

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-6932

(P2010-6932A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 101/02 (2006.01)	CO8L 101/02	2H025
GO2B 5/20 (2006.01)	GO2B 5/20 101	2H048
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	4J002
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44 C	4J011
CO8F 271/00 (2006.01)	CO8F 271/00	4J026
審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 90 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-167064 (P2008-167064)
 (22) 出願日 平成20年6月26日 (2008.6.26)

(71) 出願人 306037311
 富士フイルム株式会社
 東京都港区西麻布2丁目26番30号
 (74) 代理人 100079049
 弁理士 中島 淳
 (74) 代理人 100084995
 弁理士 加藤 和詳
 (74) 代理人 100085279
 弁理士 西元 勝一
 (74) 代理人 100099025
 弁理士 福田 浩志
 (72) 発明者 金子 祐士
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分散液、黒色硬化性組成物、製造方法、固体撮像素子用の遮光膜または反射防止膜の製造方法、および固体撮像素子

(57) 【要約】

【課題】 分散性、分散安定性が良好な黒色色材含有分散液を提供し、経時安定性が良好で、周辺部における遮光能の低下が抑制され、残渣発生がない遮光膜を形成できる黒色硬化性組成物、固体撮像素子用遮光膜、その製造方法、固体撮像素子を提供する。

【解決手段】 (A) (i) 窒素原子を有する主鎖部と、(ii) pKaが14以下である官能基を有し、該主鎖部に存在する窒素原子と結合する基「X」と、(iii) 数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」を側鎖に有する樹脂、(B) 黒色色材、および(C) 溶剤、を含有する分散液。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) (i) 窒素原子を有する主鎖部と、(ii) pKa が 1.4 以下である官能基を有し、該主鎖部に存在する窒素原子と結合する基「X」と、(iii) 数平均分子量が 500 ~ 1,000, 000 であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」を側鎖に有する樹脂、(B) 黒色色材、および(C) 溶剤、を含有する分散液。

【請求項 2】

前記(A)樹脂における(i)窒素原子を有する主鎖部が、アミノ基を有するオリゴマー又はポリマーから構成される主鎖部であることを特徴とする請求項 1 に記載の分散液。

【請求項 3】

前記(A)樹脂における(i)窒素原子を有する主鎖部が、ポリ(低級アルキレンイミン)、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物、及び、ポリビニルアミンから選択される 1 種以上で構成されることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の分散液。

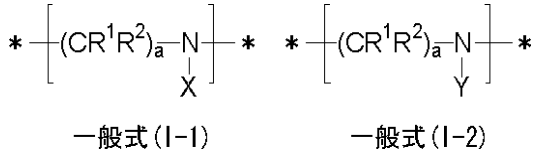
【請求項 4】

前記(A)樹脂における pKa が 1.4 以下である官能基が、カルボン酸、スルホン酸及び -COCH₂CO- から選択される官能基であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の分散液。

【請求項 5】

前記(A)樹脂が、一般式(I-1)で表される繰り返し単位及び一般式(I-2)で表される繰り返し単位を含む樹脂であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の分散液。

【化 1】

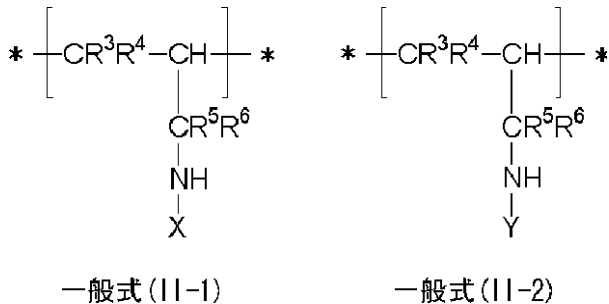


一般式(I-1)及び(I-2)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。aは1~5の整数を表す。*は繰り返し単位間の連結部を表す。XはpKaが1.4以下である官能基を含有する基を表す。Yは数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

【請求項 6】

前記(A)樹脂が、一般式(II-1)で表される繰り返し単位を及び一般式(II-2)で表される繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の分散液。

【化 2】



一般式(II-1)及び(II-2)中、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。*、X及びYは一般式(I-1)及び(I-2)中の*、X及びYと同義である。

【請求項 7】

10

20

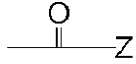
30

40

50

前記(A)樹脂が、数平均分子量が500～1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」が下記一般式(III-1)である樹脂であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の分散液。

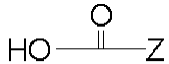
【化3】



一般式(III-1)

一般式(III-1)中、Zはポリエステル鎖を部分構造として有するポリマー又はオリゴマーであり、下記一般式(IV)で表される遊離のカルボン酸を有するポリエステルからカルボキシル基を除いた残基を表す。

【化4】



一般式(IV)

一般式(IV)中、Zは一般式(III-1)中のZと同義である。

【請求項8】

前記(B)黒色色材が、チタンブラックであることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の分散液。

【請求項9】

請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の分散液、(D)光重合開始剤、及び(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物、を含有することを特徴とする黒色硬化性組成物。

【請求項10】

前記(D)光重合開始剤が、オキシム系光重合開始剤であることを特徴とする請求項9に記載の黒色硬化性組成物。

【請求項11】

前記オキシム系光重合開始剤の含有量が、黒色硬化性組成物の全固形分の3質量%以上20質量%以下の範囲であることを特徴とする請求項9又は請求項10に記載の黒色硬化性組成物。

【請求項12】

請求項1から請求項8のいずれか1項に記載の分散液、(D)光重合開始剤、および(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物、を混合して調製することを特徴とする黒色硬化性組成物の製造方法。

【請求項13】

前記黒色硬化性組成物を含有することを特徴とする請求項9から請求項12のいずれか1項に記載の固体撮像素子用黒色硬化性組成物。

【請求項14】

前記固体撮像素子用黒色硬化性組成物を備えてなる固体撮像素子用遮光膜。

【請求項15】

前記固体撮像素子用黒色硬化性組成物を備えてなる固体撮像素子用反射防止膜。

【請求項16】

前記固体撮像素子用黒色硬化性組成物を、支持体上に塗布し、マスクを通して露光し、現像してパターンを形成する工程を有することを特徴とする固体撮像素子用遮光膜、または固体撮像素子用反射防止膜の製造方法。

【請求項17】

前記固体撮像素子用遮光膜または固体撮像素子用反射防止膜を備えることを特徴とする

10

20

30

40

50

固体撮像素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色色材を含む分散液、それを含有する黒色硬化性組成物及びその製造方法、固体撮像素子用の遮光膜または反射防止膜及びその製造方法、並びに固体撮像素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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

また、固体撮像素子においてもノイズ発生防止、画質の向上等を目的として遮光膜が設けられる。さらに、外光の迷光を防止し、色分解能を向上させるために反射防止膜が設けられることもある。

液晶表示装置用のブラックマトリクスや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感光性樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献1～5参照）。

【0003】

液晶表示装置用ブラックマトリクスとしては、主に可視域における遮光性が要求されるのに対し、固体撮像素子用遮光膜としては、可視域における遮光性に加え、赤外域における遮光性をも備える必要がある。

即ち、固体撮像素子用遮光膜として、従来液晶表示装置等のブラックマトリクスで用いられているカーボンブラックなどの黒色顔料を使用した感光性樹脂組成物を用いて広い面積の遮光膜を形成した場合、可視領域の遮光性と共に800～1300nmの波長の光もノイズ発生防止の為に遮光する必要がある。

【0004】

この場合、カーボンブラックを用いて紫外線等の露光によって硬化させようとする、300～500nm領域の波長の透過性が著しく低く、硬化が困難である。チタンブラックは、カーボンブラックよりも赤外領域の遮光性が高く、300～500nmの波長の透過性はカーボンブラックよりも高いものの透過性は不十分であり、結果として硬化が不十分であり感度が低くなる。

【0005】

また、液晶表示装置用ブラックマトリクスについては微細化が要求されている一方、固体撮像素子用遮光膜、特に、支持体の受光素子形成面に対し反対側の面（以下、「裏面」ともいう）を遮光するための遮光膜については、液晶表示装置用ブラックマトリクスよりも広い面積を均一に遮光する性能が要求されている。

しかしながら、固体撮像素子用遮光膜として上記従来の感光性樹脂組成物を用いて広い面積の遮光膜を形成すると、遮光膜周辺部に遮光膜中央部よりも膜厚が薄くなる領域（ステップ）が生じ、遮光膜周辺部の遮光能が低くなる場合がある。

【0006】

また、高い遮光性を得るために黒色色材の含有量を増やすと、遮光膜周辺部の残渣が発生しやすくなるという問題があった。残渣発生を抑制する目的で、アルカリ可溶性樹脂の添加量を増やしても十分に改善できず、経時安定性が低下してしまう問題を有していた。

さらに、黒色色材を高濃度に含有する分散液は、分散性が悪化するという問題点もあり、良好な分散状態を実現し、分散安定性の良い分散液の出現が待ち望まれていた。

【特許文献1】特開平10-246955号公報

【特許文献2】特開平9-54431号公報

【特許文献3】特開平10-46042号公報

【特許文献4】特開2006-36750号公報

【特許文献5】特開2007-115921号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は上記に鑑みなされたものであり、以下の目的を達成することを課題とする。

即ち、本発明は、分散性が良好で分散安定性が良好な黒色色材含有分散液を提供すること、経時安定性が良好で、周辺部における遮光能の低下が抑制され、残渣発生がない遮光膜、および反射防止膜を形成できる黒色硬化性組成物、特に固体撮像素子の遮光膜用、および反射防止膜用の黒色硬化性組成物を提供すること、周辺部における遮光能の低下が抑制された固体撮像素子用遮光膜、および反射防止膜、およびその製造方法、固体撮像素子を提供すること、を目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > (A) (i) 窒素原子を有する主鎖部と、(ii) pKaが14以下である官能基を有し、該主鎖部に存在する窒素原子と結合する基「X」と、(iii) 数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」を側鎖に有する樹脂、(B) 黒色色材、および(C) 溶剤、を含有する分散液。

【0009】

< 2 > 前記(A)樹脂における(i)窒素原子を有する主鎖部が、アミノ基を有するオリゴマー又はポリマーから構成される主鎖部であることを特徴とする< 1 >に記載の分散液。

20

< 3 > 前記(A)樹脂における(i)窒素原子を有する主鎖部が、ポリ(低級アルキレンイミン)、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物、及び、ポリビニルアミンから選択される1種以上で構成されることを特徴とする< 1 >又は< 2 >に記載の分散液。

【0010】

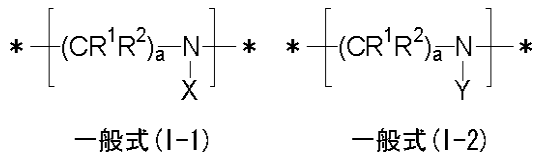
< 4 > 前記(A)樹脂におけるpKaが14以下である官能基が、カルボン酸、スルホン酸及び-COCH₂CO-から選択される官能基であることを特徴とする< 1 >から< 3 >のいずれか1項に記載の分散液。

< 5 > 前記(A)樹脂が、一般式(I-1)で表される繰り返し単位及び一般式(I-2)で表される繰り返し単位を含む樹脂であることを特徴とする< 1 >から< 4 >のいずれか1項に記載の分散液。

30

【0011】

【化1】



【0012】

一般式(I-1)及び(I-2)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。aは1~5の整数を表す。*は繰り返し単位間の連結部を表す。XはpKaが14以下である官能基を含有する基を表す。Yは数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

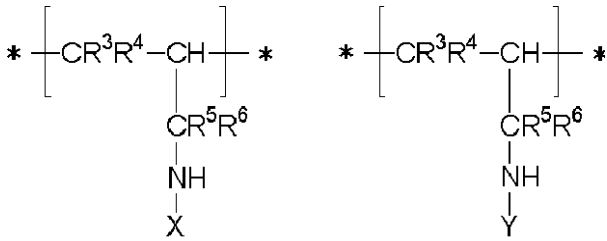
40

【0013】

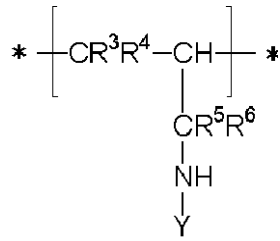
< 6 > 前記(A)樹脂が、一般式(II-1)で表される繰り返し単位を及び(II-2)で表される繰り返し単位を含有する樹脂であることを特徴とする< 1 >から< 4 >のいずれか1項に記載の分散液。

【0014】

【化2】



一般式(II-1)



一般式(II-2)

【0015】

10

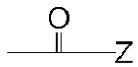
一般式(II-1)及び(II-2)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基を表す。 $*$ 、 X 及び Y は一般式(I-1)及び(I-2)中の $*$ 、 X 及び Y と同義である。

【0016】

<7> 前記(A)樹脂が、数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」が下記一般式(III-1)である樹脂であることを特徴とする<1>から<6>のいずれか1項に記載の分散液。

【0017】

【化3】



20

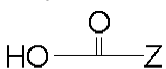
一般式(III-1)

【0018】

一般式(III-1)中、 Z はポリエステル鎖を部分構造として有するポリマー又はオリゴマーであり、下記一般式(IV)で表される遊離のカルボン酸を有するポリエステルからカルボキシル基を除いた残基を表す。

【0019】

【化4】



30

一般式(IV)

一般式(IV)中、 Z は一般式(III-1)中の Z と同義である。

【0020】

<8> 前記(B)黒色色材が、チタンブラックであることを特徴とする<1>から<7>のいずれか1項に記載の分散液。

<9> <1>から<8>のいずれか1項に記載の分散液、(D)光重合開始剤、及び(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物、を含有することを特徴とする黒色硬化性組成物。

40

<10> 前記(D)光重合開始剤が、オキシム系光重合開始剤であることを特徴とする<9>に記載の黒色硬化性組成物。

<11> 前記オキシム系光重合開始剤の含有量が、黒色硬化性組成物の全固形分の3質量%以上20質量%以下の範囲であることを特徴とする<9>又は<10>に記載の黒色硬化性組成物。

【0021】

<12> <1>から<8>のいずれか1項に記載の分散液、(D)光重合開始剤、および(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物、を混合して調製することを特徴とする黒色硬化性組成物の製造方法。

50

< 1 3 > 前記黒色硬化性組成物を含有することを特徴とする < 9 > から < 1 2 > のいずれか 1 項に記載の固体撮像素子用黒色硬化性組成物。

【 0 0 2 2 】

< 1 4 > 前記固体撮像素子用黒色硬化性組成物を備えてなる固体撮像素子用遮光膜。

< 1 5 > 前記固体撮像素子用黒色硬化性組成物を備えてなる固体撮像素子用反射防止膜。

< 1 6 > 前記固体撮像素子用黒色硬化性組成物を、支持体上に塗布し、マスクを通して露光し、現像してパターンを形成する工程を有することを特徴とする固体撮像素子用遮光膜、または固体撮像素子用反射防止膜の製造方法。

< 1 7 > 前記固体撮像素子用遮光膜または固体撮像素子用反射防止膜を備えることを特徴とする固体撮像素子。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 2 3 】

本発明によれば、分散性が良好で分散安定性が良好な黒色色材含有分散液を提供することができ、経時安定性が良好で、周辺部における遮光能の低下が抑制され、残渣発生がない遮光膜および反射防止膜を形成できる黒色硬化性組成物、特に固体撮像素子の遮光膜用および反射防止膜用の黒色硬化性組成物を提供でき、周辺部における遮光能の低下が抑制された固体撮像素子用遮光膜、および反射防止膜、およびその製造方法、固体撮像素子を提供することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

20

【 0 0 2 4 】

以下、発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。なお、本明細書における基（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ことを意味する。例えば、「アルキル基」との表記は、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。

【 0 0 2 5 】

また、本発明において「遮光性カラーフィルタ」とは、黒色色材、エチレン性不飽和化合物、樹脂、光重合開始剤及び溶剤を少なくとも含む黒色硬化性組成物を露光し、現像して得られた遮光性パターンをいう。本発明における「遮光性カラーフィルタ」の色は、黒、灰色等の無彩色であってもよいし、有彩色の色味が混ざった黒色、灰色等であってもよい。

30

なお、「遮光性カラーフィルタ」は、黒色色材、エチレン性不飽和化合物、樹脂、光重合開始剤及び溶剤を少なくとも含む黒色硬化性組成物を露光し、現像して得られたものなので、遮光膜又は遮光性フィルタと言い換えてもよい。

【 0 0 2 6 】

本発明の分散液は、(A) (i) 窒素原子を有する主鎖部と、(ii) pKa が 1.4 以下である官能基を有し、該主鎖部に存在する窒素原子と結合する基「X」と、(iii) 数平均分子量が 500 ~ 1,000,000 であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」を側鎖に有する樹脂（以下、適宜、「特定樹脂」と称する）、(B) 黒色色材、および (C) 溶剤を含有することを特徴とする。以下、詳細に説明する。

40

【 0 0 2 7 】

< (A) (i) 窒素原子を有する主鎖部と、(ii) pKa が 1.4 以下である官能基を有し、該主鎖部に存在する窒素原子と結合する基「X」と、(iii) 数平均分子量が 500 ~ 1,000,000 であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」を側鎖に有する樹脂 > 以下、特定樹脂について詳細に説明する。

【 0 0 2 8 】

(i) 窒素原子を有する主鎖部

本発明の特定樹脂は、(i) 窒素原子を有する主鎖部から構成される。これにより、顔料表面への吸着力が向上し、且つ顔料間の相互作用が低減できる。

50

特定樹脂は、公知のアミノ基、より好ましくは、1級又は2級アミノ基を含有するオリゴマー又はポリマーから構成される主鎖部を有することが好ましい。アミノ基を含有するオリゴマー又はポリマーとしては、具体的には、ポリ(低級アルキレンイミン)、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、メタキシレンジアミン-エピクロルヒドリン重縮合物、ポリビニルアミン等から選択される主鎖構造であることが好ましい。ポリ(低級アルキレンイミン)は鎖状であっても網目状であってもよい。

本発明の特定樹脂における主鎖部の数平均分子量は、100~10,000が好ましく、200~5,000がさらに好ましく、300~2,000が最も好ましい。主鎖部の分子量は、核磁気共鳴分光法で測定した末端基と主鎖部の水素原子積分値の比率から求めるか、原料であるアミノ基を含有するオリゴマー又はポリマーの分子量の測定により求めることができる。

10

【0029】

特定樹脂の主鎖部は、特にポリ(低級アルキレンイミン)、又は、ポリアリルアミン骨格から構成されることが好ましい。この構造を明示すれば、本発明の特定樹脂は、一般式(I-1)で表される繰り返し単位及び一般式(I-2)で表される繰り返し単位を有する構造、或いは、一般式(II-1)で表される繰り返し単位及び一般式(II-2)で表される繰り返し単位を含有する構造を含むことが好ましい。

【0030】

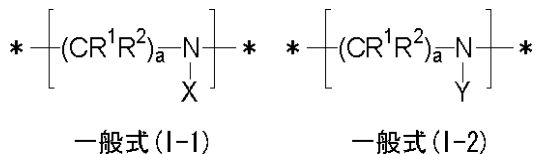
<一般式(I-1)で表される繰り返し単位及び一般式(I-2)で表される繰り返し単位>

20

本発明の特定樹脂の好ましい構成成分である一般式(I-1)で表される繰り返し単位及び一般式(I-2)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

【0031】

【化5】



【0032】

一般式(I-1)及び(I-2)中、R¹及びR²は水素原子、ハロゲン原子、又は、アルキル基を表す。aは1~5の整数を表す。*は繰り返し単位間の連結部を表す。XはpKaが14以下である官能基を含有する基を表す。Yは数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。

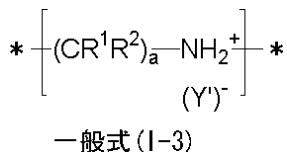
30

【0033】

本発明の特定樹脂は、一般式(I-1)又は一般式(I-2)で表される繰り返し単位に加えて、さらに一般式(I-3)で表される繰り返し単位を共重合成分として有することが好ましい。このような繰り返し単位を併用することで、この樹脂を顔料などの微粒子分散剤として用いたときにさらに分散性能が向上する。

【0034】

【化6】



40

【0035】

一般式(I-3)中、R¹、R²及びaは一般式(I-1)と同義である。Y'はアニオン基を有する数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。上記一般式(I-3)で表される繰り返し単位は、主鎖部に1級又は2級アミノ基を有する樹脂に、アミンと反応して塩を形成する基を有するオリゴマー又はポリマーを添加して反応させることで形成することが可能である。

50

【0036】

一般式(I-1)、一般式(I-2)及び一般式(I-3)において、R¹及びR²は特に水素原子であることが好ましい。aは2であることが原料入手の観点から好ましい。

【0037】

本発明の特定樹脂は、一般式(I-1)、一般式(I-2)及び一般式(I-3)で表される繰り返し単位以外に、一級又は三級のアミノ基を含有する低級アルキレンイミンを繰り返し単位として含んでもよい。なお、そのような低級アルキレンイミン繰り返し単位における窒素原子には、さらに、前記X、Y又はY'で示される基が結合していてもよい。このような主鎖構造に、Xで示される基が結合した繰り返し単位とYが結合した繰り返し単位の双方を含む樹脂もまた、本発明の特定樹脂に包含される。

10

【0038】

一般式(I-1)で表される繰り返し単位は、pKaが14以下である官能基を含有する基を有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性・現像性の観点から、本発明の樹脂に含まれる全繰り返し単位中、1~80モル%含有することが好ましく、3~50モル%含有することが最も好ましい。

一般式(I-2)で表される繰り返し単位は、数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖を有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性の観点から、本発明の樹脂の全繰り返し単位中、10~90モル%含有することが好ましく、30~70モル%含有することが最も好ましい。

両者の含有比について検討するに、分散安定性、及び、親疎水性のバランスの観点からは、繰り返し単位(I-1):(I-2)はモル比で10:1~1:100の範囲であることが好ましく、1:1~1:10の範囲であることがより好ましい。

20

【0039】

なお、所望により併用される一般式(I-3)で表される繰り返し単位は数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖を含む部分構造が、主鎖の窒素原子にイオンの結合しているものであり、本発明の樹脂の全繰り返し単位中、効果の観点からは、0.5~20モル%含有することが好ましく、1~10モル%含有することが最も好ましい。

なお、ポリマー鎖「Y」がイオンの結合していることは、赤外分光法や塩基滴定により確認できる。

30

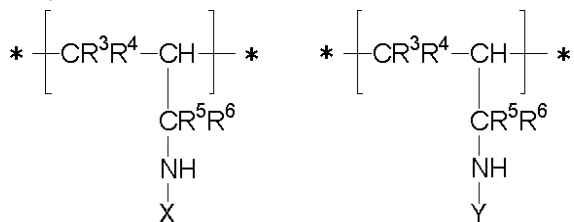
【0040】

<一般式(II-1)で表される繰り返し単位及び(II-2)で表される繰り返し単位>

本発明の特定樹脂の他の好ましい構成成分である一般式(II-1)で表される繰り返し単位及び一般式(II-2)で表される繰り返し単位について詳細に説明する。

【0041】

【化7】



一般式(II-1)

一般式(II-2)

40

【0042】

一般式(II-1)及び(II-2)中、R³、R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基を表す。*、X及びYは一般式(I-1)及び(I-2)中の*、X及びYと同義である。

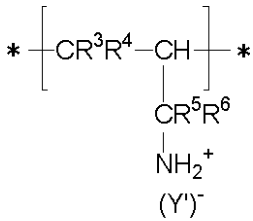
【0043】

50

本発明の樹脂は、一般式 (I I - 1) で表される繰り返し単位、一般式 (I I - 2) で表される繰り返し単位に加えて、さらに一般式 (I I - 3) で表される繰り返し単位を共重合成成分として含むことが好ましい。このような繰り返し単位を併用することで、この樹脂を顔料などの微粒子分散剤として用いたときにさらに分散性能が向上する。

【 0 0 4 4 】

【 化 8 】



一般式 (I I - 3)

10

【 0 0 4 5 】

一般式 (I I - 3) 中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は一般式 (I I - 1) と同義である。 Y' は一般式 (I - 3) 中の Y' と同義である。

【 0 0 4 6 】

一般式 (I I - 1)、(I I - 2) 及び (I I - 3) において、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は水素原子であることが原料の入手性の観点から好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

一般式 (I I - 1) は pK_a が 1.4 以下である官能基を含有する基を有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性・現像性の観点から、本発明の樹脂に含まれる全繰り返し単位中、1 ~ 80 モル% 含有することが好ましく、3 ~ 50 モル% 含有することが最も好ましい。

一般式 (I I - 2) は数平均分子量が 500 ~ 1,000,000 であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖を有する繰り返し単位であり、このような繰り返し単位は、保存安定性の観点から、本発明の樹脂の全繰り返し単位中、10 ~ 90 モル% 含有することが好ましく、30 ~ 70 モル% 含有することが最も好ましい。

【 0 0 4 8 】

両者の含有比について検討するに、分散安定性、及び、親疎水性のバランスの観点からは、繰り返し単位 (I I - 1) : (I I - 2) はモル比で 10 : 1 ~ 1 : 100 の範囲であることが好ましく、1 : 1 ~ 1 : 10 の範囲であることがより好ましい。

30

所望により併用される一般式 (I I - 3) で表される繰り返し単位は本発明の樹脂の全繰り返し単位中、0.5 ~ 20 モル% 含有することが好ましく、1 ~ 10 モル% 含有することが最も好ましい。

本発明の特定樹脂においては、分散性の観点から、特に一般式 (I - 1) で表される繰り返し単位と一般式 (I - 2) で表される繰り返し単位の双方を含むことが最も好ましい。

【 0 0 4 9 】

< (i i) pK_a が 1.4 以下である官能基を含有する基「X」 >

X は水温 25 °C での pK_a が 1.4 以下である官能基を含有する基を表す。ここでいう「 pK_a 」とは、化学便覧 (I I) (改訂 4 版、1993 年、日本化学会編、丸善株式会社) に記載されている定義のものである。

「 pK_a が 1.4 以下である官能基」は、物性がこの条件を満たすものであれば、その構造などは特に限定されず、公知の官能基で pK_a が上記範囲を満たすものが挙げられるが、特に pK_a が 1.2 以下である官能基が好ましく、 pK_a が 1.1 以下である官能基が最も好ましい。具体的には、例えば、カルボン酸 (pK_a 3 ~ 5 程度)、スルホン酸 (pK_a - 3 ~ - 2 程度)、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ (pK_a 8 ~ 10 程度)、 $-\text{COCH}_2\text{CN}$ (pK_a 8 ~ 11 程度)、 $-\text{CONHCO}-$ 、フェノール性水酸基、 $-\text{R}_f\text{CH}_2\text{O}$

40

50

H又は $-(R_F)_2CHOH$ (R_F はペルフルオロアルキル基を表す。pKa 9~11程度)、スルホンアミド基 (pKa 9~11程度)等が挙げられ、特にカルボン酸 (pKa 3~5程度)、スルホン酸 (pKa -3~-2程度)、 $-COCH_2CO-$ (pKa 8~10程度)が好ましい。

このpKaが1.4以下である官能基を含有する基「X」は、通常、主鎖構造に含まれる窒素原子に直接結合するものであるが、特定樹脂の主鎖部の窒素原子とXとは、共有結合のみならず、イオン結合して塩を形成する態様で連結していてもよい。

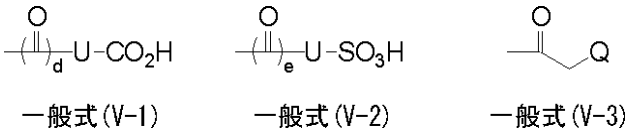
【0050】

本発明におけるpKaが1.4以下である官能基を含有する基「X」としては、特に一般式(V-1)、一般式(V-2)又は一般式(V-3)で表される構造を有するものが好ましい。

10

【0051】

【化9】



【0052】

一般式(V-1)、一般式(V-2)中、Uは単結合又は二価の連結基を表す。d及びeは、それぞれ独立して0又は1を表す。一般式(V-3)中、Qはアシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。

20

【0053】

Uで表される二価の連結基としては、例えば、アルキレン(より具体的には、例えば、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CHMe-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-CH_2CH(n-C_{10}H_{21})-$ 等)、酸素を含有するアルキレン(より具体的には、例えば、 $-CH_2OCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 等)、アリーレン基(例えば、フェニレン、トリレン、ピフェニレン、ナフチレン、フラニレン、ピロリレン等)、アルキレンオキシ(例えば、エチレンオキシ、プロピレンオキシ、フェニレンオキシ等)等が挙げられるが、特に炭素数1~30のアルキレン基又は炭素数6~20のアリーレン基が好ましく、炭素数1~20のアルキレン又は炭素数6~15のアリーレン基が最も好ましい。また、生産性の観点から、dは1が好ましく、また、eは0が好ましい。

30

【0054】

Qはアシル基又はアルコキシカルボニル基を表す。Qにおけるアシル基としては、炭素数1~30のアシル基(例えば、ホルミル、アセチル、n-プロパノイル、ベンゾイル等)が好ましく、特にアセチルが好ましい。Qにおけるアルコキシカルボニル基としては、Qは、特にアシル基が好ましく、アセチル基が製造のし易さ、原料(Xの前駆体X')の入手性の観点から好ましい。

【0055】

本発明の「X」は、主鎖部の窒素原子と結合していることを特徴としている。これにより、顔料の分散性・分散安定性が飛躍的に向上する。この理由は不明であるが、次のように考えている。すなわち、主鎖部の窒素原子はアミノ基、アンモニウム基又はアミド基の構造で存在しており、これらは顔料表面の酸性部と水素結合・イオン結合等の相互作用をして吸着していると考えられる。さらに、本発明の「X」は酸基として機能するため、顔料の塩基性部(窒素原子等)や金属原子(銅フタロシアンの銅等)と相互作用することができる。つまり、本発明の樹脂は、窒素原子と「X」とで、顔料の塩基性部と酸性部の双方を吸着することができるため、吸着能が高まり、分散性・保存安定性が飛躍的に向上したものと考えられる。

40

【0056】

さらに、「X」はそこに部分構造としてpKaが1.4以下の官能基を含むものであるため、アルカリ可溶性基としても機能する。それにより、この樹脂を硬化性組成物などに用

50

い、塗膜にエネルギーを付与して部分的に硬化させ、未露光部を溶解除去してパターンを形成する如き用途に使用する場合、未硬化領域のアルカリ現像液への現像性が向上し、超微細顔料を含有する顔料分散液を用いた黒色硬化性組成物、顔料含有率の高い顔料分散液及び黒色硬化性組成物において、分散性・分散安定性・現像性の鼎立が可能になったと考えられる。

【0057】

XにおけるpKaが14以下の官能基の含有量は特に制限がないが、本発明の特定樹脂1gに対し、0.01~5mmolであることが好ましく、0.05~1mmolであることが最も好ましい。この範囲において、顔料の分散性、分散安定性が向上し、且つ、硬化性組成物に該樹脂を用いた場合、未硬化部の現像性に優れることになる。また、酸価の観点からは、特定樹脂の酸価が5~50mg KOH/g程度となる量、含まれることが、本発明の特定樹脂をパターン形成性の硬化性組成物に用いたときの現像性の観点から好ましい。

10

【0058】

<(iii)数平均分子量が500~100,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」>

「Y」は数平均分子量500~100,000のオリゴマー鎖又はポリマー鎖を表す。Yは、特定樹脂の主鎖部と連結できるポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリ(メタ)アクリル酸エステル等の公知のポリマー鎖が挙げられる。Yの特定樹脂との結合部位は、末端であることが好ましい。

20

【0059】

Yは、主鎖部の窒素原子と結合していることが好ましい。Yと主鎖部の結合様式は、共有結合、イオン結合、又は、共有結合及びイオン結合の混合である。Yと主鎖部の結合様式の比率は、共有結合：イオン結合=100：0~0：100であるが、95：5~5：95が好ましく、90：10~10：90が最も好ましい。この範囲外であると、分散性・分散安定性が悪化し、且つ溶剤溶解性が低くなる。

Yは、主鎖部の窒素原子とアミド結合、又はカルボン酸塩としてイオン結合していることが好ましい。

【0060】

Yの数平均分子量はGPC法によるポリスチレン換算値により測定することができる。Yの数平均分子量は、特に1,000~50,000が好ましく、1,000~30,000が分散性・分散安定性・現像性の観点から最も好ましい。

30

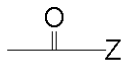
Yで示される側鎖構造は、主鎖連鎖に対し、樹脂1分子中に、2つ以上連結していることが好ましく、5つ以上連結していることが最も好ましい。

【0061】

特に、Yは一般式(III-1)で表される構造を有するものが好ましい。

【0062】

【化10】



40

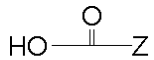
一般式(III-1)

【0063】

一般式(III-1)中、Zはポリエステル鎖を部分構造として有するポリマー又はオリゴマーであり、下記一般式(IV)で表される遊離のカルボン酸を有するポリエステルからカルボキシル基を除いた残基を表す。

【0064】

【化 1 1】



一般式(IV)

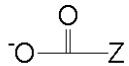
【0065】

一般式(IV)中、Zは一般式(III-1)中のZと同義である。

特定樹脂が一般式(I-3)又は(II-3)で表される繰り返し単位を含有する場合、Y'が一般式(III-2)であることが好ましい。

【0066】

【化 1 2】



一般式(III-2)

【0067】

一般式(III-2)中、Zは一般式(III-1)のZと同義である。

【0068】

片末端にカルボキシル基を有するポリエステル(一般式(IV)で表わされるポリエステル)は、(IV-1)カルボン酸とラク톤の重縮合、(IV-2)ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合、(IV-3)二価アルコールと二価カルボン酸(もしくは環状酸無水物)の重縮合、により得ることができる。

【0069】

(IV-1)カルボン酸とラク톤の重縮合反応において用いるカルボン酸は、脂肪族カルボン酸(炭素数1~30の直鎖又は分岐のカルボン酸が好ましく、例えばギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、n-ヘキサン酸、n-オクタン酸、n-デカン酸、n-ドデカン酸、パルミチン酸、2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサン酸等)、ヒドロキシ基含有カルボン酸(炭素数1~30の直鎖又は分岐のヒドロキシ基含有カルボン酸が好ましく、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、4-ヒドロキシドデカン酸、5-ヒドロキシドデカン酸、リシノール酸、12-ヒドロキシドデカン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸等)が挙げられるが、特に、炭素数6~20の直鎖脂肪族カルボン酸又は炭素数1~20のヒドロキシ基含有カルボン酸が好ましい。これらカルボン酸は混合して用いても良い。ラク톤は、公知のラク톤を用いることができ、例えば、ε-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-ブチロラクトン、ε-ヘキサノラクトン、ε-オクタノラクトン、ε-バレロラクトン、ε-ヘキサラノラクトン、ε-オクタノラクトン、ε-カプロラクトン、ε-ドデカノラクトン、ε-メチル-ε-ブチロラクトン等を挙げる事ができ、特にε-カプロラクトンが反応性・入手性の観点から好ましい。

これらラク톤は複数種を混合して用いても良い。

カルボン酸とラク톤の反応時の仕込み比率は、目的のポリエステル鎖の分子量によるため一義的に決定できないが、カルボン酸：ラク톤=1：1~1：1,000が好ましく、1：3~1：500が最も好ましい。

【0070】

(IV-2)ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合におけるヒドロキシ基含有カルボン酸は、前記(IV-1)におけるヒドロキシ基含有カルボン酸と同様であり、好ましい範囲も同様である。

(IV-3)二価アルコールと二価カルボン酸(もしくは環状酸無水物)の重縮合反応における二価アルコールとしては、直鎖又は分岐の脂肪族ジオール(炭素数2~30のジオールが好ましく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオー

10

20

30

40

50

ル等)が挙げられ、特に炭素数2~20の脂肪族ジオールが好ましい。

二価カルボン酸としては、直鎖又は分岐の二価の脂肪族カルボン酸(炭素数1~30の二価の脂肪族カルボン酸が好ましく、例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、グルタル酸、スベリン酸、酒石酸、シュウ酸、マロン酸等)が挙げられ、特に炭素数3~20の二価カルボン酸が好ましい。また、これら二価カルボン酸と等価な酸無水物(例えば、無水コハク酸、無水グルタル酸等)を用いてもよい。

二価カルボン酸と二価アルコールは、モル比で1:1で仕込むことが好ましい。これにより、末端にカルボン酸を導入することが可能となる。

【0071】

ポリエステル製造時の重縮合は、触媒を添加して行うことが好ましい。触媒としては、ルイス酸として機能する触媒が好ましく、例えばTi化合物(例えば、Ti(OBu)₄、Ti(O-Pr)₄等)、Sn化合物(例えば、オクチル酸スズ、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズヒドロキシブチルオキシド、塩化第二スズ等)、プロトン酸(例えば、硫酸、パラトルエンスルホン酸等)等が挙げられる。触媒量は、全モノマーのモル数に対し、0.01~10モル%が好ましく、0.1~5モル%が最も好ましい。反応温度は、80~250が好ましく、100~180が最も好ましい。反応時間は、反応条件により異なるが、概ね1~24時間である。

10

【0072】

ポリエステルの数平均分子量はGPC法によるポリスチレン換算値として測定することができる。ポリエステルの数平均分子量は、1,000~1,000,000であるが、2,000~100,000が好ましく、3,000~50,000が最も好ましい。分子量がこの範囲にある場合、分散性・現像性の両立ができる。

20

【0073】

Yにおけるポリマー鎖を形成するポリエステル部分構造は、特に、(IV-1)カルボン酸とラク톤の重縮合、及び、(IV-2)ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合、により得られるポリエステルであることが、製造容易性の観点から好ましい。

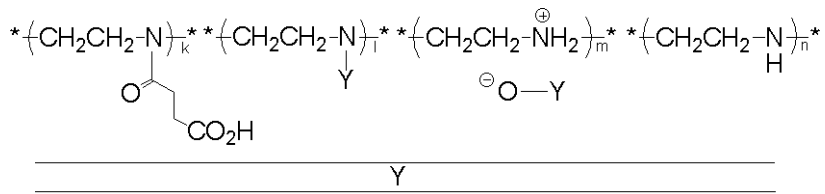
【0074】

本発明の特定樹脂の具体的態様[(A-1)~(A-60)]を、樹脂が有する繰り返し単位の具体的構造とその組合せにより以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。下記式中、k、l、m、及びnはそれぞれ繰り返し単位の重合モル比を示し、kは1~80、lは10~90、mは0~80、nは0~70であり、且つk+l+m+n=100である。p及びqはポリエステル鎖の連結数を示し、それぞれ独立に5~100,000を表す。R'は水素原子又はアルコキシカルボニル基を表す。

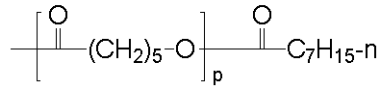
30

【0075】

【化 1 5】

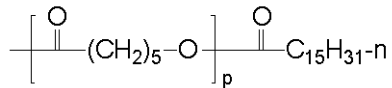


(A-29)

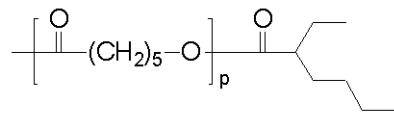


10

(A-30)

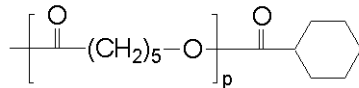


(A-31)

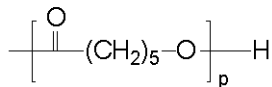


(A-32)

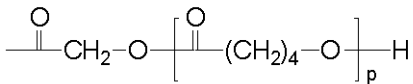
20



(A-33)

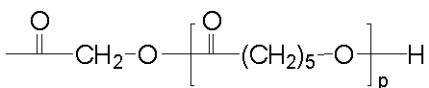


(A-34)



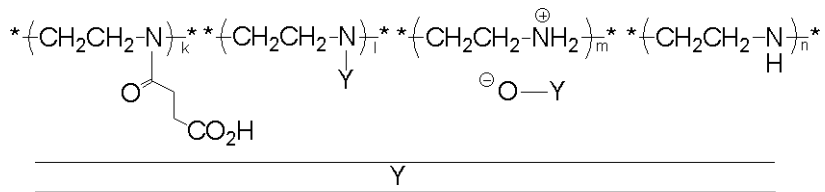
30

(A-35)

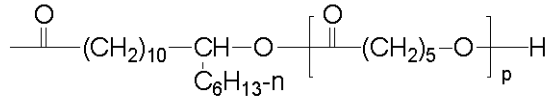


【 0 0 7 8 】

【化 1 6】

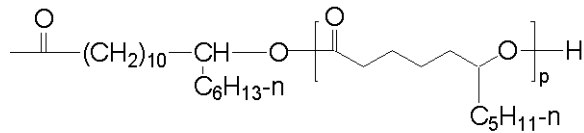


(A-36)

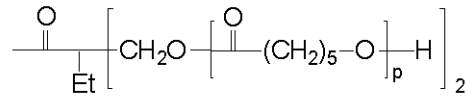


10

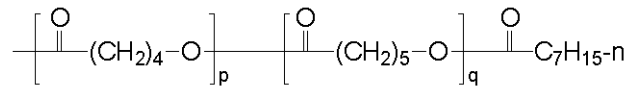
(A-37)



(A-38)

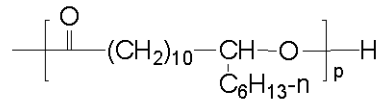


(A-39)

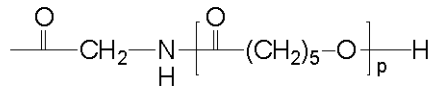


20

(A-40)

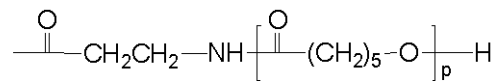


(A-41)



30

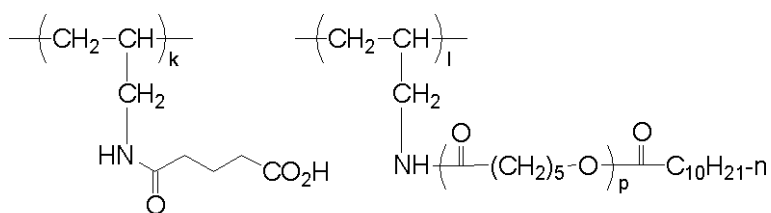
(A-42)



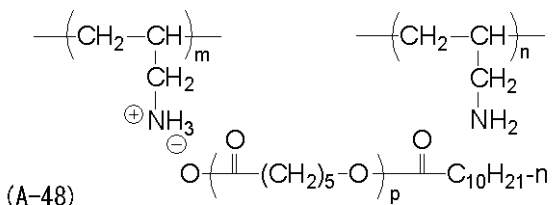
【 0 0 7 9 】

【化 1 8】

(A-47)

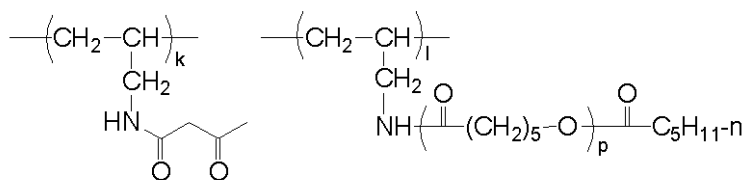


10



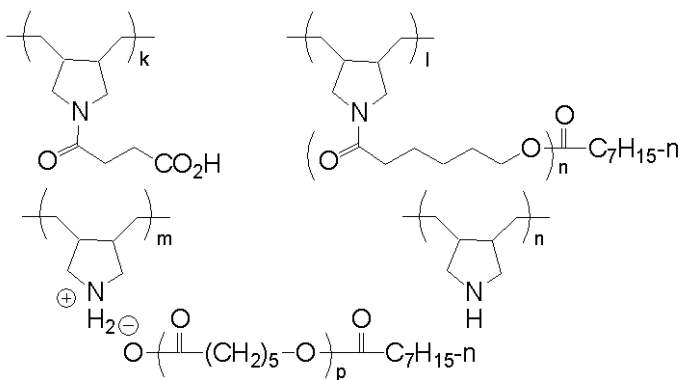
(A-48)

20



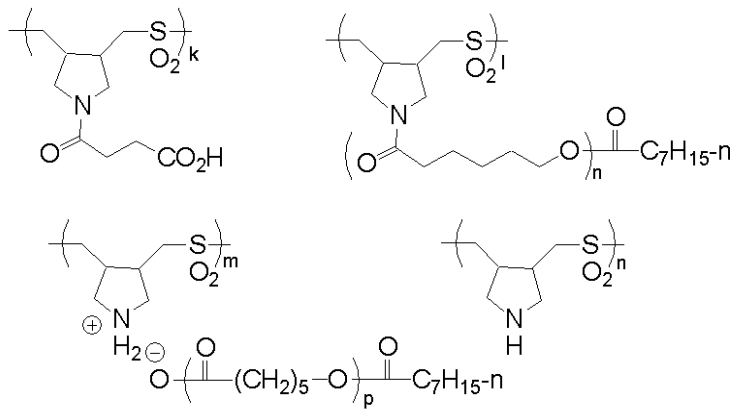
(A-49)

30



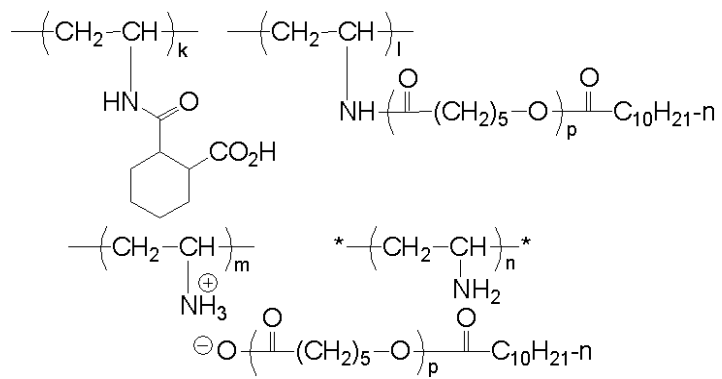
【 0 0 8 1】

【化 1 9】
(A-50)



10

(A-51)

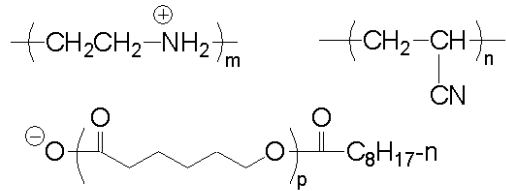
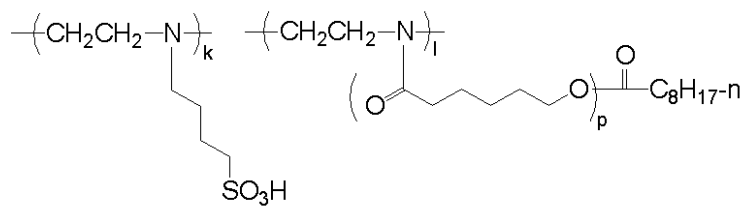


20

【 0 0 8 2 】

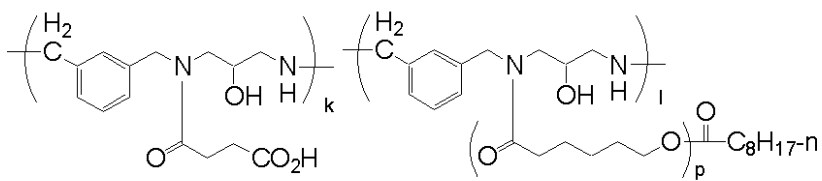
【化 2 0】

(A-52)

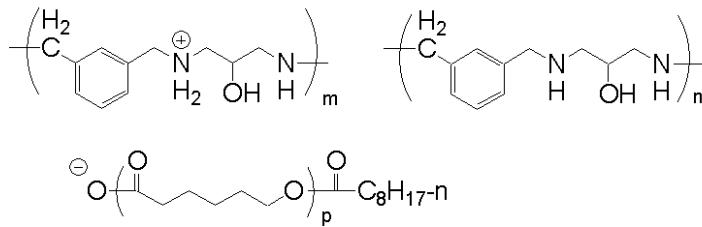


10

(A-53)



20

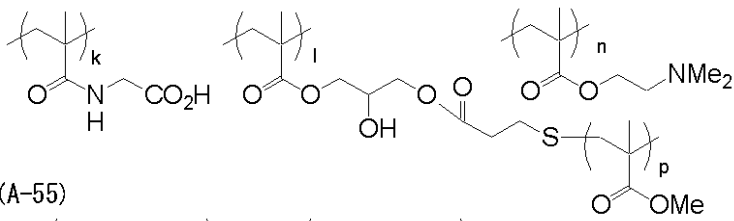


【 0 0 8 3 】

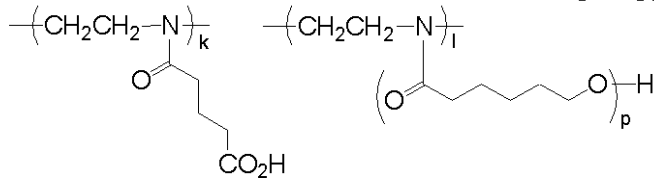
30

【化 2 1】

(A-54)

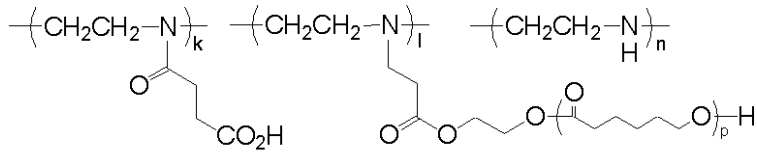


(A-55)



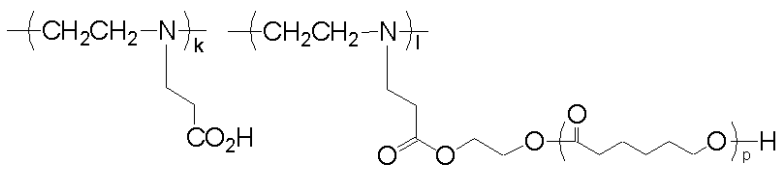
10

(A-56)



20

(A-57)

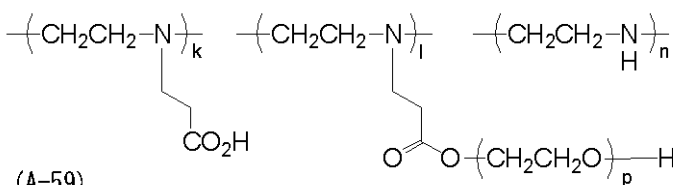


30

【 0 0 8 4 】

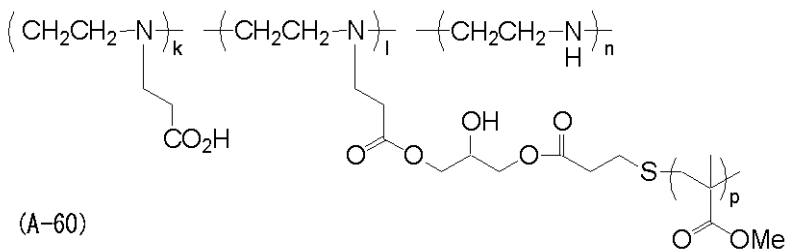
【化 2 2】

(A-58)



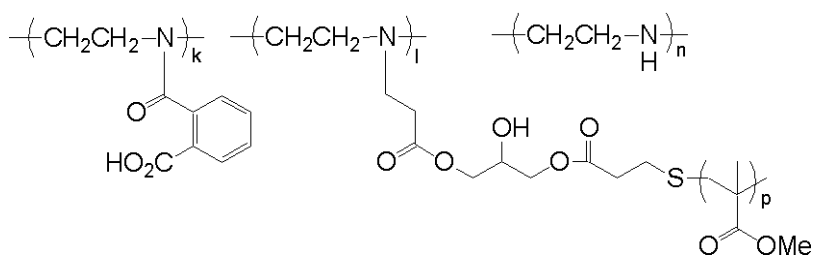
40

(A-59)



50

(A-60)



60

【 0 0 8 5 】

本発明の特定樹脂を合成するには、(1)一級又は二級アミノ基を有する樹脂と、Xの前駆体x、及びYの前駆体yとを反応させる方法、(2)Xを含有するモノマーとYを含有するマクロモノマーとの重合による方法、により製造することが可能であるが、まず、一級又は二級アミノ基を主鎖に有する樹脂を合成し、その後、該樹脂に、Xの前駆体x及びYの先駆体yを反応させて、主鎖に存在する窒素原子に高分子反応により導入することで製造することが好ましい。

一級又は二級アミノ基を有する樹脂としては、前記窒素原子を有する主鎖部を構成する1級又は2級アミノ基を含有するオリゴマー又はポリマーが挙げられ、例えば、ポリ(低級アルキレンイミン)、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、メタキシレンジアミン・エピクロルヒドリン重縮合物、ポリビニルアミン等が挙げられる。これらのうち、ポリ(低級アルキレンイミン)、又は、ポリアリルアミンから構成されるオリゴマー又はポリマーが好ましい。

【 0 0 8 6 】

pKaが14以下である官能基を有する基「X」の前駆体xとは、前記一級又は二級アミノ基を有する樹脂と反応し、主鎖にXを導入することのできる化合物を表す。

xの例としては、環状カルボン酸無水物(炭素数4~30の環状カルボン酸無水物が好ましく、例えば、コハク酸無水物、グルタル酸無水物、イタコン酸無水物、マレイン酸無水物、アリルコハク酸無水物、ブチルコハク酸無水物、n-オクチルコハク酸無水物、n-デシルコハク酸無水物、n-ドデシルコハク酸無水物、n-テトラデシルコハク酸無水物、n-ドコセニルコハク酸無水物、(2-ヘキセン-1-イル)コハク酸無水物、(2-メチルプロペン-1-イル)コハク酸無水物、(2-ドデセン-1-イル)コハク酸無水物、n-オクテニルコハク酸無水物、(2,7-オクタンジエン-1-イル)コハク酸無水物、アセチルリンゴ酸無水物、ジアセチル酒石酸無水物、ヘット酸無水物、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、3又は4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、テトラフルオロコハク酸無水物、3又は4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、4-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、フタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、ナフタル酸無水物、ナフタル酸無水物、ビスシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、meso-ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロペンタンカルボン酸二無水物等)、ハロゲン原子含有カルボン酸(例えば、クロロ酢酸、プロモ酢酸、ヨード酢酸、4-クロロ-n-酪酸等)、スルトン(例えば、プロパンスルトン、1,4-ブタンスルトン等)、ジケテン、環状スルホカルボン酸無水物(例えば、2-スルホ安息香酸無水物等)、-COCH₂COClを含有する化合物(例えば、エチルマロニルクロリド等)、又はシアノ酢酸クロリド等が挙げられ、特に環状カルボン酸無水物、スルトン、ジケテンが、生産性の観点から好ましい。

【 0 0 8 7 】

数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」の前駆体yとは、前記一級又は二級アミノ基を有する樹脂と反応し、「Y」を導入することのできる化合物を表す。

yは、特定樹脂の窒素原子と共有結合又はイオン結合できる基を末端に有する数平均分子量500~1,000,000オリゴマー又はポリマーが好ましく、特に、片末端に遊離のカルボキシル基を有する数平均分子量500~1,000,000オリゴマー又はポリマーが最も好ましい。

yの例としては、一般式(IV)で表される片末端に遊離のカルボン酸を有するポリエステル、片末端に遊離のカルボン酸を有するポリアミド、片末端に遊離のカルボン酸を有するポリ(メタ)アクリル酸系樹脂等が挙げられるが、特に、一般式(IV)で表される片末端に遊離のカルボン酸を含有するポリエステルが最も好ましい。

【 0 0 8 8 】

y は公知の方法で合成することができ、例えば、一般式 (IV) で表される片末端に遊離のカルボン酸を含有するポリエステルは、前記の通り、(IV-1)カルボン酸とラク톤の重縮合、(IV-2)ヒドロキシ基含有カルボン酸の重縮合、(IV-3)二価アルコールと二価カルボン酸（もしくは環状酸無水物）の重縮合より製造する方法が挙げられる。片末端に遊離のカルボン酸を含有するポリアミドは、アミノ基含有カルボン酸（例えば、グリシン、アラニン、 α -アラニン、2-アミノ酪酸等）の自己縮合等により製造することができる。片末端に遊離のカルボン酸を有するポリ(メタ)アクリル酸エステルはカルボキシル基含有連鎖移動剤（例えば、3-メルカプトプロピオン酸等）の存在下、(メタ)アクリル酸系モノマーをラジカル重合することにより製造することができる。

【0089】

本発明の特定樹脂は、(a)一級又は二級アミノ基を有する樹脂と x、y を同時に反応させる方法、(b)一級又は二級アミノ基を有する樹脂と x を反応させた後、y と反応させる方法、(c)一級又は二級アミノ基を有する樹脂と y を反応させた後、x と反応させる方法、により製造することができる。特に、(c)一級又は二級アミノ基を有する樹脂と y を反応させた後、x と反応させる方法が好ましい。

【0090】

反応温度は、条件により適宜選択できるが、20~200 が好ましく、40~150 が最も好ましい。反応時間は、1~48時間が好ましく、1~24時間が生産性の観点からさらに好ましい。

【0091】

反応は溶媒存在下で行っても良い。溶媒としては、水、スルホキシド化合物（例えば、ジメチルスルホキシド等）、ケトン化合物（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等）、エステル化合物（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート等）、エーテル化合物（例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等）、脂肪族炭化水素化合物（例えば、ペンタン、ヘキサン等）、芳香族炭化水素化合物（例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等）、ニトリル化合物（例えば、アセトニトリル、プロピオンニトリル等）、アミド化合物（例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等）、カルボン酸化合物（例えば、酢酸、プロピオン酸等）、アルコール化合物（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、3-メチルブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等）、ハロゲン系溶媒（例えば、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等）が挙げられる。

溶媒を用いる場合、基質に対し、0.1~100質量倍用いることが好ましく、0.5~10質量倍用いることが最も好ましい。

本発明の特定樹脂は、再沈法で精製してもよい。再沈法で、低分子量成分を除去することにより、得られた特定樹脂を顔料分散剤として使用した場合の分散性能が向上する。

再沈には、ヘキサン等の炭化水素計溶媒、メタノールなどのアルコール系溶媒を用いることが好ましい。

【0092】

このようにして得られた本発明の新規樹脂は、GPC法により測定された重量平均分子量が3,000~100,000であることが好ましく、5,000~50,000であることがさらに好ましい。分子量が上記範囲において、高現像性・高保存安定性を達成するという利点を有する。また、本発明の特定樹脂における(i)主鎖部における窒素原子の存在は、酸滴定等の方法により確認することができ、(ii)pKaが14以下である官能基の存在、及び、その官能基が主鎖部に存在する窒素原子と結合していることは塩基滴定・核磁気共鳴分光法・赤外分光法等の方法により確認することができる。また、(iii)数平均分子量が500~1,000,000であるオリゴマー鎖又はポリマー鎖「Y」を側鎖に有する点については、核磁気共鳴分光法・GPC法等の方法で確認することができる。

【0093】

10

20

30

40

50

ック、チタンブラックが好ましく、最も好ましくはチタンブラックである。

【0101】

該黒色顔料の平均粒子径（平均一次粒子径）は、異物発生の観点、固体撮像素子の製造におけるその歩留まりへの影響の観点から、その平均一次粒子径は小さいことが好ましい。平均一次粒子径が100nm以下が好ましく、50nm以下がさらに好ましく、30nm以下が特に好ましい。

平均粒子径は、顔料を適当な基板へ塗布し、走査型電子顕微鏡により観察することにより測定することができる。

【0102】

黒色硬化性組成物中の黒色色材の含有率は、特に限定されるものではないが、薄膜で高い光学濃度を得るためにはできるだけ高い方が好ましく、硬化性組成物の全固形分中5～95質量%が好ましく、10～95質量%が更に好ましく、15～85質量%が特に好ましい。

黒色色材が少なすぎると高い光学濃度を得るためには膜厚を厚くする必要があり、黒色色材が多すぎると光硬化が十分に進まず膜としての強度が低下したり、アルカリ現像の際に現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。

【0103】

本発明における前記カーボンブラックは、炭素の微粒子を含む黒色の微粒子であり、好ましい粒子は直径3～1000nm程度の炭素の微粒子を含んでなるものである。また、該微粒子の表面には様々な炭素原子、水素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子、無機原子などを含有する官能基を有することができる。また、カーボンブラックは目的とする用途に応じて、粒子径（粒の大きさ）、ストラクチャー（粒子のつながり）、表面性状（官能基）をさまざまに変えることにより特性を変化させることができる。黒度や塗料との親和性を変えたり、導電性を持たせたりすることも可能である。

【0104】

本発明で好適なカーボンブラックとしては、例えば、三菱化学社製のカーボンブラック #2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、#4000、#4010、#55、#52、#50、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、CF9、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、ダイヤブラックA、ダイヤブラックN220M、ダイヤブラックN234、ダイヤブラックI、ダイヤブラックLI、ダイヤブラックII、ダイヤブラックN339、ダイヤブラックSH、ダイヤブラックSHA、ダイヤブラックLH、ダイヤブラックH、ダイヤブラックHA、ダイヤブラックSF、ダイヤブラックN550M、ダイヤブラックE、ダイヤブラックG、ダイヤブラックR、ダイヤブラックN760M、ダイヤブラックLP。カンカーブ社製のカーボンブラックサーマックスN990、N991、N907、N908、N990、N991、N908。旭カーボン社製のカーボンブラック旭#80、旭#70、旭#70L、旭F-200、旭#66、旭#66HN、旭#60H、旭#60U、旭#60、旭#55、旭#50H、旭#51、旭#50U、旭#50、旭#35、旭#15、アサヒサーマル、デグサ社製のカーボンブラックColorBlack Fw200、ColorBlack Fw2、ColorBlack Fw2V、ColorBlack Fw1、ColorBlack Fw18、ColorBlack S170、ColorBlack S160、SpecialBlack6、SpecialBlack5、SpecialBlack4、SpecialBlack4A、PrintexU、PrintexV、Printex140U、Printex140V、昭和キャボット製ショウブラックN134、ショウブラックN110、ショウブラックN234、ショウブラックN220、ショウブラックN219、ショウブラックN285、ショウブラックN339、ショウブラックN330、ショウブラックN326、ショウブラックN351、ショウブラックN330T

10

20

30

40

50

、ショウブラックIP200、ショウブラックIP300、ショウブラックMAF、ショウブラックN500、ショウブラックN762、新日化カーボン製ニテロン#300、ニテロン#200、ニテロン#200H、ニテロン#200IS、ニテロン#200L、東海カーボン製シート9H、シート9、シート7HM、シート6、シート600、シート5H、シートKH、シート3H、シート3、シート300、シートNH、シートN、シート3M、シートSVH、シート116HM、シート116、シートSO、シートF、シートFM、シートV、シートS、Cabot製VULCAN10H、VULCAN9、VULCAN7H、VULCAN6、VULCAN6LM、REGAL300、VULCAN M、VULCAN 3H、VULCAN 4H、VULCAN J、VULCAN3、VULCANN299、STERLING - 10
SO、STERLING V、STERLING VH、STERLING 142、STERLING - NS、REGAL - SRFまた、その他にColumbian社製、Engineered Carbon社製、Sid Richardson社製のカーボンブラックなどを挙げるができる。

【0105】

また、本発明におけるカーボンブラックは、絶縁性を有することが好ましいことがある。絶縁性を有するカーボンブラックとは、下記のような方法で粉末としての体積抵抗を測定した場合、絶縁性を示すカーボンブラックのことであり、例えば、カーボンブラック粒子表面に、有機物が吸着、被覆または化学結合(グラフト化)しているなど、カーボンブラック粒子表面に有機化合物を有しているものである。

【0106】

体積抵抗の測定方法を以下に説明する。例えばカーボンブラックをベンジルメタクリレート-メタクリル酸共重合体(モル比 70:30、重量平均分子量 30,000)と20:80質量比となるように、プロピレングリコールモノメチルエーテル中で分散し塗布液を調製し、厚さ1.1mm、10cm×10cmのクロム基板上に塗布して乾燥膜厚3μmの塗膜を作製し、さらにその塗膜をホットプレート中で220℃、約5分加熱処理した後に、JIS K6911に準拠している三菱化学(株)製高抵抗率計、ハイレスタUP(MCP-HT450)で印加して、体積抵抗値を23℃相対湿度65%の環境下で測定する。

この体積抵抗値として、 $10^5 \cdot \text{cm}$ 以上、より好ましくは $10^6 \cdot \text{cm}$ 以上、特に好ましくは $10^7 \cdot \text{cm}$ 以上を示すカーボンブラックが好ましい。

【0107】

上述のようなカーボンブラックとして、例えば、特開平11-60988号公報、特開平11-60989号公報、特開平10-330643号公報、特開平11-80583号公報、特開平11-80584号公報、特開平9-124969号公報、特開平9-95625号公報等で開示されているような表面を樹脂で被覆したカーボンブラックを使用することができる。

【0108】

本発明の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号公報に示されるような撥水性物質での処理も可能である。

また、本発明のチタンブラックは、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の黒色顔料を1種あるいは2種以上の組み合わせで含有してもよく、この場合、顔料の50質量%以上をチタンブラック粒子が占めるものとする。

【0109】

また、所望とする波長の遮光性を制御する目的で、既存の赤、青、緑、黄色、シアン、

マゼンタ、バイオレット、オレンジ等の顔料、或いは染料などの着色剤を添加することも可能である。

併用する顔料は、黒色顔料と併用顔料の総和100質量部に対して、併用顔料を2～50質量部の範囲で用いることが好ましく、より好ましくは併用顔料が2～30質量部であり、最も好ましくは併用顔料が2～10質量部である。

【0110】

チタンブラックの市販品の例としては、三菱マテリアル社製チタンブラック10S、12S、13R、13M、13M-C、13R、13R-N、赤穂化成(株)ティラック(Tilack)Dなどが挙げられる。

【0111】

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)、二酸化チタンまた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)、二酸化チタンまた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。

【0112】

チタンブラックの粒子の1次粒子径は特に制限は無いが、分散性、着色性の観点から、3～150nmであることが好ましく、更に好ましくは10～100nmである。

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5～150m²/g程度、中でも20～100m²/g程度であることが好ましい。

【0113】

本発明で黒色色材は、黒色硬化性組成物とする前に、黒色分散組成物とすることが好ましい態様である。黒色分散組成物は、前述の黒色顔料、あるいは上述した併用顔料を、分散剤および溶剤等と分散して調製する事によって得られる。

分散剤としては後述する分散剤を用いることが好ましい。また顔料加工時に添加して顔料被覆型の分散剤として用いてもよいし、ビーズミル等の分散機でチタンブラックなどの顔料を分散するとき分散剤として添加して用いてもよい。

【0114】

本発明の分散組成物の調製態様は、特に制限されないが、例えば、顔料と分散剤と溶剤とを、縦型もしくは横型のサンドグラインダー、ピンミル、スリットミル、超音波分散機等を用いて、0.01～1mmの粒径のガラス、ジルコニア等でできたビーズで微分散処理を行なうことにより得ることができる。

【0115】

ビーズ分散を行なう前に、二本ロール、三本ロール、ボールミル、トロンミル、ディスパー、ニーダー、コニーダー、ホモジナイザー、ブレンダー、単軸もしくは2軸の押出機等を用いて、強い剪断力を与えながら混練分散処理を行なうことも可能である。

なお、混練、分散についての詳細は、T. C. Patton著 "Paint Flow and Pigment Dispersion" (1964年 John Wiley and Sons社刊)等に記載されている。

【0116】

<(C)溶剤>

本発明の分散液は、少なくとも一種の(C)溶剤を有する。(C)溶剤としては、以下に示される有機溶剤から1種以上を用い、顔料分散液中に含まれる各成分の溶解性や、硬化性組成物に応用した場合の塗布性を考慮して選択されるものであり、これら所望の物性を満足すれば基本的に特には限定されないが、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0117】

溶剤の具体例としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸 - n - ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3 - オキシプロピオン酸メチル、3 - オキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸メチル、2 - オキシプロピオン酸エチル、2 - オキシプロピオン酸プロピル、2 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - メトキシプロピオン酸エチル、2 - メトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸メチル、2 - エトキシプロピオン酸エチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - オキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - メトキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - エトキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、ピルピン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキシブタン酸メチル、2 - オキシブタン酸エチル等；

10

【0118】

エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート（エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート）、エチルセロソルブアセテート（エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート等；ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン等；芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン等；が好ましい。

20

【0119】

これらの中でも、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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）等がより好ましい。

30

【0120】

本発明の分散液における（C）溶剤の含有量としては、2 ~ 90 質量%が好ましく、2 ~ 80 質量%がより好ましく、5 ~ 70 質量%が最も好ましい。

【0121】

< 黒色硬化性組成物 >

本発明の前記分散液に、さらに（D）光重合開始剤、（E）エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物を添加することで、解像性、色特性、塗布性、現像性等に優れた黒色硬化性組成物を提供することができる。

40

【0122】

< （D）光重合開始剤 >

本発明の黒色硬化性組成物は、光重合開始剤を含有する。

本発明における光重合開始剤は、光により分解し、後記（E）エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物の重合を開始、促進する化合物であり、波長300 ~ 500 nmの領域に吸収を有するものであることが好ましい。また、光重合開始剤は、単独で、又は2種以上を併用して用いることができる。

【0123】

50

光重合開始剤としては、例えば、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、アクリジン化合物、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、ヘキサアールビイミダゾール化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホン酸化合物、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。

【0124】

有機ハロゲン化合物としては、具体的には、若林等、「Bull Chem Soc Japan」42、2924（1969）、米国特許第3,905,815号明細書、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号各公報、M. P. Hutt "Journal of Heterocyclic Chemistry" 1 (No3), (1970)等に記載の化合物が挙げられ、特に、トリハロメチル基が置換したオキサゾール化合物、s-トリアジン化合物が挙げられる。

10

【0125】

s-トリアジン化合物として、より好適には、すくなくとも一つのモノ、ジ、又はトリハロゲン置換メチル基がs-トリアジン環に結合したs-トリアジン誘導体、具体的には、例えば、2,4,6-トリス（モノクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-n-プロピル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（, -トリクロロエチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（3,4-エポキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-クロロフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-〔1-（p-メトキシフェニル）-2,4-ブタジエニル〕-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-スチリル-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-メトキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-i-プロピルオキシスチリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（p-トリル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-（4-ナトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-フェニルチオ-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2-ベンジルチオ-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（ジプロモメチル）-s-トリアジン、2,4,6-トリス（トリプロモメチル）-s-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス（トリプロモメチル）-s-トリアジン、2-メトキシ-4,6-ビス（トリプロモメチル）-s-トリアジン等が挙げられる。

20

30

【0126】

オキシジアゾール化合物としては、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1,3,4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-（シアノスチリル）-1,3,4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-（ナフト-1-イル）-1,3,4-オキシジアゾール、2-トリクロロメチル-5-（4-スチリル）スチリル-1,3,4-オキシジアゾールなどが挙げられる。

40

【0127】

カルボニル化合物としては、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4-プロモベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、-ヒドトキシ-2-メチルフェ

50

ニルプロパノン、1 - ヒドロキシ - 1 - メチルエチル - (p - イソプロピルフェニル) ケトン、1 - ヒドロキシ - 1 - (p - ドデシルフェニル) ケトン、2 - メチル - (4 ' - (メチルチオ) フェニル) - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、1, 1, 1 - トリクロロメチル - (p - ブチルフェニル) ケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 4 - モルホリノブチロフェノン等のアセトフェノン誘導体、チオキサントン、2 - エチルチオキサントン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル、p - ジエチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸エステル誘導体等を挙げる事ができる。

【0128】

ケタール化合物としては、ベンジルメチルケタール、ベンジル - - メトキシエチルエチルアセタールなどを挙げる事ができる。

【0129】

ベンゾイン化合物としては、m - ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル、メチル o - ベンゾイルベンゾエートなどを挙げる事ができる。

【0130】

アクリジン化合物としては、9 - フェニルアクリジン、1, 7 - ビス (9 - アクリジニル) ヘプタンなどを挙げる事ができる。

【0131】

有機過酸化化合物としては、例えば、トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサノール、1, 1 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) シクロヘキサノール、2, 2 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) ブタン、tert - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2, 5 - ジメチルヘキサノール - 2, 5 - ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、tert - ブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ (tert - ブチルパーオキシ) ヘキサノール、2, 5 - オキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4 - ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ - 2 - エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ (3 - メチル - 3 - メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、tert - ブチルパーオキシアセテート、tert - ブチルパーオキシピバレート、tert - ブチルパーオキシネオデカノエート、tert - ブチルパーオキシオクタノエート、tert - ブチルパーオキシラウレート、ターシルカーボネート、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (p - イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ (t - ブチルパーオキシニ水素ニフタレート)、カルボニルジ (t - ヘキシルパーオキシニ水素ニフタレート) 等が挙げられる。

【0132】

アゾ化合物としては、例えば、特開平 8 - 108621 号公報に記載のアゾ化合物等を挙げる事ができる。

【0133】

クマリン化合物としては、例えば、3 - メチル - 5 - アミノ - ((s - トリアジン - 2 - イル) アミノ) - 3 - フェニルクマリン、3 - クロロ - 5 - ジエチルアミノ - ((s - トリアジン - 2 - イル) アミノ) - 3 - フェニルクマリン、3 - ブチル - 5 - ジメチルアミノ - ((s - トリアジン - 2 - イル) アミノ) - 3 - フェニルクマリン等を挙げる事ができる。

10

20

30

40

50

【0134】

アジド化合物としては、米国特許第2848328号明細書、米国特許第2852379号明細書ならびに米国特許第2940853号明細書に記載の有機アジド化合物、2,6-ビス(4-アジドベンジリデン)-4-エチルシクロヘキサノン(BAC-E)等が挙げられる。

【0135】

メタロセン化合物としては、特開昭59-152396号公報、特開昭61-151197号公報、特開昭63-41484号公報、特開平2-249号公報、特開平2-4705号公報、特開平5-83588号公報記載の種々のチタノセン化合物、例えば、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-フェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,4,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、特開平1-304453号公報、特開平1-152109号公報記載の鉄-アレーン錯体等が挙げられる。

10

20

【0136】

ビミダゾール系化合物としては、例えば、ヘキサアリアルビミダゾール化合物(ロフィンダイマー系化合物)等が好ましい。

ヘキサアリアルビミダゾール化合物としては、例えば、特公昭45-37377号公報、特公昭44-86516号公報記載のロフィンダイマー類、特公平6-29285号公報、米国特許第3,479,185号、同第4,311,783号、同第4,622,286号等の各明細書に記載の種々の化合物、具体的には、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール、2,2'-ビス(o-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール、2,2'-ビス(o,p-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラ(m-メトキシフェニル)ビミダゾール、2,2'-ビス(o,o'-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール、2,2'-ビス(o-ニトロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール、2,2'-ビス(o-メチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール、2,2'-ビス(o-トリフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビミダゾール等が挙げられる。

30

【0137】

有機ホウ酸塩化合物としては、例えば、特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開平9-188685号、特開平9-188686号、特開平9-188710号、特開2000-131837、特開2002-107916、特許第2764769号、特願2000-310808号、等の各公報、及び、Kunz, Martin "Rad Tech '98. Proceeding April 19-22, 1998, Chicago"等に記載される有機ホウ酸塩、特開平6-157623号公報、特開平6-175564号公報、特開平6-175561号公報に記載の有機ホウ素スルホニウム錯体或いは有機ホウ素オキソスルホニウム錯体、特開平6-175554号公報、特開平6-175553号公報に記載の有機ホウ素ヨードニウム錯体、特開平9-188710号公報に記載の有機ホウ素ホスホニウム錯体、特開平6-348011号公報、特開平7-128785号公報、特開平7-140589号公報、特開平7-30652

40

50

7号公報、特開平7-292014号公報等の有機ホウ素遷移金属配位錯体等が具体例として挙げられる。

【0138】

ジスルホン化合物としては、特開昭61-166544号公報、特願2001-132318号明細書等記載される化合物等が挙げられる。

【0139】

オキシム系光重合開始剤としては、J.C.S. Perkin II (1979) 1653-1660)、J.C.S. Perkin II (1979) 156-162、Journal of Photopolymer Science and Technology (1995) 202-232、特開2000-66385号公報記載の化合物、特開2000-80068号公報、特表2004-534797号公報記載の化合物等が挙げられる。

10

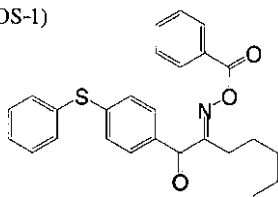
【0140】

以下に本発明に好適なオキシム系開始剤の具体例を示す。

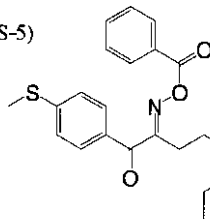
【0141】

【化29】

(OS-1)

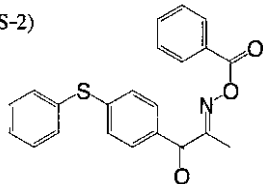


(OS-5)

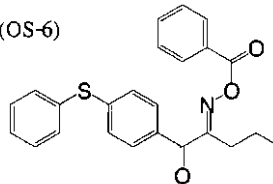


20

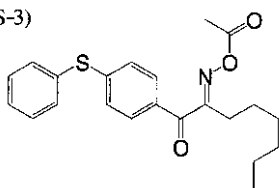
(OS-2)



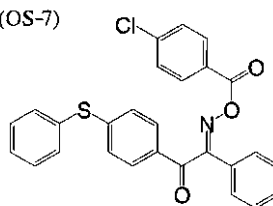
(OS-6)



(OS-3)

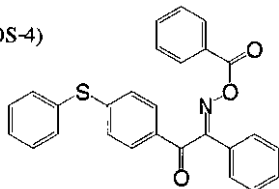


(OS-7)

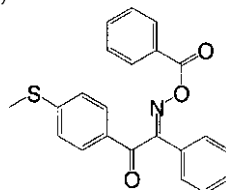


30

(OS-4)



(OS-8)

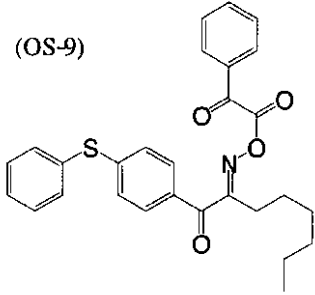


40

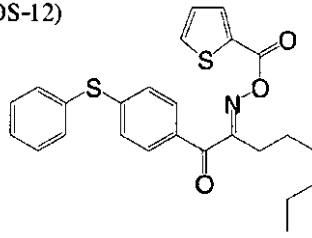
【0142】

【化 3 0】

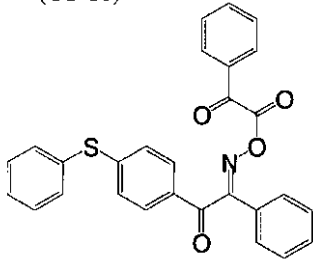
(OS-9)



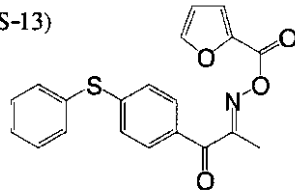
(OS-12)



(OS-10)

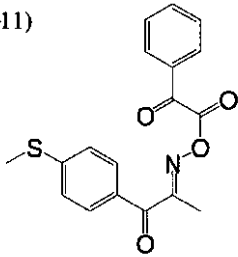


(OS-13)

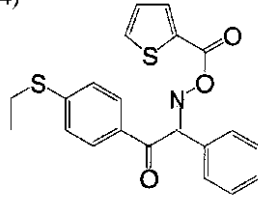


10

(OS-11)

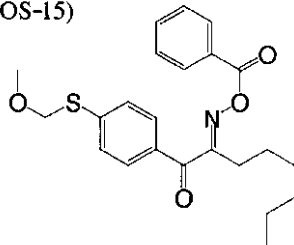


(OS-14)



20

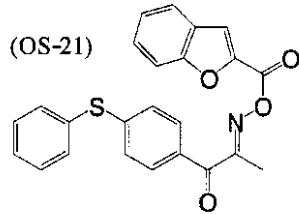
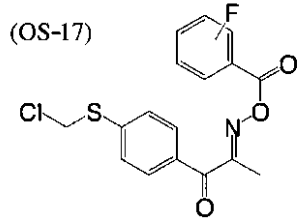
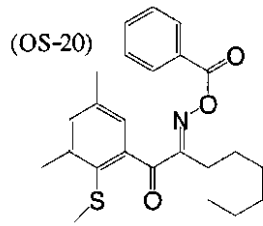
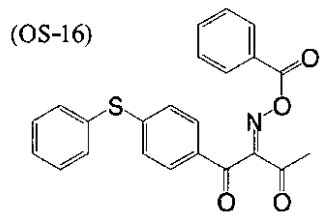
(OS-15)



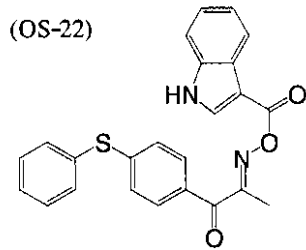
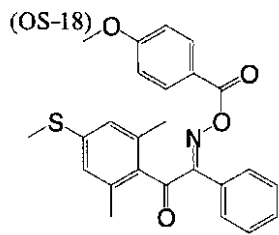
30

【 0 1 4 3 】

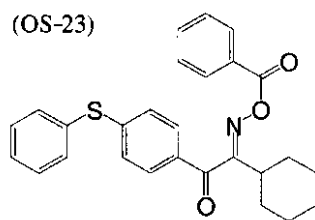
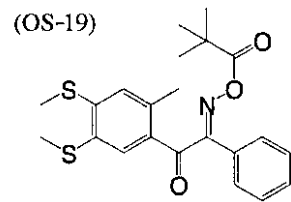
【化 3 1】



10



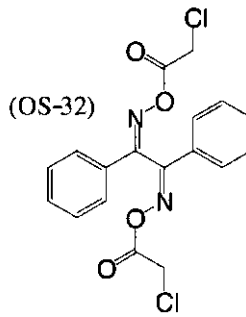
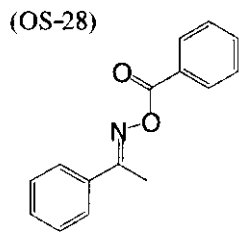
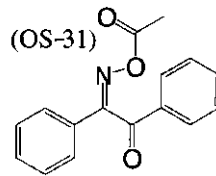
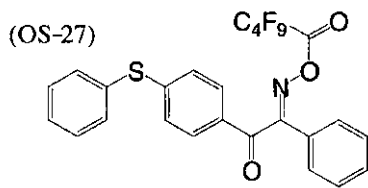
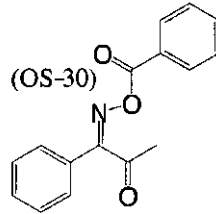
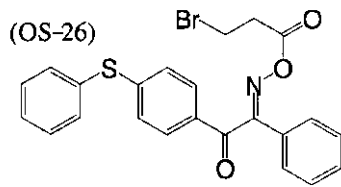
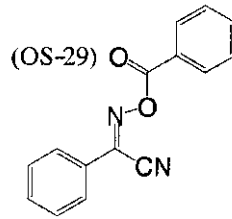
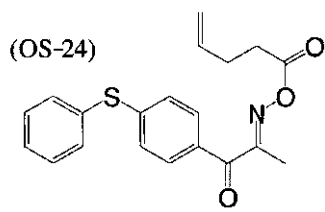
20



30

【 0 1 4 4 】

【化 3 2】



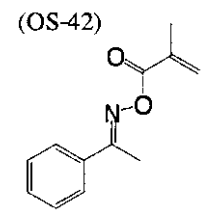
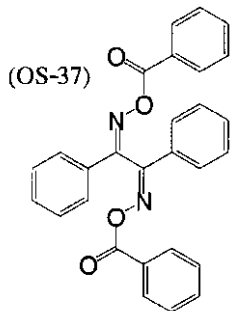
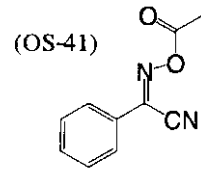
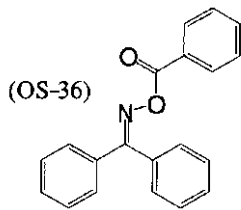
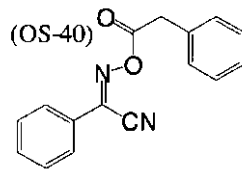
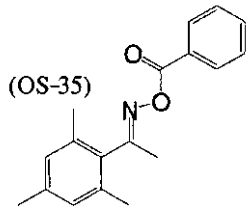
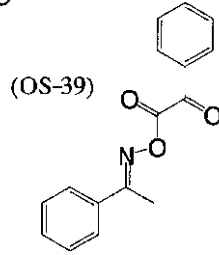
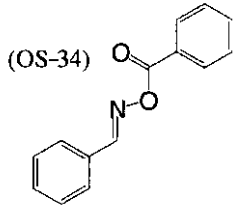
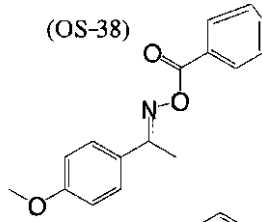
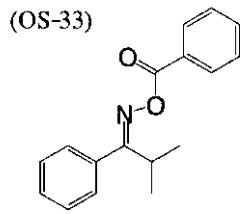
10

20

30

【 0 1 4 5 】

【化 3 3】



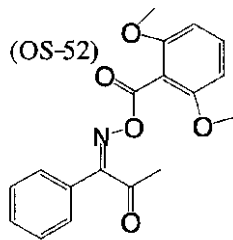
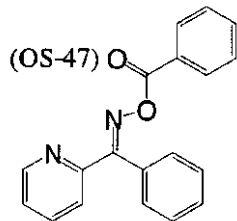
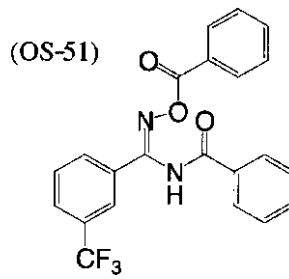
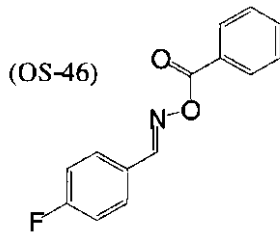
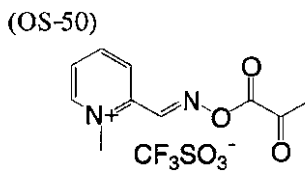
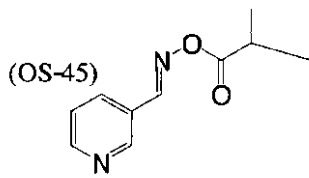
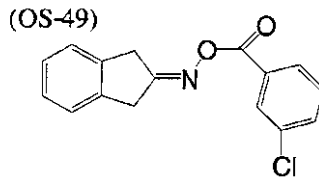
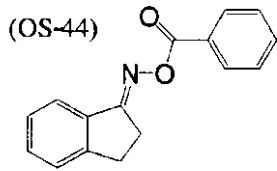
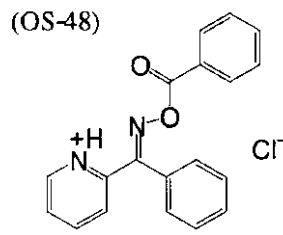
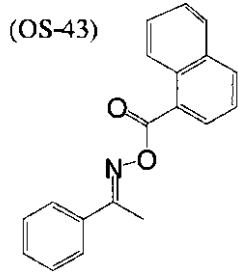
10

20

30

【 0 1 4 6 】

【化 3 4】



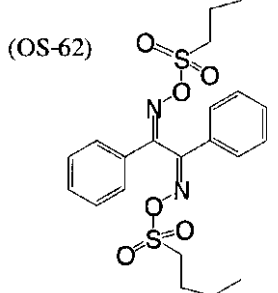
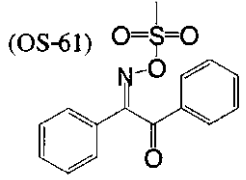
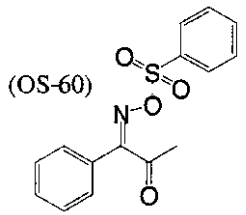
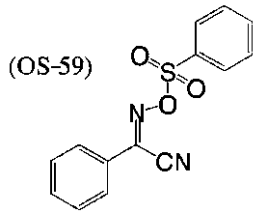
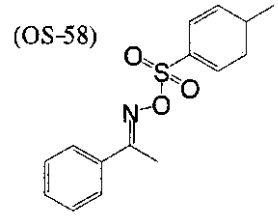
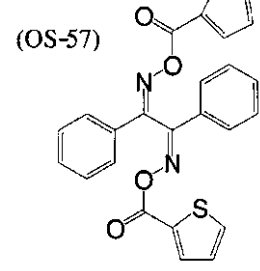
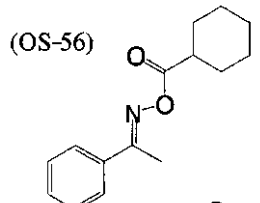
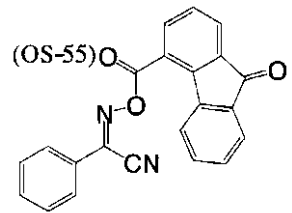
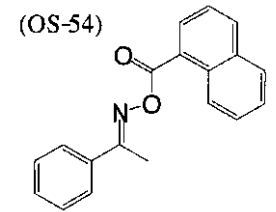
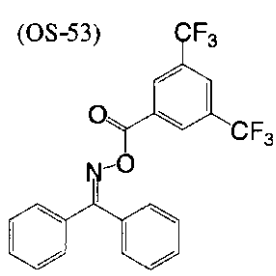
10

20

30

【 0 1 4 7 】

【化 3 5】



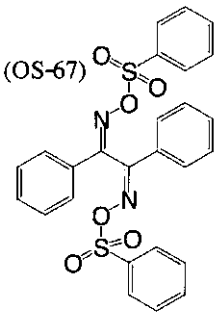
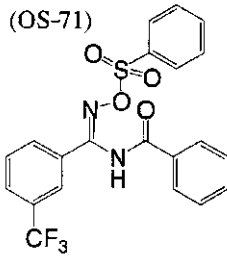
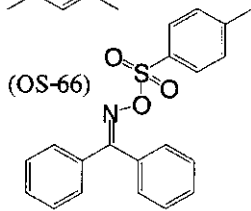
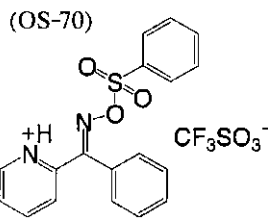
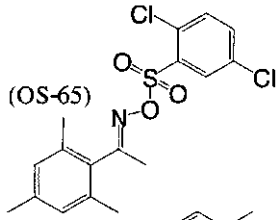
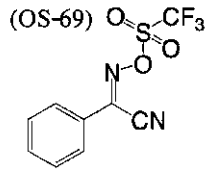
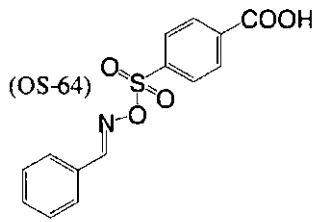
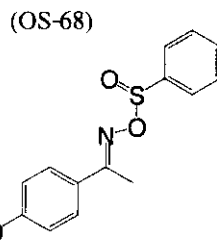
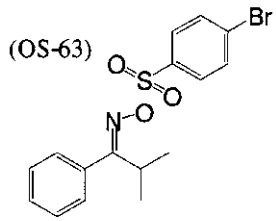
10

20

30

【 0 1 4 8 】

【化 3 6】



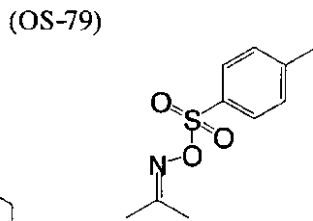
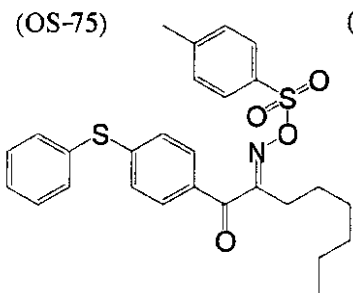
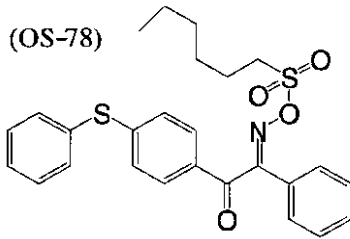
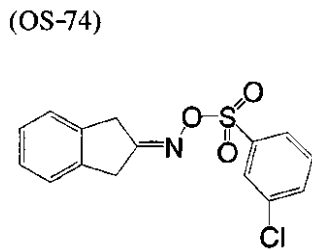
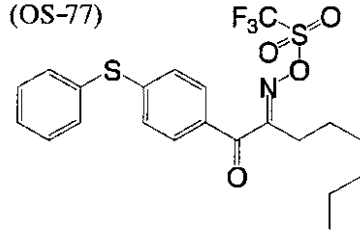
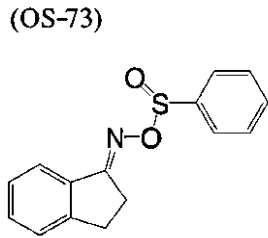
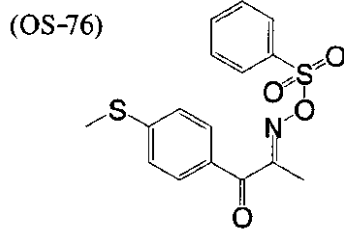
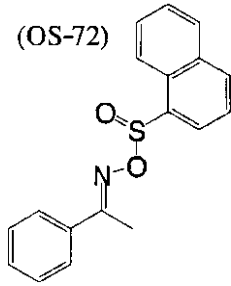
10

20

30

【 0 1 4 9 】

【化 3 7】



【 0 1 5 0 】

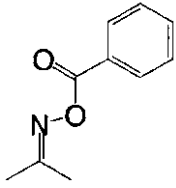
10

20

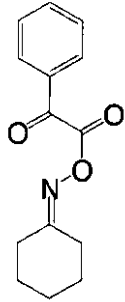
30

【化 3 8】

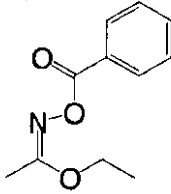
(OS-80)



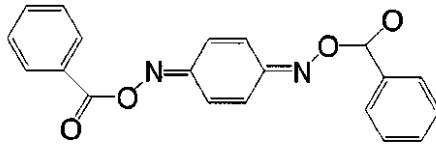
(OS-84)



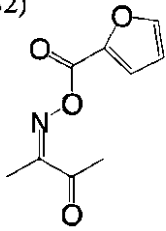
(OS-81)



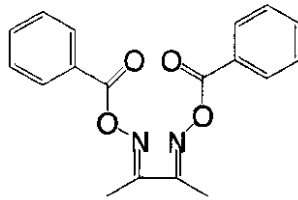
(OS-85)



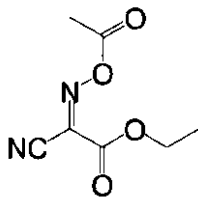
(OS-82)



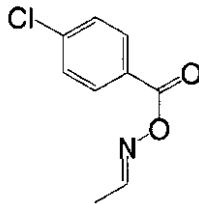
(OS-86)



(OS-83)



(OS-87)



10

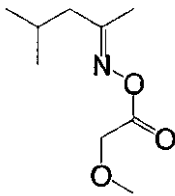
20

30

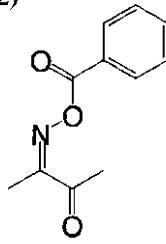
【 0 1 5 1 】

【化 3 9】

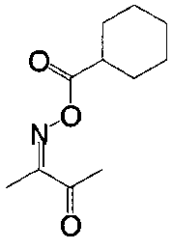
(OS-88)



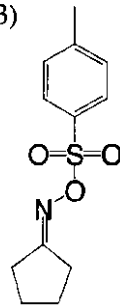
(OS-92)



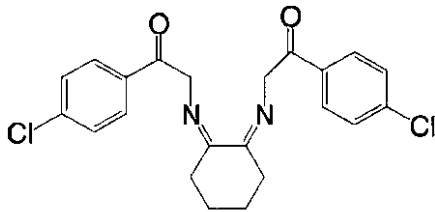
(OS-89)



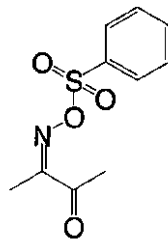
(OS-93)



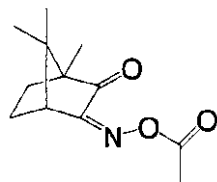
(OS-90)



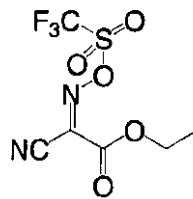
(OS-94)



(OS-91)



(OS-95)



10

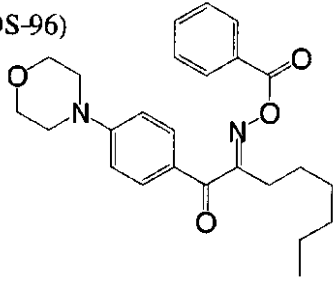
20

30

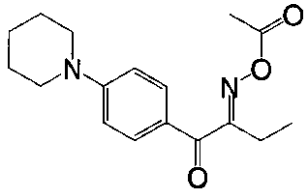
【 0 1 5 2 】

【化 4 0】

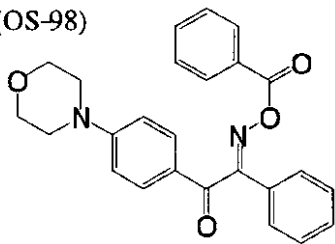
(OS-96)



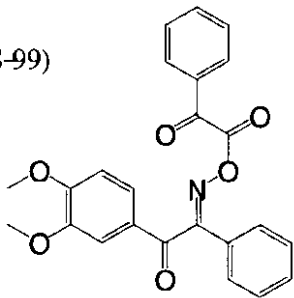
(OS-97)



(OS-98)



(OS-99)



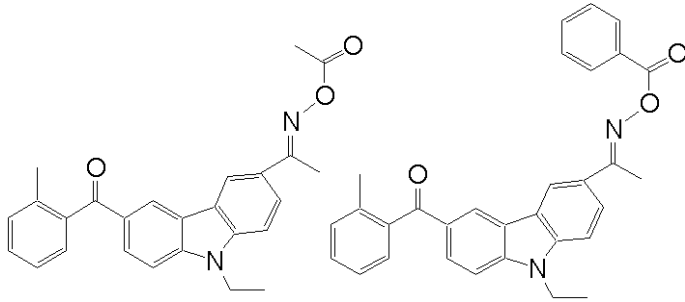
【 0 1 5 3 】

10

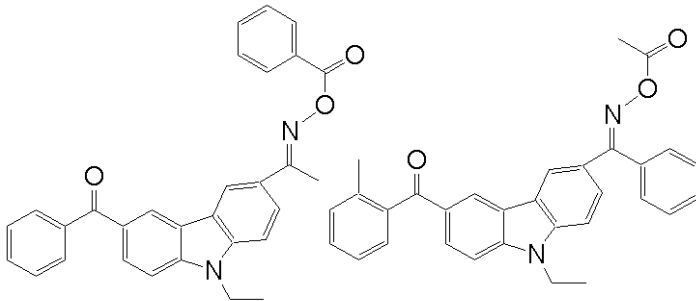
20

30

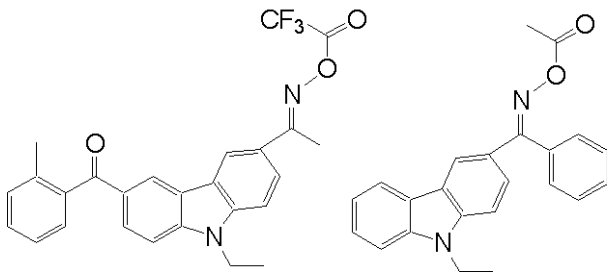
【化 4 1】



10

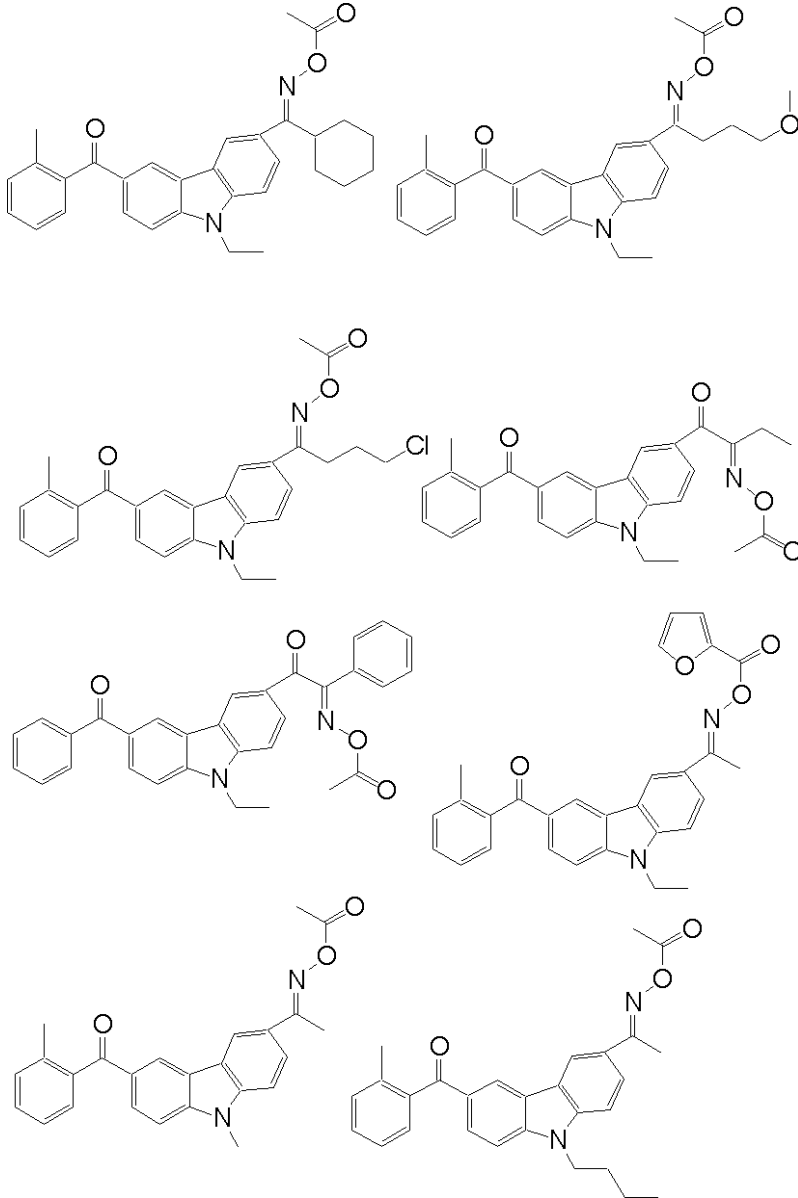


20



【 0 1 5 4 】

【化 4 2】



10

20

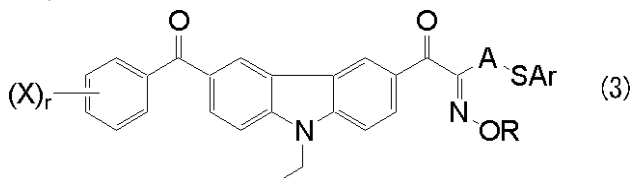
30

【 0 1 5 5】

さらに好ましいオキシム系光重合開始剤としては、感度、径時安定性、後加熱時の着色の観点から下記式(3)がより好ましい。

【 0 1 5 6】

【化 4 3】



40

【 0 1 5 7】

上記一般式(3)中、R及びXは各々独立に一価の置換基を表し、Aは二価の有機基を表し、Arはアリール基を表す。rは1~5の整数である。

一般式(3)の具体例を以下に示すが、これらの構造に限定されるものではない。

上記一般式(3)におけるXとしては、炭素数1~10のアルキル基、ハロゲン原子が好ましく、炭素数1~5のアルキル基が最も好ましい。Rは、炭素数1~20のアシル基が好ましく、炭素数1~5のアシル基が最も好ましい。Aは、炭素数1~10のアルキレン基が好ましく、炭素数1~5のアルキレン基が最も好ましい。Arは、フェニル基又は

50

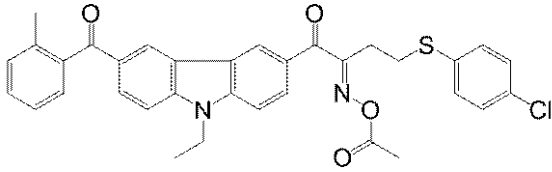
ハロゲン原子含有アリール基が好ましく、ハロゲン原子含有アリール基が最も好ましい。
nは、1～3が好ましく、1が最も好ましい。

【0158】

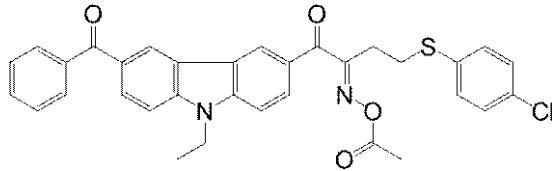
オキシム系化合物の具体例としては、下記化合物をあげることができるが、好ましくは一般式(3)の化合物である。また下記に例示した化合物に限定されるものではない。

【0159】

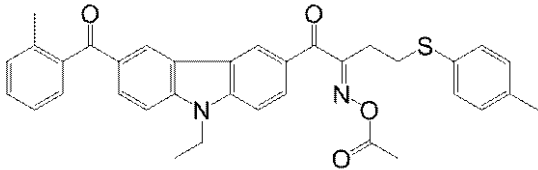
【化44】



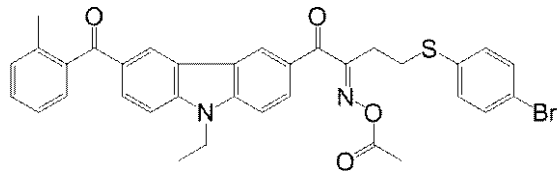
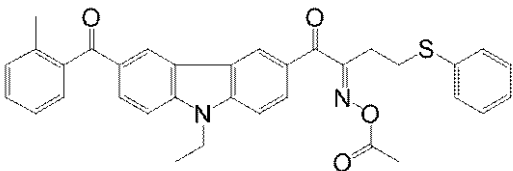
10



20

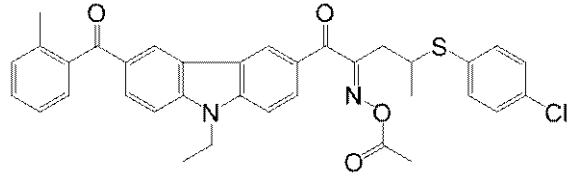
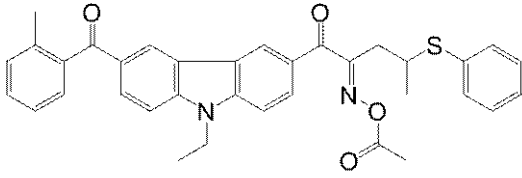


30

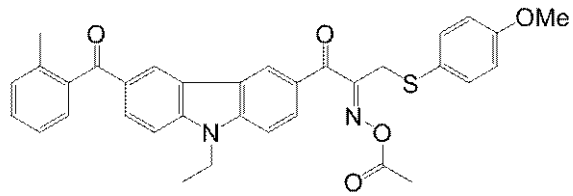
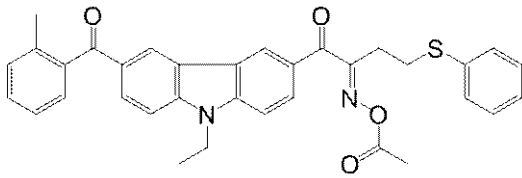


【0160】

【化 4 5】



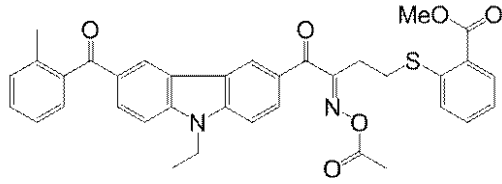
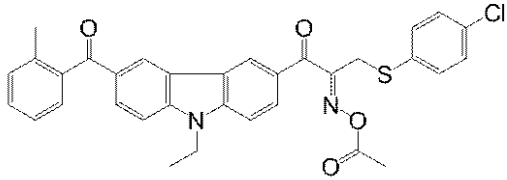
10



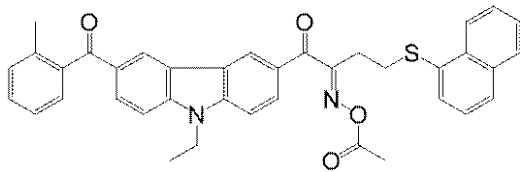
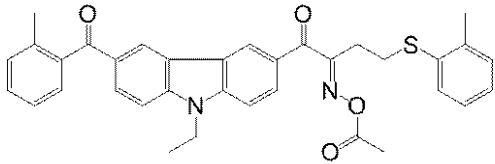
20

【 0 1 6 1】

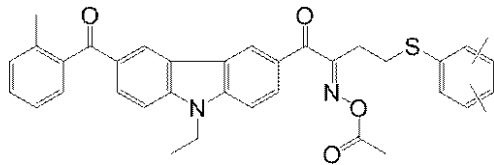
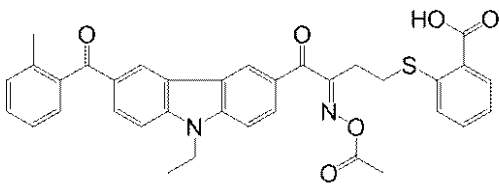
【化 4 6】



10



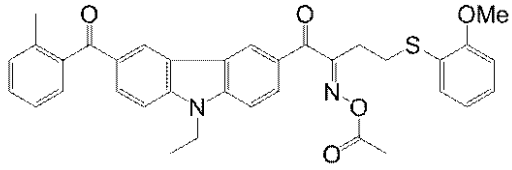
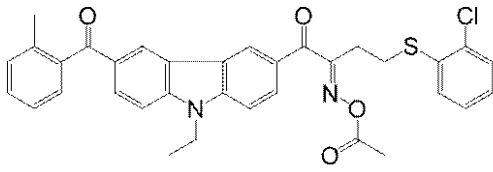
20



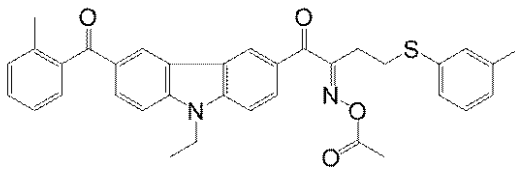
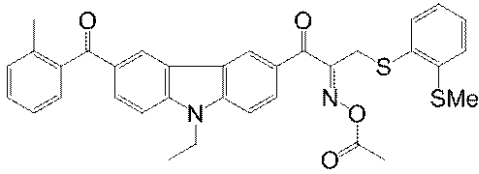
30

【 0 1 6 2】

【化 4 7】



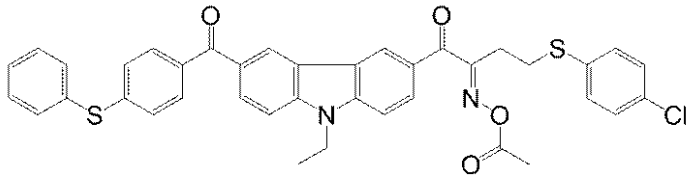
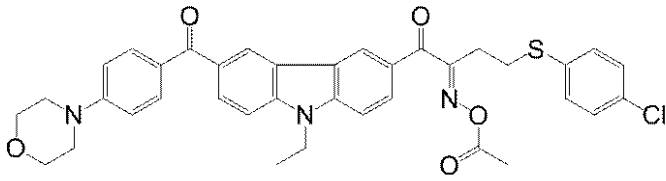
10



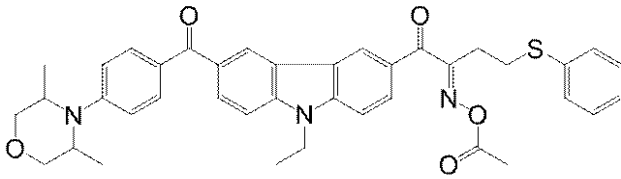
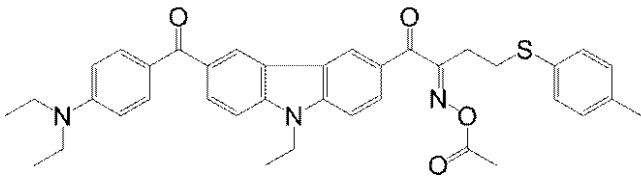
20

【 0 1 6 3 】

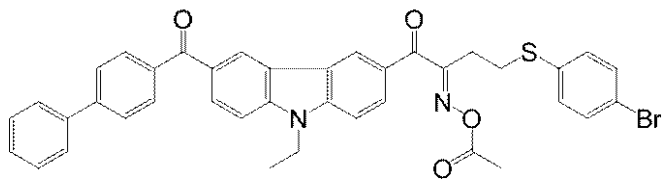
【化 4 8】



10



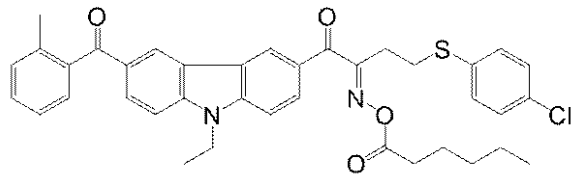
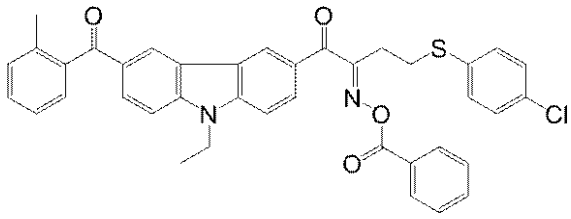
20



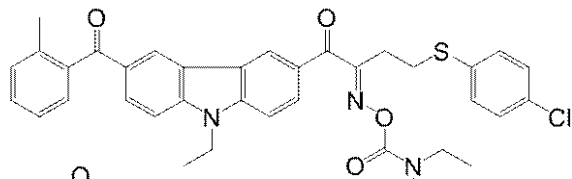
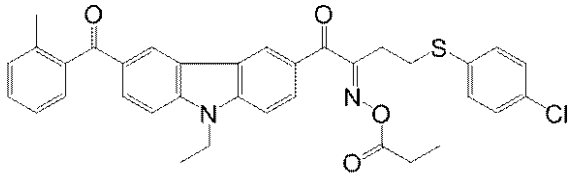
30

【 0 1 6 4 】

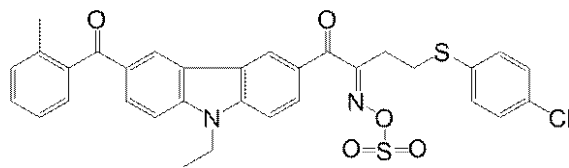
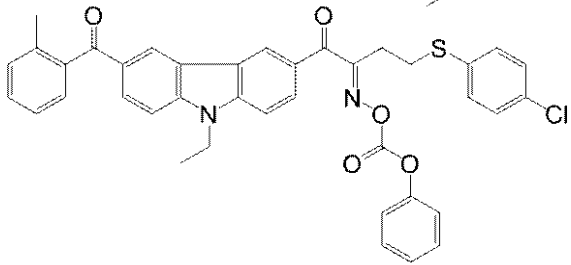
【化 4 9】



10



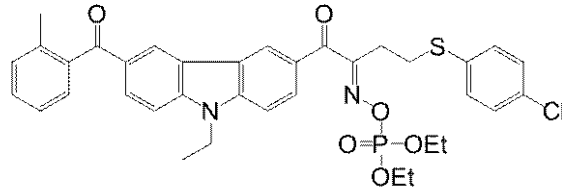
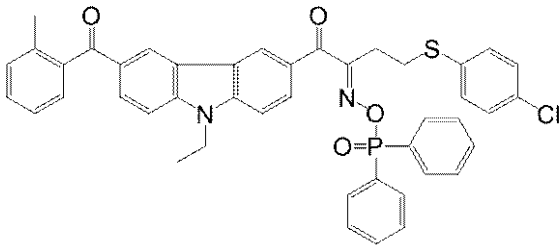
20



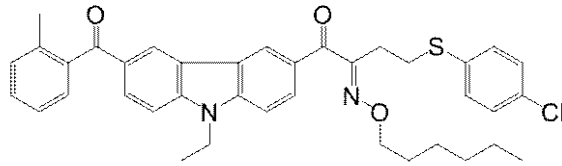
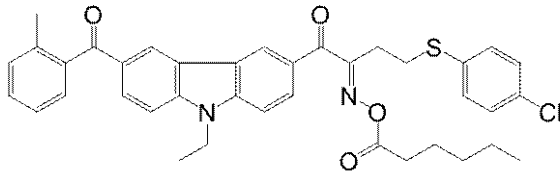
30

【 0 1 6 5】

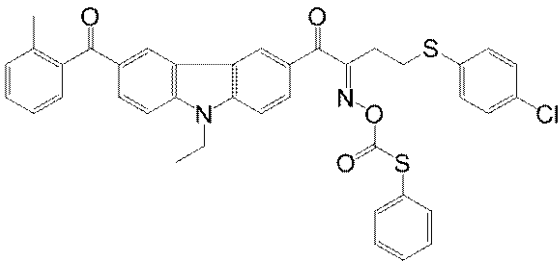
【化 5 0】



10



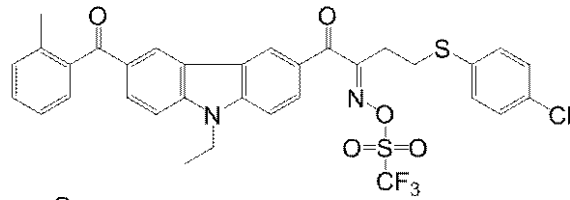
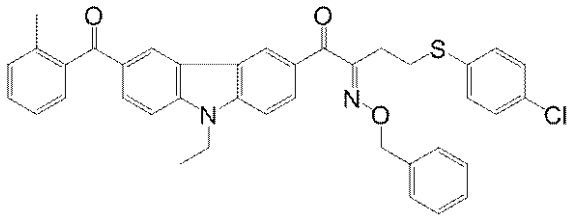
20



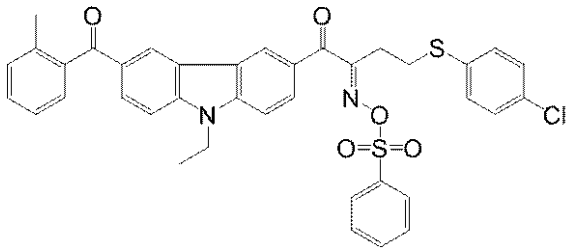
30

【 0 1 6 6 】

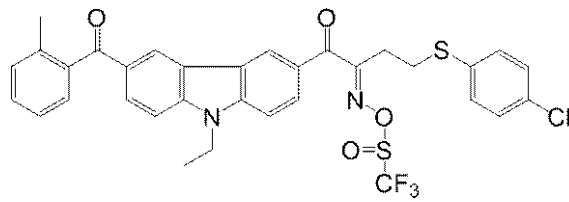
【化 5 1】



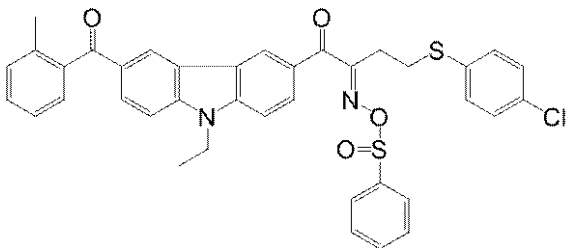
10



20

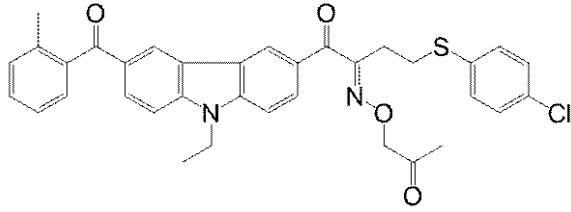
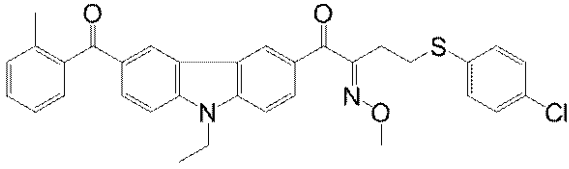


30

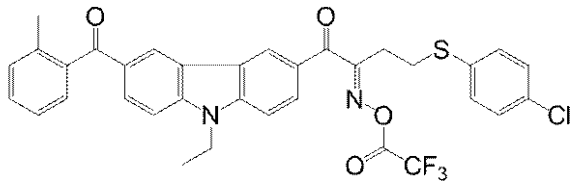
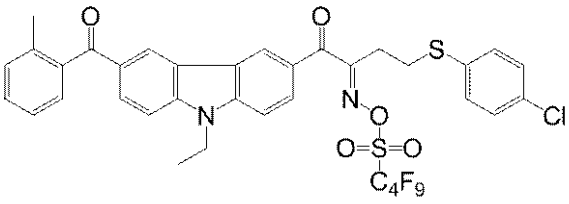


【 0 1 6 7 】

【化 5 2】



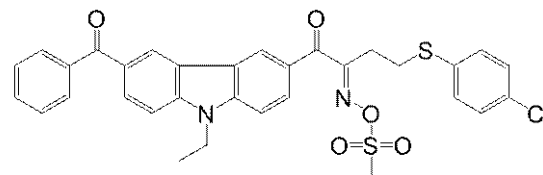
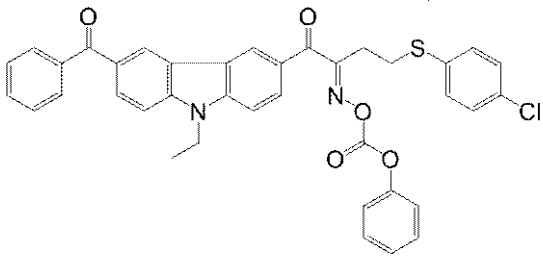
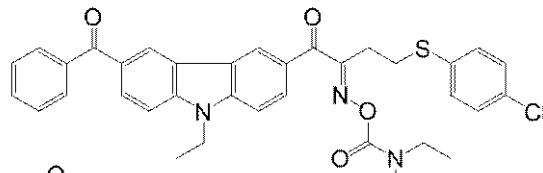
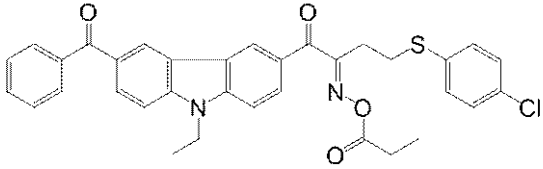
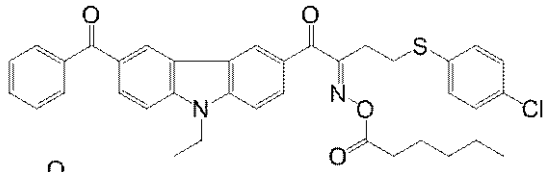
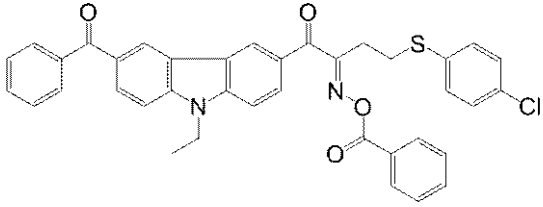
10



20

【 0 1 6 8 】

【化 5 3】



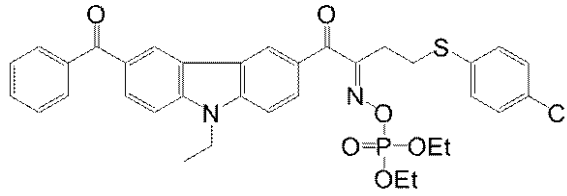
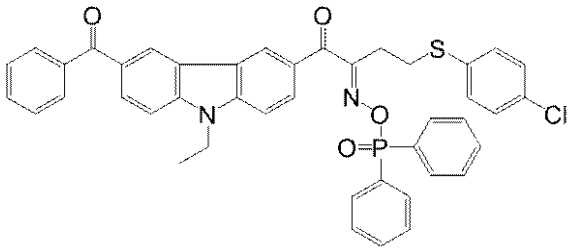
【 0 1 6 9】

10

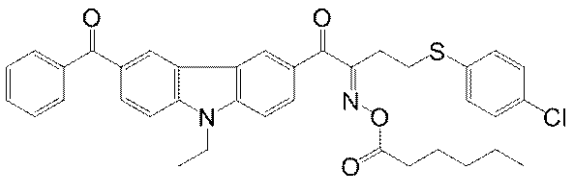
20

30

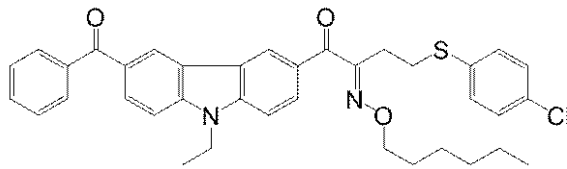
【化 5 4】



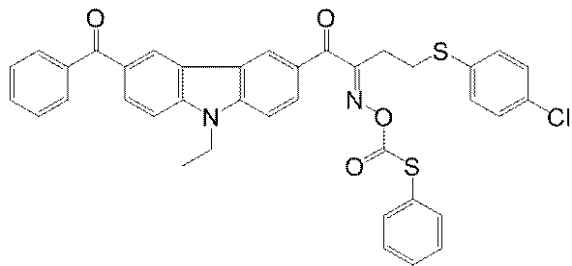
10



20

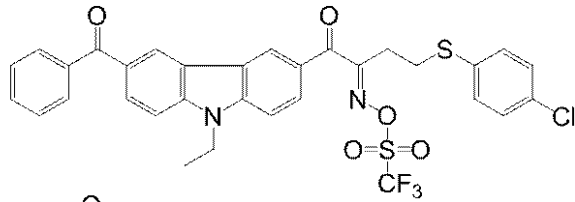
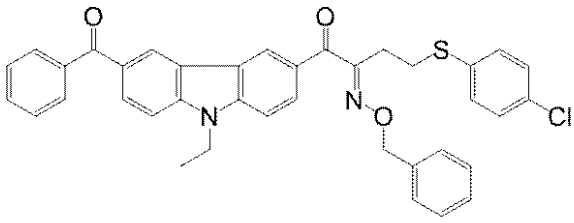


30

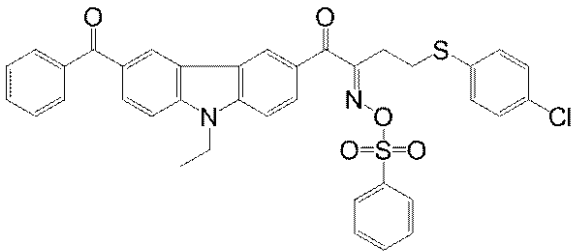


【 0 1 7 0 】

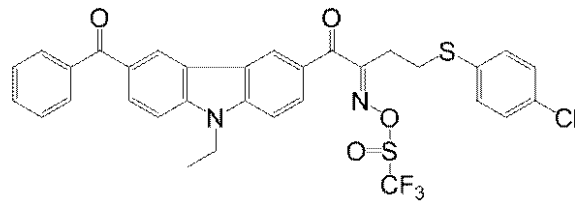
【化 5 5】



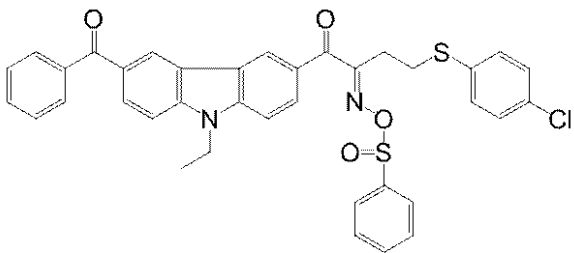
10



20

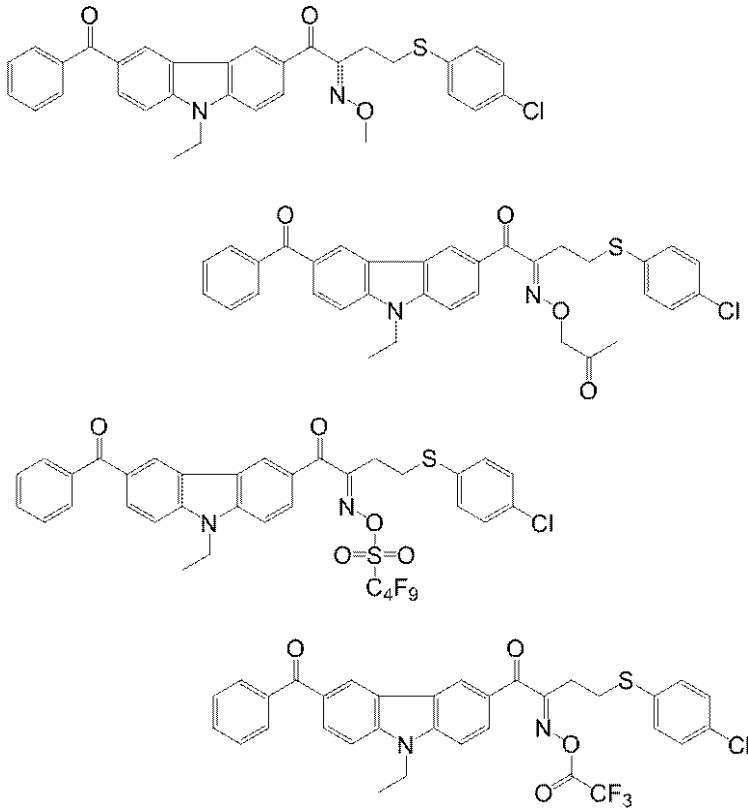


30



【 0 1 7 1】

【化 5 6】



10

20

【0172】

オニウム塩化合物としては、例えば、S. I. Schlesinger, *Photogr. Sci. Eng.*, 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al, *Polymer*, 21, 423 (1980)に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号明細書、特開平4-365049号等に記載のアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号の各明細書に記載のホスホニウム塩、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号の各明細書、特開平2-150848号、特開平2-296514号の各公報に記載のヨードニウム塩などが挙げられる。

30

【0173】

本発明に好適に用いることのできるヨードニウム塩は、ジアリールヨードニウム塩であり、安定性の観点から、アルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基等の電子供与性基で2つ以上置換されていることが好ましい。また、その他の好ましいスルホニウム塩の形態として、トリアリールスルホニウム塩の1つの置換基がクマリン、アントアキノン構造を有し、300nm以上に吸収を有するヨードニウム塩などが好ましい。

【0174】

本発明に好適に用いることのできるスルホニウム塩としては、欧州特許第370,693号、同390,214号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、独国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号の各明細書に記載のスルホニウム塩が挙げられ、安定性の観点から好ましくは電子吸引性基で置換されていることが好ましい。電子吸引性基としては、ハメット値が0より大きいことが好ましい。好ましい電子吸引性基としては、ハロゲン原子、カルボン酸などが挙げられる。

40

また、その他の好ましいスルホニウム塩としては、トリアリールスルホニウム塩の1つの置換基がクマリン、アントアキノン構造を有し、300nm以上に吸収を有するスルホニウム塩が挙げられる。別の好ましいスルホニウム塩としては、トリアリールスルホニウ

50

ム塩が、アリロキシ基、アリールチオ基を置換基に有する300nm以上に吸収を有するスルホニウム塩が挙げられる。

【0175】

また、オニウム塩化合物としては、J. V. Crivello et al, *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al, *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al, *Tech, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA*, p478 Tokyo, Oct(1988)に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩等が挙げられる。

【0176】

アシルホスフィン(オキシド)化合物としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア819、ダロキュア4265、ダロキュアTPOなどが挙げられる。

【0177】

本発明に用いられる(D)光重合開始剤としては、露光感度の観点から、トリハロメチルトリアジン系化合物、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、アシルホスフィン系化合物、フォスフィンオキサイド系化合物、メタロセン化合物、オキシム系化合物、トリアリルイミダゾールダイマー、オニウム系化合物、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。

【0178】

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

【0179】

特に、本発明の硬化性組成物をカラーフィルタの固体撮像素子の作製に使用する場合には、微細な画素をシャープな形状で形成する必要があるために、硬化性ととも微細な未露光部が残渣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、オキシム系化合物が特に好ましい。特に、固体撮像素子において微細な画素を形成する場合、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虞があり、光重合開始剤の添加量も低く抑える必要があるため、これらの点を考慮すれば、固体撮像素子の如き微細着色パターンを形成するには(F)光重合開始剤としてのオキシム系化合物の使用が最も好ましいといえる。

【0180】

本発明の硬化性組成物に含有される(D)光重合開始剤の含有量は、硬化性組成物の全固形分に対し0.1~50質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5~30質量%、特に好ましくは1~20質量%である。この範囲で、良好な感度とパターン形成性が得られる。

【0181】

<(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物>

【0182】

本発明に用いることができる(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有する付加重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いることができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すな

10

20

30

40

50

わち 2 量体、3 量体及びオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。

【0183】

モノマー及びその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類が挙げられ、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、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が用いられる。また、ヒドロキシ基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物、及び単官能若しくは、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、イソシアネート基や、エポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更にハロゲン基や、トシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、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、ビニ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。

10

【0184】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー、イソシアヌール酸 EO 変性トリアクリレート等がある。

20

30

【0185】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

40

【0186】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。イソクロ

50

トン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0187】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭51-47334号、特開昭57-196231号各公報記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240号、特開昭59-5241号、特開平2-226149号各公報記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613号公報記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。更に、前述のエステルモノマーは混合物としても使用することができる。

10

【0188】

さらに、酸基を含有するモノマーも使用でき、例えば、(メタ)アクリル酸、ペンタエリスリトールトリアクリレートコハク酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートコハク酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートマレイン酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートマレイン酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートフタル酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートフタル酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートテトラヒドロフタル酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートテトラヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。これらの中では、ペンタエリスリトールトリアクリレートコハク酸モノエステル等が挙げられる。

20

【0189】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭54-21726記載のシクロヘキシレン構造を有するものを挙げることができる。

【0190】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭48-41708号公報に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記一般式で表される化合物における水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

30

【0191】

一般式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^{10})\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{R}^{11})\text{OH}$
(ただし、 R^{10} 及び R^{11} は、H又は CH_3 を示す。)

【0192】

また、特開昭51-37193号、特公平2-32293号、特公平2-16765号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、特公昭62-39418号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、特開平1-105238号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。

40

【0193】

その他の例としては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させた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クリレートを挙げることができる。また、特公昭46-43946号、特公平

50

1 - 4 0 3 3 7号、特公平1 - 4 0 3 3 6号各公報記載の特定の不飽和化合物や、特開平2 - 2 5 4 9 3号公報記載のビニルホスホン酸系化合物等も挙げることができる。また、ある場合には、特開昭61 - 2 2 0 4 8号公報記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。更に日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300 ~ 308ページ(1984年)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することができる。

【0194】

これらの付加重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、硬化性組成物の性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、次のような観点から選択される。

感度の点では1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合、2官能以上が好ましい。また、画像部すなわち硬化膜の強度を高くするためには、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。硬化感度の観点から、(メタ)アクリル酸エステル構造を2個以上含有する化合物を用いることが好ましく、3個以上含有する化合物を用いることがより好ましく、4個以上含有する化合物を用いることが最も好ましい。また、硬化感度、および、未露光部の現像性の観点では、EO変性体を含有することが好ましい。また、硬化感度、および、露光部強度の観点ではウレタン結合を含有することが好ましい。

【0195】

また、硬化性組成物中の他の成分(例えば、樹脂、光重合開始剤、黒色色材)との相溶性、分散性に対しても、付加重合化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や、2種以上の併用により相溶性を向上させることがある。また、基板等との密着性を向上せしめる目的で特定の構造を選択することもあり得る。

【0196】

以上の観点より、ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、トリメチロールプロパントリアクリレート、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、トリメチロールエタントリアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが好ましいものとして挙げられ、また、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)、DPHA - 40H(日本化薬社製)、UA - 306H、UA - 306T、UA - 306I、AH - 600、T - 600、AI - 600(共栄社製)、UA - 7200(新中村化学社製)、TO - 1382(東亜合成社製)が好ましい。

【0197】

中でも、ビスフェノールAジアクリレートEO変性体、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートEO変性体、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートEO変性体などが、市販品としては、DPHA - 40H(日本化薬社製)、UA - 306H、UA - 306T、UA - 306I、AH - 600、T - 600、AI - 600(共栄社製)がより好ましい。

【0198】

10

20

30

40

50

本発明における(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物の含有量は、本発明の黑色硬化性組成物の固形分中に、1質量%~90質量%であることが好ましく、5質量%~80質量%であることがより好ましく、10質量%~70質量%であることが更に好ましい。

【0199】

特に、本発明の黑色硬化性組成物をカラーフィルタの着色パターン形成に使用する場合、(E)エチレン性不飽和二重結合を含有する化合物の含有量は、上記の範囲において5質量%~50質量%であることが好ましく、7質量%~40質量%であることがより好ましく、10質量%~35質量%であることが更に好ましい。

【0200】

本発明の黑色硬化性組成物は、更に、必要に応じて、以下に詳述する任意成分を更に含有してもよい。

以下、本発明の黑色硬化性組成物が含有しうる任意成分について説明する。

【0201】

<増感剤>

本発明の黑色硬化性組成物は、ラジカル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。

本発明に用いることができる増感剤としては、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。

【0202】

本発明の黑色硬化性組成物に用いられる増感剤としては、以下に列挙する化合物類に属しており、且つ、300nm~450nmの波長領域に吸収波長を有するものが挙げられる。

即ち、例えば、多核芳香族類(例えば、フェナントレン、アントラセン、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、9,10-ジアルコキシアントラセン)、キサンテン類(例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンB、ローズベンガル)、チオキサントン類(イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、クロロチオキサントン)、シアニン類(例えば、チアカルボシアニン、オキサカルボシアニン)、メロシアニン類(例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン)、フタロシアニン類、チアジン類(例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー)、アクリジン類(例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン)、アントラキノン類(例えば、アントラキノン)、スクアリウム類(例えば、スクアリウム)、アクリジンオレンジ、クマリン類(例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン)、ケトクマリン、フェノチアジン類、フェナジン類、スチリルベンゼン類、アゾ化合物、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジスチリルベンゼン類、カルバゾール類、ポルフィリン、スピロ化合物、キナクリドン、インジゴ、スチリル、ピリリウム化合物、ピロメテン化合物、ピラゾロトリアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、バルビツール酸誘導体、チオバルビツール酸誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトンなどの芳香族ケトン化合物、N-アリアルオキサゾリジノンなどのヘテロ環化合物などが挙げられる。

【0203】

本発明の黑色硬化性組成物における増感剤として、より好ましい例としては、下記一般式(e-1)~(e-4)で表される化合物が挙げられる。

【0204】

【化57】



(e-1)

10

20

30

40

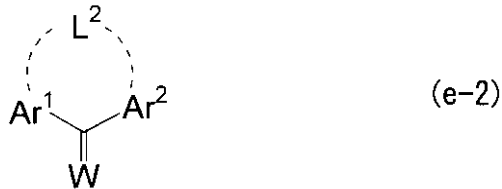
50

【0205】

(式(e-1)中、 A^1 は硫黄原子又は NR^{50} を表し、 R^{50} はアルキル基又はアリール基を表し、 L^1 は隣接する A^1 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{51} 、 R^{52} はそれぞれ独立に水素原子又は一価の非金属原子団を表し、 R^{51} 、 R^{52} は互いに結合して、色素の酸性核を形成してもよい。 W は酸素原子又は硫黄原子を表す。)

【0206】

【化58】



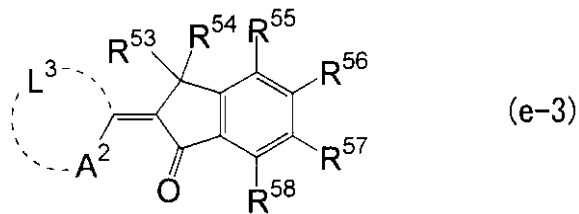
10

【0207】

(式(e-2)中、 Ar^1 及び Ar^2 はそれぞれ独立にアリール基を表し、 $-L^2-$ による結合を介して連結している。ここで L^2 は $-O-$ 又は $-S-$ を表す。また、 W は式(e-1)に示したものと同義である。)

【0208】

【化59】



20

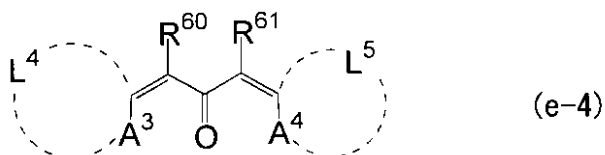
【0209】

(式(e-3)中、 A^2 は硫黄原子又は NR^{59} を表し、 L^3 は隣接する A^2 及び炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 及び R^{58} はそれぞれ独立に一価の非金属原子団の基を表し、 R^{59} はアルキル基又はアリール基を表す。)

30

【0210】

【化60】



40

【0211】

(式(e-4)中、 A^3 、 A^4 はそれぞれ独立に $-S-$ 又は $-NR^{62}$ を表し、 R^{62} は置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基を表し、 L^4 、 L^5 はそれぞれ独立に、隣接する A^3 、 A^4 及び隣接炭素原子と共同して色素の塩基性核を形成する非金属原子団を表し、 R^{60} 、 R^{61} はそれぞれ独立に一価の非金属原子団を表し、又は互いに結合して脂肪族性又は芳香族性の環を形成することができる。)

【0212】

本発明の黑色硬化性組成物中における増感剤の含有量は、深部への光吸収効率と開始分解効率の観点から、固形分換算で、0.1~20質量%であることが好ましく、0.5~15質量%がより好ましい。

50

増感剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

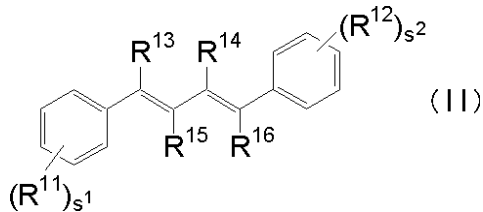
【0213】

また、本発明の黒色硬化性組成物に含有しうる好ましい増感剤としては、上記増感剤の他、下記一般式(II)で表される化合物、及び後記一般式(III)で表される化合物から選択される少なくとも一種が挙げられる。

これらは一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

【0214】

【化61】



10

【0215】

一般式(II)中、 R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に一価の置換基を表し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は、各々独立に水素原子又は一価の置換基を表す。 s^1 は0~5の整数を表し、 s^2 は0~5の整数を表し、 s^1 及び s^2 が両方とも0となることはない。 s^1 が2以上である場合、複数存在する R^{11} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 s^2 が2以上である場合、複数存在する R^{12} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。なお、一般式(II)において二重結合による異性体については、どちらかに限定されるものではない

20

【0216】

一般式(II)で表される化合物としては、波長365nmにおけるモル吸光係数が $500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、波長365nmにおけるモル吸光係数が $3000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、波長365nmにおけるモル吸光係数が $20000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが最も好ましい。各波長でのモル吸光係数の値が上記範囲であると、光吸収効率の観点から感度向上効果が高く好ましい。

【0217】

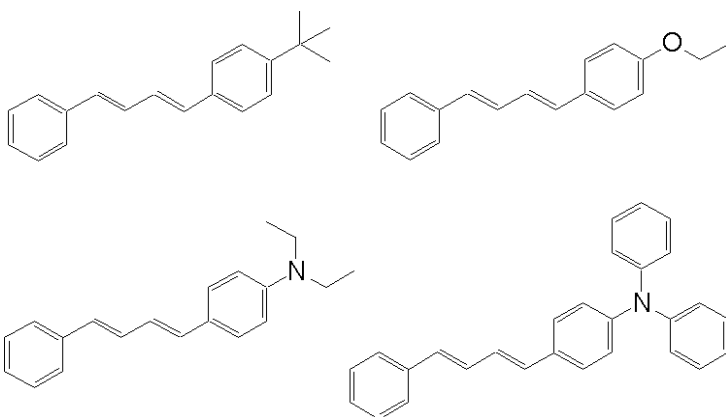
一般式(II)で表される化合物の好ましい具体例を以下に例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

30

なお、本明細書においては、化学式は簡略構造式により記載することもあり、特に元素や置換基の明示がない実線等は、炭化水素基を表す。

【0218】

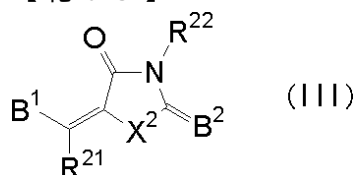
【化62】



40

【0219】

【化 6 3】



【 0 2 2 0】

一般式 (III) 中、 B^1 は置換基を有してもよい芳香族環又はヘテロ環を表し、 X^2 は酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{23})-$ を表し、 B^2 は酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{23})-$ を表す。 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表し、 B^1 、 R^{21} 、 R^{22} 、及び R^{23} は、それぞれ互いに結合して、脂肪族性又は芳香族性の環を形成してもよい。

10

【 0 2 2 1】

一般式 (III) において、 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表す。 R^{21} 、 R^{22} 及び R^{23} が一価の非金属原子を表す場合、置換若しくは非置換のアルキル基、置換若しくは非置換のアリール基、置換若しくは非置換のアルケニル基、置換若しくは非置換の芳香族複素環残基、置換若しくは非置換のアルコキシ基、置換若しくは非置換のアルキルチオ基、ヒドロキシル基、ハロゲン原子であることが好ましい。

【 0 2 2 2】

一般式 (III) で表される化合物は、光重合開始剤の分解効率向上の観点から、 B^2 は酸素原子、又は $-N(R^{23})-$ が好ましい。 R^{23} は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の非金属原子団を表す。更に、 B^2 は $-N(R^{23})-$ であることが最も好ましい。

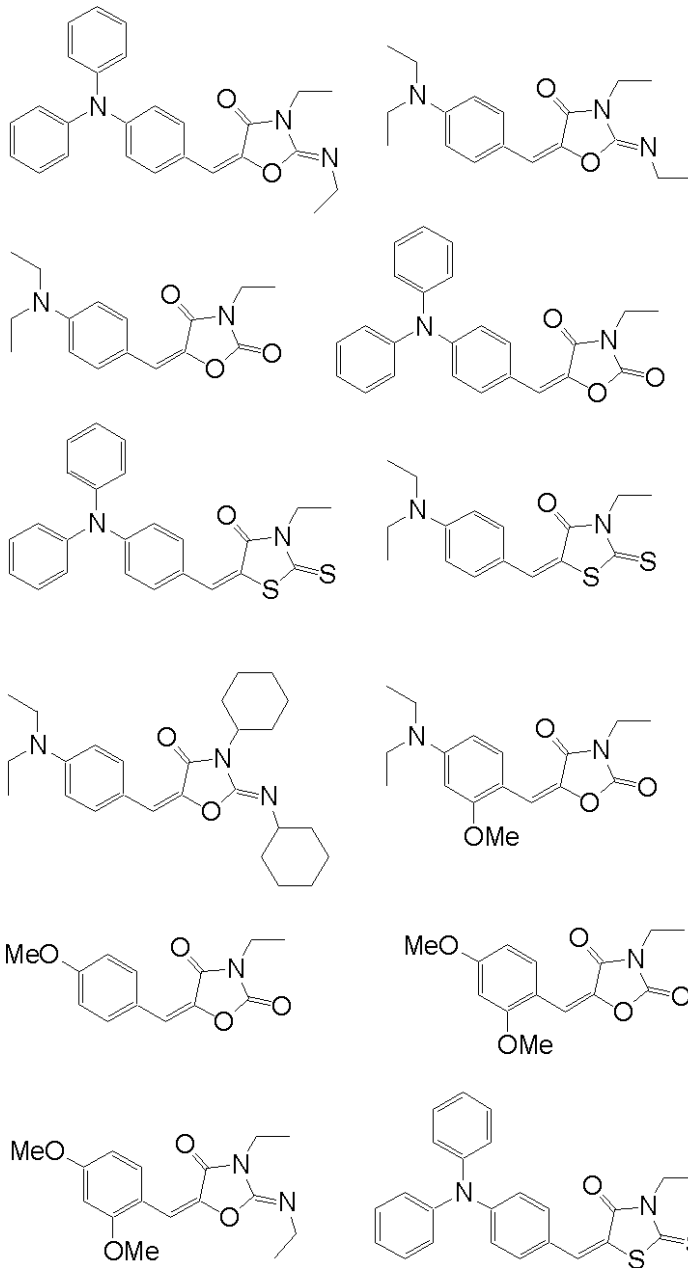
20

【 0 2 2 3】

以下、一般式 (III) で表される化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。また、酸性核と塩基性核を結ぶ 2 重結合による異性体については明らかでなく、本発明はどちらかの異性体に限定されるものでもない。

【 0 2 2 4】

【化 6 4】



10

20

30

【 0 2 2 5】

〔 (G) 共増感剤 〕

本発明の黑色硬化性組成物は、更に (G) 共増感剤を含有することも好ましい。

本発明において共増感剤は、光重合開始剤や (F) 増感剤の活性放射線に対する感度を一層向上させる、或いは、酸素による (E) エチレン性不飽和化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

40

【 0 2 2 6】

このような共増感剤の例としては、アミン類、例えば、M. R. Sanderら著「Journal of Polymer Society」第10巻3173頁(1972)、特公昭44-20189号公報、特開昭51-82102号公報、特開昭52-134692号公報、特開昭59-138205号公報、特開昭60-84305号公報、特開昭62-18537号公報、特開昭64-33104号公報、Research Disclosure 33825号記載の化合物等が挙げられ、具体的には、トリエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ホルミルジメチルアニリン、p-メチルチオジメチルアニリン等が挙げられる。

【 0 2 2 7】

50

共増感剤の別の例としては、チオール及びスルフィド類、例えば、特開昭53-702号公報、特公昭55-500806号公報、特開平5-142772号公報記載のチオール化合物、特開昭56-75643号公報のジスルフィド化合物等が挙げられ、具体的には、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-4(3H)-キナゾリン、2-メルカプトナフタレン等が挙げられる。

【0228】

また、共増感剤の別の例としては、アミノ酸化合物（例、N-フェニルグリシン等）、特公昭48-42965号公報記載の有機金属化合物（例、トリブチル錫アセテート等）、特公昭55-34414号公報記載の水素供与体、特開平6-308727号公報記載のイオウ化合物（例、トリチアン等）等が挙げられる。

10

【0229】

これら共増感剤の含有量は、重合成長速度と連鎖移動のバランスによる硬化速度の向上の観点から、本発明の黒色硬化性組成物の全固形分の質量に対し、0.1~30質量%の範囲が好ましく、1~25質量%の範囲がより好ましく、0.5~20質量%の範囲が更に好ましい。

【0230】

<アルカリ可溶性樹脂>

本発明において使用しうるアルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基（例えばカルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、ヒドロキシル基など）を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。

20

上記アルカリ可溶性樹脂としてより好ましいものは、側鎖にカルボン酸を有するポリマー、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59-53836号、特開昭59-71048号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等のアクリル系共重合体のものが挙げられる。

30

酸価としては、30~150mg KOH/gの範囲が好ましく、35~120mg KOH/gの範囲が最も好ましい。

【0231】

アルカリ可溶性樹脂の具体的な構成単位については、特に（メタ）アクリル酸と、これと共重合可能な他の単量体との共重合体が好適である。前記（メタ）アクリル酸と共重合可能な他の単量体としては、アルキル（メタ）アクリレート、アリール（メタ）アクリレート、ビニル化合物などが挙げられる。ここで、アルキル基及びアリール基の水素原子は、置換基で置換されていてもよい。

前記アルキル（メタ）アクリレート及びアリール（メタ）アクリレートとしては、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)(\text{COOR}^3)$ 〔ここで、 R^1 は水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数6~10の芳香族炭化水素環を表し、 R^3 は炭素数1~8のアルキル基又は炭素数6~12のアラルキル基を表す。〕具体的にはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、トリル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート（アルキルは炭素数1~8のアルキル基）、ヒドロキシグリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等を挙げることができる。

40

【0232】

50

また分子側鎖にポリアルキレンオキサイド鎖を有する樹脂も好ましいものである。前記ポリアルキレンオキサイド鎖としてはポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖、ポリテトラメチレングリコール鎖あるいはこれらの併用も可能であり、末端は水素原子あるいは直鎖もしくは分岐のアルキル基である。

ポリエチレンオキサイド鎖、ポリプロピレンオキサイド鎖の繰り返し単位は1～20が好ましく、2～12がより好ましい。これらの側鎖にポリアルキレンオキサイド鎖を有するアクリル系共重合体は、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、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、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレートなどおよびこれらの末端OH基をアルキル封鎖した化合物、例えばメトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、エトキシポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレートなどを共重合成分とするアクリル系共重合体である。

【0233】

また、前記ビニル化合物としては、 $CH_2 = CR^1R^2$ [ここで、 R^1 は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^2 は炭素数6～10の芳香族炭化水素環を表し、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基又は炭素数6～12のアラルキル基を表す。]具体的には、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、ビニルアセテート、N-ビニルピロリドン、ポリスチレンマクロモノマー、ポリメチルメタクリレートマクロモノマー等を挙げることができる。

これら共重合可能な他の単量体は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。好ましい共重合可能な他の単量体は、アルキル(メタ)アクリレート(アルキルは炭素数2から4のアルキル基)、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート及びスチレンである。

これらの中では特に、ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸共重合体やベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/他のモノマーからなる多元共重合体が好適である。

【0234】

アクリル系共重合体は、既に述べたように、20～200mg KOH/gの範囲の酸価を有する。酸価が200を越えた場合、アクリル系共重合体がアルカリに対する溶解性が大きくなりすぎて現像適正範囲(現像ラチチュード)が狭くなる。一方、20未満と小さすぎると、アルカリに対する溶解性が小さく現像に時間がかかり過ぎて好ましくない。

また、アクリル系共重合体の質量平均分子量Mw(GPC法で測定されたポリスチレン換算値)は、カラーレジストを塗布等の工程上使用しやすい粘度範囲を実現するために、また膜強度を確保するために、2,000～100,000であることが好ましく、より好ましくは3,000～50,000である。

アクリル系共重合体の酸価を上記で特定した範囲とするには、各単量体の共重合割合を適切に調整することによって容易に行うことができる。また、重量平均分子量の範囲を上記範囲とするには、単量体の共重合の際に、重合方法に応じた連鎖移動剤を適切な量使用することにより容易に行うことができる。

アクリル系共重合体は、例えばそれ自体公知のラジカル重合法により製造することができる。ラジカル重合法でアクリル系共重合体を製造する際の温度、圧力、ラジカル開始剤の種類及びその量、溶媒の種類等々の重合条件は、当業者であれば容易に設定することができるし、条件設定が可能である。

【0235】

本発明の黒色硬化性組成物にアルカリ可溶性樹脂を添加する際の添加量としては、組成物の全固形分の5～90質量%であることが好ましく、より好ましくは10～60質量%である。アルカリ可溶性樹脂の量が5質量%より少ないと膜強度が低下し、また、90質量%より多いと、酸性分が多くなるので、溶解性のコントロールが難しくなり、又相対的

10

20

30

40

50

に顔料が少なくなるので十分な画像濃度が得られない。この範囲にあると必要な色濃度の得られる適切な厚さの塗膜が得やすくなる点で好ましい。特に、広幅で大面積の基板への塗布に好適なスリット塗布に対して得率が高く、良好な塗膜を得ることができる。

【0236】

また、本発明における黒色硬化性組成物の架橋効率を向上させるために、重合性基をアルカリ可溶性樹脂に有した樹脂を、単独もしくは重合性基を有しないアルカリ可溶性樹脂と併用してもよく、アリアル基、(メタ)アクリル基、アリアルオキシアルキル基等を側鎖に含有したポリマー等が有用である。

重合性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像液での現像が可能であって、さらに光硬化性と熱硬化性を備えたものである。

これら重合性基を含有するポリマーの例を以下に示すが、COOH基、OH基等のアルカリ可溶性基と炭素-炭素間不飽和結合が含まれていれば下記に限定されない。

(1) 予めイソシアネート基とOH基を反応させ、未反応のイソシアネート基を1つ残し、かつ(メタ)アクリロイル基を少なくとも1つ含む化合物とカルボキシル基を含むアクリル樹脂との反応によって得られるウレタン変性した重合性二重結合含有アクリル樹脂、(2) カルボキシル基を含むアクリル系共重合体と分子内にエポキシ基及び重合性二重結合を共に有する化合物との反応によって得られる不飽和基含有アクリル樹脂、

(3) 酸ペンダント型エポキシアクリレート樹脂、

(4) OH基を含むアクリル共重合体と重合性二重結合を有する2塩基酸無水物を反応させた重合性二重結合含有アクリル樹脂。

上記のうち、特に(1)及び(2)の樹脂が好ましい。

【0237】

本発明における重合性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂の酸価としては好ましくは30~150mg KOH/g、より好ましくは35~120mg KOH/gの範囲であり、また重量平均分子量Mwとしては、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは3,000~50,000である。

【0238】

具体例として、OH基を有する例えば2-ヒドロキシエチルアクリレートと、COOH基を含有する例えばメタクリル酸と、これらと共重合可能なアクリル系若しくはビニル系化合物等のモノマーとの共重合体に、OH基に対し反応性を有するエポキシ環と炭素間不飽和結合基を有する化合物(例えばグリシジルアクリレートなどの化合物)を反応させて得られる化合物、等を使用できる。OH基との反応ではエポキシ環のほかに酸無水物、イソシアネート基、アクリロイル基を有する化合物も使用できる。また、特開平6-102669号公報、特開平6-1938号公報に記載のエポキシ環を有する化合物にアクリル酸のような不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物に、飽和もしくは不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる反応物も使用できる。

【0239】

COOH基のようなアルカリ可溶化基と炭素間不飽和基とを併せ持つ化合物として、例えば、ダイヤナールNRシリーズ(三菱レイヨン(株)製); Photomer 6173(COOH基含有Polyurethane acrylic oligomer、Diamond Shamrock Co. Ltd., 製); ビスコートR-264、KSレジスト106(いずれも大阪有機化学工業(株)製); サイクロマーPシリーズ、プラクセルCF200シリーズ(いずれもダイセル化学工業(株)製); Ebecryl 3800(ダイセルユーシービー(株)製)、などが挙げられる。

【0240】

<その他の高分子>

本発明の黒色硬化性組成物は、分散安定性の向上、現像性制御などの観点から、他の高分子材料〔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〕、および、ポリ

10

20

30

40

50

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等の分散剤をさらに添加することができる。このような他の高分子材料は、その構造からさらに直鎖状高分子、末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子に分類することができる。

【0241】

併用可能な上記高分子材料は顔料の表面に吸着し、再凝集を防止する様に作用する。そのため、顔料表面へのアンカー部位を有する末端変性型高分子、グラフト型高分子、ブロック型高分子が好ましい構造として挙げることができる。本発明に用いる他の高分子材料の具体例としては、BYK Chemie社製「Disperbyk-101（ポリアミドアミン燐酸塩）、107（カルボン酸エステル）、110（酸基を含む共重合体）、130（ポリアミド）、161、162、163、164、165、166、170（高分子共重合体）」、「BYK-P104、P105（高分子量不飽和ポリカルボン酸）」、EFKA社製「EFKA4047、4050、4010、4165（ポリウレタン系）、EFKA4330、4340（ブロック共重合体）、4400、4402（変性ポリアクリレート）、5010（ポリエステルアミド）、5765（高分子量ポリカルボン酸塩）、6220（脂肪酸ポリエステル）、6745（フタロシアニン誘導体）、6750（アゾ顔料誘導体）」、味の素ファインテクノ社製「アジスパーPB821、PB822」、共栄社製「フローレントG-710（ウレタンオリゴマー）」、「ポリフローNo.50E、No.300（アクリル系共重合体）」、楠本化成社製「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）」、ルーブリゾール社製「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、17000、27000（末端部に機能部を有する高分子）、24000、28000、32000、38500（グラフト型高分子）」、日光ケミカル社製「ニッコールT106（ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート）、MYS-IEX（ポリオキシエチレンモノステアレート）」（以上、商品名）

、或いは、メタクリル酸/メタクリル酸ベンジル、好ましくは、酸価が20~150mg KOHのメタクリル酸/メタクリル酸ベンジル等が挙げられる。

【0242】

これらの高分子材料は、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。高分子材料を併用する場合、本発明における高分子材料の含有量としては、本発明の特定樹脂に対して、1質量%~100質量%であることが好ましく、3質量%~80質量%がより好ましく、5質量%~50質量%が更に好ましい。

本発明の顔料分散液は、前記本発明の特定樹脂を顔料分散剤として用いるため、微細な顔料を高濃度で含む場合においても、顔料の分散性と分散安定性に優れる。

【0243】

<重合禁止剤>

本発明においては、黒色硬化性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和二重結合を有する化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。

本発明に用いる熱重合防止剤としては、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-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-t-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、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。

【0244】

重合禁止剤の添加量は、黒色硬化性組成物の質量に対して約 0.01 質量% ~ 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感光層の表面に偏在させてもよい。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。

【0245】

<その他の添加剤>

さらに、本発明においては、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、可塑剤等の公知の添加剤、基板密着性を向上させる基板密着剤を加えてもよい。

可塑剤としては例えばジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、トリエチレングリコールジカプリレート、ジメチルグリコールフタレート、トリクレジルホスフェート、ジオクチルアジペート、ジブチルセバケート、トリアセチルグリセリン等があり、結合剤を使用した場合、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と結合剤との合計質量に対し 10 質量% 以下添加することができる。

【0246】

本発明の黒色硬化性組成物を基板等の硬質材料表面に適用する場合には、該硬質材料表面との密着性を向上させるための添加剤（以下、「基板密着剤」と称する。）を加えてもよい。

基板密着剤としては、公知の材料を用いることができるが、特にシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤を用いることが好ましい。

【0247】

シラン系カップリング剤としては、例えば、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - (2-アミノエチル)アミノプロピルジメトキシシラン、
 - (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルトリメトキシシラン、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 - イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、
 - イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、
 N - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 アミノシラン、
 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、
 メチルトリメトキシシラン、
 メチルトリエトキシシラン、
 ビニルトリアセトキシシラン、
 - クロロプロピルトリメトキシシラン、
 ヘキサメチルジシラザン、
 - アニリノプロピルトリメトキシシラン、
 ビニルトリメトキシシラン、
 ビニルトリエトキシシラン、
 ビニルトリス(- メトキシエトキシ)シラン、
 オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、
 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、
 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、
 メチルトリクロロシラン、
 ジメチルジクロロシラン、
 トリメチルクロロシラン、
 2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、
 ビスアリルトリメトキシシラン、
 テトラエトキシシラン、
 ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、
 フェニルトリメトキシシラン、
 N-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、
 N-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、
 (メタクリロキシメチル)メチルジエトキシシラン、
 (アクリロキシメチル)メチルジメトキシシラン、
 等が挙げられる。

中でも -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 -アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、
 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、
 -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、
 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0248】

チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2，2 - ジアリルオキシメチル）ビス（ジ - トリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、トリイソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ（N - アミドエチル・アミノエチル）チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げられる。

10

【0249】

アルミニウム系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0250】

基板密着剤の含有量は、黒色硬化性組成物の未露光部に残渣が残らないようにする観点から、本発明の硬化性組成物の全固形分に対して、0.1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以上20質量%以下であることがより好ましく、1質量%以上10質量%以下であることが特に好ましい。

20

【0251】

<カラーフィルタ及びその製造方法>

次に、本発明のカラーフィルタ及びその製造方法について説明する。

本発明のカラーフィルタは、支持体上に、本発明のカラーフィルタ用黒色硬化性組成物を用いてなる着色パターンを有することを特徴とする。

以下、本発明のカラーフィルタについて、その製造方法（本発明のカラーフィルタの製造方法）を通じて詳述する。

【0252】

本発明のカラーフィルタの製造方法は、支持体上に、本発明のカラーフィルタ用黒色硬化性組成物を塗布して黒色硬化性組成物層を形成する工程（以下、適宜「黒色硬化性組成物層形成工程」と略称する。）と、前記黒色硬化性組成物層をマスクを介して露光する工程（以下、適宜「露光工程」と略称する。）と、露光後の前記黒色硬化性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、を含むことを特徴とする。

30

【0253】

具体的には、本発明のカラーフィルタ用黒色硬化性組成物を、直接又は他の層を介して支持体（基板）上に塗布して、黒色硬化性組成物層を形成し（黒色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）、各色（3色或いは4色）の画素からなるパターン状皮膜を形成し、本発明のカラーフィルタを製造することができる。

40

以下、本発明のカラーフィルタの製造方法における各工程について説明する。

【0254】

〔黒色硬化性組成物層形成工程〕

黒色硬化性組成物層形成工程では、支持体上に、本発明のカラーフィルタ用黒色硬化性組成物を塗布して黒色硬化性組成物層を形成する。

【0255】

本工程に用いる支持体としては、例えば、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、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や、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や、相補性金属

50

酸化膜半導体（CMOS）等が挙げられる。これらの基板は、各画素を隔離するブラックストライプが形成されている場合もある。

また、これらの支持体上には、必要により、上部の層との密着改良、物質の拡散防止或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。

【0256】

支持体上への本発明のカラーフィルタ用黑色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、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。

【0257】

カラーフィルタ用黑色硬化性組成物の塗布膜厚としては、プリベーク後の膜厚に換算して、 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ が更に好ましい。

また、固体撮像素子用のカラーフィルタを製造する際には、カラーフィルタ用黑色硬化性組成物の塗布膜厚としては、解像度と現像性の観点から、プリベーク後の膜厚に換算して、 $0.35\mu\text{m} \sim 1.5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.40\mu\text{m} \sim 1.0\mu\text{m}$ がより好ましい。

【0258】

支持体上に塗布されたカラーフィルタ用黑色硬化性組成物は、通常、 $70 \sim 110$ で2分～4分程度の条件下で乾燥され、黑色硬化性組成物層が形成される。

【0259】

〔露光工程〕

露光工程では、前記黑色硬化性組成物層形成工程において形成された黑色硬化性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 $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましく、 $10\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ が最も好ましい。特に、固体撮像素子用途では、 $100 \sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく、またLCD用途では $50 \sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ が最も好ましい。

【0260】

〔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、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望ましい。現像温度としては通常 $20 \sim 30$ であり、現像時間は $20 \sim 90$ 秒である。

【0261】

現像液に用いるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム等の無機現像液も使用可能であるが、好ましくは有機系現像液であり、具体的にはアンモニア水、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-ウンデセンなどの有機アルカリ性化合物を濃度が $0.001 \sim 10$ 質量%、好ましくは $0.01 \sim 1$ 質量%となるように純水で希釈したアルカリ性水溶液が使用される。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。

【0262】

なお、本発明のカラーフィルタの製造方法においては、上述した、黑色硬化性組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程を行った後に、必要により、形成された着色パターンを加熱及び/又は露光により硬化する硬化工程を含んでいてもよい。

【0263】

以上説明した、黑色硬化性組成物層形成工程、露光工程、及び現像工程（更に、必要に

10

20

30

40

50

より硬化工程)を所望の色相数だけ繰り返すことにより、所望の色相よりなるカラーフィルタが作製される。

【0264】

本発明のカラーフィルタは、本発明のカラーフィルタ用黒色硬化性組成物を用いているため、形成された着色パターンが支持体基板との高い密着性を示し、硬化した組成物は耐現像性に優れるため、露光感度に優れ、露光部の基板との密着性が良好であり、かつ、所望の断面形状を与える高解像度のパターンを形成することができる。従って、液晶表示素子やCCD等の固体撮像素子に好適に用いることができ、特に100万画素を超えるような高解像度のCCD素子やCMOS等に好適である。つまり、本発明のカラーフィルタは、固体撮像素子に適用されることが好ましい。

10

本発明のカラーフィルタは、例えば、CCD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カラーフィルタとして用いることができる。

【実施例】

【0265】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明がこれらにより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。

なお、実施例中、酸価及びアミン価は電位差法(溶媒テトラヒドロフラン/水=100/10(体積比)、滴定液0.01N水酸化ナトリウム水溶液(酸価)、0.01N塩酸(アミン価))により決定した。

20

【0266】

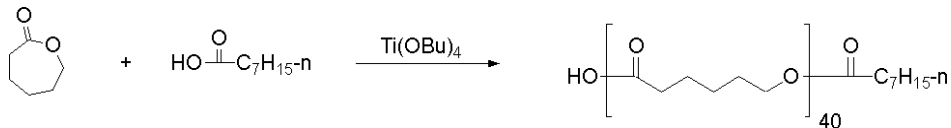
(合成例1)ポリエステル(i-1)の合成

n-オクタン酸6.4g、ε-カプロラクトン200g、チタン(IV)テトラブトキシド5gを混合し、160℃で8時間加熱した後、室温まで冷却しポリエステル(i-1)を得た。

スキームを以下に示す。

【0267】

【化65】



30

【0268】

(合成例2~10)

合成例1でカルボン酸、ラクトンを表1のように変更し、さらにカルボン酸の仕込み量を変更する以外は合成例1と同様にして、ポリエステル(i-2)~(i-10)を得た。これらの合成例で得た樹脂の数平均分子量、重量平均分子量を既述のGPC法により測定した。結果を下記表1に示す。また、原料仕込み比より算出したラクトン繰り返し単位の単位数をととも下記表1に示す。

【0269】

【表 1】

	ポリエステル	カルボン酸(含有量:g)	ラクトン	重量平均分子量	数平均分子量	ラクトン繰り返し単位数
合成例 1	(i-1)	n-オクタン酸(6.4)	ϵ -カプロラクトン	15,000	10,000	40
合成例 2	(i-2)	n-オクタン酸(12.6)	ϵ -カプロラクトン	8,000	6,000	20
合成例 3	(i-3)	n-オクタン酸(5.1)	ϵ -カプロラクトン	18,000	14,000	50
合成例 4	(i-4)	パルミチン酸(5.6)	ϵ -カプロラクトン	25,000	16,500	80
合成例 5	(i-5)	パルミチン酸(7.5)	ϵ -カプロラクトン	23,000	19,000	60
合成例 6	(i-6)	デカン酸(15.1)	ϵ -カプロラクトン	8,000	5,500	20
合成例 7	(i-7)	12-ヒドロキシステアリン酸(17.5)	ϵ -カプロラクトン	10,000	8,000	30
合成例 8	(i-8)	12-ヒドロキシステアリン酸(5.25)	δ -デカノラクトン	30,000	21,000	100
合成例 9	(i-9)	リノール酸(10.4)	ϵ -カプロラクトン	19,000	14,000	50
合成例 10	(i-10)	2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸(6.5)	ϵ -カプロラクトン	15,000	12,000	20

10

【0270】

(合成例 11) ポリエステル(i-11)の合成

20

窒素気流下、12-ヒドロキシステアリン酸 100 g、チタン(IV)テトラブトキシド 0.1 g 及びキシレン 300 g を混合し、外温 160 で生成する水をディーンスターク管で留去しながら反応した。GPC 測定における数平均分子量が 8,000、重量平均分子量が 12,000 となったところで加熱を停止し、ポリエステル(i-11)を得た。

【0271】

(合成例 12) ポリエステル(i-12)の合成

合成例 11 と同様の実験を行い、GPC 測定における数平均分子量が 6,000、重量平均分子量が 11,000 となったところで加熱を停止し、ポリエステル(i-12)を得た。

30

【0272】

(合成例 13) ポリエステル(i-13)の合成

窒素気流下、アジピン酸 307 g、ネオペンチルグリコール 110 g、1,4-ブタンジオール 57 g 及びエチレングリコール 26 g を外温 160 で生成する水をディーンスターク管で留去しながら反応した。GPC 測定における数平均分子量が 8,000、重量平均分子量が 13,000 となったところで反応を停止し、ポリエステル(i-13)を得た。

【0273】

(合成例 14) マクロモノマー(i-14)の合成

窒素気流下、メタクリル酸メチル 50 g (500 mmol)、プロピレングリコールモノメチルエーテル 100 g、2-メルカプトプロピオン酸 2.5 g (23.6 mmol) を 80 に加熱した。次に、V-601 (アゾビス(イソ酪酸)ジメチル 和光純薬製) 0.1 g を添加し、3 時間後、さらに V-601 を 0.1 g 添加し、4 時間加熱した。その後、メタクリル酸グリシジル 3.35 g (23.6 mmol) 及びテトラブチルアンモニウムプロミド 0.5 g を添加し、80 で 5 時間加熱した。放冷後、水 200 mL とメタノール 800 mL の混合溶媒を用いて再沈し、乾燥後、マクロモノマー(i-14)を 55 g 得た。

40

【0274】

(合成例 15)

[樹脂(J-1)の合成]

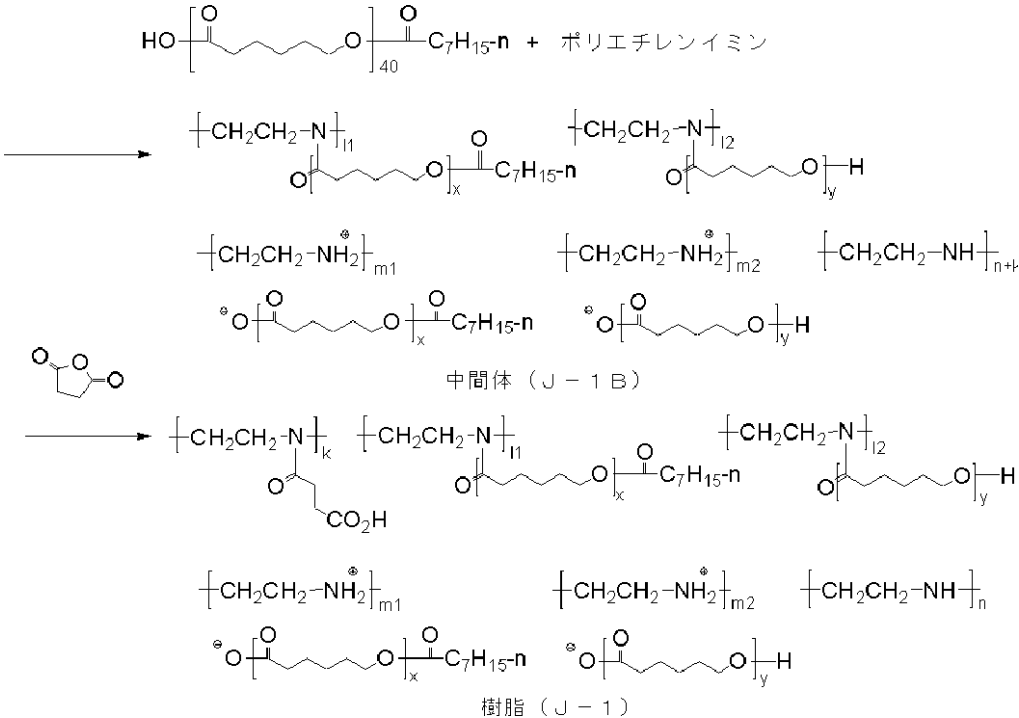
50

ポリエチレンイミン (SP-018、数平均分子量 1,800、日本触媒製) 10 g 及び、Y 前駆体 y としてポリエステル (i-1) 100 g を混合し、120 で 3 時間加熱して、中間体 (J-1B) を得た。その後、65 まで放冷し、X 前駆体 x として無水コハク酸 3.8 g を含有するプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート (以下、PGMEA と称することがある) 200 g をゆっくり添加し 2 時間攪拌した。その後、PGMEA を添加し、樹脂 (J-1) の PGMEA 10 質量% 溶液を得た。樹脂 (J-1) は、ポリエステル (i-1) 由来の側鎖と、無水コハク酸由来の pKa が 1.4 以下である官能基 (カルボキシル基) を有する基とを有するものである。

合成スキームを以下に示す。

【0275】

【化66】



【0276】

中間体 (J-1B) の酸価滴定を行ったところ、酸価が 0.11 mmol/g であることが確認できた。また、樹脂 (J-1) のアミン価滴定、酸滴定を行ったところ、酸価が 0.31 mmol/g、アミン価が 0.83 mmol/g であった。すなわち、樹脂 (J-1) の酸価と中間体 (J-1B) の酸価の差より、一般式 (J-1) に相当する繰り返し単位のモル% が、樹脂 (J-1) のアミン価と反応前の樹脂の窒素原子数の差より (l₁ + l₂) (= 一般式 (I-2) に相当する繰り返し単位のモル%) が、中間体 (J-1B) の酸価より (m₁ + m₂) (= 一般式 (I-3) に相当する繰り返し単位のモル%) が計算でき、k / (l₁ + l₂) / (m₁ + m₂) / n = 10 / 50 / 5 / 35 となる。

即ち、一般式 (I-1) で表される繰り返し単位において、X が -COCH₂CH₂CO₂H である繰り返し単位を 10 モル%、一般式 (I-2) で表される繰り返し単位において、Y がポリ(-カプロラク톤) であるものを 50 モル% 含む樹脂であることがわかる。また、GPC 法による重量平均分子量は 24,000 であった。

【0277】

(合成例 16 ~ 31)

[樹脂 (J-2) ~ (J-13) の合成]

表 2 及び表 3 に記載の如き、アミノ基含有樹脂と、X 前駆体 x と、前記合成例 1 ~ 13 で得たポリエステルと、を用いた他は、合成例 15 と同様に合成を行い、樹脂 (J-2) ~ (J-13) の PGMEA 10 質量% 溶液を得た。また、樹脂 (J-13) は、反応液

10

20

30

40

50

を水で再沈し、乾燥後、PEGMAで10質量%溶液としたものを用いた。

合成に用いたアミノ基含有樹脂は、以下に示すとおりである。

SP-003 (ポリエチレンイミン (日本触媒製) 数平均分子量300)

SP-006 (ポリエチレンイミン (日本触媒製) 数平均分子量600)

SP-012 (ポリエチレンイミン (日本触媒製) 数平均分子量1,200)

SP-018 (ポリエチレンイミン (日本触媒製) 数平均分子量1,800)

【0278】

(合成例32)

[樹脂(J-14)の合成]

ディーンスターク管を備えた反応器中、ポリアリルアミン(PAA-03、重量平均分子量3,000、日本触媒製)水溶液100g、トルエン500gを外温130で水分の留去が停止するまで還流し、その後、濃縮してトルエンを除いた。次に、ポリエステル(i-1)100gを混合し、120で3時間加熱した。その後、65まで放冷し、無水コハク酸(X前駆体x)3.8gを含有するPGMEA200gをゆっくり添加し2時間撹拌した。その後、PGMEAを添加し、樹脂(J-14)のPGMEAの10質量%溶液を得た。

10

【0279】

(合成例33~40)

[樹脂(J-15)~(J-26)の合成]

表2及び表3に記載の如き、アミノ基含有樹脂と、X前駆体xと、前記合成例1~13で得たポリエステルと、を用いた他は、合成例32と同様に合成を行い、樹脂(J-15)~(J-26)のPGMEAの10質量%溶液を得た。

20

合成に用いたアミノ基含有樹脂は、以下に示すとおりである。

PAA-01 (ポリアリルアミン (日東紡製) 重量平均分子量1,000)

PAA-03 (ポリアリルアミン (日東紡製) 重量平均分子量3,000)

PAA-05 (ポリアリルアミン (日東紡製) 重量平均分子量5,000)

PAA-08 (ポリアリルアミン (日東紡製) 重量平均分子量8,000)

【0280】

(合成例42)

[樹脂(J-27)の合成]

モノマー(B)0.50g(3.5mmol)、マクロモノマー(i-14)55g(23mmol)、メタクリル酸2-(N,N-ジメチルアミノエチル)(9.6mmol)1.50g、ドデカンチオール0.2g(1.0mmol)をジメチルスルホキシド200gとN-メチルピロリドン100gの混合溶媒に溶解させた。80に加熱後、V-601を0.1g添加し3時間撹拌した。その後、V-601を0.1g添加し、3時間撹拌後、放冷した。得られた溶液を水4000Lに1時間かけて滴下し、析出した樹脂を濾過で採取した。乾燥後、1-メトキシ-2-プロパノールに溶解させ、10質量%溶液を得た。

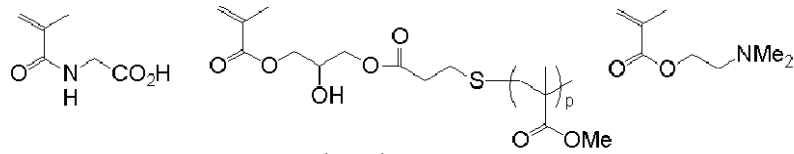
30

合成スキームを以下に示す。

【0281】

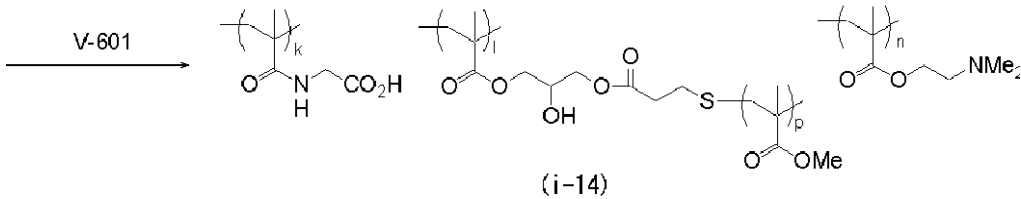
40

【化 6 7】



モノマー (B)

(i-14)



10

【 0 2 8 2】

(合成例 4 2 ~ 4 4)

[比較用樹脂 (J - 2 8) ~ (J - 3 0) の合成]

合成例 1 5 ~ 1 7 において、X 前駆体 x としての無水コハク酸を添加しなかった以外は同様の操作を行い、比較用樹脂 (J - 2 8) ~ (J - 3 0) を得た。

【 0 2 8 3】

(酸価及びアミン価の測定)

得られた樹脂 (J - 1) ~ (J - 2 7)、比較例樹脂 (J - 2 8) ~ (J - 3 0) の酸価及びアミン価を既述の方法により測定した。結果を表 2 及び表 3 に併記した。

これらの測定結果より、中間体酸価と目的樹脂酸価の側鎖に p K a が 1 4 以下である官能基が存在することが確認できた。

20

【 0 2 8 4】

【 表 2 】

合成例	樹脂	アミノ基 含有樹脂 (g)	ポリエステル	X前駆体x (g)	中間体酸価 (mgKOH/g)	中間体 アミン価	目的樹脂物 酸価 (mgKOH/g)	目的樹脂 アミン価 (mgKOH/g)	重量 平均 分子量
合成例 15	(J-1)	SP-018(10)	(i-1)	無水コハク酸(2.3)	6.2	56.7	17.7	46.6	24000
合成例 16	(J-2)	SP-006(10)	(i-2)	無水グルタル酸(1.2)	11.8	72.9	17.1	67.3	6000
合成例 17	(J-3)	SP-012(15)	(i-3)	無水コハク酸(0.5)	6.2	85.8	8.6	84.7	18000
合成例 18	(J-4)	SP-006(10)	(i-4)	ジケテン(3.8)	5.0	62.8	23.8	45.4	18000
合成例 19	(J-5)	SP-200(5)	(i-5)	無水コハク酸(3.0)	6.7	38.1	22.3	23.6	52000
合成例 20	(J-6)	SP-018(10)	(i-6)	ブタンスルトン(1.6)	11.8	49.4	17.7	41.0	12000
合成例 21	(J-7)	SP-018(10)	(i-7)	無水シクロヘキサン ジカルボン酸(1.8)	8.4	87.0	17.1	76.9	15000
合成例 22	(J-8)	SP-012(10)	(i-8)	無水マレイン酸(2.1)	6.7	75.7	18.9	61.7	28000
合成例 23	(J-9)	SP-006(5)	(i-9)	無水コハク酸(1.5)	17.4	44.9	25.3	33.7	15000
合成例 24	(J-10)	SP-003(8)	(i-10)	無水コハク酸(2.2)	2.8	70.7	14.0	61.7	8000
合成例 25	(J-11)	SP-006(14)	(i-11)	無水シクロヘキサン ジカルボン酸(1.8)	11.8	87.0	23.1	76.9	5000
合成例 26	(J-12)	SP-012(10)	(i-12)	アクリル酸(2.1)	6.2	58.2	16.7	47.7	15000
合成例 27	(J-13)	SP-006(10)	(i-13)	無水コハク酸(2.2)	11.8	55.5	27.8	37.6	10000
合成例 28	(J-14)	PAA-08(15)	(i-1)	無水グルタル酸(9.0)	6.2	46.0	41.9	11.8	40000
合成例 29	(J-15)	PAA-15(15)	(i-2)	ジケテン(4.3)	6.2	34.2	26.4	12.3	42000

【 0 2 8 5 】

【表 3】

	樹脂	アミノ基 含有樹脂 (g)	ポリエステル	X前駆体x (g)	中間体酸値 (mgKOH/g)	中間体 アミン値	目的樹脂物 酸値 (mgKOH/g)	目的樹脂 アミン値 (mgKOH/g)	重量 平均 分子量
合成例 30	(J-16)	PAA-15(10)	(i-3)	無水コハク酸(3.2)	8.4	43.2	24.3	28.6	15000
合成例 31	(J-17)	PAA-01(12)	(i-4)	無水コハク酸(1.0)	2.8	53.3	7.8	47.7	6000
合成例 32	(J-18)	PAA-03(10)	(i-5)	無水コハク酸(1.1)	5.6	57.2	11.2	53.3	17000
合成例 33	(J-19)	PAA-05(10)	(i-6)	ブタンスルトン(2.5)	18.0	49.4	27.1	36.5	12000
合成例 34	(J-20)	PAA-03(12)	(i-7)	無水コハク酸(5.1)	14.0	74.1	38.5	48.8	8000
合成例 35	(J-21)	PAA-08(15)	(i-8)	無水コハク酸(2.2)	5.6	79.7	16.1	70.1	32000
合成例 36	(J-22)	PAA-03(14)	(i-9)	無水シクロヘキサン ジカルボン酸(3.0)	12.3	76.3	21.7	67.3	15000
合成例 37	(J-23)	PAA-15(15)	(i-10)	無水コハク酸(2.5)	2.2	28.6	14.2	18.0	18000
合成例 38	(J-24)	PAA-03(12)	(i-11)	無水コハク酸(2.1)	6.7	47.1	17.1	36.5	5000
合成例 39	(J-25)	PAA-05(10)	(i-12)	アクリル酸(1.2)	10.1	44.2	16.2	38.1	18000
合成例 40	(J-26)	PAA-05(5)	(i-13)	無水コハク酸(0.5)	6.7	16.3	9.4	14.0	11000
合成例 41	(J-27)	-	-	-	-	-	3.4	9.5	32000
合成例 42 (比較例)	(J-28)	SP-018(10)	(i-1)	-	-	-	6.2	58.9	24000
合成例 43 (比較例)	(J-29)	SP-003(10)	(i-2)	-	-	-	12.3	74.1	6000
合成例 44 (比較例)	(J-30)	SP-012(15)	(i-3)	-	-	-	6.7	88.6	18000

10

20

30

【0286】

〔分散液の調製〕

40

〔実施例 1〕

黒色色材(表4記載)、分散樹脂、アルカリ可溶性樹脂(ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体(=70/30モル比、Mw:30000)のプロピレングリコールモノメチルアセテート溶液(固形分40質量%)を表4に従い混合し、二本ロールにて高粘度分散処理を施した。このときの粘度を粘度Aとする。次に、得られた分散物にアルカリ可溶性樹脂(上記のベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルアセテート溶液)10部、プロピレングリコールモノメチルアセテート200部を添加し、3000rpmの条件でホモジナイザーを用いて3時間攪拌した。得られた混合溶液を、0.3mm径のジルコニアビーズを用いて、分散機(商品名ディスパーマットGETZMANN社製)にて5時間微分散処理を施して、分散液(

50

L-1)を調製した。このときの粘度を粘度Bとする。

【0287】

得られた分散液の粘度を測定し、分散安定性(保存温度25)を評価した。

- 評価基準 -

○ : 分散一か月後、粘度上昇は0~5%未満であった。

○ : 分散一か月後、5%以上10%未満の粘度上昇が認められた。

× : 分散一か月後、10%以上の粘度上昇が認められた。

【0288】

【表4】

	分散液	黒色色材	分散樹脂	アルカリ可溶性樹脂	粘度A (mPa·s)	粘度B (mPa·s)	分散安定性
実施例 1	L-1	A (45)	J-1 (10)	(2)	4000	7.0	○
実施例 2	L-2	B (30)	J-2 (10)	(2)	7000	5.0	○
実施例 3	L-3	A (45)	J-3 (10)	(1)	4000	7.0	○
実施例 4	L-4	A (45)	J-4 (10)	(0)	4000	7.0	○
実施例 5	L-5	A (45)	J-5 (10)	(1)	4000	7.0	○
実施例 6	L-6	A (45)	J-6 (10)	(2)	4000	5.0	○
実施例 7	L-7	A (45)	J-7 (10)	(5)	4000	5.0	○
実施例 8	L-8	A (45)	J-8 (10)	(2)	4000	7.0	○
実施例 9	L-9	A (45)	J-9 (10)	(2)	4000	7.0	○
実施例 10	L-10	A (45)	J-10 (10)	(2)	4000	7.0	○
実施例 11	L-11	A (45)	J-11 (10)	(2)	4000	7.0	○
実施例 12	L-12	A (45)	J-12 (10)	(2)	4000	7.0	○
実施例 13	L-13	A (45)	J-13 (10)	(2)	4000	7.0	○
実施例 14	L-14	A (45)	J-14 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 15	L-15	A (45)	J-15 (10)	(2)	4000	6.0	○
実施例 16	L-16	A (45)	J-16 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 17	L-17	A (45)	J-17 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 18	L-18	A (45)	J-18 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 19	L-19	A (45)	J-19 (10)	(2)	4000	6.0	○
実施例 20	L-20	B (30)	J-20 (10)	(2)	7000	6.0	○
実施例 21	L-21	A (45)	J-21 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 22	L-22	A (45)	J-22 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 23	L-23	A (45)	J-23 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 24	L-24	A (45)	J-24 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 25	L-25	A (45)	J-25 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 26	L-26	A (45)	J-26 (10)	(2)	4000	8.0	○
実施例 27	L-27	B (30)	J-27 (10)	(2)	7000	10.0	○
比較例 1	L-28	A (45)	J-28 (10)	(2)	4000	15.0	△
比較例 2	L-29	A (45)	J-29 (10)	(10)	4000	25.0	×
比較例 3	L-30	B (30)	J-30 (10)	(2)	7000	15.0	×

【0289】

表4の「黒色色材」で、A、およびBは以下の通りである。

A : チタンブラック13M-T (株式会社ジェムコ製) (平均1次粒子径60nm)

B : カーボンブラック (Pigment Black 7) (平均1次粒子径15nm)。

また表4で、黒色色材、分散樹脂、およびアルカリ可溶性樹脂の欄の()内は、使用した各素材の質量部(溶液の場合は、固形分の質量部)を表す。

【0290】

表4から以下のことがわかる。本発明の特定樹脂である分散樹脂J-1~J-26を用

10

20

30

40

50

いた実施例は分散液の粘度（粘度B）が低く、しかも分散液を1ヶ月間保存しても粘度上昇が殆ど見られなかった。これに対し本発明の特定樹脂を用いていない比較例は分散液の粘度が高く、しかも保存によって粘度上昇が大きく、保存安定性が不良で使用できないものであった。

【0291】

[実施例2～27及び比較例28～30]

実施例1での二本ロールによる高粘度分散処理で、黒色色材の種類、その量、分散樹脂の種類、およびアルカリ可溶性樹脂の量を表4に記載のように変更した以外は、実施例1と同様にして分散液を得て、評価を行った。結果を表4に示す。評価の結果、本発明の特定樹脂は比較例の樹脂に対し、分散安定性が良好であることが明らかである。

10

【0292】

[実施例28]

[黒色硬化性組成物の調整]

下記成分を混合し、黒色硬化性組成物M-1を得た。

【0293】

- ・アルカリ可溶性樹脂（ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体のプロピレングリコールモノメチルアセテート溶液（=70/30、Mw：30000、固形分40質量%） 1.6部
- ・エチレン性不飽和二重結合を含む化合物（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート） 2.3部
- ・エチレン性不飽和二重結合を含む化合物（エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート） 0.8部
- ・表4に記載の分散液（L-1～L-30） 30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 10部
- ・エチル-3-エトキシプロピオネート 8部
- ・開始剤：表5に記載 0.8部

20

【0294】

[固体撮像子用遮光膜の作成及び評価]

上記の黒色硬化性組成物M-1を用いて、塗布後に表面温度120℃で120秒間ホットプレートでの加熱処理後の膜厚が1.0μmになるようにスピコート塗布回転数を調整し、シリコンウエハ上に均一に塗布して1.0μmの塗膜を得た。

30

次いで、i線ステッパー、FPA-3000iS+（キャノン（株）製）を使用して3mm角のパターンを有するフォトマスクを介して、100～5000mJ/cm²の範囲の露光量を、100mJ/cm²の刻みで変化させて照射した。

照射後に、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）0.3%水溶液を用いて、23℃にて60秒間パドル現像を行い、その後、純水を用いて20秒スピンスォーにて、リンスを行い、更に純水にて水洗を行った。その後、付着した水滴を高度のエアーで除去し、基板を自然乾燥させ、黒色画像パターンを得た。

【0295】

[評価]

40

上記の黒色硬化性組成物M-1を用いて、以下のような評価を行った。その結果を表5に示す。

【0296】

- 露光感度評価 -

上記露光工程において照射された領域の現像後の膜厚が、露光前の膜厚100%に対して95%以上であった最小の露光量を測定し、これを露光感度として評価した。

【0297】

- 保存安定性（経時安定性）評価 -

また、上記のようにして得られた黒色硬化性組成物E-1～E-24、E'-1～E'-16の経時安定性（保存安定性）について、下記の方法で評価した。

50

即ち、黒色硬化性組成物 E - 1 ~ E - 24、E' - 1 ~ E' - 16 を室温で 1 ヶ月保存した後、粘度変化の度合いを下記判定基準に従って評価した。

- 判定基準 -

： 3 % 未満の粘度変化。

： 3 % 以上 10 % 未満の粘度変化。

x : 10 % 以上の粘度変化。

【 0 2 9 8 】

- 残渣評価 -

更に、上記のようにして得られた黒色硬化性組成物 E - 1 ~ E - 24、E' - 1 ~ E' - 16 の現像性について、下記の方法で評価した。

10

即ち、上記感度評価の際の露光工程において、光が照射されなかった領域（未露光部）の残渣の有無を観察し、現像性を評価した。評価基準は以下の通りである。

- 評価基準 -

： 未露光部に、残渣がまったく確認されなかった

： 未露光部に、残渣がわずかに確認されたが、実用上問題のない程度であった

x : 未露光部に、残渣が著しく確認された。

- ステップの評価 -

得られた遮光膜パターンを光学顕微鏡で撮影し、ステップ領域の幅を測定した。ステップ領域の幅が狭い程、中央部及び周辺部の遮光能に優れていることを示す。

20

【 0 2 9 9 】

(実施例 29 ~ 54、比較例 4 ~ 6)

表 5 記載の分散液、開始剤に代えた以外は実施例 28 と同様にして黒色硬化性組成物を得て、実施例 28 と同様の評価を行った。結果を表 5 に示す。

【 0 3 0 0 】

【表 5】

	黒色硬化 性組成物	分散液	開始剤	感度 (mJ/cm ²)	経時 安定性	残渣	ステップ幅
実施例28	M-1	L-1	A	1100	○	○	5
実施例29	M-2	L-2	A	1500	○	○	10
実施例30	M-3	L-3	A	1200	○	○	5
実施例31	M-4	L-4	A	1100	○	○	5
実施例32	M-5	L-5	A	1200	○	○	5
実施例33	M-6	L-6	A	1200	○	○	5
実施例34	M-7	L-7	A	1100	○	○	5
実施例35	M-8	L-8	B	1700	○	○	5
実施例36	M-9	L-9	C	1600	○	○	5
実施例37	M-10	L-10	D	700	○	○	5
実施例38	M-11	L-11	E	900	○	○	5
実施例39	M-12	L-12	A	1200	○	○	5
実施例40	M-13	L-13	A	1100	○	○	5
実施例41	M-14	L-14	A	1100	○	○	5
実施例42	M-15	L-15	A	1100	○	○	5
実施例43	M-16	L-16	A	1200	○	○	5
実施例44	M-17	L-17	A	1100	○	○	5
実施例45	M-18	L-18	A	1200	○	○	5
実施例46	M-19	L-19	B	1200	○	○	5
実施例47	M-20	L-20	C	1800	○	○	10
実施例48	M-21	L-21	D	700	○	○	5
実施例49	M-22	L-22	E	900	○	○	5
実施例50	M-23	L-23	A	1200	○	○	5
実施例51	M-24	L-24	A	1200	○	○	5
実施例52	M-25	L-25	A	1300	○	○	5
実施例53	M-26	L-26	A	1200	○	○	5
実施例54	M-27	L-27	A	1500	○	○	10
比較例 4	M-28	L-28	A	2000	×	×	200
比較例 5	M-29	L-29	A	2000	×	×	200
比較例 6	M-30	L-30	A	2200	×	×	400

10

20

30

40

【0301】

表 5 における「開始剤」の欄の A ~ E は、下記の化合物を示す。

A : IRGACURE OXE02 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

B : IRGACURE 379 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

C : DAROCURE TPO (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)

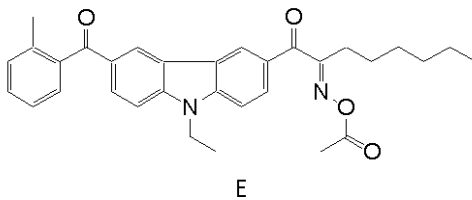
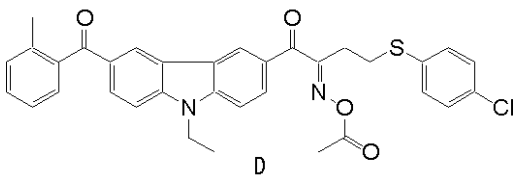
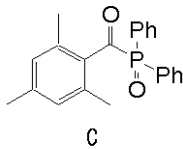
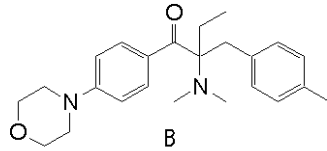
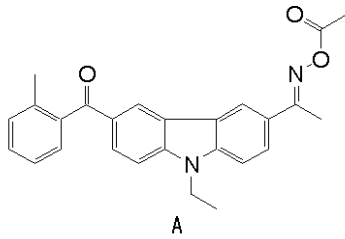
D : 下記化合物

E : 下記化合物

A、B、C、D 及び E の化学構造を下記に示す。

【0302】

【化 6 8】



10

20

30

【 0 3 0 3】

表 5 から以下のことがわかる。本発明の特定樹脂を用いた実施例はいずれも感度が高く、しかも硬化性組成物としたときの経時安定性が良好であり、現像したときの残渣が少なく、ステップ幅が小さく、小さいパターンサイズでも良好なパターンを実現できた。これに対し、本発明の特定樹脂を用いない比較例は、感度が低く、大きな露光量を必要とし、しかも硬化性組成物の経時安定性が不良で、現像で残渣が生じ、さらにステップ幅が大きく、小さいパターンサイズを要求される固体撮像素子の遮光膜には適していないことがわかる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 283/00	(2006.01)	C 0 8 F 283/00	4 J 0 3 1
C 0 8 G 73/02	(2006.01)	C 0 8 G 73/02	4 J 0 4 3
C 0 8 F 8/00	(2006.01)	C 0 8 F 8/00	4 J 1 0 0
C 0 8 G 81/00	(2006.01)	C 0 8 G 81/00	
G 0 3 F 7/004	(2006.01)	G 0 3 F 7/004	5 0 5
G 0 3 F 7/031	(2006.01)	G 0 3 F 7/031	
		G 0 3 F 7/004	5 0 4

- (72)発明者 丸山 陽一
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 藤森 亨
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 榮永 啓之
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 嶋田 和人
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 土村 智孝
静岡県榛原郡吉田町川尻4 0 0 0番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB14 AC01 AD01 BC43 CA02 CA07 CA35 CB13 CB14 CC12
CC20 FA17
2H048 BA02 BA11 BB01 BB02 BB10 BB47
4J002 BJ001 CM011 DA026 DA036 DE096 DE116 DE136 EE037 EH108 EH138
EN097 ES017 EU117 EU187 EW137 EW147 FD096 FD148 FD157 GP00
HA08
4J011 AA05 PA03 PA04 PA74 PA97 PB25 PC02 PC08
4J026 AA60 AB38 BA28 BA29 DB06 FA05 GA07
4J031 AA25 AA49 AA57 AB01 AB04 AC07 AD01 AF21 AF22
4J043 PA09 PC076 QA03 QA04 QB53 RA08 SA06 SA32 SA33 TA38
UA121 UA122 WA03 YB25 YB38 ZB21
4J100 AN03P BA15H BA16H BA34H BA56H CA01 CA31 EA06 HA61 HC28
HC71 JA32 JA38