

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年1月15日(15.01.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/005310 A1

- (51) 国際特許分類:  
G02B 5/00 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C09D 5/32 (2006.01) G03F 7/033 (2006.01)  
C09D 7/12 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)  
C09D 201/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068122
- (22) 国際出願日: 2014年7月8日(08.07.2014)
- (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 2013-144578 2013年7月10日(10.07.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 浜田 大輔(HAMADA Daisuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 久保田 誠(KUBOTA Makoto); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田

町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 村山 哲(MURAYAMA Satoru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 嶋田 和人(SHIMADA Kazuto); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

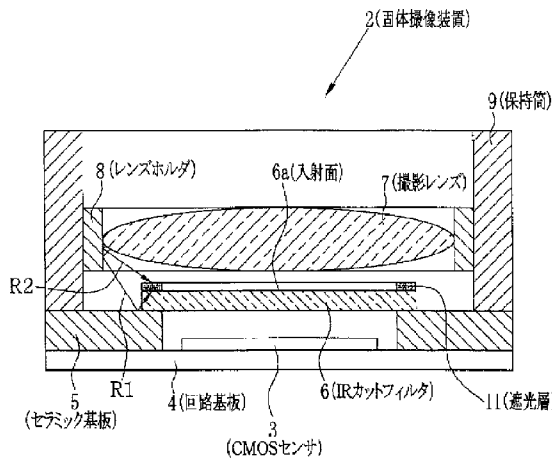
(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-BLOCKING COMPOSITION, LIGHT-BLOCKING FILM AND METHOD FOR PRODUCING SAME

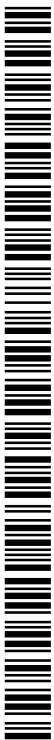
(54) 発明の名称: 遮光性組成物、遮光膜及びその製造方法



- 2 Solid-state imaging device
- 3 CMOS sensor
- 4 Circuit board
- 5 Ceramic substrate
- 6 IR blocking filter
- 6a Incident surface
- 7 Imaging lens
- 8 Lens holder
- 9 Holding cylinder
- 11 Light-blocking layer

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a light-blocking composition which is capable of easily forming a light-blocking film that exhibits low reflectivity; a light-blocking film; and a method for producing a light-blocking film. A light-blocking composition according to the present invention contains at least (A) light-blocking particles or a light-blocking dye, and (B) a filler having a particle diameter within the range of 100-3,000 nm. The content of the filler (B) is 3-30% by mass relative to the total solid content in the light-blocking composition.

(57) 要約: 本発明は、低反射性を示す遮光膜を簡便に形成することができる遮光性組成物、並びに、遮光膜及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明の遮光性組成物は、(A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(B) 粒子径が100~3000nmの範囲にあるフィラーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、フィラー(B)の含有量が、遮光性組成物中の全固形分に対して、3~30質量%である。



WO 2015/005310 A1

(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, 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))

## 明 細 書

**発明の名称**：遮光性組成物、遮光膜及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、遮光性組成物、遮光膜及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] CCD (Charge Coupled Device) イメージセンサやCMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor) イメージセンサなどの固体撮像素子には、ノイズ発生防止、画質の向上等を目的として遮光膜が設けられる。

固体撮像素子用の遮光膜を形成するための組成物としては、カーボンブラックやチタンブラック等の黒色色材を含有する遮光性組成物が知られている（特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-237952号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1においては、開示されている遮光性組成物を使用すると、塗布均一性、段差追従性が良好であり、高温・高湿耐久性も良好な遮光膜が形成できる旨が開示されている。

一方、固体撮像素子の小型化や薄型化、高感度化に伴い、遮光膜の低反射化が求められている。特に、生産性に優れたスピンコート法により上記のような低反射性の遮光膜を形成することができれば、工業的な点から好ましい。

本発明者らは、特許文献1で具体的に開示されている遮光性組成物を用いて、その反射特性について検討を行ったところ、従来要求されていたレベルは満たすものの、昨今要求されるより高いレベルを満たしておらず、さらなる改良が必要であることが知見された。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、低反射性を示す遮光膜を簡便に形成することができる遮光性組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、該遮光性組成物を用いて形成される遮光膜及びその製造方法を提供することも目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、所定の成分を含む組成物を使用することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

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

[0007] (1) (A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(B) 粒子径が100～3000nmの範囲にあるフィラーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、

フィラー(B)の含有量が、遮光性組成物中の全固形分に対して、3～30質量%である遮光性組成物。

(2) フィラー(B)の含有量が、遮光性組成物中の全固形分に対して、4～16質量%である、(1)に記載の遮光性組成物。

(3) 更に、酸価が50mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が8000～50000であるバインダーポリマーを含む、(1)又は(2)に記載の遮光性組成物。

(4) バインダーポリマーが、酸価が20～50mg KOH/gであり、重量平均分子量が8000～30000である、(3)に記載の遮光性組成物。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の遮光性組成物をスピン塗布して、遮光膜を形成する工程を含む、遮光膜の製造方法。

(6) (A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(B) 粒子径が100～3000nmの範囲にあるフィラーを少なくとも含有し、フィラー(B)の含有量が3～30質量%である、遮光膜。

(7) 波長400～700nmにおける反射率が4%以下である、(6)に記載の遮光膜。

(8) 表面粗さが0.07～1.55 $\mu\text{m}$ である、(6)又は(7)に記載に遮光膜。

(9) (A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(C) 酸価が50mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が8000～50000であるバインダーポリマーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、

バインダーポリマーの含有量が、遮光性組成物中の全固形分に対して、4～30質量%である遮光性組成物。

(10) バインダーポリマーの含有量が、遮光性組成物中の全固形分に対して、7～30質量%である、(9)に記載の遮光性組成物。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、低反射性を示す遮光膜を、スピコート法などの方法により簡便に形成することができる遮光性組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、該遮光性組成物を用いて形成される遮光膜及びその製造方法を提供することもできる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]第1実施形態の固体撮像装置を示す斜視図である。

[図2]第1実施形態の固体撮像装置の分解斜視図である。

[図3]第1実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

[図4]第2実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

[図5]第3実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

[図6]第4実施形態の固体撮像装置を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明の遮光性組成物の好適態様について詳述する。

まず、本発明の従来技術と比較した特徴点について詳述する。

上述したように、本発明の特徴点の一つとしては、所定の大きさのフィラ

一を所定量含んでいる点が挙げられる。所定の大きさのフィラーを含むことにより、スピコート法などのより簡便な方法によっても、遮光膜の表面に凹凸ができやすくなり、所望の反射特性を有する遮光膜が得られる。

また、本発明の他の特徴点としては、所定の酸価及び重量平均分子量を示すバインダーポリマーを使用している点が挙げられる。該バインダーポリマーを使用すると、遮光性粒子及び遮光性染料との間で、層分離が生じやすく、結果として反射特性に優れる遮光膜が得られる。

[0011] 以下では、まず、本発明の遮光性組成物（遮光膜形成用組成物）を用いて製造される遮光膜を有する固体撮像装置の第1実施形態について詳述する。

図1及び図2に示すように、固体撮像装置2は、固体撮像素子としてCMOSセンサ3と、このCMOSセンサ3が実装される回路基板4と、回路基板4を保持するセラミック製のセラミック基板5とを備えている。また、固体撮像装置2は、セラミック基板5に保持され、CMOSセンサ3に向かう赤外光（IR）をカットするIRカットフィルタ6と、撮影レンズ7と、この撮影レンズ7を保持するレンズホルダ8と、このレンズホルダ8を移動自在に保持する保持筒9とを備えている。また、CMOSセンサ3に代えて、CCDセンサや有機CMOSセンサを設けてもよい。

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

[0012] IRカットフィルタ6は、板状のガラスや青ガラスに赤外光を反射する反射膜が形成され、この反射膜が形成された面が入射面6aとなる。IRカットフィルタ6は、開口5aよりも一回り大きいサイズで形成され、開口5aを覆うように接着剤によりセラミック基板5に固定されている。

撮影レンズ7の背後（図2及び図3における下方）に、CMOSセンサ3が配され、撮影レンズ7とCMOSセンサ3との間に、IRカットフィルタ

6が配されている。被写体光は、撮影レンズ7、IRカットフィルタ6を通過してCMOSセンサ3の受光面に入射する。このとき、赤外光は、IRカットフィルタ6によりカットされる。

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

[0013] 図2及び図3に示すように、IRカットフィルタ6の入射面6aの端部には、全周に亘って可視光を遮光する遮光膜（遮光層）11が形成されている。撮影レンズ7から出射され、セラミック基板5の前面（図2及び図3における上面）で反射した反射光（可視光）R1が、装置内で反射や屈折を繰り返した後にCMOSセンサ3に入射した場合や、撮影レンズ7から出射されたレンズホルダ8の内壁面で反射した反射光（可視光）R2が、CMOSセンサ3に入射した場合には、撮影画像でフレアやゴーストが発生する原因となる。遮光膜11は、CMOSセンサ3に向かう反射光R1、R2等の有害光を遮光する。遮光膜11は、例えばスピコート法、スプレーコート法で塗布されている。なお、図2及び図3では、遮光膜11の厚みを誇張して描いている。

なお、上記では本発明の遮光膜を備える固体撮像装置の一態様であり、他の態様であってもよい。

[0014] <遮光性組成物>

以下、遮光膜11を形成する際に使用される遮光性組成物（以後、単に「組成物」とも称する）が含有し得る各成分について詳細に説明する。

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

アルキル基)をも包含するものである。

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

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0015] なお、本明細書において、“(メタ)アクリレート”はアクリレート及びメタアクリレートを表し、“(メタ)アクリル”はアクリル及びメタアクリルを表し、“(メタ)アクリロイル”は、アクリロイル及びメタアクリロイルを表す。また、本明細書中において、“単量体”と“モノマー”とは同義である。本発明における単量体は、オリゴマー及びポリマーと区別され、質量平均分子量が2,000以下の化合物をいう。本明細書中において、重合性化合物とは、重合性基を有する化合物のことをいい、単量体であっても、ポリマーであってもよい。重合性基とは、重合反応に関与する基をいう。

[0016] 遮光性組成物の第1態様としては、(A)遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(B)粒子径が100nm～3000nmの範囲にあるフィラーが少なくとも含まれる。

以下、上記成分について詳述する。

[0017] ((A)遮光性粒子及び遮光性染料)

本発明に使用される遮光性粒子及び遮光性染料(以後、これらを総称して「遮光材料」とも称する)としては、主に800～1200nmに吸収を有し、かつ、露光に用いられる光の透過性が良好であることが好ましい。

また、本発明における遮光性粒子及び遮光性染料としては、800～1200nmに吸収を有する遮光性粒子及び遮光性染料のいずれもが使用可能であるが、耐熱性という観点から遮光性粒子が好ましい。遮光性粒子は微粒子であることが好ましく、粒径分布における極大値を示す粒子径が、5～100nmの範囲であることが好ましく、5～50nmの範囲であることがより



好ましく、5～30 nmの範囲であることが更に好ましい。粒子径がこのような範囲であることによって、経時などにより遮光性粒子が沈降を起こすことが少なくなり、本発明の組成物の経時安定性がより良好になる。

[0018] 組成物中における遮光材料の総含有量は特に制限されないが、遮光膜の反射特性がより優れる点で、組成物中における全固形分に対して、30～70質量%が好ましく、40～60質量%がより好ましく、45～55質量%が更に好ましい。

なお、全固形分とは、後述する遮光膜を構成し得る成分（例えば、遮光材料、バインダーポリマー、重合性化合物など）の合計質量を意図し、溶媒など膜を構成しない成分は含まれない。

[0019] 遮光性染料として使用できる染料としては、例えば、シアニン色素、フタロシアニン色素、ナフタロシアニン色素、インモニウム色素、アミノウム色素、キノリウム色素、ピリリウム色素、又は、Ni錯体色素などの金属錯体色素などを挙げるができる。

また、遮光性粒子としては、耐熱性という観点から、有機顔料及び無機顔料から選ばれる顔料が好ましく、特に無機顔料が好ましい。

遮光性粒子として使用できる無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、チタンブラック、タングステン化合物、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、サーモンピンク等が挙げられ、更に、黒色顔料として、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、金属窒素物或いはそれらの混合物などを用いることができる。

これらの無機顔料の中でも、赤外線遮光性という観点から、カーボンブラ

ック、チタンブラック、酸化チタン、酸化鉄、酸化マンガン、グラファイト等が好ましく、中でも、カーボンブラック、及び、チタンブラックのうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、特にチタンブラックが好ましい。

[0020] 上記カーボンブラックとしては、特開2006-301101号公報の段落番号〔0020〕～〔0024〕に開示のものを使用することができる。

上記チタンブラックとは、チタン原子を有する黒色粒子である。好ましくは低次酸化チタンや酸窒化チタン等の黒色粒子である。チタンブラックは、分散性向上、凝集性抑制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。酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムで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。

[0021] チタンブラックの製造方法としては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気中で加熱し還元する方法（特開昭49-5432号公報）、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを水素を含む還元雰囲気中で還元する方法（特開昭57-205322号公報）、二酸化チタン又は水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭60-65069号公報、特開昭61-201610号公報）、二酸化チタン又は水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭61-201610号公報）などがあるが、これらに限定されるものではない。

チタンブラックは、典型的には、チタンブラック粒子であり、個々の粒子の一次粒径及び平均一次粒径のいずれもが小さいものであることが好ましい。具体的には、平均一次粒径で10nm～45nmの範囲のものが好ましく、より好ましくは12nm～20nmの範囲である。なお、本発明における粒径、即ち、粒子直径とは、粒子の外表面の投影面積と等しい面積をもつ円の直径である。粒子の投影面積は、電子顕微鏡写真での撮影により得られた面積を測定し、撮影倍率を補正することにより得られる。

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

[0022] 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（T i l a c k）D（商品名：赤穂化成（株）製）などが挙げられる。

チタンブラックは、分散性向上、凝集性抑制などの目的で必要に応じ、粒子表面を修飾することが可能である。粒子表面の修飾としては、例えば、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム等で被覆処理が可能であり、また、特開2007-302836号公報に示されるような撥水性物質での処理も可能である。

[0023] 更に、本発明の組成物は、チタンブラックを、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体として含有することも好ましい。この形態において、チタンブラックは、組成物中において被分散体として含有されるものであり、被分散体中のSi原子とTi原子との含有比（Si/Ti）が質量換算で0.05～0.5であることが好ましく、0.07～0.4であることがより好ましい。ここで、上記被分散体は、チタンブラックが一次粒子の状態であるもの、凝集体（二次粒子）の状態であるものの双方を包含する。

また、被分散体のSi/Tiが小さすぎると、被分散体を使用した遮光膜を光リソグラフィー等によりパターンニングした際に、除去部に残渣が残りやすくなり、被分散体のSi/Tiは大きすぎると遮光能が低下する傾向となる。

被分散体のSi/Tiを変更する（例えば0.05以上とする）ためには、以下のような手段を用いることができる。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、この混合物を高温（例えば、850～1000℃）にて還元処理することにより、チタンブラッ

ク粒子を主成分とし、 $S_i$ と $T_i$ とを含有する被分散体を得ることができる。 $S_i/T_i$ が調整されたチタンブラックは、例えば、特開2008-266045公報の段落番号〔0005〕（6）及び同段落番号〔0016〕～〔0021〕に記載の方法により作製することができる。

[0024] 本発明においては、チタンブラック及び $S_i$ 原子を含む被分散体中の $S_i$ 原子と $T_i$ 原子との含有比（ $S_i/T_i$ ）を好適な範囲（例えば0.05以上）に調整することで、この被分散体を含む本発明の組成物を用いて遮光膜を形成した際に、遮光膜の形成領域外における組成物由来の残渣物が低減される。なお、残渣物は、チタンブラック、樹脂成分等の組成物に由来する成分を含むものである。

また、チタンブラックは、紫外から赤外までの広範囲に亘る波長領域の光に対する遮光性に優れることから、上記したチタンブラック及び $S_i$ 原子を含む被分散体を用いて形成された遮光膜は優れた遮光性を発揮する。

なお、被分散体中の $S_i$ 原子と $T_i$ 原子との含有比（ $S_i/T_i$ ）は、例えば、WO2011/049090号tの段落0054～0056に記載の方法（2-1）又は方法（2-3）を用いて測定できる。

[0025] チタンブラック及び $S_i$ 原子を含む被分散体において、チタンブラックは、上記したものを使用できる。また、この被分散体においては、チタンブラックと共に、分散性、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種以上を組み合わせ、被分散体として併用してもよい。この場合、全被分散体中の50質量%以上をチタンブラックからなる被分散体が占めることが好ましい。

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

[0026] ((B) フィラー)

組成物に含まれるフィラーとしては、その粒子径が100～3000nm

であり、遮光膜の反射特性がより優れる点で、100～1000nmが好ましく、100～800nmがより好ましく、100～600nmが更に好ましい。

本明細書において、上記粒子径とは平均粒径(D50)を意図する。粒子径(平均粒径(D50))とは、積算(累積)体積百分率で表したときの積算値50%の粒度で定義されるものである。より具体的には、横軸に粒子径、縦軸に小径側からの累積頻度をとったグラフ(体積基準の粒径分布)において、全粒子の累積値(100%)に対し、小径側からの体積%の累積値が50%に当たる粒子径がD50に相当する。粒子径(平均粒径(D50))の測定方法は、ダイナミック光散乱光度計(商品名DLS7000、大塚電子製)を用いて、測定原理を動的光散乱法とし、サイズ分布解析手法をキュムラント法及び/又はヒストグラム法として、測定することができる。

組成物中における上記フィラーの含有量は、組成物中における全固形分に対して、3～30質量%であり、遮光膜の反射特性がより優れる点で、4～16質量%が好ましく、7～16質量%がより好ましい。フィラーの含有量が3質量%未満の場合は遮光膜の反射特性に劣り、30質量%超の場合、遮光膜の遮光特性に劣る。

なお、全固形分とは、後述する遮光膜を構成する成分の合計質量を意図し、溶媒などは含まれない。

また、フィラーと上記遮光性粒子とは、異なる材料が使用される。

[0027] フィラーとしては、有機フィラー、無機フィラー、無機-有機複合フィラーなどのいずれでもよく、またこれらのうち、2種以上を混合して用いてもよい。

有機フィラーとしては、例えば、合成樹脂粒子、天然高分子粒子等が挙げられ、好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンイミン、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、デンプン、キチン、キトサン等

の樹脂粒子であり、より好ましくはアクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂粒子が挙げられる。

有機フィラーとして好適な市販のフィラーとしては、具体的には、三井化学製の、ケミパールW100、W200、W300、W308、W310、W400、W401、W4005、W410、W500、WF640、W700、W800、W900、W950、WP100、綜研化学製の、MX-150、MX-180、MX-300、MX-500、MX-1000、MX-1500H、MX-2000、MR-2HG、MR-7HG、MR-10HG、MR-3GSN、MR-5GSN、MR-2G、MR-7G、MR-10G、MR-20G、MR-5C、MR-7GC、SX-130H、SX-350H、SX-500H、SGP-50C、SGP-70C、積水化成工業製の、MBX-5、MBX-8、MBX-12、MBX-15、MBX-20、MB20X-5、MB30X-5、MB30X-8、MB30X-20、SBX-6、SBX-8、SBX-12、SBX-17等が挙げられる。

[0028] 無機フィラーとしては、金属及び金属化合物、例えば、酸化物、複合酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、ケイ酸塩、リン酸塩、窒化物、炭化物、硫化物及びこれらの少なくとも2種以上の複合物等が挙げられ、具体的には、シリカ、雲母化合物、硝子、酸化亜鉛、アルミナ、酸化ジルコン、酸化錫、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、硼酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化チタン、塩基性硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、窒化珪素、窒化チタン、窒化アルミ、炭化珪素、炭化チタン、硫化亜鉛及びこれらの少なくとも2種以上の複合物等が挙げられる。

好ましくは、シリカ、雲母化合物、硝子、アルミナ、チタン酸カリウム、チタン酸ストロンチウム、硼酸アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カル

シウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム等が挙げられる。

これらの無機フィラーのうち、シリカが好ましい。無機フィラーの具体例としては、アドマテックス（株）製、SO-C1（粒子径250nm）、シリカフィラー（アドマテックス（株）製、SO-C2）（粒子径500nm）、シリカフィラー（アドマテックス（株）製、SO-C3）（粒子径900nm）、シリカフィラー（アドマテックス（株）製、SO-C5）（粒子径1600nm）などが挙げられる。

フィラーの形状としては、例えば、繊維状、針状、板状、球状、テトラポット状及びバルーン状等が挙げられる。これらのうち、好ましいものは球状である。

[0029]（その他成分）

遮光性組成物の第1態様においては、上記遮光材料及びフィラー以外の他の成分が含まれていてもよく、例えば、バインダーポリマー、分散剤、溶媒、重合性化合物、重合開始剤、増感剤、重合禁止剤、密着向上剤、界面活性剤などが挙げられる。

以下、これらの任意成分について詳述する。

[0030]（（C）バインダーポリマー）

本発明の組成物においては、皮膜特性向上などの目的で、必要に応じて、更にバインダーポリマーを含むことができる。

使用されるバインダーポリマーの酸価は、50mg KOH/g以下が好ましく、20~50mg KOH/gがより好ましく、20~40mg KOH/gがさらに好ましい。上記範囲であれば、遮光膜の反射特性がより優れる。なお、酸価の下限は特に制限されないが、リソグラフィー性能の観点から、20mg KOH/g以上が好ましい。なお、バインダーポリマーとして、本発明の効果を損なわない限り、50mg KOH/g超の酸価のバインダーポリマーを使用してもよい。なお、バインダーポリマーの酸価としては、30mg KOH/g以下も好ましい。

本発明においてバインダーポリマーの酸価（単位：mg KOH/g）は、バインダーポリマー1gを中和するのに必要な水酸化カリウム（KOH）の量（mg）である。本発明における酸価は、JIS K 5407（1990）の11.1項の方法により測定された値を指す。

バインダーポリマーの重量平均分子量は、8000～50000が好ましく、8000～30000がより好ましい。上記範囲であれば、遮光膜の反射特性がより優れる。なお、バインダーポリマーの重量平均分子量としては、20000以下も好ましく、15000以下もより好ましい。

バインダーポリマーの重量平均分子量の測定方法は、例えば、HPC-8220GPC（東ソー製）、ガードカラム：TSK guard column SuperHZ-L、カラム：TSK gel SuperHZM-M、TSK gel SuperHZ4000、TSK gel SuperHZ3000、TSK gel SuperHZ2000を直結し、カラム温度40℃、試料濃度0.1質量%のテトラヒドロフラン溶液を10μl注入し、溶出溶媒としてテトラヒドロフランを毎分0.35mlの流量でフローさせ、RI検出装置にて試料ピークを検出することで行う。なお、標準ポリスチレンを用いて作製した検量線を用いて、重量平均分子量を計算する。

なお、バインダーポリマーは、重合性基（例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基）などを有していてもよい。

[0031] バインダーポリマーとしては、線状有機ポリマーを用いることが好ましい。このような「線状有機ポリマー」としては、公知のものを任意に使用できる。好ましくは水現像又はアルカリ水（好ましくは、弱アルカリ水）現像を可能とするために、水又は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。線状有機ポリマーは、皮膜形成剤としてだけでなく、水、アルカリ水、又は有機溶媒からなる現像液（現像剤）に応じて選択使用される。例えば、水可溶性有機ポリマーを用いると水現像が可能になる。

このような線状有機ポリマーの例としては、側鎖にカルボン酸基を有するラジカル重合体、例えば特開昭59-44615号、特公昭54-3432



7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、特開昭59-71048号に記載されているもの、すなわち、カルボキシル基を有するモノマーを単独或いは共重合させた樹脂、酸無水物を有するモノマーを単独或いは共重合させ酸無水物ユニットを加水分解若しくはハーフエステル化若しくはハーフアミド化させた樹脂、エポキシ樹脂を不飽和モノカルボン酸及び酸無水物で変性させたエポキシアクリレート等が挙げられる。カルボキシル基を有するモノマーの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、4-カルボキシルスチレン等が挙げられ、酸無水物を有するモノマーの例としては、無水マレイン酸等が挙げられる。また、同様に側鎖にカルボン酸基を有する酸性セルロース誘導体も例として挙げられる。この他に水酸基を有する重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。

また、特公平7-12004号、特公平7-120041号、特公平7-120042号、特公平8-12424号、特開昭63-287944号、特開昭63-287947号、特開平1-271741号、特願平10-116232号等に記載される酸基を含有するウレタン系バインダーポリマーは、非常に、強度に優れるので、低露光適性の点で有利である。

また、欧州特許第993966号、欧州特許第1204000号、特開2001-318463号等の各公報に記載の酸基を有するアセタール変性ポリビニルアルコール系バインダーポリマーは、膜強度、現像性のバランスに優れており、好適である。更に、この他に水溶性線状有機ポリマーとして、ポリビニルピロリドンや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や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のポリエーテル等も有用である。

[0032] 特に、これらの中でも、〔ベンジル(メタ)アクリレート／(メタ)アクリル酸／必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体、及び

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

これらのバインダーポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等いずれでもよい。

バインダーポリマーは、従来公知の方法により合成できる。合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン等が挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上混合して用いられる。また、バインダーポリマーを合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物開始剤等の公知の化合物が挙げられる。

[0033] 本発明において、バインダーポリマーとして、側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂を用いることで、特に露光部の硬化性と未露光部のアルカリ現像性の双方を向上させることができる。側鎖に二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂は、その構造の中に、樹脂がアルカリ可溶となるための酸基と、少なくとも1つの不飽和二重結合を有することで、非画像部除去性などの諸性能を向上させる。このような構造を有する樹脂は、特開2003-262958号公報に詳細に記載され、ここに記載の樹脂をバインダーポリマーとして使用することができる。

またバインダーポリマーとして、カルド樹脂を使用することができ、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレア樹脂、及びポリイミド樹脂からなる群から選ばれ、且つ、フルオレン骨格を有するカルド樹脂が好ましい。ここで、カルド樹脂とは、分子内に、カルド構造（環状構造を構成している4級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造）を有する樹脂を指す。より具体的には、特開2011-170334号公報の段落[0046]～[0057]に記載の化合物を使用することができる。

[0034] なお、バインダーポリマーの好適態様の一つとしては、ダイセル化学工業

(株) 社製サイクロマーP (ACA) 230AA、200M、Z250、Z251、Z300、Z320が挙げられる。

組成物にバインダーポリマーが含まれる場合、組成物におけるバインダーポリマーの含有量は、遮光膜の反射特性がより優れる点で、組成物中の全固形分に対して、4～30質量%であることが好ましく、7～30質量%であることがより好ましく、15～25質量%であることが更に好ましい。

[0035] ((D) 分散剤)

組成物は、遮光材料（特に、遮光性粒子）及びフィラー（以後、両者を「分散質」とも総称する）の分散安定性を向上させるために、分散剤を含有していてもよい。

分散剤は、高分子化合物の分散剤が好ましく、グラフト鎖を有する構造単位と、グラフト鎖を有する構造単位とは異なる疎水性構造単位とを有している高分子化合物がより好ましい。

分散剤としては、例えば、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、アルカノールアミン、及び顔料誘導体等を挙げることができる。

なお、高分子分散剤としては、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。

分散剤は、分散質の表面に吸着し、再凝集を防止するように作用する。そのため、これらの表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。

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

[0036] 分散剤は、上記したように、グラフト鎖を有する構造単位を有することが好ましい。なお、本明細書において、「構造単位」とは「繰り返し単位」と同義である。このようなグラフト鎖を有する構造単位を有する分散剤は、グラフト鎖によって溶媒との親和性を有するために、分散質の分散性、及び経時後の分散安定性に優れるものである。また、組成物においては、グラフト鎖の存在により重合性化合物又はその他の併用可能な樹脂などとの親和性を有するので、アルカリ現像で残渣を生じにくくなる。

[0037] グラフト鎖が長くなると立体反発効果が高くなり分散性は向上するが、一方グラフト鎖が長すぎると分散質への吸着力が低下して分散性は低下する傾向となる場合もある。このため、グラフト鎖は、水素原子を除いた原子数が40～10000の範囲であるものが好ましく、水素原子を除いた原子数が50～2000であるものがより好ましく、水素原子を除いた原子数が60～500であるものが更に好ましい。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。

[0038] グラフト鎖は、ポリマー構造を有することが好ましく、このようなポリマー構造としては、例えば、ポリアクリレート構造（例えば、ポリ（メタ）アクリル構造）、ポリエステル構造、ポリウレタン構造、ポリウレア構造、ポリアミド構造、及び、ポリエーテル構造などを挙げることができる。

[0039] グラフト部位と溶媒との相互作用性を向上させ、それにより分散性を高めるために、グラフト鎖は、ポリエステル構造、ポリエーテル構造及びポリアクリレート構造からなる群から選ばれた少なくとも1種を有するグラフト鎖であることが好ましく、ポリエステル構造及びポリエーテル構造の少なくともいずれかを有するグラフト鎖であることがより好ましい。

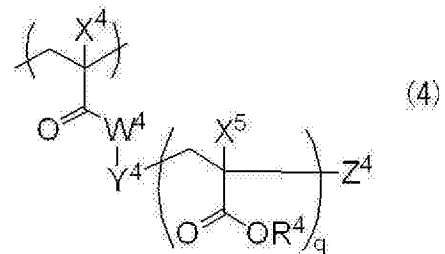
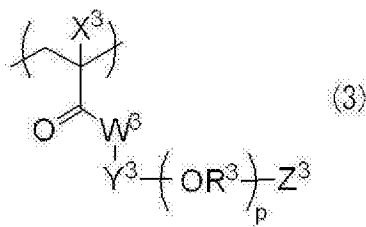
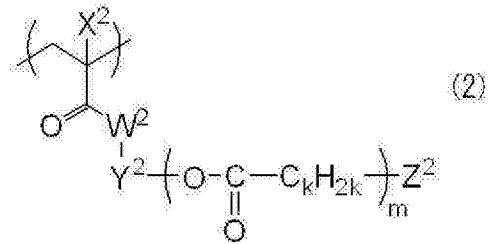
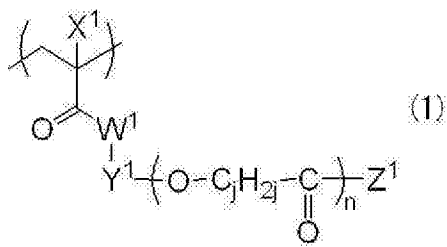
このようなポリマー構造をグラフト鎖として有するマクロモノマーの構造としては、ポリマー主鎖部と反応可能な置換基を有していれば、特に限定されないが、好ましくは、反応性二重結合性基を有するマクロモノマーを好適に使用することができる。

[0040] 分散剤が有するグラフト鎖を有する構造単位に対応し、分散剤の合成に好適に用いられる市販のマクロモノマーとしては、AA-6（商品名、東亜合成（株）製）、AA-10（商品名、東亜合成（株）製）、AB-6（商品名、東亜合成（株）製）、AS-6（商品名、東亜合成（株）製）、AN-6（商品名、東亜合成（株）製）、AW-6（商品名、東亜合成（株）製）、AA-714（商品名、東亜合成（株）製）、AY-707（商品名、東亜合成（株）製）、AY-714（商品名、東亜合成（株）製）、AK-5（商品名、東亜合成（株）製）、AK-30（商品名、東亜合成（株）製）、AK-32（商品名、東亜合成（株）製）、ブレンマーPP-100（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPP-500（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPP-800（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPP-1000（商品名、日油（株）製）、ブレンマー55-PET-800（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPME-4000（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPSE-400（商品名、日油（株）製）、ブレンマーPSE-1300（商品名、日油（株）製）、ブレンマー43PAPE-600B（商品名、日油（株）製）などが用いられる。このなかでも、好ましくは、AA-6（商品名、東亜合成（株）製）、AA-10（商品名、東亜合成（株））、AB-6（商品名、東亜合成（株）製）、AS-6（商品名、東亜合成（株））、AN-6（商品名、東亜合成（株）製）、ブレンマーPME-4000（商品名、日油（株）製）などが用いられる。

[0041] 分散剤は、グラフト鎖を有する構造単位として、下記式（1）～式（4）のいずれかで表される構造単位を含むことが好ましく、下記式（1A）、下記式（2A）、下記式（3A）、下記式（3B）、及び下記式（4）のいずれかで表される構造単位を含むことがより好ましい。

[0042]

[化1]



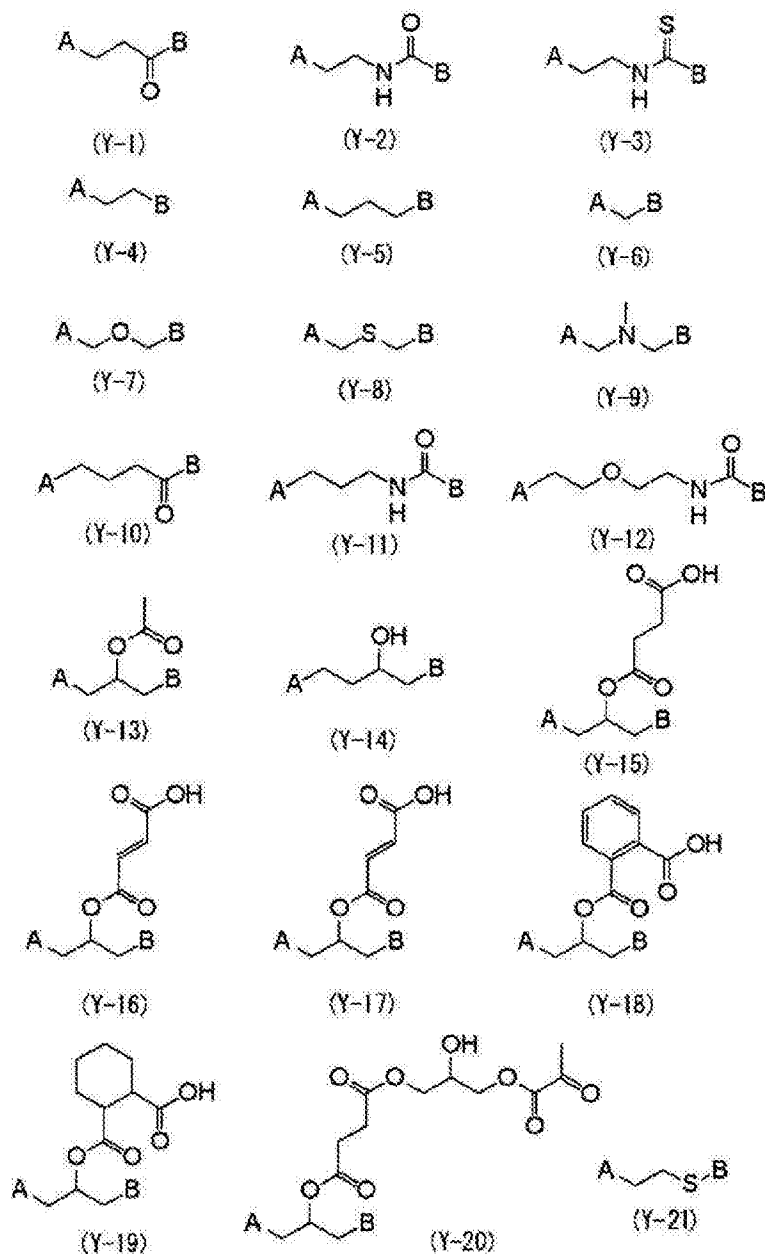
[0043] 式(1)～式(4)において、 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $W^3$ 、及び $W^4$ はそれぞれ独立に酸素原子又はNHを表す。 $W^1$ 、 $W^2$ 、 $W^3$ 、及び $W^4$ は酸素原子であることが好ましい。

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

[0044] 式(1)～式(4)において、 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、及び $Y^4$ は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し、該連結基は特に構造上制約されない。 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、 $Y^3$ 、及び $Y^4$ で表される2価の連結基として、具体的には、下記の(Y-1)～(Y-21)の連結基などが例として挙げられる。下記に示した構造において、A、Bはそれぞれ、式(1)～式(4)における左末端基、右末端基との結合部位を意味する。下記に示した構造のうち、合成の簡便性から、(Y-2)又は(Y-13)であることがより好ましい。

[0045]

[化2]



[0046] 式(1)～式(4)において、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、及びZ<sup>4</sup>は、それぞれ独立に1価の有機基を表す。該有機基の構造は、特に限定されないが、具体的には、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルチオエーテル基、アリールチオエーテル基、ヘテロアリールチオエーテル基、及びアミノ基などが挙げられる。これらの中でも、Z<sup>1</sup>、Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、及びZ<sup>4</sup>で表される有機基としては、特に分散性向上の観点から、立体反発効果を有するものが好ましく、各々独立に炭素数5から24

のアルキル基が好ましく、その中でも、特に各々独立に炭素数5から24の分岐アルキル基又は炭素数5から24の環状アルキル基が好ましい。

[0047] 式(1)～式(4)において、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、及び $q$ は、それぞれ1から500の整数である。また、式(1)及び式(2)において、 $j$ 及び $k$ は、それぞれ独立に、2～8の整数を表す。式(1)及び式(2)における $j$ 及び $k$ は、分散安定性、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。

[0048] 式(3)中、 $R^3$ は分岐若しくは直鎖のアルキレン基を表し、炭素数1～10のアルキレン基が好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基であることがより好ましい。 $p$ 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。

[0049] 式(4)中、 $R^4$ は水素原子又は1価の有機基を表し、この1価の有機基としては特に構造上限定はされない。 $R^4$ として好ましくは、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挙げられ、更に好ましくは、水素原子、又はアルキル基である。該 $R^4$ がアルキル基である場合、該アルキル基としては、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、又は炭素数5～20の環状アルキル基が好ましく、炭素数1～20の直鎖状アルキル基がより好ましく、炭素数1～6の直鎖状アルキル基が特に好ましい。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。

[0050] 分散剤において、式(1)～式(4)で表される構造単位は、質量換算で、分散剤の総質量に対し10%～90%の範囲で含まれることが好ましく、30%～70%の範囲で含まれることがより好ましい。式(1)～式(4)で表される構造単位が、この範囲内で含まれると分散質の分散性が高く、遮光膜を形成する際の現像性が良好である。

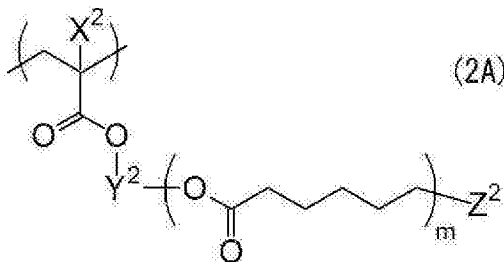
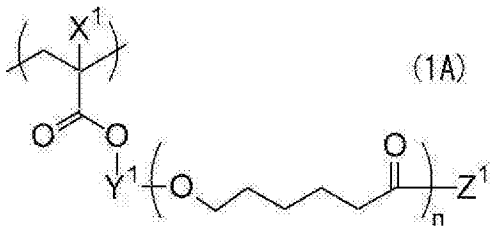
[0051] また、分散剤は、2種以上の構造が異なる、グラフト鎖を有する構造単位を有することができる。即ち、分散剤の分子中に、互いに構造の異なる式(



1) ~式(4)で示される構造単位を含んでいてもよく、また、式(1)~式(4)においてn、m、p、及びqがそれぞれ2以上の整数を表す場合、式(1)及び式(2)においては、側鎖中にj及びkが互いに異なる構造を含んでいてもよく、式(3)及び式(4)においては、分子内に複数存在するR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>及びX<sup>5</sup>は互いに同じであっても異なってもよい。

[0052] 式(1)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(1A)で表される構造単位であることがより好ましい。また、式(2)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(2A)で表される構造単位であることがより好ましい。

[0053] [化3]

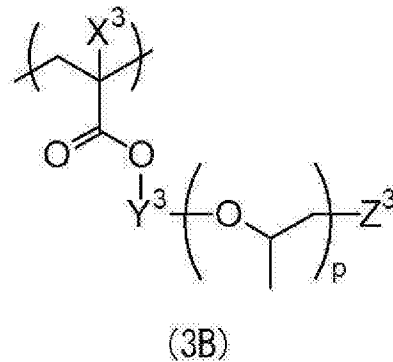
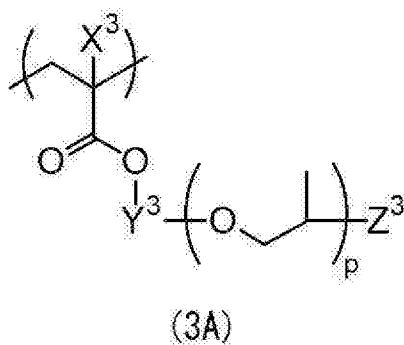


[0054] 式(1A)中、X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>及びnは、式(1)におけるX<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>、Z<sup>1</sup>及びnと同義であり、好ましい範囲も同様である。式(2A)中、X<sup>2</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup>及びmは、式(2)におけるX<sup>2</sup>、Y<sup>2</sup>、Z<sup>2</sup>及びmと同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0055] また、式(3)で表される構造単位としては、分散安定性、現像性の観点から、下記式(3A)又は式(3B)で表される構造単位であることがより好ましい。

[0056]

[化4]



[0057] 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。

分散剤は、グラフト鎖を有する構造単位として、式(1A)で表される構造単位を有することがより好ましい。

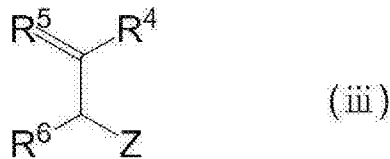
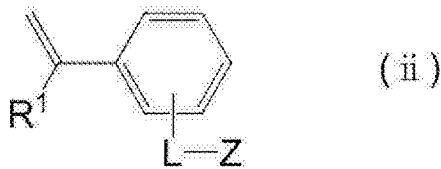
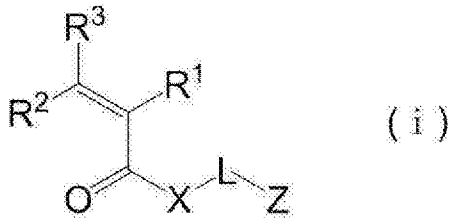
[0058] 分散剤において、グラフト鎖を有する構造単位は、質量換算で、分散剤の総質量に対し10%~90%の範囲で含まれることが好ましく、30%~70%の範囲で含まれることがより好ましい。グラフト鎖を有する構造単位が、この範囲内で含まれると分散質の分散性が高く、遮光膜を形成する際の現像性が良好である。

また、分散剤は、上記したように、グラフト鎖を有する構造単位とは異なる(すなわち、グラフト鎖を有する構造単位には相当しない)疎水性構造単位を有することが好ましい。ただし、本発明において、疎水性構造単位は、酸基(例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基等)を有さない構造単位である。

疎水性構造単位は、好ましくは、 $\text{Cl o g P}$ 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、 $\text{Cl o g P}$ 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。

[0059] 分散剤は、疎水性構造単位として、下記一般式(i)~(iii)で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を有することが好ましい。

[0060] [化5]



[0061] 上記式 (i) ~ (iii) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、又は炭素原子数が1~6のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基。以下、同様）を表す。

$R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は、より好ましくは水素原子、又は炭素原子数が1~3のアルキル基であり、最も好ましくは、水素原子又はメチル基である。 $R^2$ 及び $R^3$ は、水素原子であることが特に好ましい。 $X$ は、酸素原子（-O-）又はイミノ基（-NH-）を表し、酸素原子であることが好ましい。

$L$ 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、及び、これらと酸素原子（-O-）、硫黄原子（-S-）、イミノ基（-NH-）、置換イミノ基（-NR<sup>31</sup>-、ここで $R^{31}$ は脂肪族基、芳香族基又は複素環基）又はカルボニル基（-CO-）との組合せ等が挙げられる。

[0062] 2価の脂肪族基は、環状構造又は分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10が更に好ましい。脂肪族基は不飽和脂肪族基であっても飽和脂肪族基であってもよいが、飽和脂肪族基であることが好ましい。また、脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、芳香族基及び複素環基等が挙げられる。

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

2価の複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R<sup>32</sup>、ここでR<sup>32</sup>は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。

Lは、単結合、アルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であることが好ましい。オキシアルキレン構造は、オキシエチレン構造又はオキシプロピレン構造であることがより好ましい。また、Lはオキシアルキレン構造を2以上繰り返して含むポリオキシアルキレン構造を含んでもよい。ポリオキシアルキレン構造としてはポリオキシエチレン構造又はポリオキシプロピレン構造が好ましい。ポリオキシエチレン構造は、-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-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。

[0063] Zとしては、脂肪族基(例えば、アルキル基、置換アルキル基、不飽和アルキル基、置換不飽和アルキル基)、芳香族基(例えば、アリーレン基、置換アリーレン基)、複素環基及びそれらと酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ基(-NR<sup>31</sup>-、ここでR<sup>3</sup>

<sup>1</sup>は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)又はカルボニル基(—CO—)との組合せ等が挙げられる。

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

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

[0064] 芳香族基の炭素原子数は、6～20が好ましく、6～15が更に好ましく、6～10が最も好ましい。また、芳香族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基及び複素環基を挙げられる。ただし、芳香族基は、置換基として酸基を有さない。

複素環基は、複素環として5員環又は6員環を有することが好ましい。複

素環に他の複素環、脂肪族環又は芳香族環が縮合していてもよい。また、複素環基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、オキソ基(=O)、チオキソ基(=S)、イミノ基(=NH)、置換イミノ基(=N-R<sup>32</sup>、ここでR<sup>32</sup>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。

[0065] 上記式(iii)中、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素等)、又は炭素原子数が1~6のアルキル基、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。R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>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。

本発明においては、上記一般式(i)で表される単量体として、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>が水素原子又はメチル基であって、Lがアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であって、Xが酸素原子又はイミノ基であって、Zが脂肪族基、複素環基又は芳香族基である化合物が好ましい。

また、上記一般式(iii)で表される単量体として、R<sup>1</sup>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って、Yがメチン基である化合物が好ましい。また、上記一般式(iii)で表される単量体として、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>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。

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

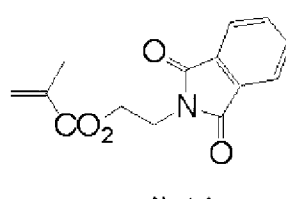
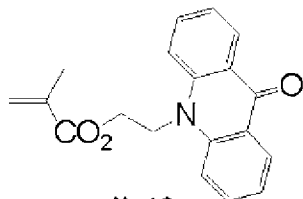
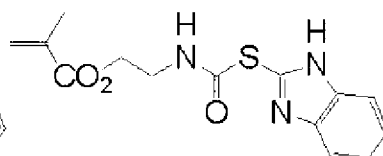
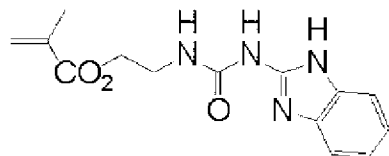
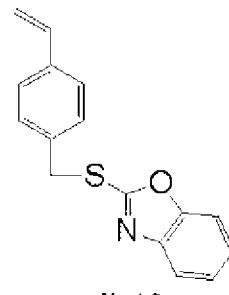
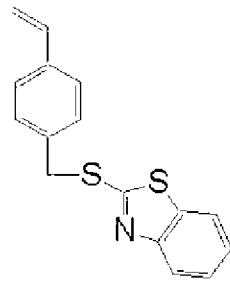
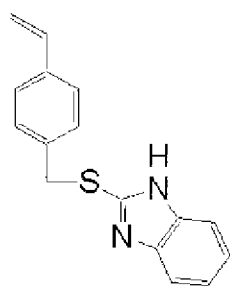
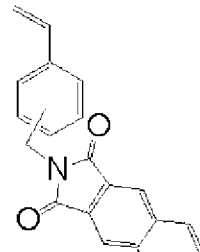
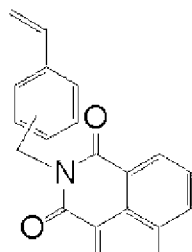
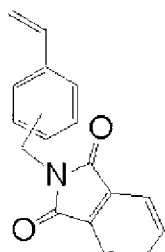
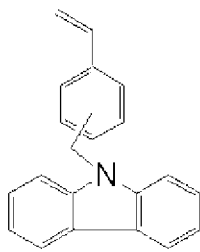
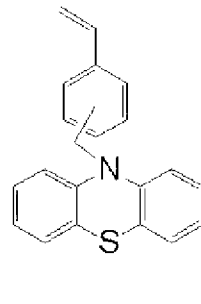
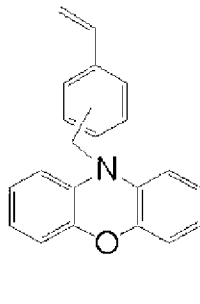
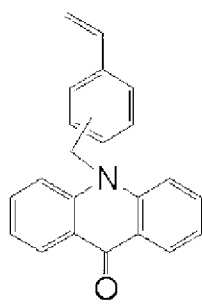
なお、ラジカル重合性化合物の具体例としては、特開2010-106268号公報の段落0069~0071(対応する米国特許出願公開第2011-0124824号明細書の段落0113~0114)に記載の定義が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0066] これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、メタクリル酸エステル類、スチレン類であり、特に好適に使用されるのは、ベンジルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレート、4-*t*-ブチルフェニルメタクリレート、ペンタクロロフェニルメタクリレート、4-シアノフェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、メチルメタクリレート、3,5-ジメチルアダマンチルメタクリレート、2-ナフチルメタクリレート、ネオペンチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アリルメタクリレート、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンである。

[0067] また、疎水性構造単位に対応する単量体の内、複素環基を含有する化合物としては以下に示す化合物が挙げられる。

[0068]

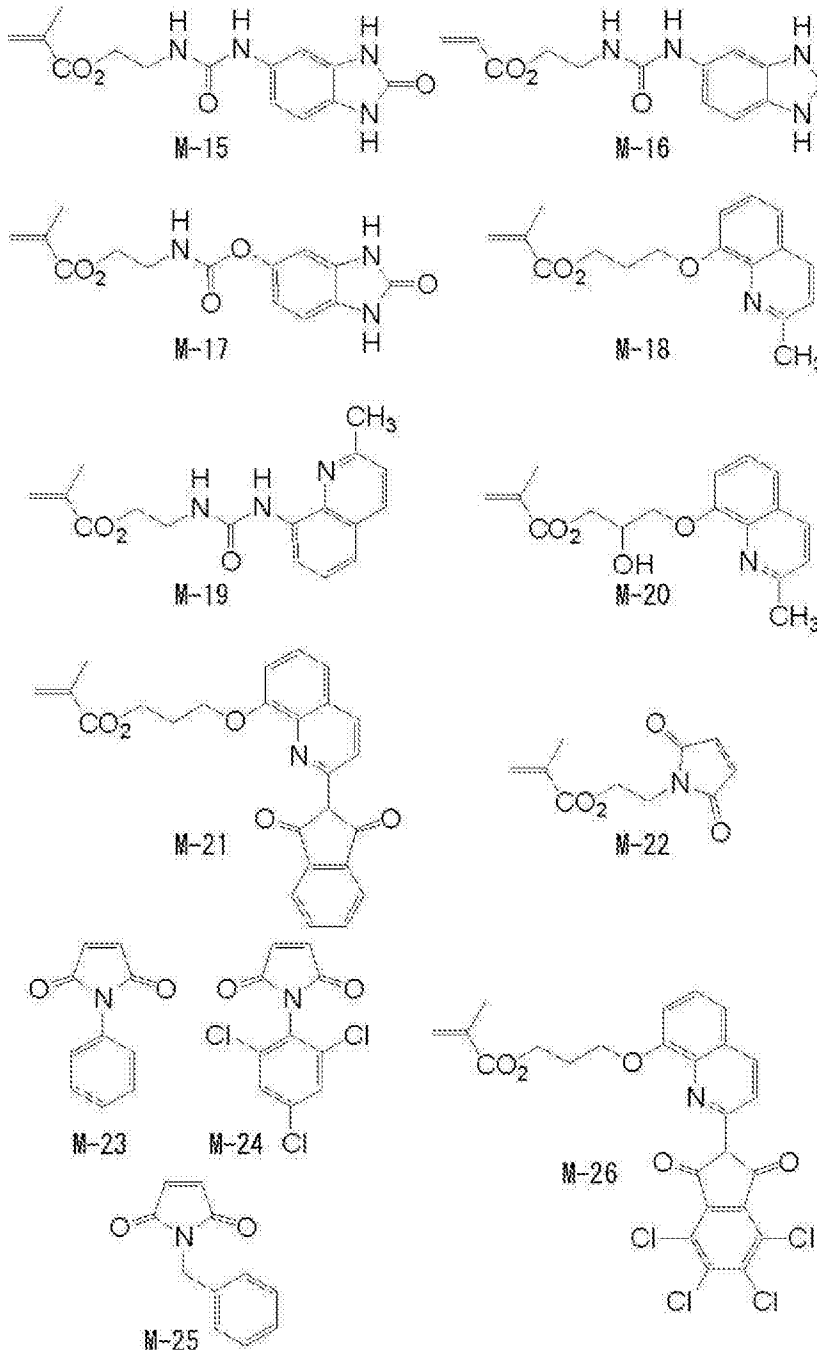
[化6]



[0069]



[化7]



[0070] 分散剤において、疎水性構造単位は、質量換算で、分散剤の総質量に対し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。

分散剤は、分散質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、分散剤は、分散質と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位を更に有することが好ましい。この分散質と相互作用を形成しうる官能基

としては、例えば、酸基、塩基性基、配位性基、反応性を有する官能基等が挙げられる。

分散剤が、酸基、塩基性基、配位性基、又は、反応性を有する官能基を有する場合、それぞれ、酸基を有する構造単位、塩基性基を有する構造単位、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する構造単位を有することが好ましい。特に、分散剤が、更に、酸基として、カルボン酸基などのアルカリ可溶性基を有することで、分散剤に、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、分散剤に、アルカリ可溶性基を導入することで、分散剤がアルカリ可溶性を有することになる。このような組成物を含む重合性組成物は、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。

[0071] また、分散剤が酸基を有する構造単位を有することにより、分散剤が溶媒となじみやすくなり、塗布性も向上する傾向となる。これは、酸基を有する構造単位における酸基が分散質と相互作用しやすく、分散剤が分散質を安定的に分散する。

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

[0072] 分散質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、フェノール性水酸基などがあり、好ましくは、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基のうち少なくとも1種であり、特に好ましいものは、分散質への吸着力が良好で、且つ、その分散性が高いカルボン酸基である。

すなわち、分散剤は、カルボン酸基、スルホン酸基、及び、リン酸基のうち少なくとも1種を有する構造単位を更に有することが好ましい。

[0073] 分散剤は、酸基を有する構造単位を1種又は2種以上有してもよい。分散

剤は、酸基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、酸基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、分散剤の総質量に対して、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。

[0074] 分散質と相互作用を形成しうる官能基である塩基性基としては、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、N原子を含むヘテロ環、アミド基などがあり、特に好ましいものは、チタンブラックへの吸着力が良好で、且つ、その分散性が高い第3級アミノ基である。分散剤は、これらの塩基性基を1種又は2種以上有することができる。

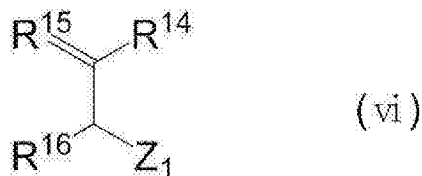
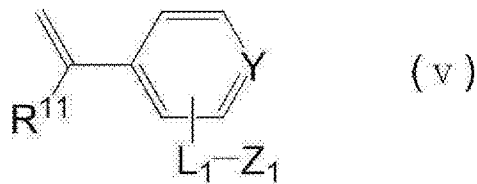
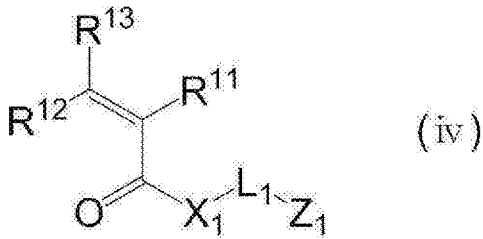
[0075] 分散剤は、塩基性基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、塩基性基を有する構造単位の含有量は、質量換算で、分散剤の総質量に対して、好ましくは0.01～50%であり、より好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、0.01～30%である。

[0076] 分散質と相互作用を形成しうる官能基である配位性基、及び反応性を有する官能基としては、例えば、アセチルアセトキシ基、トリアルコキシシリル基、イソシアネート基、酸無水物、酸塩化物などが挙げられる。特に好ましいものは、分散質への吸着力が良好で分散性が高いアセチルアセトキシ基である。分散剤は、これらの基を1種あるいは2種以上有してもよい。

[0077] 分散剤は、配位性基を有する構造単位、又は、反応性を有する官能基を有する構造単位を含有してもしなくてもよいが、含有する場合、これらの構造単位の含有量は、質量換算で、分散剤の総質量に対して、好ましくは10～80%であり、より好ましくは、現像性阻害抑制という観点から、20～60%である。

[0078] 本発明における分散剤が、グラフト鎖以外に、分散質と相互作用を形成しうる官能基を有する場合、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、分散剤は、下記一般式(i v)～(v i)で表される単量体に由来の構造単位から選択された1種以上の構造単位を有することが好ましい。

[0079] [化8]



[0080] 一般式 (iv) ~ 一般式 (vi) 中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、又は炭素原子数が1~6のアルキル基を表す。

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

一般式 (iv) 中の $X_1$ は、酸素原子(-O-)又はイミノ基(-NH-)を表し、酸素原子であることが好ましい。また、一般式 (v) 中の $Y$ は、メチン基又は窒素原子を表す。

[0081] また、一般式 (iv) ~ 一般式 (v) 中の $L_1$ は、単結合又は2価の連結基を表す。該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価の複素環基及びそれらと酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、イミノ基(-NH-)、置換イミノ結合(-NR<sup>31'</sup>-、ここでR<sup>31'</sup>は脂肪族基、芳香族基又は複素環基)又はカルボニル結合(-CO-)のうちの一つ以上との組合せ等が挙げられる。

なお、2価の脂肪族基、2価の芳香族基、2価の複素環基の定義は、上述したLで表される各基の定義と同義である。

また、L<sub>1</sub>の好適態様は、上述したLの好適態様と同義である。

[0082] 一般式(i v)～一般式(v i)中、Z<sub>1</sub>は、グラフト部位以外に分散質と相互作用を形成しうる官能基を表し、カルボン酸基、第3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。

[0083] 一般式(v i)中、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、及びR<sup>16</sup>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)、炭素原子数が1～6のアルキル基、-Z<sub>1</sub>、又は-L<sub>1</sub>-Z<sub>1</sub>を表す。ここでL<sub>1</sub>及びZ<sub>1</sub>は、上記におけるL<sub>1</sub>及びZ<sub>1</sub>と同義であり、好ましい例も同様である。R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、及びR<sup>16</sup>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。

[0084] 本発明においては、一般式(i v)で表される単量体として、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、及びR<sup>13</sup>がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、L<sub>1</sub>がアルキレン基又はオキシアルキレン構造を含む2価の連結基であって、Xが酸素原子又はイミノ基であって、Zがカルボン酸基である化合物が好ましい。

[0085] また、一般式(v)で表される単量体として、R<sup>11</sup>が水素原子又はメチル基であって、L<sub>1</sub>がアルキレン基であって、Z<sub>1</sub>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。

[0086] 更に、一般式(v i)で表される単量体として、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、及びR<sup>16</sup>がそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であって、Lが単結合又はアルキレン基であって、Zがカルボン酸基である化合物が好ましい。

[0087] 以下に、一般式(i v)～一般式(v i)で表される単量体(化合物)の

代表的な例を示す。該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と水酸基を有する化合物（例えば、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル）とコハク酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とテトラヒドロキシフタル酸無水物の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物と無水トリメリット酸の反応物、分子内に付加重合性二重結合と水酸基を有する化合物とピロメリット酸無水物の反応物、アクリル酸、アクリル酸ダイマー、アクリル酸オリゴマー、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、4-ビニル安息香酸、ビニルフェノール、4-ヒドロキシフェニルメタクリルアミドなどが挙げられる。

[0088] 分散質と相互作用を形成しうる官能基の含有量は、分散質との相互作用、分散安定性、及び現像液への浸透性の観点から、分散剤の全質量に対して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。

[0089] 更に、分散剤は、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、グラフト鎖を有する構造単位、疎水性構造単位、及び、分散質と相互作用を形成しうる官能基を有する構造単位とは異なる、種々の機能を有する他の構造単位（例えば、分散物に用いられる分散媒との親和性を有する官能基などを有する構造単位）を更に有していてもよい。

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

分散剤は、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、分散剤の総質量に対して、好ましくは0～80%であり、特に好ましくは、10～60%である。含有量が上記の範囲において十分なパターン形成性が維持される。

[0090] 分散剤の酸価は、0～160mg KOH/gの範囲であることが好ましく

、より好ましくは10～140 mg KOH/gの範囲であり、更に好ましくは20～120 mg KOH/gの範囲である。分散剤の酸価としては、30 mg KOH/g 超も好ましい。

分散剤の酸価が160 mg KOH/g 以下であれば、遮光膜を形成する際の現像時におけるパターン剥離がより効果的に抑えられる。また、分散剤の酸価が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、分散剤の酸価が20 mg KOH/g 以上であれば、チタンブラックや、チタンブラック及びSi原子を含む被分散体の沈降をより抑制でき、粗大粒子数をより少なくすることができ、組成物の経時安定性をより向上できる。

分散剤の酸価は、例えば、分散剤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、分散剤中の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。

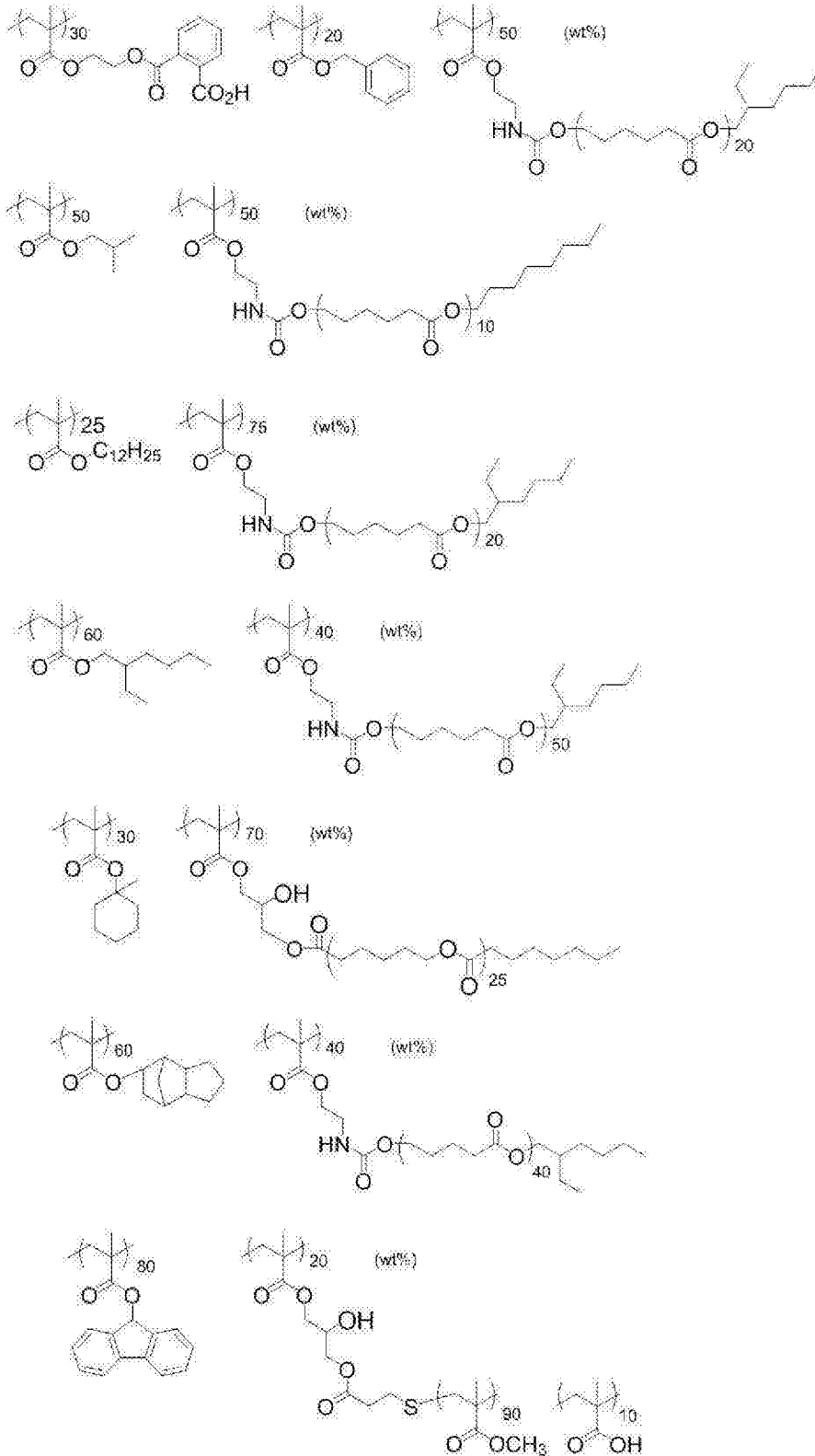
[0091] 分散剤の重量平均分子量は、遮光膜を形成する際において、現像時のパターン剥離抑制と現像性の観点から、GPC法によるポリスチレン換算値として、4,000以上300,000以下であることが好ましく、5,000以上200,000以下であることがより好ましく、6,000以上100,000以下であることが更に好ましく、10,000以上50,000以下であることが特に好ましい。分散剤の重量平均分子量としては、15000超も好ましく、20000超もより好ましい。

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

[0092] 以下、分散剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記例示化合物中、各構造単位に併記される数値（主鎖繰り返し単位に併記される数値）は、当該構造単位の含有量〔質量%：(wt%)〕と

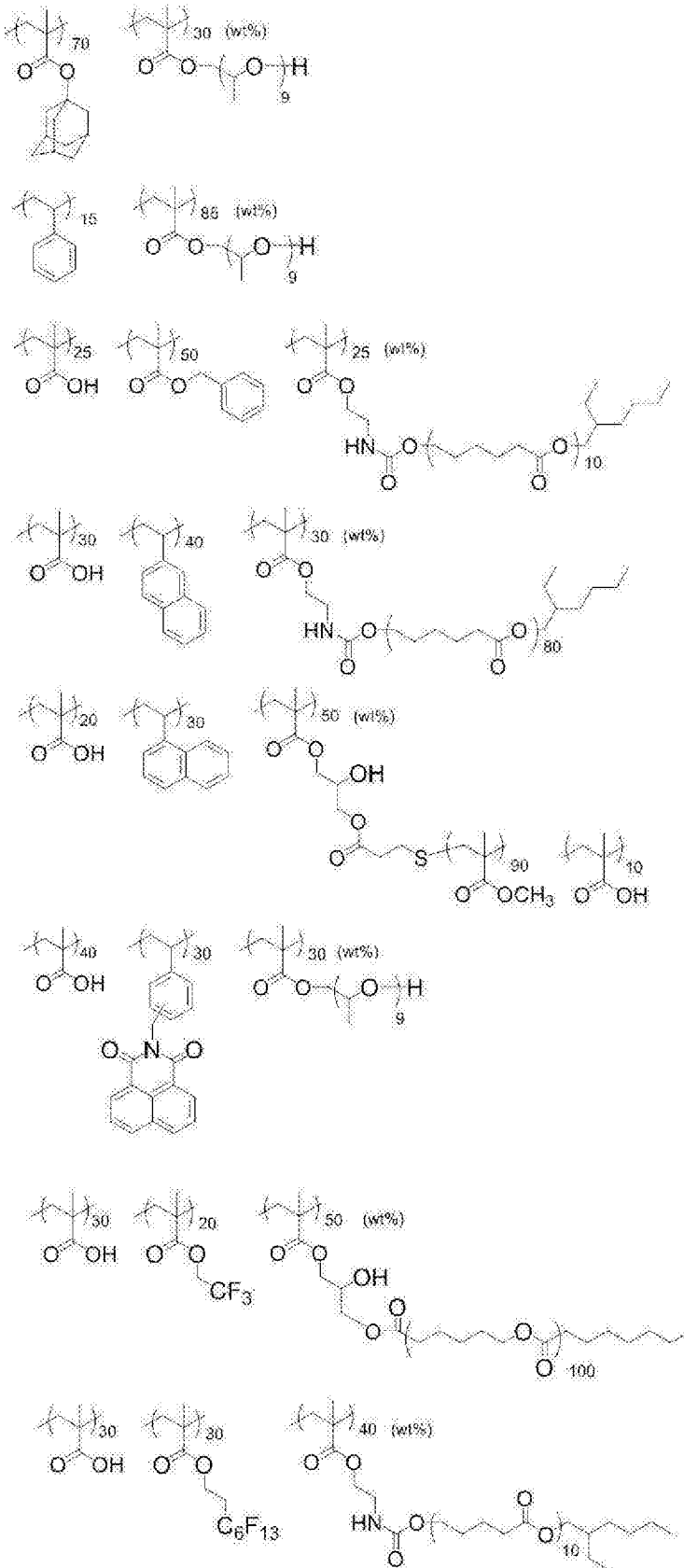
記載] を表す。側鎖の繰り返し部位に併記される数値は、当該繰り返し部位の繰り返し数を示す。

[0093] [化9]

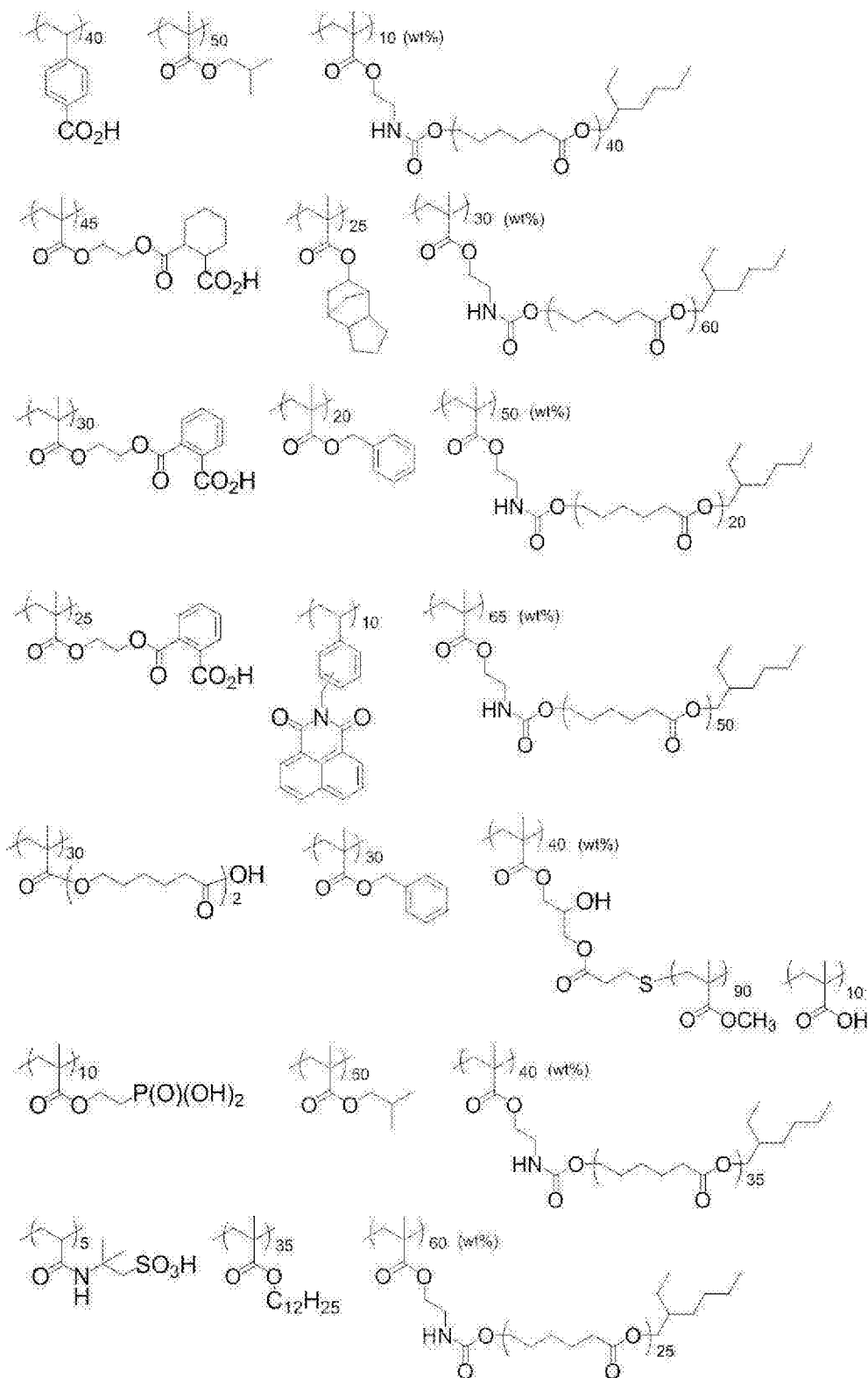




[0094] [化10]



[0095] [化11]



[0096] 分散剤の具体例としては、上記以外にも、BYK Chemie社製「Disperbyk-161、162、163、164、165、166、1

70（商品名、高分子共重合物）」、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（商品名、ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（商品名、ブロック共重合体）」等が挙げられる。これらの分散剤は、単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0097] 組成物に分散剤が含まれる場合、組成物における分散剤の含有量は、分散質などの分散安定性がより優れる点で、組成物中の全固形分に対して、1～90質量%が好ましく、3～70質量%がより好ましい。

[0098] （（E）溶媒）

本発明の組成物は、溶媒を含有していてもよい。

溶媒の種類は特に制限されないが、有機溶媒であることが好ましい。

有機溶媒の例としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0099] 溶媒は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。溶媒を2種以上組みあわせて用いる場合、特に好ましくは、上記の3-エ

トキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される2種以上で構成される。

[0100] 組成物に溶媒が含まれる場合、組成物に含まれる溶媒の含有量は特に制限されないが、組成物の全質量に対し、10～80質量%であることが好ましく、20～70質量%であることがより好ましく、30～65質量%であることが更に好ましい。

[0101] ((F) 重合性化合物)

本発明の組成物は、重合性化合物を含有していてもよい。

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

少なくとも1個の付加重合可能なエチレン性不飽和基を有し、沸点が常圧で100℃以上である化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ヘキサジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後(メタ)アクリレート化したもの、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート化したもの、特公

昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号の各公報に記載のウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報に記載のポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートを挙げるができる。更に、日本接着協会誌Vol. 20、No. 7、300~308頁に光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用できる。

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

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

このような重合性化合物のうち、2官能のものとしては、新中村化学社製NKエステル A-BPE-20、共栄化学社製ライトアクリレートDCP-Aが挙げられ、3官能及び4官能の混合物としては、東亜合成社製アロニックスM-305、M-510が挙げられ、4官能のものとしては日本化薬社製KAYARAD RP-1040、新中村化学社製NKエステル A-TMMTが挙げられ、5官能体、6官能体の混合物としては日本化薬社製KAYARAD DPHAが挙げられ、6官能体としては日本化薬社製KAYARAD DPCA-20、新中村化学社製NKエステル A-DPH-12Eが挙げられる。

[0102] また、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、及び特公平2-16765号の各公報に記載されているよ

うなウレタンアクリレート類や、特公昭58-49860号、特公昭56-17654号、特公昭62-39417号、及び特公昭62-39418号の各公報記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。更に、特開昭63-277653号、特開昭63-260909号、及び特開平1-105238号の各公報に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有する付加重合性化合物類を用いることによっては、非常に感光スピードに優れた光重合性組成物を得ることができる。市販品としては、ウレタンオリゴマーUAS-10、UAB-140（商品名、日本製紙ケミカル（株）製）、UA-7200（商品名、新中村化学工業（株）製）、DPHA-40H（商品名、日本化薬（株）製）、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600（商品名、共栄社化学（株）製）などが挙げられる。

[0103] また、酸基を有するエチレン性不飽和化合物類も好適であり、市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有3官能アクリレートであるTO-756、及びカルボキシル基含有5官能アクリレートであるTO-1382などが挙げられる。

本発明に用いられる重合性化合物としては、4官能以上のアクリレート化合物がより好ましい。

[0104] 重合性化合物は、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上の重合性化合物を組み合わせ用いる場合、その組み合わせ態様は、重合性組成物に要求される物性等に応じて適宜設定することができる。重合性化合物の好適な組み合わせ態様の一つとしては、例えば、前掲した多官能のアクリレート化合物から選択した2種以上の重合性化合物を組み合わせる態様が挙げられ、その一例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及びペンタエリスリトールトリアクリレートの組み合わせが挙げられる。

[0105] 組成物に重合性化合物が含まれる場合、組成物における重合性化合物の含有量は、組成物中の全固形分に対して、3~55質量%が好ましく、より好

ましくは10～50質量%である。

[0106] ((G) 重合開始剤)

本発明の組成物は、重合開始剤（好ましくは光重合開始剤）を含有していてもよい。

重合開始剤は、光や熱により分解し、前述した重合性化合物の重合を開始、促進する化合物であり、波長300～500nmの領域の光に対して吸収を有するものであることが好ましい。

重合開始剤の具体的な例としては、有機ハロゲン化合物、オキシジアゾール化合物、カルボニル化合物、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、有機過酸化化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、オキシム化合物（特にオキシムエステル化合物）、オニウム塩化合物、アシルホスフィン（オキシド）化合物が挙げられる。より具体的な例としては、例えば、特開2006-78749号公報の段落番号[0081]～[0100]、[0101]～[0139]等に記載される重合開始剤が挙げられる。上記の重合開始剤の中でも、得られるパターンの形状を良化できるという観点から、オキシム化合物（特にオキシムエステル化合物）がより好ましい。オキシム化合物としては、BASF製IRGACURE OXE01及びOXE02が好ましい。OXE01とOXE02では同様の効果が得られる。

組成物に重合開始剤が含まれる場合、組成物における重合開始剤の含有量は、組成物中の全固形分に対して、0.1～30質量%が好ましく、1～25質量%がより好ましく、2～20質量%が更に好ましい。

[0107] ((H) 増感剤)

本発明の組成物は、重合開始剤のラジカル発生効率の向上、感光波長の長波長化の目的で、増感剤を含有していてもよい。

増感剤としては、用いられる重合開始剤を、電子移動機構又はエネルギー移動機構で増感させるものが好ましい。増感剤の好ましい例としては、特開2008-214395号公報の段落番号[0085]～[0098]に記

載された化合物を挙げることができる。

組成物に増感剤が含まれる場合、増感剤の含有量は、感度と保存安定性の観点から、組成物の全固形分に対し、0.1～30質量%が好ましく、1～20質量%がより好ましく、2～15質量%が更に好ましい。

[0108] ((I) 重合禁止剤)

本発明の組成物は、該組成物の製造中又は保存中において、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の重合禁止剤を含有することが好ましい。

重合禁止剤としては、公知の熱重合防止剤を用いることができ、具体的には、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

重合禁止剤の含有量は、組成物の全固形分に対し、約0.01～約5質量%が好ましい。

また、必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために、ベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で塗布膜の表面に高級脂肪酸誘導体等を偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5質量%～約10質量%が好ましい。

[0109] ((J) 密着向上剤)

本発明の組成物は、支持体などの硬質表面との密着性を向上させるために、密着向上剤を含有していてもよい。密着向上剤としては、シラン系カップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。

シラン系カップリング剤としては、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピ



ルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランが好ましく、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

密着向上剤が組成物に含まれる場合、密着向上剤の含有量は、組成物中の全固形分に対して、0.5～30質量%が好ましく、0.7～20質量%がより好ましい。

[0110] ((K) 界面活性剤)

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

特に、本発明の組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力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 $\mu$ m程度の薄膜を形成した場合であっても、厚み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。

[0111] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリー

エム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）等が挙げられる。

[0112] 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、ソルスパース2000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

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）重合体ポリフローNo. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株））、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

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

シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）「トーレシリコーンDC3PA」、「トーレシリコーンSH7PA」、「トーレシリコーンDC11PA」、「トーレシリコーンSH21PA」、「トーレシリコーンSH28PA」、「トーレシリコーンSH29PA」、「トーレシリコーンSH30PA」、「トーレシリコーン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。

[0113] 界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。界面活性剤が組成物に含まれる場合、界面活性剤の含有量は、組成物の全質量に対して、0.001～2.0質量%が好ましく、0.005～1.0質量%がより好ましい。

[0114] 本発明の組成物の調製態様は、特に制限されないが、例えば、上記遮光材料、フィラー、及び、溶媒を、攪拌機、ホモジナイザー、高圧乳化装置、湿式粉碎機、又は湿式分散機等を用いて分散処理を行なうことにより調製することができるが、その方法はこれらに限定されない。分散処理は、2回以上の分散処理（多段分散）により行ってもよい。

[0115] 上記においては、本発明の組成物の第1態様について述べたが、本発明の組成物の第2態様としては、上記（A）遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、（C）酸価が50mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が8000～50000であるバインダーポリマーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、バインダーポリマーの含有量が、遮光性組成物中の全固形分に対して、4～30質量%（好ましくは、7～30質量%）である遮光性組成物が挙げられる。該組成物であれば、反射特性に優れる遮光膜が得られる。

[0116] <遮光膜>

本発明の遮光膜は、前述の組成物を用いて形成されたものである。つまり、上記遮光性組成物は、遮光膜形成用に使用される。

遮光膜の膜厚としては特に限定はないが、遮光膜の反射特性がより優れる点で、乾燥後の膜厚で、0.2～50 $\mu$ mが好ましく、0.5～30 $\mu$ mがより好ましく、0.7～20 $\mu$ mが更に好ましい。

遮光膜がパターン状である場合、そのサイズ（一辺の長さ）としては、本発明による効果をより効果的に得る点で、0.001～5mmが好ましく、0.05～4mmがより好ましく、0.1～3.5mmが更に好ましい。

[0117] 遮光膜の反射率は特に制限されないが、本発明の効果の点から、4%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、0%が挙げられる。

なお、遮光膜の反射率の測定方法は、被測定物である遮光膜に対して入射角度5°で波長400～700nmの光を入射し、その反射率を日立ハイテクノロジー製分光器UV4100（商品名）により測定する。

遮光膜の表面粗さ（Ra）は特に制限されないが、遮光膜の反射特性がより優れる点から、0.07～1.55μmが好ましく、0.08～1.3μmがより好ましい。

なお、遮光膜の表面粗さは、触針式膜厚計DEKTA K150（VEECO社製）を用いて測定する。

[0118] <遮光膜の製造方法>

次に、本発明の遮光膜の製造方法について説明する。

本発明の遮光膜の製造方法は特に制限されず、上述した組成物を所定の支持体上に塗布して、必要に応じて、硬化処理を施し、遮光膜を形成する工程を有することが好ましい。

組成物を塗布する方法は特に制限されず、スピンコート法、スプレーコート法、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、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、生産性が優れる点から、スピンコート法（スピン塗布）が好ましい。

硬化処理の方法は特に制限されず、通常、光照射処理や加熱処理が実施される。

[0119] また、図1で述べた遮光膜11の製造方法の好適態様の一つとしては、組成物に重合性化合物が含まれる場合、IRカットフィルタ6の入射面6aに、本発明の組成物を塗布して組成物層を形成する工程（以下、適宜「組成物

層形成工程」と略称する。)と、マスクを介して組成物層を露光する工程(以下、適宜「露光工程」と略称する。)と、露光後の組成物層を現像して着色パターンを形成する工程(以下、適宜「現像工程」と略称する。)と、を含む方法が挙げられる。

より具体的には、本発明の組成物を、直接又は他の層を介してIRカットフィルタ6の入射面6aに塗布して、組成物層を形成し(組成物層形成工程)、所定のマスクパターンを介して露光し、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)、パターン状遮光膜を形成することができる。

以下、上記好適態様の各工程について説明する。

#### [0120] [組成物層形成工程]

組成物層形成工程では、IRカットフィルタ6の入射面6aに、本発明の組成物を塗布して重合性組成物層である遮光膜11を形成する。

IRカットフィルタ6の入射面6aには、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止あるいは基板表面の平坦化のために下塗り層を設けてもよい。

IRカットフィルタ6の入射面6aへの本発明の組成物の塗布方法としては、上述した方法が挙げられる。

IRカットフィルタ6の入射面6aに塗布された組成物は、70~110℃で2~4分程度の条件下で乾燥され、組成物層が形成されることが好ましい。

#### [0121] [露光工程]

露光工程では、組成物層形成工程において形成された組成物層をマスクを介して露光し、光照射された塗布膜部分だけを硬化させる。露光は放射線の照射により行うことが好ましく、露光に際して用いることができる放射線としては、特に、g線、h線、i線等の紫外線が好ましく用いられ、高圧水銀灯がより好まれる。照射強度は5~1500mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、10~1000mJ/cm<sup>2</sup>がより好ましく、10~800mJ/cm<sup>2</sup>が最も好ま

しい。

[0122] 〔現像工程〕

露光工程に次いで、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性水溶液に溶出させる。これにより、光硬化した部分だけが残る。現像液としては、有機アルカリ現像液が望ましい。現像温度としては通常20～30℃であり、現像時間は20～90秒である。

[0123] アルカリ性の水溶液としては、例えば、無機系現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、有機アルカリ現像液としては、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ-[5, 4, 0]-7-ウンデセン等のアルカリ性化合物を、濃度が0.001～10質量%、好ましくは0.01～1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、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、このようなアルカリ性水溶液からなる現像液を使用した場合には、一般に現像後純水で洗浄（リンス）する。

[0124] なお、本発明の遮光膜11の製造方法においては、上述した、組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された遮光膜を加熱及び／又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。加熱により硬化する場合、純水で水洗いした後に、ホットプレート上にて200℃で5分間硬化処理を行う。

[0125] 上述したように、本発明の遮光膜を備える固体撮像装置は図1の態様には限定されない。

図4に第2実施形態の固体撮像装置20を示す。なお、第1実施形態のもと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

固体撮像装置20は、CMOSセンサ3と、回路基板4と、セラミック基

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

[0126] 図5に第3実施形態の固体撮像装置30を示す。なお、第1実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

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

[0127] 図6に第4実施形態の固体撮像装置40を示す。なお、第1実施形態のものと同様の構成部材には同一の符号を付し、その詳細な説明を省略する。

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

また、セラミック基板5の内壁面には、遮光膜（遮光層）41が形成されている。撮影レンズ7から出射され、IRカットフィルタ6を通過してセラミック基板5の内壁面で反射した反射光がCMOSセンサ3に入射した場合には、撮影画像のフレアが発生する原因となる。遮光膜41は、セラミック基板5の内壁面よりも遮光性能が高くなるので、フレアの発生が確実に抑制される。

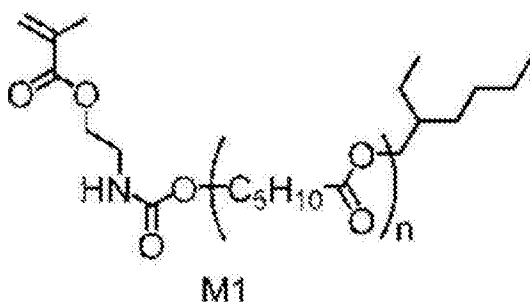
## 実施例

[0128] 以下、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」「%」は質量基準である。また、室温は25℃を指す。

[0129] <特定樹脂1の合成>

特開2012-237952号公報の段落0349欄と同様の方法で固体状の前駆体M1〔下記構造〕を200g得た。M1であることは、<sup>1</sup>H-NMR、IR、質量分析により確認した。なお、以下式中、nは20であった。

[0130] [化12]



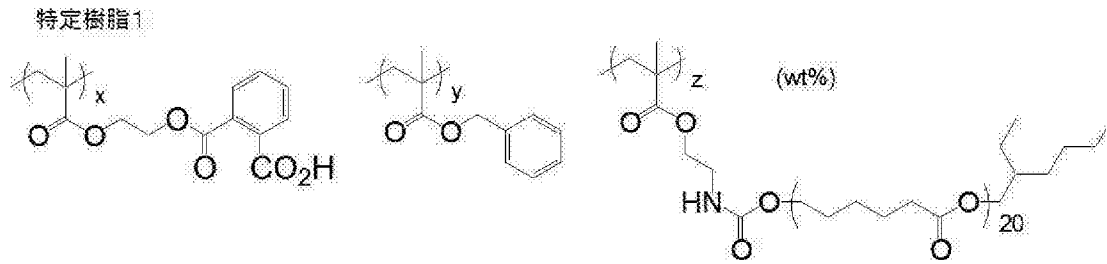
[0131] 前駆体M1 (50.0g)、NKエステルCB-1 (2-メタクリロイロキシエチルフタル酸、新中村化学工業株式会社製) (30.0g)、ベンジルメタクリレート (20.0g)、ドデシルメルカプタン (2.3g) 及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (233.3g) を、窒素置換した三口フラスコに導入し、攪拌機 (新東科学 (株) : スリーワンモータ) にて攪拌し、窒素をフラスコ内に流しながら加熱して75℃まで昇温した。これに、2,2-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬工業 (株) 製の「V-65」) を0.2g加え、75℃にて2時間加熱攪拌を行った。2時間後、さらにV-65を0.2g加え、3時間加熱攪拌の後、特定樹脂1の30%溶液を得た。

以下の特定樹脂1の組成比がX=20、Y=30、Z=50、水素原子を除いたグラフト鎖の原子数=257、酸価=40mg KOH/g、重量平均分子量30000であった。

[0132]



[化13]



[0133] <チタンブラック分散物の調製>

ーチタンブラックA-1の作製ー

平均粒径15nmの酸化チタンMT-150A（商品名：テイカ（株）製）を100g、BET表面積300m<sup>2</sup>/gのシリカ粒子AEROPERL（登録商標）300/30（エポニック製）を25g、及び、分散剤Disperbyk190（商品名：ビックケミー社製）を100g秤量し、イオン電気交換水71gを加えてKURABO製MAZERSTAR KK-400Wを使用して、公転回転数1360rpm、自転回転数1047rpmにて20分間処理することにより均一な混合物水溶液を得た。この水溶液を石英容器に充填し、小型ロータリーキルン（株式会社モトヤマ製）を用いて酸素雰囲気中で920℃に加熱した後、窒素で雰囲気を置換し、同温度でアンモニアガスを100mL/minで5時間流すことにより窒化還元処理を実施した。終了後回収した粉末を乳鉢で粉碎し、Si原子を含み、粉末状の比表面積73m<sup>2</sup>/gのチタンブラックA-1〔チタンブラック粒子及びSi原子を含む被分散体〕を得た。

[0134] <チタンブラック分散物の調製>

下記組成1に示す成分を、攪拌機（IKA社製EUROSTAR）を使用して、15分間混合し、分散物aを得た。

[0135]（組成1）

- ・ 上記のようにして得られたチタンブラック（A-1） . . . 25部
- ・ 特定樹脂1のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート30質量%溶液

．．． 25部

・プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）（溶剤）

．．． 50部

[0136] 得られた分散物 a に対し、寿工業（株）製のウルトラアベックスミル UAM015 を使用して下記条件にて分散処理を行い、チタンブラック分散物 1 を得た。

[0137] （分散条件）

- ・ビーズ径： $\phi 0.05\text{ mm}$
- ・ビーズ充填率：75体積%
- ・ミル周速：8 m / s e c
- ・分散処理する混合液量：500 g
- ・循環流量（ポンプ供給量）：13 kg / h o u r
- ・処理液温度：25～30℃
- ・冷却水：水道水
- ・ビーズミル環状通路内容積：0.15 L
- ・パス回数：90パス

[0138] <シリカ粒子分散物 2 a の調製>

シリカフィラー（アドマテックス（株）製、SO-C1）（粒子径250 nm）31質量部と、サイクロマーP（ACA）230AA（ダイセル・サイテック（株）、固形分54%、酸価（mg KOH / g）：21.0、重量平均分子量：14000）58質量部とヘキサメトキシメチルメラミン11質量部を予め混合した後、モーターミルM-50（アイガー社製）で、直径1.0 mmのジルコニアビーズを用い、周速9 m / s にて1.5時間分散してシリカ粒子分散物 2 a を調製した。

[0139] <シリカ粒子分散物 2 b の調製>

シリカ粒子分散物 2 a の調製においてシリカフィラー（アドマテックス（株）製、SO-C1）（粒子径250 nm）をシリカフィラー（アドマテッ

クス（株）製、S O - C 2）（粒子径500nm）に代えたこと以外は、シリカ粒子分散物2aの調製と同様にして、シリカ粒子分散物2bを得た。

[0140] <シリカ粒子分散物2cの調製>

シリカ粒子分散物2aの調製においてシリカフィラー（アドマテックス（株）製、S O - C 1）（粒子径250nm）をシリカフィラー（アドマテックス（株）製、S O - C 3）（粒子径900nm）に代えたこと以外は、シリカ粒子分散物2aの調製と同様にして、シリカ粒子分散物2cを得た。

[0141] <シリカ粒子分散物2dの調製>

シリカ粒子分散物2aの調製においてシリカフィラー（アドマテックス（株）製、S O - C 1）（粒子径250nm）をシリカフィラー（アドマテックス（株）製、S O - C 5）（粒子径1600nm）に代えたこと以外は、シリカ粒子分散物2aの調製と同様にして、シリカ粒子分散物2dを得た。

[0142] <比較例1>

下記の成分を攪拌機で混合して、比較組成物1を調製した。なお、比較組成物1には、所定のフィラー及び酸価が50mg KOH/g以下のバインダーポリマーが含まれていない。

チタンブラック分散物1 75.1質量部

ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体 14.45質量部

（固形分：40%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、組成比：ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体=80/20（質量%）、酸価（mg KOH/g）：112.8、重量平均分子量：30000、バインダーポリマー）

日本化薬社製 KAYARAD DPHA（重合性化合物） 2.5質量部

日本化薬社製 KAYARAD RP-1040（重合性化合物） 2.5質量部

BASF製 IRGACURE OXE01（重合開始剤） 1.4質量部

4-メトキシフェノール（重合禁止剤） 0.003質量部

DIC（株）社製メガファックF781（界面活性剤） 0.02質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒） 1.9質量部

[0143] <実施例1>

下記の成分を攪拌機で混合して、遮光性組成物1を調製した。

チタンブラック分散物1 75.1質量部

ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体 4.8質量部

（固形分：40%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、組成比：ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体=80/20（質量%）、酸価（mg KOH/g）：112.8、重量平均分子量：30000、バインダーポリマー）

ダイセル化学工業（株）社製サイクロマーP（ACA）230AA（バインダーポリマー；固形分54%、酸価（mg KOH/g）：21.0、重量平均分子量：14000） 7.1質量部

日本化薬社製 KAYARAD DPHA（重合性化合物） 2.5質量部

日本化薬社製 KAYARAD RP-1040（重合性化合物） 2.5質量部

BASF製 IRGACURE OXE01（重合開始剤） 1.4質量部

4-メトキシフェノール（重合禁止剤） 0.003質量部

DIC（株）社製メガファックF781（界面活性剤） 0.02質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（溶媒） 4.5質量部

[0144] <実施例2>

下記の成分を攪拌機で混合して、遮光性組成物2を調製した。

チタンブラック分散物1 75.1質量部

ダイセル化学工業（株）社製サイクロマーP（ACA）230AA（バインダーポリマー；固形分54%、酸価（mg KOH/g）：21.0、重量平均分子量：14000） 10.7質量部

日本化薬社製 KAYARAD DPHA（重合性化合物） 2.5質量部

日本化薬社製 KAYARAD RP-1040 (重合性化合物) 2.5  
質量部

BASF製 IRGACURE OXE01 (重合開始剤) 1.4質量部

4-メトキシフェノール (重合禁止剤) 0.003質量部

DIC(株)社製メガファックF781 (界面活性剤) 0.02質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 5.7質量  
部

[0145] <実施例3>

遮光性組成物2にダイセル化学工業(株)社製サイクロマーP(ACA)  
230AA(バインダーポリマー;固形分54%)を更に3.4質量部添加  
することで、遮光性組成物3を調製した。

[0146] <比較例2>

下記の成分を攪拌機で混合して、比較組成物2を調製した。なお、比較組  
成物2には、所定のフィラー及び酸価が50mgKOH/g以下のバインダ  
ーポリマーが含まれていない。

チタンブラック分散物1 75.1質量部

ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体 14.45質量部

(固形分:40%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,  
組成比:ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体=80/20(質量%  
)、酸価(mgKOH/g):112.8、重量平均分子量:30000、  
バインダーポリマー)

日本化薬社製 KAYARAD DPHA (重合性化合物) 2.5質量部

日本化薬社製 KAYARAD RP-1040 (重合性化合物) 2.5  
質量部

BASF製 IRGACURE OXE01 (重合開始剤) 1.44質量部

4-メトキシフェノール (重合禁止剤) 0.003質量部

DIC(株)社製メガファックF781 (界面活性剤) 0.02質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (溶媒) 1.9質量

部

[0147] <実施例 4 >

上記比較組成物 2 にシリカ粒子分散物 2 a を 5.6 質量部添加することで、遮光性組成物 4 を調製した。

[0148] <実施例 5 >

上記比較組成物 2 にシリカ粒子分散物 2 a を 11.3 質量部添加することで、遮光性組成物 5 を調製した。

[0149] <実施例 6 >

上記比較組成物 2 にシリカ粒子分散物 2 a を 19.2 質量部添加することで、遮光性組成物 6 を調製した。

[0150] <実施例 7 >

上記比較組成物 2 にシリカ粒子分散物 2 a を 29.6 質量部添加することで、遮光性組成物 7 を調製した。

[0151] <実施例 8 >

上記比較組成物 2 にシリカ粒子分散物 2 b を 29.6 質量部添加することで、遮光性組成物 8 を調製した。

[0152] <実施例 9 >

上記比較組成物 2 にシリカ粒子分散物 2 c を 29.6 質量部添加することで、遮光性組成物 9 を調製した。

[0153] <実施例 10 >

上記比較組成物 2 にシリカ粒子分散物 2 d を 29.6 質量部添加することで、遮光性組成物 10 を調製した。

[0154] <遮光膜の作製>

上記で作製した遮光性組成物 1 ~ 10 又は比較組成物 1 ~ 2 のいずれかを図 2 に示す IR カットフィルタ 6 の入射面 6 a にスピンコート法により塗布した後、100℃のホットプレートを用いて120秒間加熱処理（プリベーク）を行うことにより、乾燥膜厚が1.5 μmの塗布膜を形成した。そのときのスピンコートの回転条件を、第一ステップ：300 rpmで5秒回転、

第二ステップ：1000rpmで20回転とした。次いで、i線ステッパー露光装置FPA-3000i5+（Canon（株）製）を使用して365nmの波長でパターンが2 $\mu$ m四方のIslandパターンマスクを通して1000mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。

[0155] その後、照射された塗布膜が形成されているIRカットフィルタ6をスピコン・シャワー現像機（DW-30型、（株）ケミトロニクス製）の水平回転テーブル上に載置し、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド0.3%水溶液を用いて23℃で90秒間パドル現像を行った。

次いで塗布膜が形成されているIRカットフィルタ6を真空チャック方式で水平回転テーブルに固定し、回転装置によってIRカットフィルタ6を回転数50rpmで回転させつつ、その回転中心の上方より純水を噴出ノズルからシャワー状に供給してリンス処理を行ない、さらに純水で水洗いした後、ホットプレート上にて200℃で5分間硬化処理を行い、IRカットフィルタ6の入射面6aに遮光膜11を形成した。

[0156] <反射率の評価>

IRカットフィルタ6の入射面6aに遮光膜11に、入射角度5°で400~700nmの光を入射し、その反射率を日立ハイテクノロジー製分光器UV4100（商品名）により測定し、以下の基準に従って評価した。

「1」：反射率が1%以下の場合

「2」：反射率が1%超2%以下の場合

「3」：反射率が2%超3%以下の場合

「4」：反射率が3%超4%以下の場合

「5」：反射率が4%超の場合

[0157] <表面粗さの評価>

IRカットフィルタ6の入射面6aに遮光膜11の表面粗さを、触針式膜厚計DEKTAK150（VEECO社製）を用いて測定した。

[0158] 表1中の「粒子径」は、フィラーの大きさを意図する。

表1中のバインダーポリマー及びフィラーの含有量は、遮光性組成物中の

全固形分に対する含有量（質量％）に該当する。なお、それらの含有量は、遮光膜中での含有量と同義である。

[0159] [表1]

表1

	組成物		バインダーポリマー含有量 (質量%)	フィラー含有量 (質量%)	表面粗さ	反射率
	種類	粒子径(nm)				
比較例1	比較組成物1	250	0%	0%	0.01 $\mu\text{m}$	5
実施例1	遮光性組成物1	250	10%	0%	0.02 $\mu\text{m}$	4
実施例2	遮光性組成物2	250	16%	0%	0.08 $\mu\text{m}$	2
実施例3	遮光性組成物3	250	20%	0%	0.23 $\mu\text{m}$	1
比較例2	比較組成物2	250	0%	0%	0.01 $\mu\text{m}$	5
実施例4	遮光性組成物4	250	4%	4%	0.67 $\mu\text{m}$	3
実施例5	遮光性組成物5	250	8%	8%	0.93 $\mu\text{m}$	2
実施例6	遮光性組成物6	250	12%	12%	1.01 $\mu\text{m}$	1
実施例7	遮光性組成物7	250	16%	16%	1.09 $\mu\text{m}$	1
実施例8	遮光性組成物8	500	16%	16%	1.20 $\mu\text{m}$	1
実施例9	遮光性組成物9	900	16%	16%	1.43 $\mu\text{m}$	2
実施例10	遮光性組成物10	1600	16%	16%	1.55 $\mu\text{m}$	2

[0160] 表1に示すように、本発明の遮光性組成物を使用した場合は、得られた遮光膜が低反射性を示すことが確認された。

一方、所定の成分を含まない比較例1及び2においては、遮光膜の反射特性が劣っていた。

### 符号の説明

[0161] 2, 20, 30, 40 固体撮像装置

3 CMOSセンサ

4 回路基板

5 固体撮像素子用保持基板

5 a 開口

5 b 内壁面



- 6 IRカットフィルタ
- 7 撮影レンズ
- 8 レンズホルダ
- 9 保持筒
- 1 1, 2 1, 3 1, 4 1 遮光膜 (遮光層)

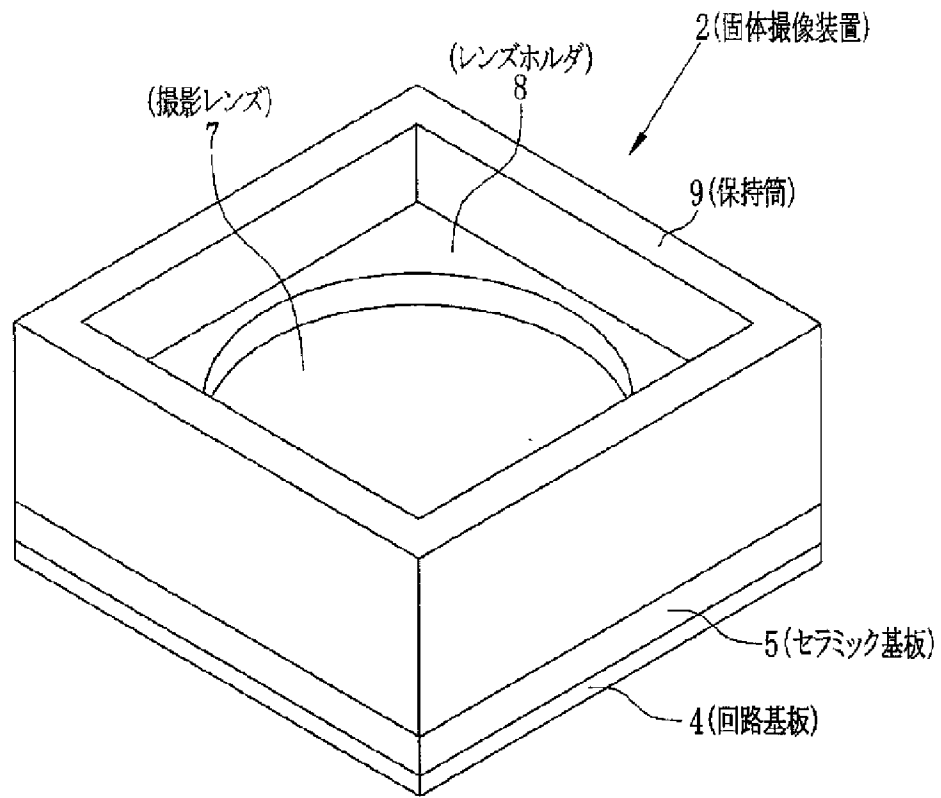
## 請求の範囲

- [請求項1] (A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(B) 粒子径が100～3000nmの範囲にあるフィラーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、  
前記フィラー(B)の含有量が、前記遮光性組成物中の全固形分に対して、3～30質量%である遮光性組成物。
- [請求項2] 前記フィラー(B)の含有量が、前記遮光性組成物中の全固形分に対して、4～16質量%である、請求項1に記載の遮光性組成物。
- [請求項3] 更に、酸価が50mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が8000～50000であるバインダーポリマーを含む、請求項1又は2に記載の遮光性組成物。
- [請求項4] 前記バインダーポリマーが、酸価が20～50mg KOH/gであり、重量平均分子量が8000～30000である、請求項3に記載の遮光性組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の遮光性組成物をスピン塗布して、遮光膜を形成する工程を含む、遮光膜の製造方法。
- [請求項6] (A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(B) 粒子径が100～3000nmの範囲にあるフィラーを少なくとも含有し、  
前記フィラー(B)の含有量が3～30質量%である、遮光膜。
- [請求項7] 波長400～700nmにおける反射率が4%以下である、請求項6に記載の遮光膜。
- [請求項8] 表面粗さが0.07～1.55 $\mu$ mである、請求項6又は7に記載の遮光膜。
- [請求項9] (A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(C) 酸価が50mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が8000～50000であるバインダーポリマーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、

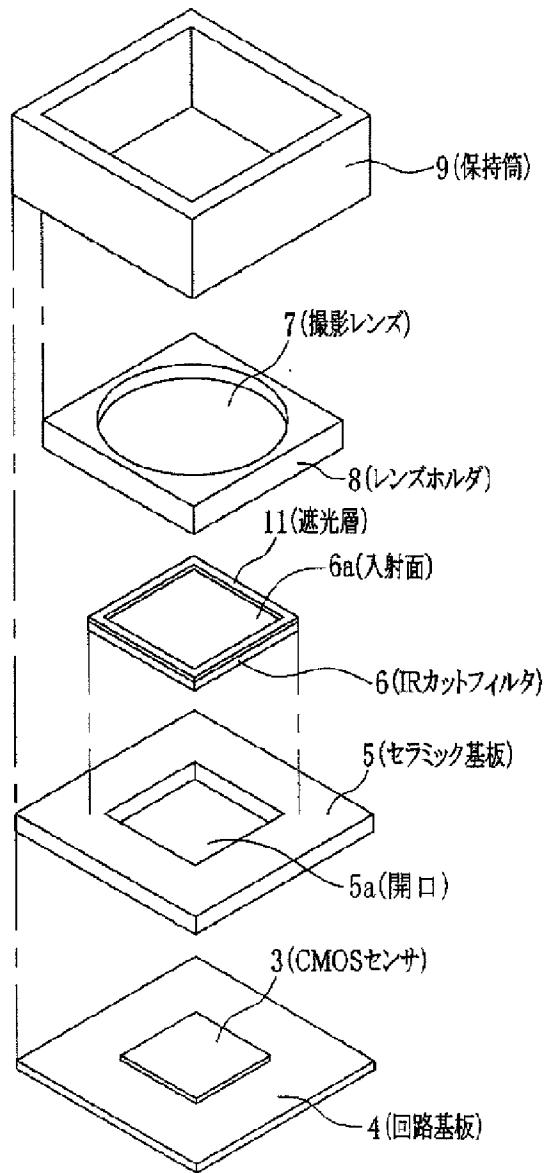
前記バインダーポリマーの含有量が、前記遮光性組成物中の全固形分に対して、4～30質量%である遮光性組成物。

[請求項10] 前記バインダーポリマーの含有量が、前記遮光性組成物中の全固形分に対して、7～30質量%である、請求項9に記載の遮光性組成物。

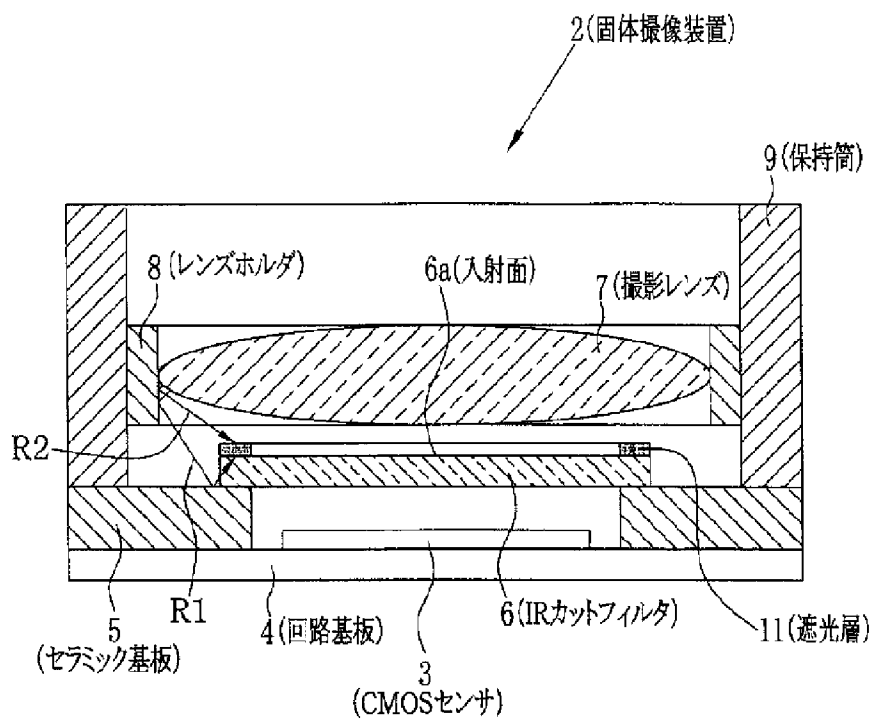
[図1]



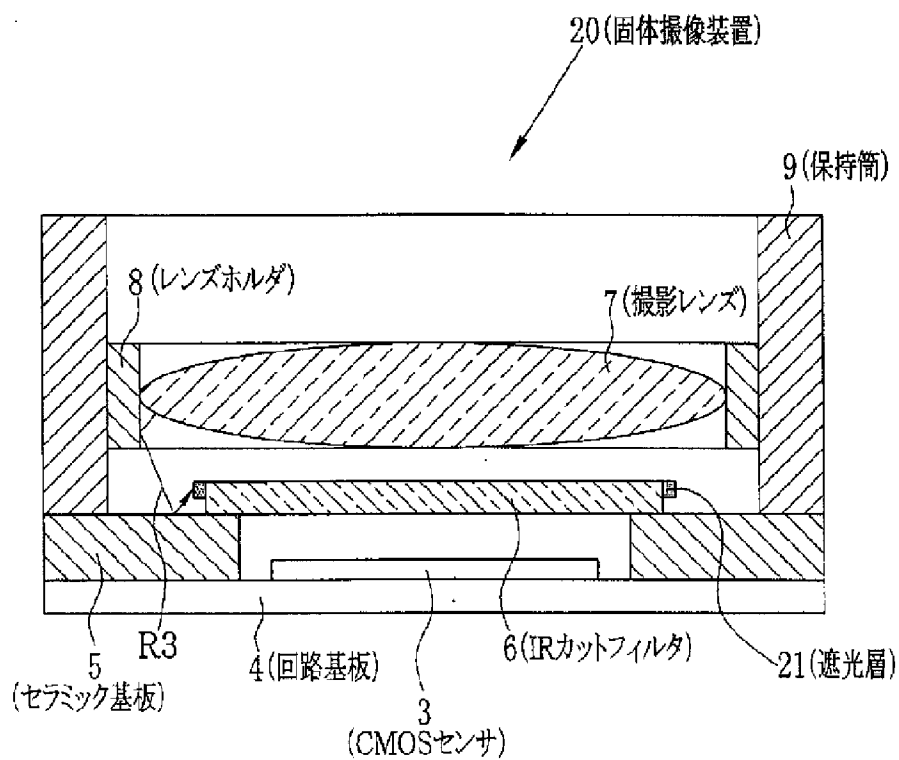
[図2]



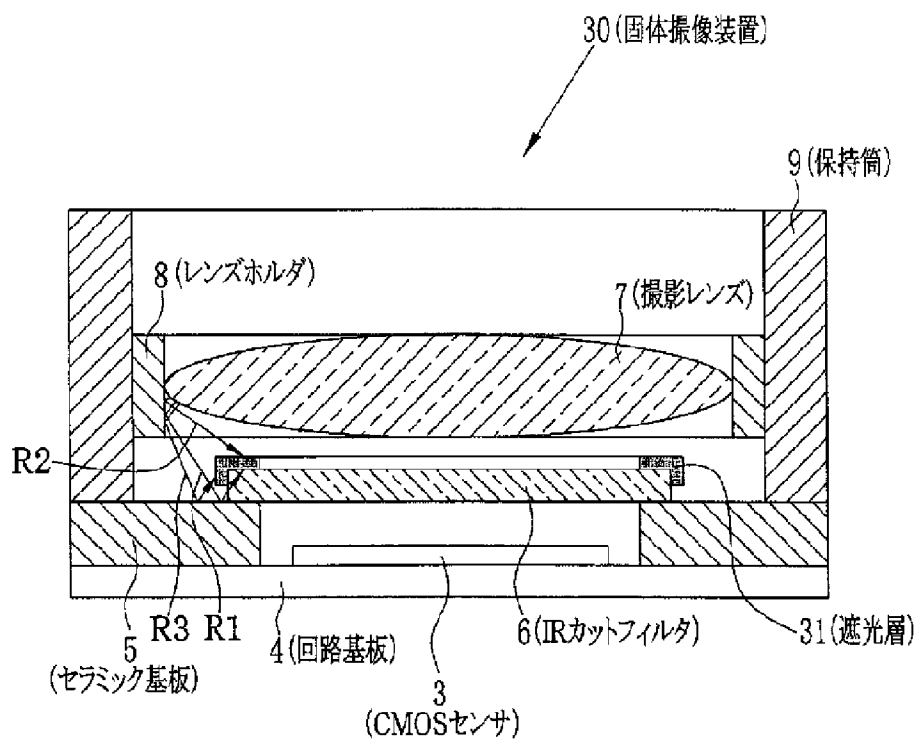
[図3]



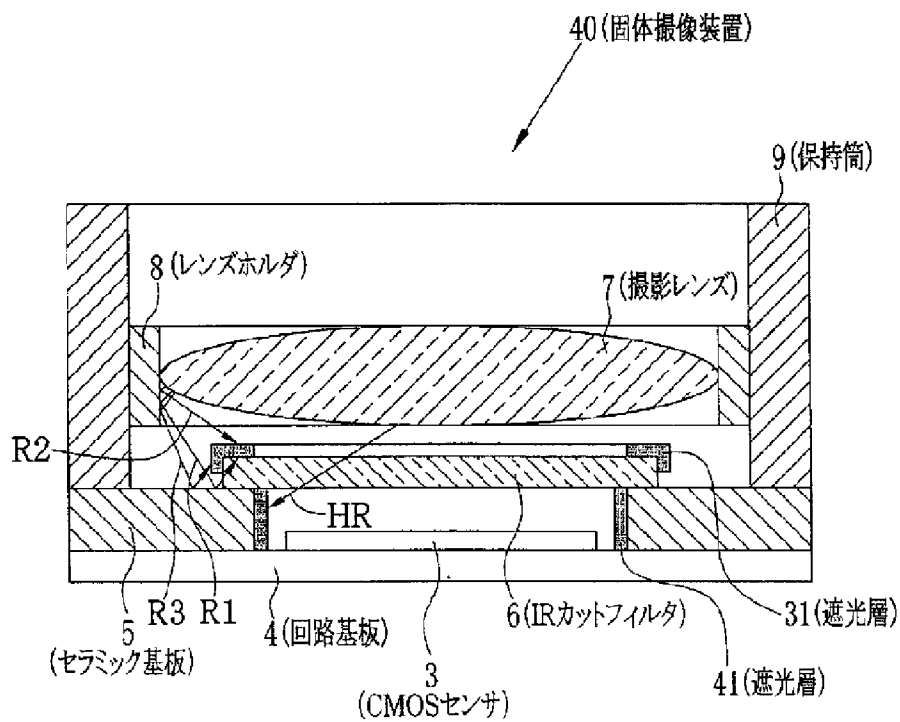
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/068122

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G02B5/00(2006.01)i, C09D5/32(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, H01L27/14(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)

G02B1/10-1/12, 5/00

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/005147 A1 (Kimoto Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraphs [0013], [0032] to [0047] & CN 102985854 A & KR 10-2013-0059341 A & TW 201228829 A	1, 5-6 3-4
X Y	JP 2011-186438 A (Canon Inc.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0031] to [0108] & US 2012/0316265 A1 & EP 2534209 A & WO 2011/099641 A1 & CN 102770497 A	1-2, 5-7 3-4
X Y	JP 2010-085513 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0020] to [0030], [0038] (Family: none)	1, 5-6, 8 3-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
03 October, 2014 (03.10.14)

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068122

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-213832 A (Fujifilm Corp.), 27 October 2011 (27.10.2011), paragraphs [0176] to [0269] & US 2012/0243099 A1 & EP 2510399 A & WO 2011/071133 A1 & CN 102652284 A & KR 10-2012-0102075 A & SG 181620 A	3-4
Y	JP 2011-123358 A (Fujifilm Corp.), 23 June 2011 (23.06.2011), paragraphs [0099] to [0159] & US 2012/0243099 A1 & EP 2510399 A & WO 2011/071133 A1 & CN 102652284 A & KR 10-2012-0102075 A & SG 181620 A	3-4
A	JP 2012-133071 A (Kimoto Co., Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), paragraphs [0045] to [0071] (Family: none)	1-8
A	JP 2011-186437 A (Canon Inc.), 22 September 2011 (22.09.2011), paragraphs [0030] to [0052] & US 2011/0200810 A1 & EP 2367031 A1 & CN 102162866 A	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/068122

**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:

Claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature stated below.

(Invention 1) claims 1-8

"A light-blocking composition which contains at least (A) light-blocking particles or a light-blocking dye, and (B) a filler having a particle diameter within the range of 100-3,000 nm, and wherein the content of the filler (B) is 3-30% by mass relative to the total solid content in the light-blocking composition".

(Continued to 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.:  
1-8

**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/JP2014/068122

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 2) claims 9-10

"A light-blocking composition which contains at least (A) light-blocking particles or a light-blocking dye, and (C) a binder polymer having an acid value of 50 mgKOH/g or less and a weight average molecular weight of 8,000-50,000, and wherein the content of the binder polymer is 4-30% by mass relative to the total solid content in the light-blocking composition".

Claims 9-10 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in claim 1 and which have a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, claims 9-10 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claims 9-10 together with claims 1-8, and consequently, it is impossible to classify claims 9-10 into Invention 1.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. G02B5/00(2006.01)i, C09D5/32(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, H01L27/14(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. G02B1/10 - 1/12, 5/00		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/005147 A1 (株式会社きもと) 2012.01.12, [0013], [0032] - [0047] & CN 102985854 A & KR 10-2013-0059341 A & TW 201228829 A	1, 5-6 3-4
X Y	JP 2011-186438 A (キヤノン株式会社) 2011.09.22, 【0031】 - 【0108】 & US 2012/0316265 A1 & EP 2534209 A & WO 2011/099641 A1 & CN 102770497 A	1-2, 5-7 3-4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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、一般的な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 03.10.2014	国際調査報告の発送日 14.10.2014	
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） 後藤 亮治 電話番号 03-3581-1101 内線 3229	20 9610

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	JP 2010-085513 A (東洋インキ製造株式会社) 2010. 04. 15, 【0020】 － 【0030】, 【0038】 (ファミリーなし)	1, 5-6, 8 3-4
Y	JP 2011-213832 A (富士フイルム株式会社) 2011. 10. 27, 【0176】 － 【0269】 & US 2012/0243099 A1 & EP 2510399 A & WO 2011/071133 A1 & CN 102652284 A & KR 10-2012-0102075 A & SG 181620 A	3-4
Y	JP 2011-123358 A (富士フイルム株式会社) 2011. 06. 23, 【0099】 － 【0159】 & US 2012/0243099 A1 & EP 2510399 A & WO 2011/071133 A1 & CN 102652284 A & KR 10-2012-0102075 A & SG 181620 A	3-4
A	JP 2012-133071 A (株式会社きもと) 2012. 07. 12, 【0045】－【0071】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2011-186437 A (キヤノン株式会社) 2011. 09. 22, 【0030】－【0052】 & US 2011/0200810 A1 & EP 2367031 A1 & CN 102162866 A	1-8

## 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 (PCT17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PCT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。

請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する2の発明に区分される。

## (発明1) 請求項1-8

[ (A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(B) 粒子径が100~300 nmの範囲にあるフィラーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、前記フィラー(B)の含有量が、前記遮光性組成物中の全固形分に対して、3~30質量%であること。]

(特別ページへ続く)

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1-8

## 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。

## (発明2) 請求項9-10

[(A) 遮光性粒子及び遮光性染料のいずれか1種、並びに、(C) 酸価が50 mg KOH/g以下であり、重量平均分子量が8000～50000であるバインダーポリマーを少なくとも含有する遮光性組成物であって、

前記バインダーポリマーの含有量が、前記遮光性組成物中の全固形分に対して、4～30質量%であること。]

請求項9-10は、請求項1の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項9-10は、発明1に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項1-8とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項9-10を発明1に区分することはできない。