル。

・ 2 : 比が0.80超0.90以下であり、端部の膜厚が薄い、実用は可能なレベル。

・ 1 : 比が0.80以下であり、端部の膜厚が薄く、許容外。

[0427] 〔現像性〕

上記露光感度の評価において作製した、パターン状の硬化膜において、露光した際、フォトリソグレイにより遮蔽されて、光が照射されなかった領域（未露光部）における残渣の有無をSEM（倍率：20,000倍）にて観察し、現像性を評価した。評価基準は以下の通りであり、結果は表4にまとめて示した。

[0428] ー評価基準ー

- A：未露光部には、残渣が全く観察されない
- B：未露光部1.0 μm 四方に残渣が1個以上3個以下観察された。
- C：未露光部1.0 μm 四方に残渣が4個以上、10個以下観察された
- D：未露光部1.0 μm 四方に残渣が11個以上観察された。

実用上「C」以上が好ましく、「A」及び「B」は優れた性能を有すると評価する。

[0429]

[表4]

表 4	多官能チオール化合物				着色剤	開始剤	露光感度 (mJ/cm ²)	パターン 形状	密着性	現像性
	化合物	比較化合物	m	n						
実施例 24	S-8	—	2	1	TiN-1	OXE-02	400	6	B	A
実施例 25	S-15	—	3	1	↑	↑	300	6	B	A
実施例 26	S-16	—	3	1	↑	↑	300	6	B	B
実施例 27	S-17	—	3	1	↑	↑	300	6	B	B
実施例 28	S-20	—	3	1	↑	↑	300	6	B	A
実施例 29	S-22	—	3	1	↑	↑	300	6	B	A
実施例 30	S-24	—	3	1	↑	↑	300	6	B	C
実施例 31	S-25	—	3	1	↑	↑	300	6	B	B
実施例 32	S-26	—	3	1	↑	↑	300	6	B	C
実施例 33	S-64	—	4	2	↑	↑	250	7	A	A
実施例 34	S-65	—	4	2	↑	↑	250	7	A	B
実施例 35	S-66	—	4	2	↑	↑	250	7	A	B
実施例 36	S-69	—	4	2	↑	↑	250	7	A	A
実施例 37	S-71	—	4	2	↑	↑	250	7	A	A
実施例 38	S-73	—	4	2	↑	↑	250	7	A	C
実施例 39	S-74	—	4	2	↑	↑	250	7	A	B
実施例 40	S-75	—	4	2	↑	↑	250	7	A	C
実施例 41	S-88	—	5	1	↑	↑	150	6	B	A
実施例 42	S-89	—	5	1	↑	↑	150	6	B	B
実施例 43	S-90	—	5	1	↑	↑	150	6	B	B
実施例 44	S-112	—	6	2	↑	↑	120	7	A	A
実施例 45	S-113	—	6	2	↑	↑	120	7	A	B
実施例 46	S-114	—	6	2	↑	↑	120	7	A	B
実施例 47	S-64	—	4	2	↑	OXE-01	250	7	A	A
実施例 48	↑	—	4	2	↑	NCI-831	200	6	B	A
実施例 49	↑	—	4	2	↑	PI-3	200	6	B	A
実施例 50	↑	—	4	2	A-1	OXE-02	250	6	B	A
実施例 51	↑	—	4	2	NbN	↑	250	7	A	A
実施例 52	↑	—	4	2	VN	↑	250	6	B	A
実施例 53	↑	—	4	2	TiN-2	↑	250	7	A	A
実施例 54	↑	—	4	2	TiN-3	↑	250	7	A	A
実施例 59	S-64	—	4	2	TiN-1	IRG-379	300	6	B	A
比較例 4	—	—	—	—	TiN-1	OXE-02	1700	↑	D	B
比較例 5	—	T-1	4	0	↑	↑	500	6	C	C
比較例 6	—	T-2	6	0	↑	↑	600	5	C	C

[0430] 表4に示した結果から、所定の多官能チオール化合物を含有する実施例24～54、及び、59の硬化性組成物（黒色顔料を含有する硬化性組成物）は、優れた露光感度を有し、かつ支持体との優れた密着性を有していた。

一方、多官能チオール化合物を含有しない比較例4の硬化性組成物は、上記効果を有していなかった。相互作用性基を有しない多官能チオール化合物を含有する比較例5及び比較例6の多官能チオール化合物は、上記効果を有していなかった。

式(2)で表される多官能チオール化合物のmが3以上である、実施例25～54、及び、59の硬化性組成物は、実施例24の硬化性組成物と比較して、より優れた露光感度を有していた。

チオール基とは異なる相互作用性基がヒドロキシ基（実施例26）、アミ

ノ基（実施例 27）、又はピリジニル基（実施例 31）である硬化性組成物は、チオール基とは異なる相互作用性基がフェニル基（実施例 30）、又は Si 基（実施例 32）である、硬化性組成物と比較してより優れた現像性を有していた。

チオール基とは異なる相互作用性基が、カルボン酸基（実施例 25）、リン酸基（実施例 28）、又はスルホン酸基（実施例 29）である硬化性組成物は、チオール基とは異なる相互作用性基がヒドロキシ基（実施例 26）、アミノ基（実施例 27）、又はピリジニル基（実施例 31）である硬化性組成物と比較して、更に優れた現像性を有していた。これは、チオール基とは異なる相互作用性基の違いに起因する未露光部の溶解性の違いによるものと推測される。

実施例 33 の硬化性組成物は、 $m + n$ が等しく、かつ m / n がより大きい実施例 41 の硬化性組成物と比較して、より優れたパターン形状を有しており、かつ支持体へのより優れた密着性を有していた。

光重合開始剤がオキシム化合物である実施例 33、47、48、49、及び、50 の硬化性組成物は、実施例 59 の硬化性組成物と比較して、より優れた露光感度を有していた。

[0431] なお、表 4 中、上矢印は、直上の欄と同一であることを意味し、「—」は硬化性組成物がその成分を含有しないことを意味する。

[0432] 重合性化合物 M1 に代えて、重合性化合物 M2 を用いた以外は、実施例 33 と同様にして硬化性組成物を作製し、評価を行ったところ、実施例 33 と同様の結果が得られた。

[0433] 重合性化合物 M1 に代えて、重合性化合物 M1 及び M2 の混合物（混合物における M1 及び M2 の含有質量比は、M1 の含有質量 : M2 の含有質量 = 1 : 1 であり、硬化性組成物全体に対する上記混合物の含有量は、実施例 33 における重合性化合物 M1 の含有量と同様である。）を用いた以外は、実施例 33 と同様にして硬化性組成物を作製し、評価を行ったところ、実施例 33 と同様の結果が得られた。

[0434] [カーボンブラック分散物（C B分散液）の調製及び硬化性組成物の評価]

上記の着色剤分散液の調製において、着色剤をカーボンブラック（商品名「カラーブラック S 1 7 0」、デグサ社製、平均一次粒子径 1 7 n m、B E T比表面積 2 0 0 m²/g、ガスブラック方式により製造されたカーボンブラック）とした以外は同様の方法により、カーボンブラック分散物（C B分散液）を得た。

[0435] 実施例 3 3 の硬化性組成物の調製において、硬化性組成物中でチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 を 5 8 質量%含有するように添加した着色剤分散液に代えて、チタン窒化物含有粒子 T i N - 1 を含有する着色剤分散液と上記 C B分散液との混合物（硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 : 硬化性組成物中のカーボンブラック = 4 5 : 1 3（質量比）、上記硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 とカーボンブラックとの合計含有量は 5 8 質量%である。）を用いた他は同様にして硬化性組成物を調製し、これを用いて評価を行った。評価の結果、実施例 3 3 と同様の評価（露光感度と、密着性を含む）が得られることが分かった。

[0436] [有彩色顔料分散物（P Y分散液）の調製と硬化性組成物の評価]

上記の着色剤分散液の調製において、着色剤をピグメントイエロー 1 5 0（Hangzhou Star-up Pigment Co., Ltd. 製、商品名 6 1 5 0 顔料黄 5 G N）とした以外は同様の方法により、有彩色顔料分散物（P Y分散液）を得た。

[0437] 実施例 3 3 の硬化性組成物の調製において、硬化性組成物中でチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 を 5 8 質量%含有するように添加した着色剤分散液に代えて、チタン窒化物含有粒子 T i N - 1 を含有する着色剤分散液と上記 P Y分散液との混合物（硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 : 硬化性組成中のピグメントイエロー 1 5 0 = 4 5 : 1 3（質量比）、硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 とピグメントイエロー 1 5 0 との合計含有量は 5 8 質量%である。）を用いた他は同様にして硬化性組成物を調製し、これを用いて評価を行った。評価の結果、実施例 3 3 と同様の評価（露光感度と、密着性を含む）が得られた。なお、硬化膜としては、更に

黒味の濃い膜となった。

[0438] [有彩色顔料分散物（P R分散液）の調製]

上記の着色剤分散液の調製において、着色剤をC. I. Pigment Red 254（チバ・スペシャリティーズ・ケミカルズ社製）とした以外は同様の方法により、有彩色顔料分散物（P R分散液）を得た。

[0439] [有彩色顔料分散物（P B分散液）の調製]

上記の着色剤分散液の調製において、着色剤をC. I. Pigment Blue 15 : 6（DIC株式会社製）とした以外は同様の方法により、有彩色顔料分散物（P B分散液）を得た。

[0440] [有彩色顔料分散物（P V分散液）の調製]

上記の着色剤分散液の調製において、着色剤をC. I. Pigment Violet 23（クラリアント社製）とした以外は同様の方法により、有彩色顔料分散物（P V分散液）を得た。

[0441] 実施例33の硬化性組成物の調製において、硬化性組成物中でチタン窒化物含有粒子TiN-1を58質量%含有するように添加した着色剤分散液に代えて、上記のチタン窒化物含有粒子TiN-1、P Y、P R、P B、及びP V分散液の混合物（硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子TiN-1、P Y、P R、P B、及びP Vの比；チタン窒化物含有粒子TiN-1 : P Y : P R : P B : P V = 70 : 17 : 37 : 36 : 10（質量比）、硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子TiN-1、P Y、P R、P B、及びP Vの合計含有量は58質量%である。）を用いた他は同様にして硬化性組成物を調製し、これを用いて評価を行った。評価の結果、実施例33と同様の評価（露光感度と、密着性を含む）が得られ、更に、赤外領域の遮光性が優れる膜が得られることが分かった。

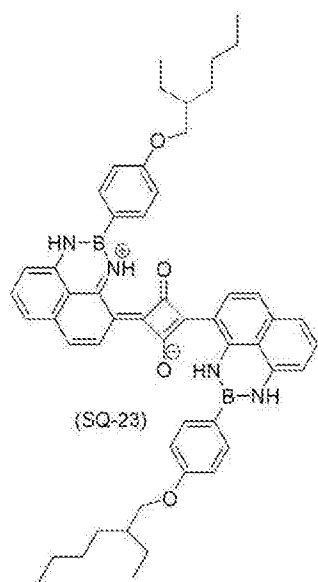
[0442] 実施例33の硬化性組成物の調製において、硬化性組成物中でチタン窒化物含有粒子TiN-1を58質量%含有するように添加した着色剤分散液に代えて、上記のチタン窒化物含有粒子TiN-1と以下に示す化合物S Q - 23との混合物（硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子TiN-1、及び

化合物 S Q - 2 3 の比；チタン窒化物含有粒子 T i N - 1 ：化合物 S Q - 2 3 = 5 0 ： 8 （質量比）、硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 、及び化合物 S Q - 2 3 の合計含有量は 5 8 質量％である。）を用いた他は同様にして硬化性組成物を調製し、これを用いて評価を行った。評価の結果、実施例 3 3 と同様の評価（露光感度と、密着性を含む）が得られ、更に、赤外領域の遮光性が優れる膜が得られることが分かった。

[0443] 実施例 3 3 の硬化性組成物の調製において、硬化性組成物中でチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 を 5 8 質量％含有するように添加した着色剤分散液に代えて、上記のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 と下記化合物 A - 5 2 との混合物（硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 、及び化合物 A - 5 2 の比；チタン窒化物含有粒子 T i N - 1 ：化合物 A - 5 2 = 5 0 ： 8 （質量比）、硬化性組成物中のチタン窒化物含有粒子 T i N - 1 、及び化合物 A - 5 2 との合計含有量は 5 8 質量％である。）を用いた他は同様にして硬化性組成物を調製し、これを用いて評価を行った。評価の結果、実施例 3 3 と同様の評価（露光感度と、密着性を含む）が得られ、更に、赤外領域の遮光性が優れる膜が得られることが分かった。

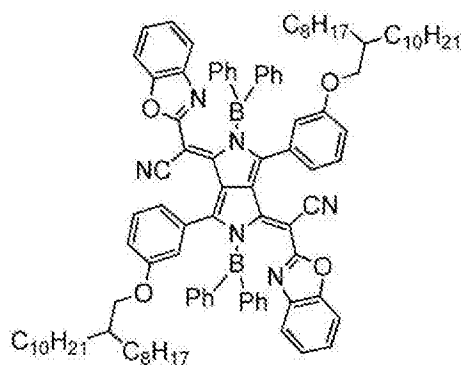
[0444] ・化合物 S Q - 2 3

[化46]



[0445] ・化合物 A-52 (なお、下記式において Ph はフェニル基を表す。)

[化47]



A-52

[0446] 実施例 1 において、界面活性剤 F-1 を用いなかった他は同様にして評価を行った。評価の結果、実施例 1 と同様の結果が得られることが分かった。

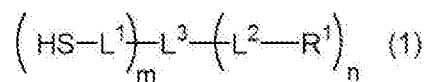
請求の範囲

[請求項1] 多官能チオール化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤とを含有する硬化性組成物であって、

前記多官能チオール化合物が、2個以上のチオール基と、チオール基とは異なる相互作用性基とを含有する硬化性組成物。

[請求項2] 前記多官能チオール化合物が、式(1)で表される化合物である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[化1]

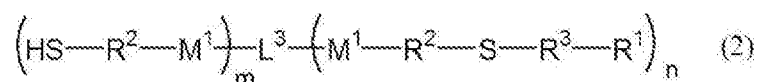


式中、 L^1 、及び、 L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 m は2～14の整数を表し、 n は1～15の整数を表し、 L^3 は $m+n$ 価の連結基を表し、 R^1 は前記チオール基とは異なる相互作用性基を表す。

なお、 L^1 、及び、 L^2 は、互いに、同一でも、異なってもよく、 m 個の L^1 、 n 個の L^2 、及び、 n 個の R^1 は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

[請求項3] 前記多官能チオール化合物が、式(2)で表される化合物である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[化2]



式中、 R^2 、及び、 R^3 は、それぞれ独立に炭素数1以上の2価の連結基を表し、 m は2～14の整数を表し、 n は1～15の整数を表し、 M^1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}=\text{N}-$ を表し、 R^4 は1価の有機基を表し、 L^3 は $m+$

n 価の連結基を表し、 R^1 は前記チオール基とは異なる相互作用性基を表す。

なお、 R^2 、及び、 R^3 は、互いに、同一でも、異なってもよく、 n 個の R^1 、 m 個の R^2 、 n 個の R^2 、 n 個の R^3 、 m 個の M^1 、及び、 n 個の M^1 は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

[請求項4] 前記 m が 3 ～ 14 の整数である、請求項 2 又は 3 に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、アリール基、 $-Si(R^X)_p(R^Y)_{3-p}$ 、及び、 $-(OR^A)_q-R^Z$ からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

なお、 p は 1 ～ 3 の整数を表し、 R^X は加水分解性基を表し、 R^Y は、加水分解性基を除く 1 価の有機基を表し、 p 個の R^X 、及び $3-p$ 個の R^Y は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。また、 R^Z は水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表し、 q は 1 ～ 4 の整数を表し、 R^A は炭素数 1 ～ 15 のアルキレン基を表す。

[請求項6] 前記チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及びスルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及び、スルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 更に着色剤を含有する、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の硬化

性組成物。

[請求項9] 前記着色剤が黒色顔料を含有する、請求項8に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 前記光重合開始剤がオキシム化合物である請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化して得られる、硬化膜。

[請求項12] 請求項11に記載の硬化膜を含有する、カラーフィルタ。

[請求項13] 請求項11に記載の硬化膜を含有する、遮光膜。

[請求項14] 請求項11に記載の硬化膜を含有する、固体撮像素子。

[請求項15] 請求項11に記載の硬化膜を含有する、画像表示装置。

[請求項16] 請求項1～10のいずれか一項に記載の硬化性組成物を用いて支持体上に硬化性組成物層を形成する、硬化性組成物層形成工程と、
前記硬化性組成物層を露光する、露光工程とを含有する硬化膜の製造方法。

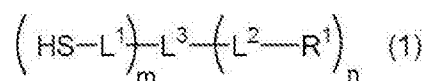
[請求項17] 前記硬化性組成物層形成工程が、前記支持体上に前記硬化性組成物を塗布して、前記支持体上に前記硬化性組成物層を形成する工程を含む、請求項16に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項18] 更に、露光された前記硬化性組成物層を現像する、現像工程と、
現像した前記硬化性組成物層を洗浄する、洗浄工程とを含有する、
請求項16又は17に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項19] 2個以上のチオール基と、チオール基とは異なる相互作用性基とを含有する、多官能チオール化合物。

[請求項20] 式(1)で表される化合物である、請求項19に記載の多官能チオール化合物。

[化3]

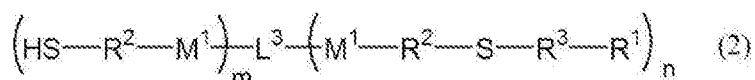


式中、 L^1 、及び L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を表し、 m は2～14の整数を表し、 n は1～15の整数を表し、 L^3 は $m+n$ 価の連結基を表し、 R^1 は前記チオール基とは異なる相互作用性基を表す。

なお、 L^1 、及び、 L^2 は、互いに、同一でも、異なってもよく、 m 個の L^1 、 n 個の L^2 、及び n 個の R^1 は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

[請求項21] 式(2)で表される化合物である、請求項19又は20に記載の多官能チオール化合物。

[化4]



式中、 R^2 、及び、 R^3 は、それぞれ独立に炭素数1以上の2価の連結基を表し、 m は2～14の整数を表し、 n は1～15の整数を表し、 M^1 は、それぞれ独立に、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{N}(\text{R}^4)-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})_2-\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}=\text{N}-$ を表し、 R^4 は1価の有機基を表し、 L^3 は $m+n$ 価の連結基を表し、 R^1 は前記チオール基とは異なる相互作用性基を表す。

なお、 R^2 、及び、 R^3 は、互いに、同一でも、異なってもよく、 n 個の R^1 、 m 個の R^2 、 n 個の R^2 、 n 個の R^3 、 m 個の M^1 、及び、 n 個の M^1 は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。

[請求項22] 前記 m が3～14の整数である、請求項20又は21に記載の多官能チオール化合物。

[請求項23] 前記チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウ

ム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、スルホン酸基又はその塩、アリール基、 $-Si(R^X)_p(R^Y)_{3-p}$ 、及び、 $-(OR^A)_q-R^Z$ からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項19～22のいずれか一項に記載の多官能チオール化合物。

なお、 p は1～3の整数を表し、 R^X は加水分解性基を表し、 R^Y は、加水分解性基を除く1価の有機基を表し、 p 個の R^X 、及び $3-p$ 個の R^Y は、それぞれ、同一でも、異なってもよい。また、 R^Z は水素原子、アルキル基、又は、アルコキシ基を表し、 q は1～4の整数を表し、 R^A は炭素数1～15のアルキレン基を表す。

[請求項24]

前記チオール基とは異なる相互作用性基が、ヒドロキシル基、アミノ基、ピリジニル基、ピリジニウム基、アンモニウム基、ホスホニウム基、カルボン酸基又はその塩、リン酸基又はその塩、及びスルホン酸基又はその塩からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項19～23のいずれか一項に記載の多官能チオール化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019297

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C07C323/25(2006.01)i, C07C323/52(2006.01)i,
C07C323/66(2006.01)i, C07D213/30(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C07F9/38
(2006.01)i, C08G75/045(2016.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, C07C323/25, C07C323/52, C07C323/66, C07D213/30, C07F7/18,
C07F9/38, C08G75/045, G02B5/20, G03F7/031

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-227223 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006),	1-3, 5-7, 11, 16, 17
Y	claims 1, 3; paragraphs [0438] to [0471];	10, 18
A	particularly, example 1 (Family: none)	4, 8, 9, 12-15
X	JP 2016-84464 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 19 May 2016 (19.05.2016),	1, 2, 4-9, 11-13, 15-17
Y	claims 1, 6; paragraph [0111]; example 1	10, 14, 18
A	& CN 105549323 A & KR 10-2016-0048644 A & TW 201627343 A	3

☒ 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

"I" 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
18 August 2017 (18.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019297

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2008/062707 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 29 May 2008 (29.05.2008), claim 1; paragraphs [0080] to [0094] & US 2010/0047713 A1 claim 1; paragraphs [0077] to [0097] & EP 2088163 A1 & KR 10-2009-0091189 A & CN 101541837 A & TW 200844658 A	1, 2, 4-9, 11-13, 15-18 10, 14 3
X Y A	JP 2007-86165 A (Fujifilm Corp.), 05 April 2007 (05.04.2007), claim 1; paragraphs [0053], [0270] to [0319]; example 21 & US 2007/0072113 A1 claim 1; paragraphs [0077] to [0097] & EP 1764650 A1	1, 2, 5, 8, 11, 16, 17 10, 18 3-4, 6-7, 9, 12-15
Y	JP 2016-102191 A (Fujifilm Corp.), 02 June 2016 (02.06.2016), paragraphs [0349] to [0527]; example 1 & US 2017/0010530 A1 claim 1; paragraphs [0062], [0244] to [0295] & WO 2015/151988 A1 & EP 3133126 A1 & TW 201536871 A & CN 106164182 A & KR 10-2016-0127110 A	10, 14, 18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019297

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-18

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019297

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Document 1: JP 2006-227223 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 31 August 2006 (31.08.2006), claims 1, 3; paragraphs [0438] to [0471]; particularly, example 1 (Family: none)

Claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) claims 1-18

Since document 1 sets forth a curable composition containing a compound represented by formula (2) that is set forth in claim 3, a polymerizable compound and a photopolymerization initiator, claims 1-3 are not novel over document 1. Consequently, claims 1-3 do not have a special technical feature.

However, the invention of claim 4 referring to claim 3 that is dependent on claim 1 has a special technical feature such that m in formula (2) is an integer of 3-14.

Further, since the inventions of claims 5-18 are dependent on claim 4, said inventions are classified into Invention 1.

(Invention 2) claims 19-24

Claim 19 and the invention of claims 1-18 have a same or corresponding technical feature that is "a polyfunctional thiol compound which contains two or more thiol groups and an interactive group that is different from a thiol group".

However, the above-said technical feature is disclosed in the document 1 and therefore is not a special technical feature.

In addition, claim 19 has no relationship such that said claim 19 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claim 19 cannot be classified into Invention 1.

Therefore, the inventions of claims 20-24 are dependent on claim 19, and are therefore classified into Invention 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C07C323/25(2006.01)i, C07C323/52(2006.01)i, C07C323/66(2006.01)i, C07D213/30(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C07F9/38(2006.01)i, C08G75/045(2016.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004, C07C323/25, C07C323/52, C07C323/66, C07D213/30, C07F7/18, C07F9/38, C08G75/045, G02B5/20, G03F7/031

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2006-227223 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.08.31, [請求項1][請求項3][0438]~[0471]、特に実施例1 (ファミリーなし)	1-3, 5-7, 11, 16, 17 10, 18 4, 8, 9, 12-15
X Y A	JP 2016-84464 A (昭和電工株式会社) 2016.05.19, [請求項1][請求項6][0111]実施例1 & CN 105549323 A & KR 10-2016-0048644 A & TW 201627343 A	1, 2, 4-9, 11-13, 15-17 10, 14, 18 3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川口 真隆

2H

3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2008/062707 A1 (昭和電工株式会社) 2008. 05. 29, [請求項 1][0080]～[0094] & US 2010/0047713 A1[claim1][0077]～[0097] & EP 2088163 A1 & KR 10-2009-0091189 A & CN 101541837 A & TW 200844658 A	1, 2, 4-9, 11- 13, 15-18 10, 14 3
X Y A	JP 2007-86165 A (富士フイルム株式会社) 2007. 04. 05, [請求項 1][0053][0270]～[0319]実施例 21 & US 2007/0072113 A1[claim1][0077]～[0097] & EP 1764650 A1	1, 2, 5, 8, 11, 16, 17 10, 18 3-4, 6-7, 9, 12 -15
Y	JP 2016-102191 A (富士フイルム株式会社) 2016. 06. 02, [0349]～ [0527]実施例 1 & US 2017/0010530 A1[claim1][0062][0244]～ [0295] & WO 2015/151988 A1 & EP 3133126 A1 & TW 201536871 A & CN 106164182 A & KR 10-2016-0127110 A	10, 14, 18

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 1 8

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 JP 2006-227223 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.08.31, [請求項 1][請求項 3][0438]～[0471]、特に実施例 1 (ファミリーなし)

請求の範囲は、以下の 2 つの発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1－18

文献 1 には、請求項 3 に記載の式 (2) で表される化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤を含有する硬化性組成物が記載されており、請求項 1－3 は文献 1 により新規性が欠如しているため、請求項 1－3 は特別な技術的特徴を有しない。

しかしながら、請求項 1 の従属請求項である請求項 3 を引用する請求項 4 に係る発明は、式 (2) のうち m が 3～14 の整数であるという特別な技術的特徴を有している。

また、請求項 5～18 に係る発明は、請求項 4 の従属請求項であるので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 19－24

請求項 19 は、請求項 1－18 に係る発明と、「2 個以上のチオール基と、チオール基と異なる相互作用性基とを含有する、多官能チオール化合物」という同一の又は対応する技術的特徴を有している。

しかしながら、上記技術的特徴は、文献 1 に記載されているから、特別な技術的特徴ではない。

さらに、請求項 19 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 19 は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 20－24 に係る発明は、請求項 19 の従属請求項であるので、発明 2 に区分する。